

An. Aula Dei 19(3-4):345-359.

La participación de los yesos en la salinización de las
aguas superficiales de la Cuenca del Ebro.

III. Metodología de cuantificación

Por A. NAVAS

Estación Experimental de Aula Dei, ZARAGOZA

Recibido: 25-XI-1988

Palabras clave: Yesos, Cuantificación, Salinidad, Aguas superficiales, Cuenca del Ebro.

ABSTRACT

Navas, A. 1989. The role of gypsum in the salinization of surface waters in the river Ebro basin. III. Methodology of quantification. An. Aula Dei 19(3-4):345-359.

The present study proposes a methodology to quantify the contribution of gypsum to the salinization of surface waters in the Ebro river basin. This approach assumes the existence of chemical equilibrium, and linear regressions between ions are used in order to identify the salt that produced them.

The lithological and hydrogeochemical characteristics of each catchment are also considered in order to assess the amount of calcium derived from carbonate dissolution, by means of equations of charge balance and chemical equilibrium equations in the calcite-dolomite system. Once this contribution is subtracted from total calcium concentration, it is decided whether the sulphate ion or the calcium ion is the best indicator of gypsum, based on the existence or lack of correlation between them both and also on the analysis of other relationships between the ions that contribute to salinity.

INTRODUCCION

El relleno sedimentario de la cuenca del Ebro producido durante gran parte del Eoceno, Oligoceno y Mioceno, está constituido esencialmente por materiales detríticos groseros (conglomerados y areniscas) en los bordes, que pasan progresivamente a facies detríticas más finas (limos y arcillas) en transición a calizas y evaporitas, fundamentalmente litofacies yesíferas acompañadas de

rocas salinas haloideas, en el centro de la cuenca. Estas formaciones evaporíticas, que se identifican como los principales contribuyentes a la carga de sales transportada por el río Ebro, contienen calcita, yeso y otros minerales más solubles, precipitados durante el relleno sedimentario de la cubeta en el Terciario. En el ambiente actual, este ciclo se invierte y la solubilización de tales minerales constituye la principal fuente suministradora de iones al río Ebro.

Nuestro interés se centra específicamente en las formaciones con yesos, que ocupan el 22 % de la superficie de la cuenca (ALBERTO y NAVAS, 1986 a) y en su participación en la salinización de las aguas superficiales de la red hidrográfica del Ebro, hecho este puesto de manifiesto en ALBERTO y NAVAS (1986 b). En base a esta participación se explican las buenas relaciones existentes, para el conjunto de las estaciones de la red COCA (69 estaciones de muestreo), entre contenidos medios de $\text{SO}_4=$ y Ca^{++} . No obstante, de la consideración de la forma de la línea de regresión con mayor ajuste y de un análisis más detallado de dichas regresiones en cada estación de muestreo, se ha puesto de manifiesto la participación de iones sulfato y calcio procedentes de fuentes distintas del yeso.

La cuantificación por tramos de la participación de los yesos en la salinidad permite dos vías de actuación: una, en la que se identifica el yeso a través del Ca^{++} o $\text{SO}_4=$ específicamente procedentes de él, y otra que cuantifica entre los iones Ca^{++} o $\text{SO}_4=$ presentes, aquellos procedentes de sales diferentes del yeso; en este caso la diferencia entre los iones de esta procedencia y los existentes en el agua nos daría la contribución del yeso en la salinidad.

En cuanto al primer tipo de actuación, la identificación de las litofacies de procedencia utilizando los isótopos como trazadores, ha experimentado una creciente práctica y aceptación en la investigación hidrogeoquímica. Mediante las relaciones entre los isótopos estables y debido al fraccionamiento isotópico producido por procesos físicos o químicos, se puede determinar la fuente de procedencia de un determinado ión. Entre los trabajos que utilizan los isótopos de azufre como trazadores del origen del sulfato, cabe destacar los de HOLSER y KAPLAN (1966), RIGHTMIRE et al. (1974), FONTES y ZUPPI (1976), CHESTERIKOFF et al. (1981), KROTHER y LIBRA (1983), ROBINSON y AL RUWAIH (1985), HENDRY et al. (1986) y UTRILLA et al. (1987).

La relación entre los isótopos del azufre ha sido utilizada en la cuenca del Ebro para identificar el origen de los yesos terciarios, que BIRNBAUM y COLEMAN (1979) relacionan con los yesos triásicos por la similitud de valores. Mientras que MENDUIÑA et al. (1984) evidencian un intenso proceso de evaporación y un origen de los sulfatos no marino, mediante el análisis isotópico de muestras de glauberita de Cerezo del Río Tirón. Esta metodología presenta buenas posibilidades para diferenciar los aportes de $\text{SO}_4=$ procedentes de los yesos terciarios o del atmosférico, y quizá de otros sulfatos de los que, de momento, se desconoce su relación isotópica.

Para investigar las asociaciones estadísticas entre los constituyentes disueltos y la litología es generalizado el uso de técnicas estadísticas tales como la regresión simple, múltiple

o canónica. Otras metodologías como el análisis factorial, el R-mode factor (específico en hidroquímica) y el Q-mode factor, orientadas a encontrar un pequeño número de factores que puedan explicar la varianza de un gran número de datos analíticos, son utilizadas en los trabajos de LE MARECHAL y TEIL (1973), DEPETRIS (1976, 1980), LENARDON (1981), DEPETRIS y LENARDON (1982), POLVORINOS DEL RIO (1984) y BENAVENTE y CARRASCO (1984).

Otros análisis -cluster, multivariante y discriminante- son utilizados por POLLARD et al. (1976), RUMEAU y SOURISSE (1975), Williams (1982) y WILLIAMS et al. (1983) para seleccionar y agrupar variables en base a determinados caracteres hidrogeoquímicos diferenciadores, que permiten relacionar una determinada composición de las aguas con el entorno lito-geológico de origen.

Los principales constituyentes químicos de las aguas se hallan correlacionados entre sí, en relación con la procedencia común por meteorización o disolución de rocas. Este hecho está controlado por las correspondientes reacciones geoquímicas de forma que los productos iniciales y finales se relacionan estequiométricamente. Ello ha justificado la utilización, por nuestra parte, de regresiones lineales entre los distintos constituyentes inorgánicos para determinar la sal de procedencia; y en concreto, en nuestro caso, para una vez descontada del calcio total la participación del calcio del bicarbonato, proceder a la identificación del yeso a través de la regresión $SO_4 = -Ca^{++}$.

Esta metodología que permite la identificación geoquímica de la sal de origen mediante el establecimiento de regresiones lineales entre sus iones, ha sido también utilizada por MAGARITZ et al. (1981), LEONARD (1964) y LEONARD-KLEINSCHMIDT (1976).

Otras metodologías que se desecharon, tras cuidadosa evaluación de sus características, han sido las propuestas por la escuela rusa (BASILEVICH y PANKOVA, 1968; YEGOROV y GORINA, 1975) y por la AOAC (1984) que intentan reconstruir la sal de procedencia de los aniones y cationes presentes en solución, así como la de WIGLEY (1973) que estima el calcio procedente del yeso en el sistema calcita-yeso-agua.

MATERIAL Y METODOS

Cuantificación del Ca^{++} procedente de los carbonatos

En la identificación de las fuentes de calcio, los carbonatos y bicarbonatos correspondientes son componentes cuya participación se puede evaluar a partir de los equilibrios químicos regulados por la temperatura y la presión parcial de CO_2 del sistema carbonatado.

Entre los estudios orientados a la discriminación del origen del Ca^{++} en el sistema carbonatado, LANGMUIR (1971) describe la solubilidad de la calcita y dolomita mediante la ecuación:

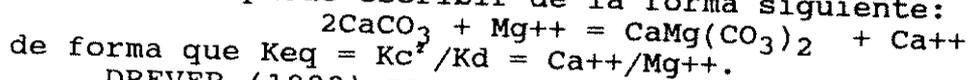
$$Ca^{++} + Mg^{++} \text{ (mmolL}^{-1}\text{)} = 10,9 \cdot PCO_2^{0.356}$$

en la que las relaciones entre las moléculas de las especies presentes son función de la CE, PCO_2 , pH, y temperatura. PLUMMER et al. (1976) cuantifican el Ca^{++} y Mg^{++} derivado de las calizas y BRASS (1978) determina el Mg^{++} procedente de la calcita, dolomita y silicatos.

La relación Ca/Mg constituye un índice de gran utilidad en

las aguas subterráneas para indicar si los tipos de roca predominantes son calizas o dolomías (MEISLER y BECKER, 1967). Esta proporción oscila entre 2 y 10 en la mayoría de las aguas derivadas de calizas, mientras que en las procedentes exclusivamente de dolomías tiene un valor de 0.98 a 1.05 (LANGMUIR, 1984).

Según LANGMUIR (1984), el equilibrio entre la calcita y la dolomita se puede escribir de la forma siguiente:



DREVER (1982) propone un valor de 0.6 para la constante de equilibrio entre la calcita y la dolomita. Sin embargo, dado el desacuerdo existente en la bibliografía sobre los valores de la constante de equilibrio de la dolomita, este dato debe ser considerado únicamente como aproximado.

Otra vía de identificación directa de los carbonatos suministradores de calcio, es el análisis de las relaciones isotópicas $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ (excluyendo la posibilidad de existencia de otros carbonatos más solubles de sodio o magnesio), en este aspecto destacan los trabajos de SALOMONS y MOOK (1976), LONGINELLI Y EDMUND (1983) y PIERRE y FONTES (1979). STUEBER et al. (1973) identifican la roca carbonática de procedencia a partir de los isótopos $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ y de la relación Sr/Ca.

Más cercana a nuestra problemática es la investigación de WIGLEY (1973) sobre la separación y cuantificación del calcio procedente de la calcita del procedente del yeso, realizada a partir del estudio de los equilibrios y la termodinámica del sistema calcita-yeso-agua, incluyendo los pares iónicos neutros y monovalentes entre Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^- y HCO_3^- .

En las aguas naturales la identificación de la procedencia de los iones calcio adquiere una mayor dificultad, derivada de la complejidad de las manipulaciones algebraicas al ampliar el sistema a un mayor número de minerales que se disuelven en el agua.

La inherente complejidad del sistema natural viene en parte atenuada por las características del contexto geológico de la cuenca, que condicionan la saturación en CaCO_3 de la mayoría de las aguas en cabecera (con algunas excepciones en los ríos pirenaicos) y la incorporación de yeso hacia sectores más centrales junto con el aumento gradual de latemperatura de las aguas. Ello tiene implicaciones en la presión parcial de CO_2 y produce el consiguiente incremento de la saturación en calcita y dolomita, como así se ha puesto de manifiesto mediante los análisis puntuales en diversas estaciones de muestreo de la red COCA.

Si la cuantificación de los yesos se pretende hacer a través del Ca^{++} , las interferencias pueden surgir por el Ca^{++} disuelto como bicarbonato de la calcita y dolomita, del procedente de otras sales, o bien del derivado de la alteración de silicatos.

En general se puede decir que las litofacies carbonáticas son predominantes en la cuenca. Efectivamente, la aplicación de criterios de saturación en calcita (modelo KEMPE, 1975) ha evidenciado que la inmensa mayoría de los ríos están saturados en más del 50 % de los muestreos.

Atendiendo a las situaciones que pueden aparecer en la cuenca en razón a su diversidad litológica, que queda reflejada en la composición iónica de sus aguas superficiales, se han diferenciado

cuatro grupos:

A) Presencia, además de calizas y dolomías, de otros carbonatos muy solubles de sodio y magnesio presentes en áreas concretas de suelos (suelos sódico-alcálinos, suelos contaminados por magnesitas de Eugui). En la composición química de las aguas, éstos quedan reflejados por las altas concentraciones de HCO_3^- . Señalaremos que las reas madres de carbonatos muy solubles no lo son de yesos.

B) Predominio de fuentes de Ca^{++} silicatadas. Los carbonatos están escasamente representados en las respectivas cuencas. El contenido en Mg^{++} es inferior a 0.3 meqL^{-1} y las aguas están escasamente mineralizadas.

C) Frecuentemente, junto a las calizas aparecen dolomías, lo que se reconoce por concentraciones de Mg^{++} en las aguas superiores a 0.3 e inferiores a 2 meqL^{-1} . Además, existen sales sulfatadas de calcio y sodio, generalmente en pequeñas cantidades, descartándose la existencia de una fuente de magnesio.

D) Junto a las calizas y dolomías existen yesos y otras sales sulfatadas de magnesio y sodio (epsomita, mirabilita, glauberita, thenardita), con lo que las aguas están altamente mineralizadas.

El listado de los ríos (en las estaciones de muestreo de la red COCA) que por sus características hidrogeoquímicas se pueden encuadrar en cada uno de estos grupos se recoge en el Cuadro 1.

La metodología establecida para estimar el Ca^{++} procedente de los carbonatos en cada uno de los ríos correspondientes a estos grupos ha sido la siguiente:

Grupo B. - Se ha considerado que los tres emplazamientos de muestreo correspondientes a los ríos pertenecientes a este grupo no participan con Ca^{++} procedente de carbonatos en cantidades significativas. A esta conclusión se ha llegado tras:

a) Analizar los caracteres litológicos de las respectivas cuencas de recepción y constatar la escasa importancia relativa de los materiales carbonatados en el conjunto de las mismas (menos del 10 %).

b) Estudiar las solubilidades teóricas de la calcita y dolomita, compararlas con las concentraciones de HCO_3^- en estos ríos, y confirmar el predominio de estados de subsaturación de los muestreos.

Grupo C. - Para los ríos de este grupo, el Ca^{++} procedente de las calizas y dolomías se ha estimado descontando de la concentración de bicarbonatos los miliequivalentes de magnesio presentes. Este método supone que todo el Mg^{++} procede de las dolomías. De acuerdo a LANGMUIR (1984), se ha calculado que para las condiciones medias de PCO_2 y temperatura existentes en las aguas superficiales de la red COCA, la concentración de Mg^{++} que puede proceder de la disolución directa de dolomita es de 1 meqL^{-1} . Esta aseveración, exige además la comprobación de la naturaleza de las litofacies aflorantes en las respectivas cuencas de recepción, así como el análisis detallado de las relaciones $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ y $\text{SO}_4^{--} - \text{Ca}^{++}$ que no debe evidenciar la existencia de otras fuentes de Mg^{++} distintas de las dolomías.

Cuadro 1.- Distribución de los ríos, en las estaciones de muestreo, encuadradas en cada uno de los cuatro grupos diferenciados.

GRUPO A			GRUPO B		
RIO	LOCALIZACION	Nº	RIO	LOCALIZACION	Nº
Arba	Gallur	60	Valira	Seo de Urgel	22
Arga	Echauri	69	Segre	Seo de Urgel	23
Gallego	Zaragoza	89	Segre	Pla de San Tirs	206
Arga	Huarte	159			
Arga	Ororbia	217			
Isuela	Pompenillo	218			
Clamor Amarga	Zaidín	225			
Alcanadre	Ontiñena	226			
Flumen	Sariñena	227			
GRUPO C			GRUPO D		
RIO	LOCALIZACION	Nº	RIO	LOCALIZACION	Nº
Ebro	Miranda	1	Ebro	Castejón	2
Arga	Peralta	4	Ega	Andosilla	3
Aragón	Caparroso	5	Jalón	Huermeda	9
Aragón	Jaca	18	Ebro	Zaragoza	11
Alcanadre	Peralta de	33	Martín	Hijar	14
	Alcofea		Guadalope	Alcañiz	15
Iregua	Islallana	36	Cinca	Fraga	17
Najerilla	Torremontalvo	38	Segre	Lérida	24
Irati	Liédena	65	Segre	Serós	25
Ega	Estella	71	Ebro	Tortosa	27
Zadorra	Arce	74	Ebro	Mequinenza	29
Nela	Trespaderne	92	Guatizalema	Peralta de	32
Noguera Ribagorzana	La Piñana	97		Alcofea	
Aragón	Yesa	101	Jiloca	Calamocha	42
Segre	Pons	114	Tirón	Cuzcurita	50
Ebro	Mendavia	120	Jalón	Grisén	87
Gallego	Anzánigo	123	Oca	Oña	93
Ebro	Palazuelos	161	Segre	Balaguer	96
Bayas	Miranda	165	Huerva	Mezalocha	105
Jerea	Palazuelos	166	Ebro	Sástago	112
Noguera Pallaresa.	Camarasa	169	Ebro	Flix	121
Zadorra	Vitoria	179	Ebro	Pignatelli	162
Zadorra	Durana	180	Ebro	Ascó	163
Aragón	Sangüesa	205	Matarraña	Maella	176
Ebro	Conchas de Haro	208	Segre	Termens	207
Cinca	Monzón	228	Gállego	Zuera	209
			Ebro	Ribarroja	210
			Ebro	Presa Pina	211
			Ebro	Cherta	212
			Cidacos	Calahorra	213
			Alhama	Alfaro	214
			Huerva	Zaragoza	216
			Segre	Torres de Segre	219

Grupo D.- En este grupo se concentran los ríos de mayor complejidad química que presentan aguas altamente mineralizadas. Las posibilidades para descontar del Ca⁺⁺ total el procedente de la disolución de las calizas y dolomías son las siguientes:

- d1) Descontar del Ca⁺⁺ total el contenido en HCO₃⁻.
 d2) Descontar el HCO₃⁻ correspondiente al HCO₃⁻ libre más los pares iónicos que forme el calcio.
 d3) Descontar el valor de la ordenada en el origen en la regresión SO₄⁼- Ca⁺⁺, cuando el valor de la pendiente sea 1.
 d4) Descontar el valor del Ca⁺⁺ procedente de la disolución de la calcita y dolomita, calculado mediante las siguientes ecuaciones de equilibrio:

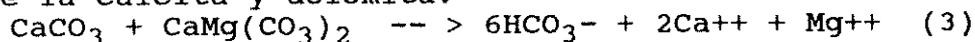
$$mCa^{++} + mMg^{++} = 10,9 (PCO_2)^{0,356} \cdot r \quad (1)$$

$$mMg^{++}/mCa^{++} = Kd/Kc^2 \quad (2)$$

donde r es el factor de temperatura.

d5) Cálculo del Mg⁺⁺ de la dolomita mediante las ecuaciones de equilibrio (1) y (2). Este valor del Mg⁺⁺ se descuenta a su vez del HCO₃⁻, obteniéndose así un valor de Ca⁺⁺ procedente de la calcita y dolomita, que es el que se descontará del Ca⁺⁺ total.

d6) Cálculo del Mg⁺⁺ de la dolomita mediante la ecuación de balance de carga (3). Este valor de Mg⁺⁺ se descuenta del HCO₃⁻ obteniéndose como en el método anterior un valor de Ca⁺⁺ procedente de la calcita y dolomita.



$$mHCO_3^- = 4mCa^{++} + 2mMg^{++}$$

$$mCa^{++} = (mHCO_3^- - 2mMg^{++})/4$$

$$mMg^{++}/mCa^{++} = Kd/Kc^2$$

La aplicación de cualquiera de los métodos propuestos requiere la comprobación previa del estado de saturación de las aguas en calcita y dolomita, así como la evidencia a partir del establecimiento de regresiones lineales (Cl⁻ - Na⁺, SO₄⁼ - Ca⁺⁺) de que, efectivamente, participan otras sales de Mg⁺⁺ distintas de la dolomita (sulfatos, cloruros).

Grupo A.- En esta situación, el método que más garantías ofrece es el que da una valoración del Ca⁺⁺ procedente de la calcita y dolomita, a través de las ecuaciones de equilibrio (1) y (2) del método d4.

Discusión y selección del método de cuantificación

Esta discusión tiene por objeto la selección del método más idóneo para descontar el Ca⁺⁺ (meqL⁻¹) procedente de la calcita y dolomita en cada uno de los grupos de ríos diferenciados, asumiendo las limitaciones específicas que la propia metodología supone al extrapolar y comparar situaciones basadas en la existencia de equilibrio químico con las producidas en el medio natural con su complejidad implícita.

No someteremos a discusión el método empleado en el grupo C por ser el único propuesto, mientras que en el grupo B no se ha aplicado método alguno, ya que el Ca⁺⁺ que contienen las aguas procede fundamentalmente de otras fuentes no carbonatadas (silicatos).

En el grupo D, que reúne los ríos de aguas más mineralizadas, se han propuesto seis métodos que alcanzan distintos niveles de precisión. Los métodos D1 y D2 descartan la contribución del Mg⁺⁺

de la dolomita. Los métodos D4, D5 y D6 parten de la consideración de situaciones de saturación en calcita y dolomita. La existencia de estas condiciones de equilibrio en las estaciones de muestreo en las que se podrían aplicar los métodos d4, d5 y d6 se ha verificado mediante el modelo de KEMPE (1975).

Para el conjunto de los muestreos de la red COCA, los porcentajes de saturación, sobre o subsaturación en calcita y dolomita se distribuyen así: a) sobresaturación en calcita y dolomita en el 56.37 % de los muestreos. b) Sobresaturación en calcita y saturación en dolomita en el 1.18 % de los muestreos. c) Sobresaturación en calcita y subsaturación en dolomita en el 23.95 % de los muestreos. d) Saturación en calcita y subsaturación en dolomita en el 0.62 % de los muestreos. e) Subsaturación en calcita y dolomita en el 17.88 % de los muestreos. La subsaturación en ambas fases minerales se produce en las estaciones de muestreo de los ríos de cabecera.

Para seleccionar el mejor de estos métodos, se ha procedido al establecimiento de regresiones lineales simples entre los valores del calcio (meqL^{-1}) de la calcita y la dolomita, calculados según C, d2 y d3, d4, d5 y d6 sobre un conjunto seleccionado de 88 muestras, representativas de todas las situaciones de equilibrio posibles en los cuatro grupos de ríos diferenciados.

De la comparación de los resultados obtenidos (Figura 1), se ha escogido el método d6 como el más idóneo para evaluar el Ca^{++} procedente de la disolución de calcita y dolomita, fundamentalmente porque mantiene esta estimación en una situación intermedia, entre la de aquellos métodos que la sobreestiman y la de los que la subestiman.

En los ríos pertenecientes al grupo A, la existencia de otros carbonatos muy solubles distintos de las calizas y dolomías, aconseja la utilización del método d4 como el más apropiado para la estimación de calcio de la calcita y la dolomita, ya que este valor se obtiene de forma directa a partir de las correspondientes ecuaciones de equilibrio, evitándose así el error que sucedería al aplicar los métodos d5 y d6 que cuantifican todo el bicarbonato como exclusivo de la calcita y la dolomita.

Selección del Ca^{++} o del SO_4^- como mejor indicador del yeso

La existencia de otras sales de calcio distintas del yeso (casi siempre minoritarias), se puede evidenciar a través de la existencia o no de correlación entre el SO_4^- y el Ca^{++} , al que se ha descontado el procedente de la calcita y dolomita. A este tipo de ensayo se puede recurrir como consecuencia de la importante variación en las respectivas concentraciones que se observa en la mayoría de los ríos de la cuenca, relacionada con la estacionalidad de sus caudales.

Si la correlación entre ambos iones es alta y el coeficiente de regresión está próximo a la unidad, ambos parecen tener el mismo origen y se puede considerar que todo el calcio procede del yeso. Si, por el contrario, la correlación es baja o los coeficientes de regresión difieren de la unidad, es preciso recurrir al análisis de otras relaciones iónicas para identificar la procedencia de tales interferencias.

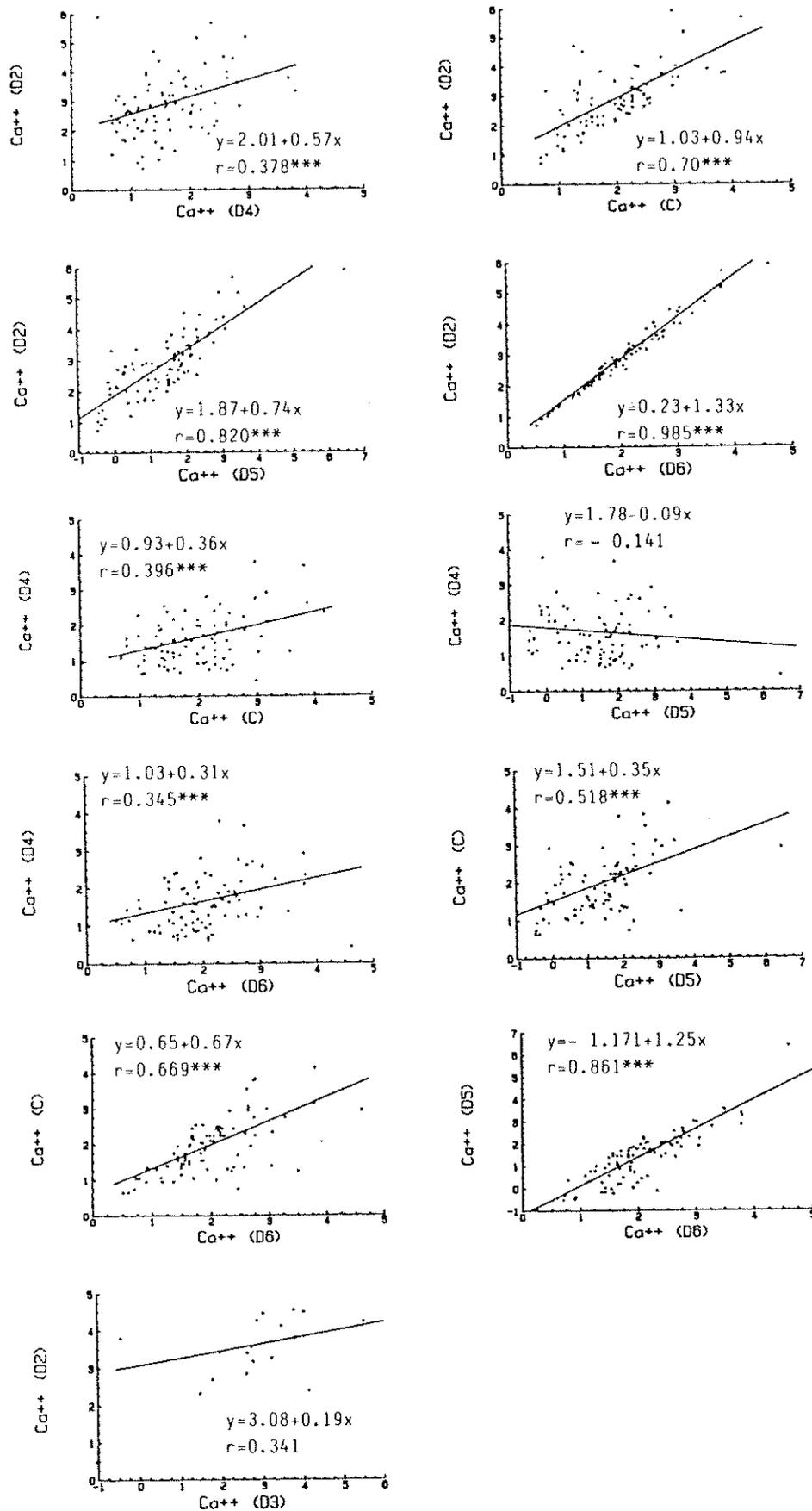


Figura 1.- Regresiones lineales entre las concentraciones de Ca⁺⁺ procedentes de la disolución de calcita y dolomita, estimadas según los distintos métodos aplicados.

El tratamiento seleccionado como el más idóneo para cuantificar la participación de los yesos se decide mediante la metodología siguiente (Figura 2).

I) Existe correlación $SO_4=$ - Ca^{++}

En este caso son tres las posibilidades concernientes al valor de la pendiente b:

A) $b=1$. La fuente de calcio y sulfato es común -el yeso- por lo que éste se puede evaluar indistintamente tanto por el calcio como por el sulfato.

B) $b < 1$. Son dos las posibilidades que explican este valor de la pendiente: pérdida de calcio por precipitación o cambio iónico o existencia de otros sulfatos distintos del yeso ($MgSO_4$, Na_2SO_4). En este caso es preciso determinar cual de estas dos situaciones decide el valor de la pendiente ($b < 1$). Para ello, se recurre al análisis de la relación iónica entre Cl^- y Na^+ .

En la regresión Cl^- - Na^+ , caben, a su vez, tres posibilidades con respecto al valor de la pendiente:

p) $b = 1$. La fuente de Cl^- y Na^+ es común, el $NaCl$.

q) $b > 1$. Existe una fuente adicional de Na^+ (de una sal o del cambio iónico).

r) $b < 1$. Existen otros cloruros distintos del $NaCl$.

La situación (p) sugiere la necesidad de comprobar el valor de la concentración de Mg^{++} , que debe ser superior al de saturación en dolomita para asegurar la existencia de $MgSO_4$. Es por tanto el Ca^{++} el mejor indicador para la cuantificación del yeso. Si la existencia de $MgSO_4$ no se puede garantizar, se puede considerar el $SO_4=$ como indicador del yeso.

La situación (q) para valores de la pendiente claramente superiores a 1, indica la existencia de una sal sódica. El Ca^{++} sería el mejor indicador del yeso. Al igual que en el caso anterior se puede comprobar además la existencia o no de $MgSO_4$.

En la situación (r) las otras fuentes de sales son cloruros distintos del $NaCl$. Para seleccionar el sulfato como indicativo del yeso, es necesario verificar la no existencia de $MgSO_4$, mediante el análisis de las regresiones entre aniones (Cl^- - $SO_4=$) y entre cationes (Ca^{++} - Mg^{++}). En caso contrario se considera el calcio.

Finalmente, también puede no existir correlación entre Cl^- y Na^+ , en cuyo caso es preciso comprobar la existencia o no de $MgSO_4$ para considerar el Ca^{++} o el $SO_4=$, respectivamente, como indicadores del yeso.

C) $b > 1$. El valor de la pendiente indica la existencia de una fuente de Ca^{++} ajena al $SO_4=$. Se selecciona el $SO_4=$ como mejor indicador del yeso. En la relación entre Cl^- y Na^+ , la situación mas posible es la (r), en la que se evidencia la existencia de otros cloruros. El caso (p) podría producirse en situaciones específicas, tales como la del cambio iónico del calcio por el magnesio, o la existencia de otras sales (nitratos, boratos).

El análisis de las regresiones de aniones entre sí (Cl^- - $SO_4=$) y de cationes entre sí (Ca^{++} - Mg^{++}), proporciona información complementaria sobre la existencia o no de una procedencia común de los iones y también sobre la similaridad o no de los mecanismos de transporte.

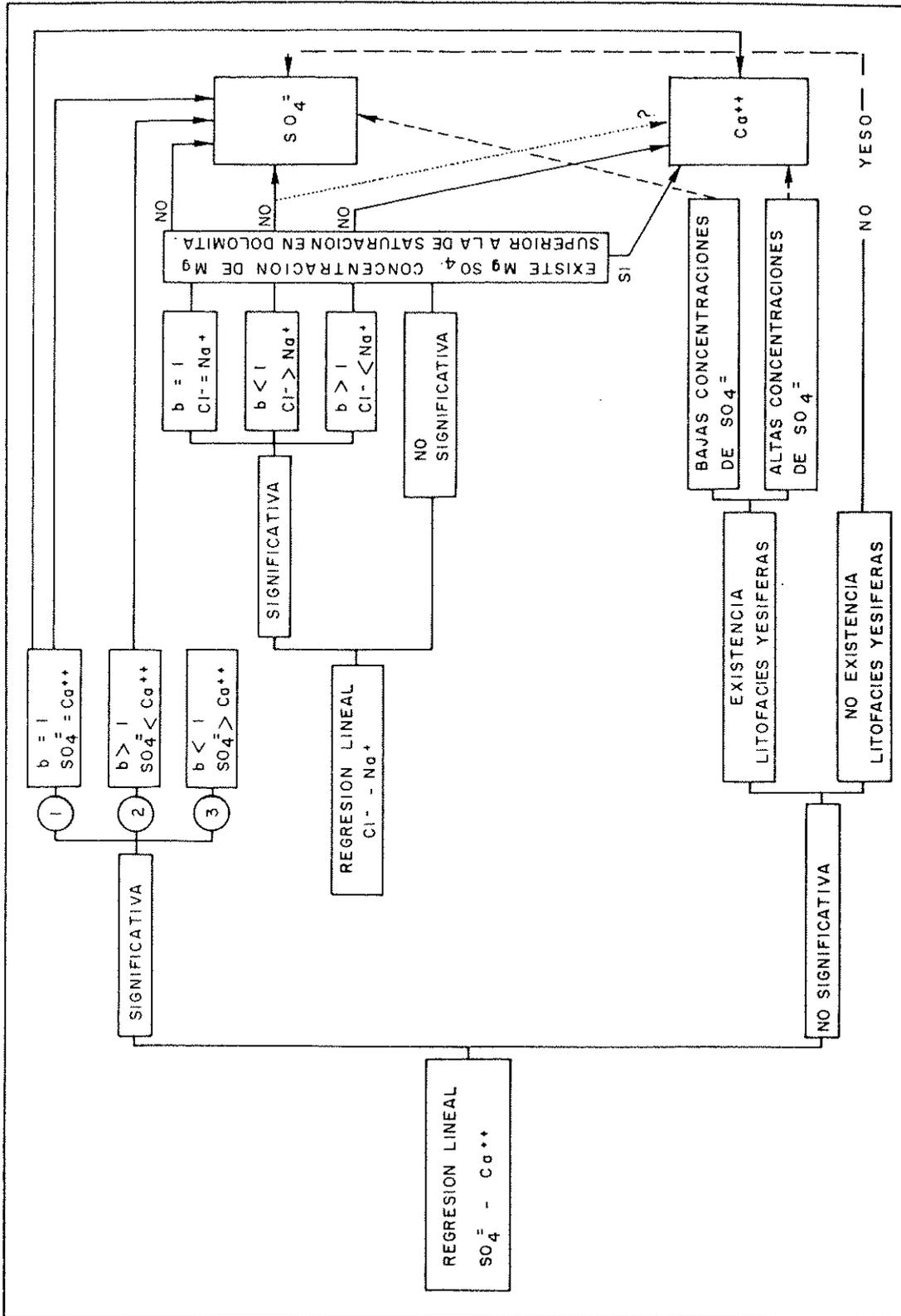


Figura 2.- Metodología seguida para la selección del Ca++ o del SO4= como mejor indicador del yeso.

II) No existe correlación entre $\text{SO}_4=$ y Ca^{++} .

A) Además la concentración de $\text{SO}_4=$ es muy baja. Se descarta la existencia de yeso, lo que se comprueba en la cartografía. No obstante, la posibilidad de procedencia del $\text{SO}_4=$ de un yeso secundario (oxidación de piritas y precipitación como yeso) ha conducido a su consideración como más indicativo de este posible origen.

B) Los valores de $\text{SO}_4=$ son medios y evidencias cartográficas señalan la existencia de formaciones con yesos. La selección del Ca^{++} o $\text{SO}_4=$ se realiza conforme a lo establecido en el apartado I.B).

RESUMEN

Se propone una metodología para cuantificar la participación de los yesos en la salinización de las aguas superficiales de la cuenca del Ebro, basada en la existencia de equilibrios químicos junto con el establecimiento de regresiones lineales simples entre los iones, para identificar la sal de procedencia.

Las características litológicas e hidrogeoquímicas de cada emplazamiento han sido consideradas para estimar el calcio procedente de los carbonatos. Esta estimación se ha realizado mediante ecuaciones de balance de carga y de equilibrios químicos del sistema calcita-dolomita. Descontada del calcio total esta participación, la selección del ión sulfato o del calcio como mejor indicador del yeso, se decide a través de la existencia o no de correlación entre ambos, junto con el análisis de otras relaciones entre iones participantes de la salinidad.

REFERENCIAS

- Alberto, F. y A. Navas. 1986 a. La participación de los yesos en la salinización de las aguas superficiales de la cuenca del Ebro. I. Cartografía de síntesis de las formaciones con yesos. *An. Aula Dei* 18: 7-18.
- Alberto, F. y A. Navas. 1986 b. La participación de los yesos en la salinización de las aguas superficiales de la cuenca del Ebro. II. Contribución relativa de los iones $\text{SO}_4=$ y Ca^{++} a la salinidad. *An. Aula Dei* 18: 19-29.
- ADAC. 1984. Official Methods of Analysis.
- Appelo, A.J.; H.E. Beekman y A.W. Oosterbaan. 1984. Hydrochemistry of springs from dolomite reefs in the southern Alps of northern Italy. In: *Hydrochemical balances of freshwater systems*. Proc. Uppsala Symposium. 1984. Ed. E. Eriksson. IAHS-AISH Publication 150: 125-138.
- Basilevich, N.I. y Y.I. Pankova. 1968. Genesis and classification of soils. Tentative classification of soils by salinity. *Soviet Soil Science* 11: 1477-1478.
- Benavente Herrera, J. y F. Carrasco. 1984. Evolución hidroquímica en el río Guadalhorce (Málaga, España). *Boletín Geológico y Minero* 95: 374-382.

- Birnbaum, S.J. y M. Coleman. 1979. Source of sulphur in the Ebro Basin (Northern Spain) tertiary nonmarine evaporite deposits as evidenced by sulphur isotopes. *Chemical Geology* 25: 163-168.
- Brass, G.W.. 1978. Magnesium in the continental runoff. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 1459-1462.
- Chesterikoff, A.; P. Lecolle; R. Letolle y J.P. Carbonell. 1981. Sulfur and oxygen isotopes as tracers of the origin of sulfate in Lake Creteil. (Southeast of Paris, France). *Journal of Hydrology* 54: 141-150.
- Depetris, P.J. 1976. Hydrogeochemistry of the Paraná river. *Limnology and Oceanography* 21: 736-739.
- Depetris, P.J. 1980. Hydrochemical aspects of the Negro river in Patagonia, Argentina. *Earth Surface Processes* 5: 181-186.
- Depetris, P.J. y A.M. Lenardon. 1982. Particulate and dissolved phases in the Paraná river. En: E.T. Degens (ed.). *Transport of carbon and minerals in major world rivers*. Mitteilungen aus dem Geologisch-Palaontologischen Institut der Universität Hamburg. Scope/Unep. Sonderband. Heft 52-766 Seiten Hamburg. 1982.:385-395.
- Drever, J.I. 1982. The geochemistry of natural waters. Ed. K.J. Clemments. Prentice-Hall. Inc Englewood. Cliffs. 388 pp.
- Fontes J.CH. y C.M. Zuppi. 1976. Isotopes and waters chemistry in sulfide-bearing springs of central Italy. In: *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrogeochemical Data in Ground Water Hydrology*: 143-158. International Atomic Energy Agency. Vienna.
- Hendry, M.J.; Cherry J.A. y Wallick E.I. 1986. Origin and distribution of sulfate in fractures Till in Southern Alberta, Canada. *Water Resources Research* 22: 45-61.
- Holser, W.T. e I.R. Kaplan. 1966. Isotope geochemistry sedimentary sulfates. *Chemical Geology* 1: 93-135.
- Kempe, S. 1975. A computer program for hydrochemical problems in karstic water. *Ann. Speleol.* 30: 699-702.
- Krothe, N.C. y R.D. Libra. 1983. Sulfur isotopes and hydrochemical variations in spring waters of southern Indiana. U.S.A. *Journal of Hydrology* 61: 267-283.
- Langmuir, D. 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in Central Pennsylvania. *Geochimica et Cosmochimica* 35: 1023-1045.
- Langmuir, D. 1984. Physical and chemical characteristics of carbonate water. In: *Guide to the hydrology of carbonate rocks*. Unesco 41: 69-131.
- Le Marechal, A. y H. Teil. 1973. Application de quelques traitements statistiques aux donnes hydrochimiques des sources thermominerales du Cameroun. *Cahiers ORSTOM. Serie Geologie* 5: 217-234.
- Lenardon, A.M.L. 1981. Análisis por computadora de datos hidroquímicos secuenciales. Su aplicación para el río Paraná medio. *Revista Asociación de Ciencias Naturales del Litoral* 12: 96-110.
- Longinelli, A. y J.M. Edmund. 1983. Isotope geochemistry of the Amazon Basin: a reconnaissance. *Journal of Geophysical Research* 88: 3703-3717.

- Meisler, M. y A.E. Becker. 1967. Hydrogeologic significance of calcium-magnesium ratios in ground water from carbonate rocks in the Lancaster quadrangle Sotheastern Pennsylvania. In: **Geological Survey Research. 1967. U.S. Geological Survey Professional Paper 575-C: 232-235.**
- Menduiña, J.; S. Ordóñez y M.A. García del Cura. 1984. Geología del yacimiento de glauberita de Cerezo del Río Tirón (Provincia de Burgos). **Boletín Geológico y Minero 94: 33-51.**
- Pierre, C. y J.CH. Fontes. 1979. Oxigene 18, carbone 13, deuterium et soufre 34: marqueurs geochemiques de la diagenese et du paleomilieu evaporitiques du Messinien de la Mediterranee. **Bull. Mus. Nath. Hist. Nat. Paris 4° ser. 1: 3-18.**
- Plummer, L.N.; H.L. Vacher; F.T. MacKenzie; O.P. Bricker y L.S. Land. 1976. Hydrogeochemistry of Bermuda: a case history of ground water diagenesis of biocalcarenes. **Geological Society of America Bulletin 87: 1301-1316.**
- Pollard, C.A.J.; S.A. Mulaik y W. Scottparks. 1976. Multivariate analysis of Georgia coastal plain groundwaters. **Completion report. Georgia Inst. Tech. Atlanta, Environmental Resources Center, ERC-0676. 100 pp.**
- Polvorinos del Rio, A.J. 1984. Análisis factorial de dos campañas de prospección hidrogeoquímica en el Burgo de Osma (Soria). **Boletín Geológico y Minero 95: 246-254.**
- Rightmire, C.T.; F.J. Jr. Pearson; W. Back y B.B. Hanshaw. 1979. Distribution of sulfur isotopes of sulfates in groundwaters from the principal artesian aquifer of Florida and Edwards aquifer of Texas. USA. I.A.E.A. Proc. Se. n° ST1/PUB/373.2. **Isotope Techniques in groundwaters hydrology: 191-207.**
- Robinson, B.W. y F. Al Ruwaih. 1985. The stable-isotopic composition of water and sulfate from Raudhatain and Umn Al Aish freshwater fields, Kuwait. **Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 58: 129-136.**
- Rumeau, J.L. y C. Sourisse. 1975. Essai de classification et d'explication genetique d'un ensemble d'eaux de formation. Exemple des eaux de L'Albo-Aptien du bassin de Lacq. **Bulletin de Centre de Recherches de Pau 9: 215-222.**
- Salomons, W. y W.G. Mook. 1976. Isotope geochemistry of carbonate dissolution and reprecipitation in soils. **Soil Science 122: 15-24.**
- Stueber, A.M.; A.D. Baldwin; M. Ikramuddin y P. Pushkar. 1973. Strontium, calcium and isotopic composition of strontium in underground waters from Scioto river basin, Ohio. **Ohio State Univ., Columbus. Water Resources Center. Final report. 46 pp.**
- Utrilla, R.; C. Pierre; F. Ortí Cabo; L. Rosell; M. Inglés y J.J. Pueyo Mur. 1987. Estudio isotópico de los sulfatos en formaciones evaporíticas mesozoicas marinas y terciarias continentales. Aplicación a la Cuenca del Tajo. **II Congreso de Geoquímica de España 91-94.**
- Wigley, T.M.L. 1973. Chemical solution of the system calcite-gypsum-water. **Canadian Journal of Earth Sciences 10: 306-315.**
- Williams, R.E. 1982. Statistical identification of hidraulic connections between the surface of a mountain and internal mineralized sources. **Ground water 20: 466-478.**

-
- Williams, A.G.; J.L. Ternan y M. Kent. 1983. Stream solute sources and variations in a temperate granite drainage basin. In: Dissolved loads of rivers and surface water quantity, quality relationships. Proceedings of the Hamburg Symposium, August 1983. IAHS. 141:299-310.
- Yegorov, V.V. y N.I. Gorina. 1975. Salt associations in soils of the Caspian Lowland as related to their genesis. Soviet Soil Science 6: 654-660.