

# Problema 1. Estimación de la fiabilidad de un análisis de agua.

## Modelización Hidrogeoquímica

Natàlia Esteve Domingo  
Javier Pont Castillo  
Nuria Boluda Botella

El resultado de un análisis de agua realizado en un laboratorio se muestra a continuación. Indicar si estos resultados pueden ser fiables.

pH = 8.22      CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) = 290

Iones	Concentración (mg/L)	pm (g/mol)		Concentración (meq/L)
Na <sup>+</sup>	13.7	23		
K <sup>+</sup>	1.18	39		
Ca <sup>2+</sup>	42.5	40		
Mg <sup>2+</sup>	3.21	24.3		
Cl <sup>-</sup>	31.2	35.5		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39.0	96		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	79.9	61		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3	62		

Una condición básica que debe cumplirse es que la disolución debe ser eléctricamente neutra y por tanto debe verificarse que:

$$\sum \text{cationes}(\text{meq/L}) = \sum \text{aniones}(\text{meq/L})$$

La exactitud de un análisis de iones mayoritarios puede ser estimada a partir de las diferencias en el balance eléctrico, ya que la suma de cargas positivas y negativas en el agua debería ser igual.

Se pueden calcular las diferencias en el balance eléctrico (% B.E.) a partir de la siguiente expresión (Appelo and Postma, 2005):

$$\% \text{ B.E.} = \frac{\left| \sum \text{cationes} (\text{meq/L}) - \sum \text{aniones} (\text{meq/L}) \right|}{\sum \text{cationes} (\text{meq/L}) + \sum \text{aniones} (\text{meq/L})} \cdot 100$$

En la mayoría de los laboratorios los valores de % B.E. se encuentran por encima del 2%, pero si las desviaciones son superiores al 5% deben revisarse los métodos de muestreo y los procedimientos analíticos.

Otra forma de contrastar los resultados si CE < 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  es aplicar:

$$\sum \text{cationes}(\text{meq/L}) = \sum \text{aniones}(\text{meq/L}) = \frac{\text{CE}}{100}$$

En primer lugar vamos a evaluar mediante Excel si se cumple el balance eléctrico. Para ello transformamos la concentración de los iones expresada en miligramos por litro a miliequivalentes por litro (*Tabla 1*), mediante la siguiente expresión.

$$\frac{\text{meq}}{\text{L}} = \frac{\text{mg/L}}{\text{Pesomolecular}} \cdot \text{valencia}$$

Iones	Concentración (mg/L)	pm	Valencia	Concentración (meq/L)
		(g/mol)		
Na <sup>+</sup>	13.7	23	1	0.596
K <sup>+</sup>	1.18	39	1	0.030
Ca <sup>2+</sup>	42.5	40	2	2.125
Mg <sup>2+</sup>	3.21	24.3	2	0.264
Cl <sup>-</sup>	31.2	35.5	1	0.879
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39	96	2	0.813
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	79.9	61	1	1.310
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.3	62	1	0.021

**Tabla 1:** Cambio de unidades en las concentraciones del agua analizada.

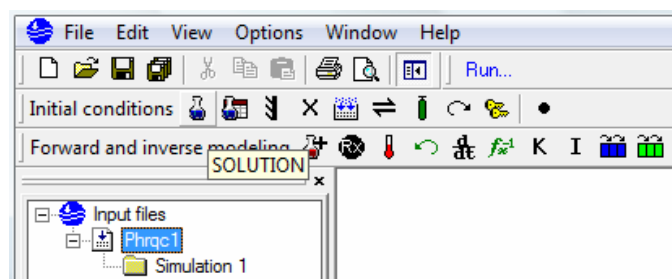
Se obtienen los sumatorios de cationes y aniones, y se calcula el porcentaje de error según la condición de electro neutralidad:

Suma cationes	Suma aniones
3.015	3.022

$$\% \text{ B.E.} = \frac{|3.015 - 3.022|}{3.015 + 3.022} \cdot 100 = 0.117 \% < 2\%$$

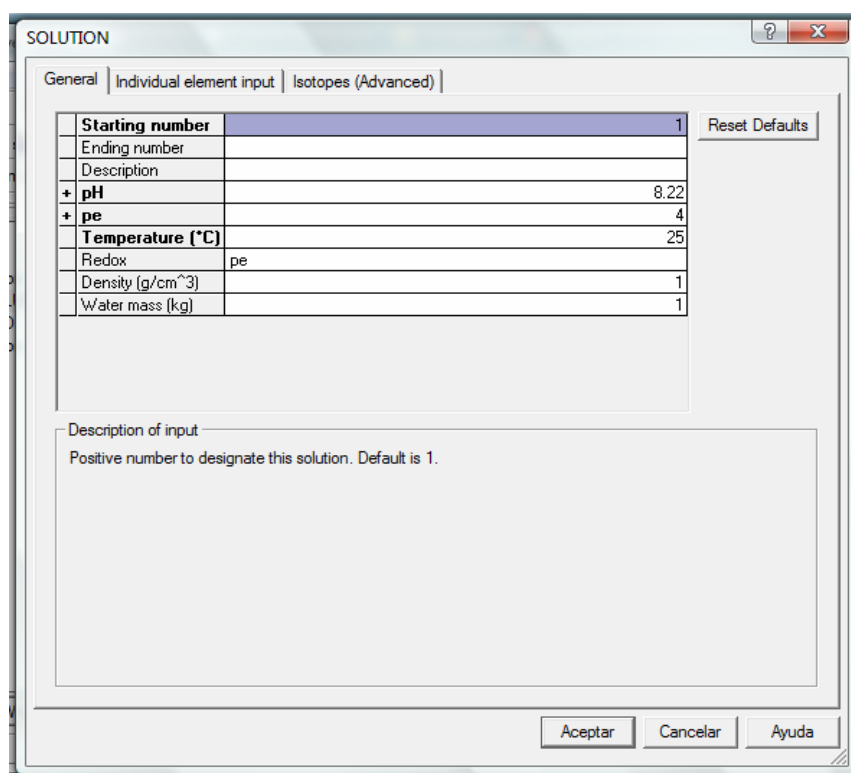
Por lo tanto, los resultados obtenidos en el laboratorio son fiables.

Ahora se analizarán los resultados correspondientes a esta muestra de agua mediante la aplicación PHREEQC Interactive. Para introducir los datos de la muestra o disolución pulsamos en el icono “*solution*” (*Figura 1*).



**Figura 1:** Imagen del programa PHREEQC Interactive. Con el icono “solution” introducimos la concentración del agua o disolución.

Aparecen diferentes opciones para introducir los parámetros físico-químicos característicos del agua. En “General” (Figura 2) se puede incluir pH, temperatura, potencial redox,... o bien se dejan los valores que aparecen por defecto.



**Figura 2:** Introducción de parámetros físico-químicos generales de un agua o disolución.

En la opción “Individual element input” (Figura 3) se introducen las concentraciones de los iones disueltos en el agua, con la precaución de especificar el ión bicarbonato en alcalinidad (añadimos “as HCO<sub>3</sub>” para que considere toda la alcalinidad como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y de seleccionar las unidades en las que expresamos las concentraciones (mg/L).

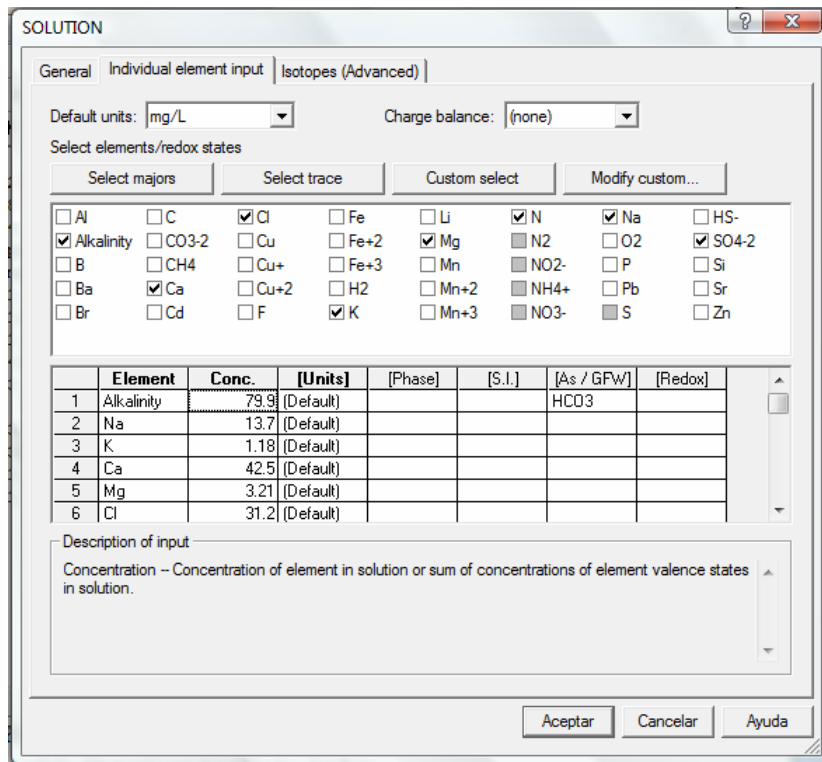


Figura 3: Menú para introducir las concentraciones de los iones seleccionados..

Cuando se han introducido los parámetros y se acepta, el programa vuelca los datos en la pantalla (Figura 4). Posteriormente hay que añadir el comando “END”, para dar por finalizada la simulación.

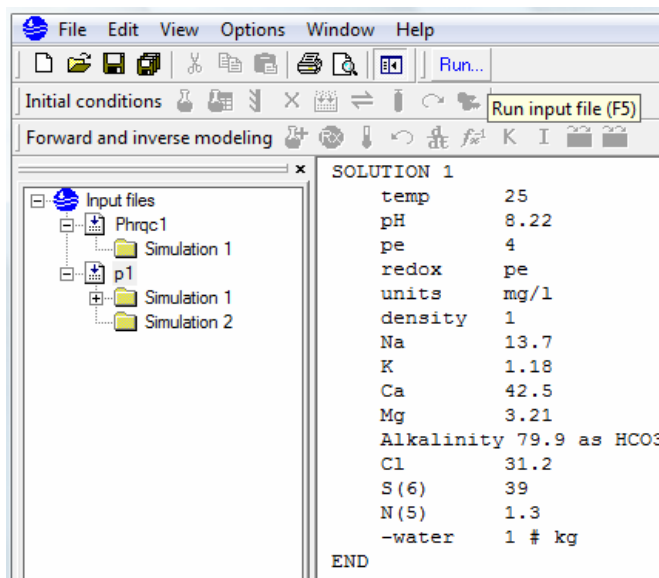


Figura 4: Ventana del PHREEQC del archivo de entrada.

A continuación, pulsamos “Run” y el programa genera el archivo de salida (Output) con las sentencias y cálculos realizados que se muestra a continuación:

- Indica los archivos de entrada y de salida, así como la base de datos utilizada.

```
Input file: F:\MODHID30_09_09\Phrqcl.pqi
Output file: F:\MODHID30_09_09\Phrqcl.pgo
Database file: C:\Archivos de programa\USGS\Phreeqc Interactive
2.8\phreeqc.dat
```

- Presenta los módulos de la base de datos que el programa ha utilizado en sus cálculos.

```
-----
Reading data base.
-----
```

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END
```

```
-----
Reading input data for simulation 1.
-----
```

```
DATABASE C:\Archivos de programa\USGS\Phreeqc Interactive
2.8\phreeqc.dat
```

- A continuación, aparecen los datos de la muestra de agua que se ha introducido en el archivo de entrada.

```
SOLUTION 1
temp      25
pH        8.22
pe        4
redox     pe
units     mg/l
density   1
Na        13.7
K         1.18
Ca        42.5
Mg        3.21
Alkalinity 79.9 as HCO3
Cl        31.2
S(6)     39
N(5)     1.3
water    1 # kg
END
```

```
-----
Beginning of initial solution calculations.
-----
```

```
Initial solution 1.
```

- Comienza cambiando las unidades a molalidad y a moles de concentración de iones en disolución.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Alkalinity	1.310e-003	1.310e-003
Ca	1.061e-003	1.061e-003
Cl	8.802e-004	8.802e-004
K	3.018e-005	3.018e-005
Mg	1.321e-004	1.321e-004
N(5)	9.283e-005	9.283e-005
Na	5.960e-004	5.960e-004
S(6)	4.061e-004	4.061e-004

- Descripción de los parámetros de la disolución. Debemos de fijarnos en que el error en valor absoluto sea menor que un 5%. Como el error es menor de 5% el ensayo de laboratorio resulta fiable como ya habíamos deducido en Excel mediante el cálculo del balance eléctrico.

-----Description of solution-----

```

pH = 8.220
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 4.412e-003
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total carbon (mol/kg) = 1.299e-003
Total CO2 (mol/kg) = 1.299e-003
Temperature (deg C) = 25.000
Electrical balance (eq) = -8.333e-005
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -1.43
Iterations = 7
Total H = 1.110137e+002
Total O = 5.551200e+001

```

- La distribución de especies nos indica en qué compuestos está presente cada uno de los iones que contiene el agua, así como las concentraciones en moles y la actividad del compuesto. Fijando la atención, por ejemplo, en la concentración del Calcio, se comprueba que la suma de las concentraciones de las especies en que aparece el calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaOH}^+$  y  $\text{CaHSO}_4^+$ ) es igual a la concentración total de calcio en la disolución.

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.786e-006	1.661e-006	-5.748	-5.780	-0.031
H+	6.431e-009	6.026e-009	-8.192	-8.220	-0.028
H2O	5.551e+001	9.999e-001	1.744	-0.000	0.000
C(4)	1.299e-003				
HCO3-	1.246e-003	1.162e-003	-2.905	-2.935	-0.030
CO2	1.572e-005	1.574e-005	-4.803	-4.803	0.000
CaHCO3+	1.198e-005	1.117e-005	-4.922	-4.952	-0.030

CO3-2	1.195e-005	9.041e-006	-4.923	-5.044	-0.121
CaCO3	1.144e-005	1.145e-005	-4.942	-4.941	0.000
MgHCO3+	1.372e-006	1.277e-006	-5.863	-5.894	-0.031
MgCO3	8.100e-007	8.108e-007	-6.092	-6.091	0.000
NaHCO3	3.616e-007	3.620e-007	-6.442	-6.441	0.000
NaCO3-	1.002e-007	9.328e-008	-6.999	-7.030	-0.031
Ca	1.061e-003				
Ca+2	9.965e-004	7.537e-004	-3.002	-3.123	-0.121
CaSO4	4.066e-005	4.070e-005	-4.391	-4.390	0.000
CaHCO3+	1.198e-005	1.117e-005	-4.922	-4.952	-0.030
CaCO3	1.144e-005	1.145e-005	-4.942	-4.941	0.000
CaOH+	2.230e-008	2.076e-008	-7.652	-7.683	-0.031
CaHSO4+	1.543e-012	1.437e-012	-11.812	-11.843	-0.031
Cl	8.802e-004				
Cl-	8.802e-004	8.189e-004	-3.055	-3.087	-0.031
H(0)	5.136e-028				
H2	2.568e-028	2.570e-028	-27.590	-27.590	0.000
K	3.018e-005				
K+	3.013e-005	2.803e-005	-4.521	-4.552	-0.031
KSO4-	5.725e-008	5.330e-008	-7.242	-7.273	-0.031
KOH	1.611e-011	1.613e-011	-10.793	-10.792	0.000
Mg	1.321e-004				
Mg+2	1.239e-004	9.397e-005	-3.907	-4.027	-0.120
MgSO4	5.956e-006	5.962e-006	-5.225	-5.225	0.000
MgHCO3+	1.372e-006	1.277e-006	-5.863	-5.894	-0.031
MgCO3	8.100e-007	8.108e-007	-6.092	-6.091	0.000
MgOH+	6.082e-008	5.662e-008	-7.216	-7.247	-0.031
N(5)	9.283e-005				
NO3-	9.283e-005	8.629e-005	-4.032	-4.064	-0.032
Na	5.960e-004				
Na+	5.948e-004	5.541e-004	-3.226	-3.256	-0.031
NaSO4-	8.073e-007	7.516e-007	-6.093	-6.124	-0.031
NaHCO3	3.616e-007	3.620e-007	-6.442	-6.441	0.000
NaCO3-	1.002e-007	9.328e-008	-6.999	-7.030	-0.031
NaOH	6.069e-010	6.075e-010	-9.217	-9.216	0.000
O(0)	1.260e-037				
O2	6.302e-038	6.309e-038	-37.201	-37.200	0.000
S(6)	4.061e-004				
SO4-2	3.586e-004	2.706e-004	-3.445	-3.568	-0.122
CaSO4	4.066e-005	4.070e-005	-4.391	-4.390	0.000
MgSO4	5.956e-006	5.962e-006	-5.225	-5.225	0.000
NaSO4-	8.073e-007	7.516e-007	-6.093	-6.124	-0.031
KSO4-	5.725e-008	5.330e-008	-7.242	-7.273	-0.031
HSO4-	1.703e-010	1.586e-010	-9.769	-9.800	-0.031
CaHSO4+	1.543e-012	1.437e-012	-11.812	-11.843	-0.031

- Por último nos muestra los índices de saturación respecto a las litologías más usuales, basándose solamente a las leyes de equilibrio termodinámico, sin atender a aspectos cinéticos.



Están sobresaturados aquellos que tengan un índice de saturación mayor que 0, en este caso se encuentran ligeramente sobresaturados con respecto a calcita y aragonito (puede considerarse en equilibrio de saturación, por su proximidad a 0).

Subsaturados serán aquellos compuestos que tengan un índice de saturación menor que 0, como halita, yeso y anhidrita y por tanto el agua sería capaz de disolver estos materiales

```

-----Saturation indices-----
Phase           SI    log IAP    log KT
Anhydrite       -2.33  -6.69     -4.36  CaSO4
Aragonite       0.17   -8.17     -8.34  CaCO3
Calcite         0.31   -8.17     -8.48  CaCO3
CO2(g)         -3.34  -21.48    -18.15  CO2
Dolomite       -0.15  -17.24    -17.09  CaMg(CO3)2
Gypsum         -2.11   -6.69     -4.58  CaSO4:2H2O
H2(g)          -24.44 -24.44     0.00   H2
H2O(g)         -1.51  -0.00     1.51   H2O
Halite         -7.93  -6.34     1.58   NaCl
O2(g)          -34.24 48.88     83.12  O2
  
```

```

-----
End of simulation.
-----
  
```

```

-----
Reading input data for simulation 2.
-----
  
```

```

-----
End of run.
-----
  
```

Como conclusión destacar que el análisis de laboratorio de la muestra de agua es fiable, tanto por el cálculo realizado en Excel como directamente por PHREEQC. Además, la introducción de la concentración de la muestra de agua en este programa ha permitido conocer el contenido de los iones en disolución que forman especies o pares iónicos. También PHREEQC ha calculado de forma rigurosa los índices de saturación de las fases minerales relacionadas con los iones en disolución. Los resultados indican que el agua está subsaturada en halita, yeso y anhidrita, mientras que estaría saturada para otras fases minerales como aragonito, calcita y dolomita. En posteriores ejercicios se profundizará en estos conceptos.