



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Hidroquímica de aguas superficiales y subterráneas del
Somontano de Huesca

Autor

Jesús Borja Bosque Gella

Directores

Raquel Zufiaurre Galarza
José Antonio Cuchí Oterino

Escuela Politécnica Superior de Huesca
2015

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradecer a mis directores de Trabajo de Fin de Grado (TFG), los doctores Raquel Zufiaurre y José Antonio Cuchí por la atención y el tiempo que me han dedicado, así como por su paciencia y sabiduría.

Agradecer así mismo a José María Garcés y José Antonio Manso por su asistencia y disponibilidad, gracias por facilitar mi trabajo de laboratorio.

Gracias a todas aquellas personas que durante la fase de muestreo ayudaron a que este fuera posible ya fueran propietarios privados o vecinos de las diferentes localidades en su caso. Gracias a todos por sus consejos y por permitirme el acceso a sus instalaciones, fincas o casas, con su ayuda ha sido posible realizar este trabajo.

Gracias a mi amigo Diego Más por ayudarme a conseguir una mejor representación de los datos.

Agradecer finalmente a todas aquellas personas ya fueran familiares, profesores o compañeros que me han apoyado a lo largo de estos años y gracias a los cuales pude tener los conocimientos y la ilusión para realizar el presente trabajo.

RESUMEN

El agua es uno de los elementos naturales más valiosos y que a su vez se encuentra en mayor cantidad en el planeta, ocupando un 71% de la superficie, estando además directamente relacionado con las posibilidades de desarrollo de distintas formas de vida.

A pesar de su abundancia solo una pequeña parte de ella, un 1%, es fácilmente accesible y no salada y en las últimas décadas su calidad ha ido disminuyendo progresivamente debido a la contaminación del hombre.

El hito marcado por la directiva Marco del Agua aprobada por el Parlamento Europeo en el año 2000 ha impulsado a muchos países miembros a considerar con mayor importancia sus recursos hídricos y por tanto a estudiarlos y usarlos racionalmente. En el presente trabajo, siguiendo esa tendencia, se ha tratado de recabar la máxima información acerca de las aguas del Somontano de Huesca.

Para ello se ha llevado a cabo una caracterización hidroquímica de las masas de agua del Somontano de Huesca que está compuesto principalmente por cuatro acuíferos. Los parámetros químicos determinados para dicha caracterización son: Conductividad, temperatura, Oxígeno disuelto, pH, oxidabilidad, hidrogenocarbonatos, sulfatos, nitratos, cloruros, calcio, magnesio, sodio, y potasio. Los datos obtenidos se han tratado estadísticamente a fin de estudiar su distribución y posibles semejanzas y además se han representados mediante diagramas hidroquímicos a fin de poder apreciar visualmente su distribución y características.

Además se ha realizado un estudio sobre la posible contaminación de las masas de agua por parte de fertilizantes y agroquímicos ya que el Somontano de Huesca presenta una gran actividad agraria. En especial este estudio se ha centrado en los problemas relacionados a los nitratos, un parámetro del agua que puede ser considerado como contaminante cuando se encuentra en exceso.

Finalmente, aprovechando la existencia de datos relacionados anteriores, se ha llevado a cabo una comparativa temporal para la conductividad y los nitratos en aquellos puntos coincidentes de la bibliografía. Con ello se aprecia la evolución que han sufrido las aguas subterráneas y superficiales estudiadas para estos parámetros.

Palabras clave: Acuífero, agua subterránea, agua superficial, análisis multivariante, caracterización hidroquímica, contaminación por nitratos, diagramas hidroquímicos, Ayerbe, Arguís, Hoya de Huesca, Nueno, Monflorite, Sietamo.

ABSTRACT

Water is one of the most valuable natural elements which at the same time is the most abundant one in the world surface, occupying the 71% of this area, as well as being directly related to the potential development of different forms of life.

Alongside with its copiousness, only a little part of it, the 1%, is easily accessible and not salty. Additionally in recent decades its quality has gradually diminished due to the contamination caused by man.

In 2000 a breakthrough was marked by the so called Water Framework Directive adopted by the European Parliament. It has prompted many member countries to consider thoroughly their water resources and therefore to study them and use them rationally. In this paper, and following this trend, it has been attempted to gather as much information as possible about the waters of the Somontano of Huesca.

For this purpose a hydrochemical characterization of groundwater bodies of this Somontano, mainly composed of four aquifers, has been conducted. The chemical parameters assigned to this characterization are: conductivity, temperature, dissolved oxygen, pH, oxidizability, hydrogencarbonates, sulfates, nitrates, chlorides, calcium, magnesium, sodium, and potassium. The data obtained were statistically treated in order to study their distribution and their possible similarities and have also been represented in hydrochemical diagrams in order to visually appreciate its distribution and features.

Moreover a further study has been conducted in order to determinate possible contamination of water bodies by fertilizers and agrochemicals in the Somontano of Huesca due to its prolific farming activity. In particular, this study focuses on the problems related to nitrates, a parameter of water that can be considered a contaminant when found in excess.

Finally, it has been conducted a temporal comparative for conductivity and nitrates using the previous existence of related data. Because of this research, the evolution that has been studied in ground and surface waters for these parameters is appreciated.

Keywords: Aquifer, groundwater, surface water, multivariate analysis, hydrochemical characterization, nitrate contamination, hydrochemical diagrams, Ayerbe, Arguis, Hoya de Huesca, Nueno, Monflorite, Sietamo.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Importancia del agua	10
1.2 Agua Subterránea	10
1.3. Composición de las aguas subterráneas	11
1.4. Acuíferos	12
1.5. La problemática de la contaminación de las aguas subterráneas	13
1.6. Marco Legal	14
1.6.1. Marco Legal Europeo	14
1.6.2. Marco legal estatal	15
1.6.3. Marco legal autonómico	15
1.7. Antecedentes	16
2. OBJETIVOS	18
3. ZONA DE ESTUDIO	19
3.1. Localización y límites de las masas de agua.	19
3.1.1. Zona Huesca	20
3.1.2. Zona Ayerbe	20
3.1.3. Zona Sietamo-Monflorite	21
3.1.4. Zona Nueno-Arguis	22
3.2. Clasificación de los acuíferos en la zona de estudio	22
3.3. Geología de la zona de estudio	24
3.4. Usos del territorio	24
4. MATERIAL Y MÉTODOS	27
4.1. Muestreo	27
4.1.1. Material y Reactivos	27
4.1.2. Estudio previo	27
4.1.3. Desarrollo de la campaña de muestreo	28
4.1.4. Puntos seleccionados	29
4.2. Metodología Analítica	35
4.2.1. Material y Reactivos	35
4.2.2. Parámetros analíticos	35
4.2.3. Técnicas analíticas empleadas	35
4.2.4. Determinación del pH	37
4.2.5. Determinación de la conductividad	37

4.2.6. Determinación del Oxígeno disuelto.....	38
4.2.7. Determinación del Residuo seco.....	38
4.2.8. Determinación de la Oxidabilidad (Índice de permanganato)	38
4.2.9. Determinación de la Alcalinidad/Hidrogenocarbonatos	40
4.2.10. Determinación de cloruros.....	40
4.2.11. Determinación de nitratos	40
4.2.12. Determinación de sulfatos	41
4.2.13. Determinación de cationes: magnesio, calcio, potasio y sodio	41
4.2.14. Cálculos en análisis volumétricos	43
4.3. Métodos estadísticos	43
4.4. Diagramas hidroquímicos	44
4.4.1. Diagramas triangulares de Piper	44
4.4.2. Diagramas de Stiff.....	45
4.4.3. Diagrama de Gibbs	46
4.5. Modelación hidroquímica a través de WATEQF	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1. Resultados analíticos.....	48
5.2. Análisis multivariante de los datos	53
5.2.1. Correlación entre parámetros fisicoquímicos.....	54
5.2.2. Análisis de componentes principales. Variabilidad de la composición química entre puntos de muestreo	56
5.3. Caracterización Hidroquímica	62
5.3.1. Modelación hidroquímica con WATEQF.....	62
5.3.2. Diagrama hidroquímico de Piper	65
5.3.3. Diagrama hidroquímico de Stiff.....	70
5.3.4. Diagrama hidroquímico de Gibbs	72
5.4. Variación temporal de conductividad y nitratos en determinados puntos muestreo. Comparativa con otros estudios.	73
.....	76
5.5. Estado de las Aguas	77
5.5.1 Estado de las aguas para consumo humano	77
5.5.2 Estado de las aguas para riego.	78
6. CONCLUSIONES	80
7. BIBLIOGRAFÍA	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución del agua en la Tierra. U.S. Geological Survey.....	10
Tabla 2. Datos Generales Muestro.....	29
Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.....	48
Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.....	49
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.....	50
Tabla 6. Matriz de Correlaciones de parámetros fisicoquímicos en Aguas Subterráneas.....	54
Tabla 7. Matriz de Correlaciones de parámetros fisicoquímicos en Aguas Superficiales.....	55
Tabla 8. Matriz de componentes principales para ACP general.....	56
Tabla 9. Matriz de componentes principales para ACP aguas subterráneas.....	58
Tabla 10. Minerales identificados por WATEQF.....	62
Tabla 11. Modelación Hidroquímica según WATEQF.....	63
Tabla 12. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en el Somontano de Huesca...	66
Tabla 13. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona de Huesca.....	67
Tabla 14. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona Ayerbe.....	68
Tabla 15. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona NuenoArguís.....	69
Tabla 16. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona Sietamo-Monflorite.	70
Tabla 17. Evolución temporal de la conductividad y concentración de nitratos. Comparativa con otros estudios.....	73
Tabla 18. Evolución temporal de nitratos. Comparativa entre TFG y análisis de la CHE.....	75
Tabla 19. Evolución temporal de nitratos. Comparativa entre estudios y análisis de la CHE.....	76
Tabla 20. Valores paramétricos límite de agua recomendados para consumo humano.....	77
Tabla 21. Determinaciones de laboratorio necesarias para evaluar la calidad del agua de riego (Adaptado de Ayers y Westcot, 1985).....	78
Tabla 22. Peligros del RAS en las aguas de regadío.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Acuíferos de la cuenca hidrográfica del Ebro.....	19
Figura 2. Acuífero Aluvial de Huesca. CHE.....	20
Figura 3. Acuífero del Saso Bolea-Ayerbe. CHE.....	21
Figura 4. Acuífero de los Sasos del Alcanadre. CHE.....	21
Figura 5. Esquema de tipos de acuífero.....	22
Figura 6. Esquema geológico regional del área de estudio. Hoja Ayerbe, 1:50000. IGME, 2009....	24
Figura 7. IAEST. Estadística de la Hoya de Huesca, Distribución Superficies 2014-2015.....	25
Figura 8. IAEST. Estadística de la Hoya de Huesca, Distribución Sector Primario 2014-2015.....	25
Figura 9. IAEST. Estadística de la Hoya de Huesca, Distribución Agraria 2014-2015.....	26
Figura 10. IAEST. Estadística de la Hoya de Huesca, Distribución Ganadería 2014-2015.....	26
Figura 11. Localización General de los Puntos de Muestro. Iberpix.....	30
Figura 12. Zona de muestreo de Huesca. Iberpix.....	31
Figura 13. Zona de Muestreo de Ayerbe. Iberpix.....	32
Figura 14. Zona de Muestreo de Nueno-Arguis. Iberpix.....	33
Figura 15. Zona de Muestreo Sietamo-Monflorite. Iberpix.....	34
Figura 16. Recta de Calibrado nitratos y sulfatos.....	42
Figura 17. Rectas de calibrado de los distintos cationes: magnesio, calcio, potasio y sodio.....	42
Figura 18. Diagrama explicativo de Piper.....	45
Figura 19. Ejemplo gráfico de un diagrama Stiff.....	45
Figura 20. Diagramas explicativo de Gibbs.....	46
Figura 21. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales para ACPGeneral.....	57
Figura 22. Representación de muestras sobre 2 componentes principales para ACP general.....	57
Figura 23. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales (1 y 2) para ACP aguas subterráneas.....	59
Figura 24. Representación de muestras sobre 2 componentes principales (1 y 2) para ACP aguas subterráneas.....	59
Figura 25. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales (1 y 4) para ACP aguas subterráneas.....	60

Figura 26. Representación de muestras sobre 2 componentes principales (1 y 4) para ACP aguas subterráneas.....	61
Figura 27. Diagrama de Piper con todos los datos recogidos del Somontano de Huesca.....	66
Figura 28. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona de Huesca.....	67
Figura 29. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona de Ayerbe.	68
Figura 30. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona Nueno-Arguís.....	69
Figura 31. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona Sietamo-Monflorite.....	70
Figura 31. Diagrama de Stiff para las muestras del Somontano de Huesca. Visor Iberpix, 2015, modificado.....	71
Figura 33. Diagrama de Gibbs para las muestras del Somontano de Huesca.....	72
Figura 34. Evolución temporal de la Conductividad 2013, 2014, 2014.....	74
Figura 35. Evolución temporal de los Nitratos 2013, 2014, 2014.....	74
Figura 36. Evolución temporal de Nitratos. 2008-2011, 2014.....	75
Figura 37. Evolución temporal de Nitratos. 2008-2011, 2013, 2014, 2014.....	76

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia del agua

El agua es uno de los elementos naturales que se encuentra en mayor cantidad en el planeta, ocupando un 71% de la superficie y está directamente relacionado con las posibilidades de desarrollo de distintas formas de vida componiendo entre el 50 y el 90 % de la masa de los seres vivos.

A pesar de ello menos del 1% total del agua es fácilmente accesible y no salada y por tanto puede utilizarse directamente para el mantenimiento de la vida.

Tabla 1. Distribución del agua en la Tierra. U.S. Geological Survey

Origen del agua	Volumen del agua en kilómetros cúbicos	Porcentaje de agua total
Océanos	1,321,000,000	97.24%
Capas de hielo, Glaciares	29,200,000	2.14%
Agua subterránea	8,340,000	0.61%
Lagos de agua dulce	125,000	0.009%
Mares tierra adentro	104,000	0.008%
Humedad de la tierra	66,700	0.005%
Atmósfera	12,900	0.001%
Ríos	1,250	0.0001%
Volumen total de agua	1,360,000,000	100%

Por ello es de vital importancia mantener controladas y cuidadas nuestras fuentes de agua dulce. Actualmente gran parte de esta proviene del agua subterránea ya que suele ser de gran calidad y fácil de obtener, por ello mismo se ha visto explotada en numerosas ocasiones por encima de sus posibilidades, produciendo un degradamiento de la misma.

1.2 Agua Subterránea

El agua subterránea representa el 0,61% del total del agua presente en el planeta superando ampliamente al 0,01% que representan los ríos y lagos de agua dulce (U.S. Geological Survey, 1984). El agua subterránea además es de suma importancia para el mantenimiento de las otras dos fuentes de agua citadas anteriormente ya que contribuye a mantener su caudal, sobre todo en épocas de sequía.

Debido a las necesidades crecientes de la población, durante el siglo XX, el agua subterránea, se ha constituido como una fuente de abastecimiento importante tanto para la población como para la agricultura, siendo actualmente vital para un tercio de los riegos del mundo. La razón de este hecho es su pequeño coste y la facilidad con la que se accede a ella en comparativa a la creación y desarrollo de embalses y canales. Además puede utilizarse en las proximidades del punto de extracción y supone un seguro contra las sequías al tener la mayoría de los acuíferos un almacenamiento de agua decenas o centenares de veces superior a su alimentación media anual (Sahuquillo, 2009).

Toda esta serie de condiciones ventajosas ha generado una inmensa presión humana en estas aguas, agravando cada vez más su disponibilidad (cantidad y calidad). Esta presión vendrá principalmente representada por la sobreexplotación de acuíferos, el vertido de sustancias contaminantes a los cuerpos de agua, los cambios en el uso del suelo tales como la deforestación, las prácticas agrícolas inadecuadas, el incremento de urbanizaciones en zonas de producción hídrica, etc.(Ordoñez, 2011)

En Europa el principal problema ha venido relacionado con su uso intensivo para fines agrícolas con lo cual se ha generado una degradación de la calidad del agua, ya que aunque el 50% del agua usada retorna a los sistemas naturales, la calidad que presenta puede distar mucho de la original por el arrastre de sales y agroquímicos del perfil del suelo (FAO, 2002).

Progresivamente la población se ha ido dando cuenta de que las masas de agua subterránea son un recurso limitado y también vulnerable, que debe ser valorado y gestionado para mantener una calidad de agua y controlar a su vez los efectos que se derivan de la explotación de los acuíferos. (Custodio, 2001).

La directiva 2000/60/CE, conocida como Marco del Agua, cuyo objetivo principal será conseguir un buen estado ecológico de las aguas superficiales continentales, las aguas de transición, las aguas costeras y las aguas subterráneas, ha sido creada siguiendo este principio. Por esta directiva en España, así como en otros países, se han definido varias zonas afectadas por la contaminación, principalmente por nitratos o en riesgo de estarlo. La Unión Europea considera como zona vulnerable aquella superficie donde se dan procesos de escorrentía o filtración que pueden originar contaminación de las aguas por nitrato, fijando en 50 mg/L de nitrato el límite admisible.

1.3. Composición de las aguas subterráneas

Inicialmente, el agua de lluvia que recarga un acuífero tiene escaso contenido iónico. En la escorrentía superficial y a través de la zona no saturada y la zona saturada, hay una interacción agua-fase sólida por la que el agua va adquiriendo tanto sustancias químicas como especies disueltas. (Lillo, Javier, 2012).

Los factores que influyen en la interacción agua-fase sólida son:

- Naturaleza de la fase sólida (mineralogía, composición química).
- Superficie específica de las partículas
- Concentración de especies iónicas en el agua
- Actividad bacteriana
- Tiempo
- Condiciones del sistema: Temperatura, presión, pH, potencial redox...

La composición química del agua subterránea dependerá por lo tanto de muchos factores. A fin de poder caracterizar químicamente estas aguas se ha determinado que existen más de 60 constituyentes y propiedades del agua subterránea natural que pueden encontrarse

cuantificados en análisis químicos. A pesar de ello y por norma general sólo se determinan entre 10 y 20 parámetros fundamentales.

Los constituyentes químicos disueltos se suelen caracterizar en función de su frecuencia de aparición y valor de concentración decreciente, dividiéndose así en tres grupos:

Constituyentes mayoritarios o fundamentales:

- Aniones: ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .
- Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .
- Otros: CO_2 , O_2 , $\text{SiO}_4\text{H}_6 = \text{SiO}_2$.

Constituyentes minoritarios o secundarios

- Aniones: F^- , S_2^- , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^- .
- Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+} .

Constituyentes traza: Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

Debe tenerse en cuenta que en condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar rangos de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios. En un agua natural dulce estos constituyentes aparecen por lo general en forma iónica (sales casi totalmente disociadas), con menor frecuencia se presentan en forma molecular parcialmente disociados o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas (Porrás et al., 1985a).

Aunque las reacciones y procesos químicos que se desarrollan de manera natural son muy variados, habrá que considerar como un dato importante la cantidad de tiempo que el agua permanece infiltrada en el acuífero. Se ha observado que las aguas subterráneas con menor recorrido y menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Conforme aumenta su periodo de residencia pasan a predominar los sulfatos, y finalmente las aguas más salinas son cloruradas. Esta evolución se denomina *Secuencia de Chevotareb*.

1.4. Acuíferos

Un acuífero es un terreno rocoso permeable dispuesto bajo la superficie que permite la circulación y el almacenamiento del agua subterránea por sus poros o grietas. El agua del suelo se renueva en general por procesos activos de recarga desde la superficie. La renovación se produce lentamente cuando la comparamos con la de los depósitos superficiales. El tiempo de residencia (periodo necesario para renovar por completo un depósito a su tasa de renovación normal) es muy largo.

El acuífero está compuesto por una zona de saturación, que es la situada encima de la capa impermeable, donde el agua rellena completamente los poros de las rocas. A continuación vendrá la zona vadosa, que es el espacio comprendido entre el nivel freático y la superficie, donde no todos los poros están llenos de agua. La zona inmediatamente superior, es el nivel freático.

Cuando la roca permeable donde se acumula el agua se localiza entre dos capas impermeables, se dará un acuífero cautivo o confinado. En este caso, el agua se encuentra sometida a una presión mayor que la atmosférica, y si se perfora la capa superior o exterior del terreno, fluye como un surtidor, tipo pozo artesiano.

1.5. La problemática de la contaminación de las aguas subterráneas

Una amenaza importante para la sostenibilidad de los acuíferos es el deterioro de la calidad del agua. El problema más extendido es el de los fertilizantes y los agroquímicos aplicados en áreas de cultivo, regados o no, y también donde hay explotaciones ganaderas intensivas y extensivas, o los problemas creados por los herbicidas aplicados a lo largo de vías de comunicación. El contenido de los nitratos supera los 50 mg/l (valor máximo admisible en agua de bebida) en zonas muy amplias.

También está muy extendida la presencia de insecticidas y plaguicidas y en algunos casos estos contaminantes llegan a los ríos con el drenaje de las aguas subterráneas. La contaminación puntual por otros productos tóxicos puede hacer inviable el uso del agua para abastecimiento urbano. Podemos decir que en general la contaminación no la produce la utilización de los acuíferos sino que se debe a otras causas derivadas de la actividad antrópica en el territorio, y hay que defenderlos con regulaciones adecuadas.

Además de la concentración de los contaminantes habrá que tener en cuenta otros factores que condicionarán el tránsito de estos desde los cultivos hasta acuífero y determinarán la cantidad de contaminantes que se incorpora al flujo subterráneo. Entre estos factores se engloban el clima, la litología, topografía, el uso del suelo y su gestión; así como el espesor de la zona no saturada del acuífero (Fernández, 2002; Hubbard y Sheridan, 1994).

Los acuíferos aluviales, como los estudiados en el presente trabajo, resultan especialmente vulnerables ante los factores anteriormente citados debido a la gran permeabilidad de los depósitos aluviales, a la proximidad del nivel freático a la superficie del terreno y sobre todo a los usos del territorio (Ibe y Agbamu, 1999). Debido a la importancia de sus acuíferos para la zona del Somontano de Huesca, la posibilidad de su inhabilitación supondría un descenso importante en la disposición de agua, aunque por otro lado si en dichas condiciones se utilizaran para consumo humano supondría un problema de salud pública.

Uno de los problemas más comunes que se podrá dar será el relacionado a la presencia de nitratos en el agua. La ingesta de agua con contenidos elevados en nitratos afecta a recién nacidos de entre 6-12 meses principalmente, en los que produce metahemoglobinemia. También afecta a embarazadas provocando respectivamente abortos espontáneos o defectos de nacimiento en el sistema nervioso (Canter, 1997).

La metahemoglobinemia es una enfermedad caracterizada por la presencia de un nivel anormalmente alto de metahemoglobina (Met-Hb) en la sangre. La metahemoglobina es una forma oxidada de la hemoglobina que tiene una mayor afinidad para el oxígeno lo que reduce la habilidad para liberarlo en los diferentes tejidos que la forma normal de la hemoglobina.

Cuando la concentración de metahemoglobina en los glóbulos rojos es elevada, pueden surgir problemas de hipoxia. Esto causará en los casos leves dificultades para respirar, cianosis, alteraciones del estado mental, dolor de cabeza, fatiga, dificultad para hacer ejercicio, mareos y pérdidas del conocimiento. Los pacientes con metahemoglobinemia grave sufren arritmias, convulsiones, coma y la muerte.

El principal problema ambiental que se deriva de la contaminación por nitratos será la eutrofización de las aguas, ocasionando trastornos en el equilibrio biológico de estas, lo cual incluye la mortandad de peces y algas características del ecosistema acuático, provocado por la desoxigenación de las aguas o la liberación de toxinas por parte de ciertas algas proliferadas. Las aguas que pueden verse afectadas por el fenómeno de la eutrofización son aquellas que se encuentran conectadas con el acuífero y por tanto con su contaminación.

1.6. Marco Legal

1.6.1. Marco Legal Europeo

La Unión Europea, ha constituido una serie de directivas a fin de proteger, regular y controlar tanto las aguas subterráneas como superficiales:

-Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

La Directiva Marco del Agua es la norma que integra las actuaciones en cuestión de aguas, en ella se establece un planteamiento general basado en demarcaciones hidrográficas, con objetivos para este 2015.

-Directiva 2009/90/CE por la que se establecen, de conformidad con la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, las especificaciones técnicas del análisis químico y el seguimiento del estado de las aguas.

Asimismo se han promulgado directivas que regulan la aplicación de fertilizantes nitrogenados, siendo uno de los aspectos más relevantes de esta normativa el establecimiento de códigos de buenas prácticas y de zonas vulnerables.

-Directiva 98/83/CE relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. En esta norma se establece el umbral límite de contenido en nitrato de las aguas en 50mg/L.

- Directiva 91/676/CEE relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura.

Esta directiva expondrá unos puntos muy interesantes en lo relativo a delimitación de las aguas afectadas por contaminación, designación como vulnerable de estas zonas e implantación de programas de acción en las mismas. Además se elabora un código de buenas prácticas agrícolas.

-Directiva 2006/118/CE, de 12 de diciembre de 2006 relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro. En esta Directiva se ratifica que las concentraciones de nitratos no deben superar el umbral de tolerancia de 50mg/L.

1.6.2. Marco legal estatal

En las últimas décadas, la gestión y planificación del agua subterránea en España ha evolucionado debido a un progreso legislativo que ha supuesto un cambio radical en el concepto legal de agua subterránea, el cual paso de tener un carácter privado a formar parte del Dominio Público Hidráulico.

- Ley 29/1985, de 2 de agosto de 1985, de aguas por la cual todo territorio con aguas subterráneas potencialmente útiles se considera una zona que debe gestionar y planificar la Administración Hidráulica.

- RD 261/1996, de 16 de febrero sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de actividades agrarias.

El apartado 1 del artículo 4 de este Real Decreto determina como órganos competentes a las Comunidades Autónomas a fin de que estas designen sus propias zonas vulnerables.

El apartado 2 determina a su vez que las zonas designadas como vulnerables deben ser examinadas y en caso de que proceda modificadas o ampliadas por los órganos competentes.

En el artículo 6 determina que en las zonas designadas como vulnerables, los órganos competentes establecerán programas de actuación con objeto de prevenir y reducir la contaminación causada por los nitratos de origen agrario.

- RD 1/ 2001, de 20 de julio por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.

- RD 140/2003 de 7 de febrero por el que se aprueban los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Es por este real decreto que se establece definitivamente en España una concentración límite en nitratos de 50 mg/l.

- Resolución de 24 de marzo de 2011 de la Dirección General del Agua, por la que se determinan las aguas afectadas por la contaminación, o en riesgo de estarlo, por aportación de nitratos de origen agrario en las cuencas hidrográficas intercomunitarias.

1.6.3. Marco legal autonómico

La mayor parte del territorio de Aragón (3,7 millones sobre 4,8 millones de hectáreas de superficie total) es utilizado en actividades de los sectores agrícola, ganadero y forestal, es decir, el sector primario. En Aragón es esencial la existencia de legislación que controle las actividades agropecuarias para prevenir y evitar la contaminación de los recursos naturales.

-Decreto 77/1997, por el que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se designan determinadas áreas como "Zonas Vulnerables a la Contaminación de las aguas por los nitratos procedentes de fuentes agrarias". Además se

clasifican los fertilizantes y se propone unas recomendaciones generales sobre la aplicación de estos a los suelos por grupos de cultivo.

- Orden de 10 de septiembre de 2013, del Consejero de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, por la que se designan y modifican las zonas vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de Aragón. (BOA nº 200, de 9 octubre 2013).

Esta orden modifica las zonas declaradas como vulnerables e incluye dentro de esta consideración las masas de agua subterráneas del Saso de Bolea-Ayerbe, de la Hoya de Huesca y de los Sasos del Alcanadre; todas ellas estudiadas en este proyecto.

-Orden de 18 de septiembre de 2013, del Consejero de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, por la que se aprueba el IV Programa de Actuación sobre las Zonas Vulnerables a la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias designadas en la Comunidad Autónoma de Aragón. (BOA nº201, de 10 octubre 2013)

Esta orden se demuestra importante ya que tiene en cuenta dos aspectos fundamentales que ayudan a controlar la contaminación por nitratos en las zonas vulnerables.

- Evitar la lixiviación de los nitratos hacia las masas de agua subterránea sobre todo en las parcelas de regadío, ya que generalmente se consideran las más peligrosas. Para ello se tendrá en cuenta que las necesidades del cultivo deben cubrirse con el concurso de todas las fuentes de nitrógeno.
- Evitar la lixiviación de nitratos provenientes de fuentes ganaderas. Todas las granjas que se sitúen dentro de las zonas vulnerables deberán disponer del espacio adecuado y necesario para el almacenamiento de estiércol y de un plan de abonado sobre los cultivos o rotaciones habituales en la zona.

1.7. Antecedentes

Hasta el año 1970 apenas existían en España estudios hidrológicos, en la década siguiente se empiezan a registrar investigaciones a nivel local y muy específicos, generalmente dedicados a solucionar problemas de abastecimiento a pequeños municipios realizados por la Dirección General de Obras Públicas y la Diputación General de Aragón (Cuchí, 2004).

En 1988 se publicó la tesis doctoral de Sánchez Navarro, “Los recursos hídricos de la Sierra de Guara y sus Somontanos”. Este trabajo aporta una detallada descripción físico-química e hidrológica del Somontano de Huesca, además de la definición de diferentes unidades hidrogeológicas.

Un poco más adelante, en 1994, Garrido y Azcón detallan la primera propuesta de unidades hidrogeológicas en los somontanos basada en unidades geomorfológicas.

En 1996 la CHE desarrolla el Estudio de delimitación de las unidades hidrogeológicas de la cuenca del Ebro, en el año 2002 la misma entidad lo completa con el Estudio de recursos

hídricos subterráneos de los acuíferos en la margen izquierda del Ebro, definiendo dentro de la cuenca del Ebro, unidades y dominios hidrogeológicos.

La universidad de Zaragoza, especialmente la EPSH, han llevado a cabo una serie de investigaciones en las últimas décadas a fin de establecer las características hidroquímicas de los acuíferos de la zona, siendo contribuyentes de ellas:

- Larrey y Lasaosa en 1994 con una detallada caracterización hidroquímica de los acuíferos altoaragoneses en su proyecto fin de carrera “Estudio de las características hidroquímicas de las aguas subterráneas en el Somontano de Huesca”, publicado como Larrey et al. (1996).
- Gimeno en 1995 aportando con su proyecto una visión más temporal sobre contaminación por nitratos del acuífero de Apiés.
- Igual en 2014 con su TFG sobre la contaminación por nitratos en acuíferos del somontano altoaragonés.
- Traba en 2015 con su TFG donde lleva a cabo la caracterización hidroquímica del acuífero de Huesca.

Además de proyectos llevados a cabo por alumnos cabe mencionar la labor del profesor de la Universidad de Zaragoza y experto hidrogeólogo José Antonio Cuchí, el cual ha elaborado numerosos estudios sobre la hidrogeología subterránea de la zona.

2. OBJETIVOS

Objetivo general:

- Caracterizar hidroquímicamente una parte representativa de las aguas subterráneas y superficiales que discurren por el somontano de Huesca y sus acuíferos.

Objetivos específicos:

- Determinar la composición química de las aguas subterráneas y superficiales del somontano de Huesca en base a las determinaciones realizadas para los siguientes parámetros: conductividad, temperatura, pH, Oxígeno disuelto, residuo seco, oxidabilidad, nitratos, alcalinidad, sulfatos, cloruros, dureza, calcio, magnesio, sodio y potasio.
- Clasificar las aguas de estudio aplicando los distintos diagramas hidroquímicos.
- Establecer diferencias en cuanto a la composición entre las aguas superficiales y aguas subterráneas y entre los distintos puntos de muestreo dentro de las mismas.
- Relacionar las características químicas de las aguas con las características geológicas de la zona.
- Estudiar las correlaciones entre los parámetros físico-químicos determinados.
- Evaluar la posible contaminación por nitratos en diferentes secciones del somontano de Huesca debido a actividades agrícolas.
- Determinar la calidad de las aguas para consumo humano y para agua de riego, a partir de los resultados de las concentraciones en los parámetros anteriores.

3. ZONA DE ESTUDIO

3.1. Localización y límites de las masas de agua.

Se han planificado una serie de muestreos con el fin de abarcar el Somontano de Huesca. Esta zona está situada en el centro de la Provincia de Huesca, y se extiende de Oeste a Este. Como su propio nombre indica se define como 'bajo los montes' (so-montano), justo donde las sierras prepirenáicas que discurren paralelas, pierden altura. Este somontano se extiende desde el cauce del río Gállego (al Oeste), hasta el del río Alcanadre (al Este). Lo limitan las Sierras de Caballera, Gabardiella y Guara al norte y los Llanos de Tardienta y Grañén, al sur.

El área muestreada incluirá un total de 15 municipios con una superficie de 800,2 km^2 . A su vez esta extensión se ha dividido en cuatro zonas, englobando las cuatro masas de agua principales que se dan en el área objeto de estudio.

Estas zonas son las siguientes:

- Zona Huesca: Correspondiente al Aluvial de la Hoya de Huesca.
- Zona Ayerbe: Correspondiente a la masa de agua del Saso de Bolea-Ayerbe.
- Zona Sietamo-Monflorite: Corresponde a la masa de agua de los Sasos de Alcanadre.
- Zona Nueno-Arguis: Corresponde a una parte de la masa de agua de Santo Domingo-Guara

En la figura 1 se muestran dichas zonas y a continuación se describen brevemente cada una de ellas.

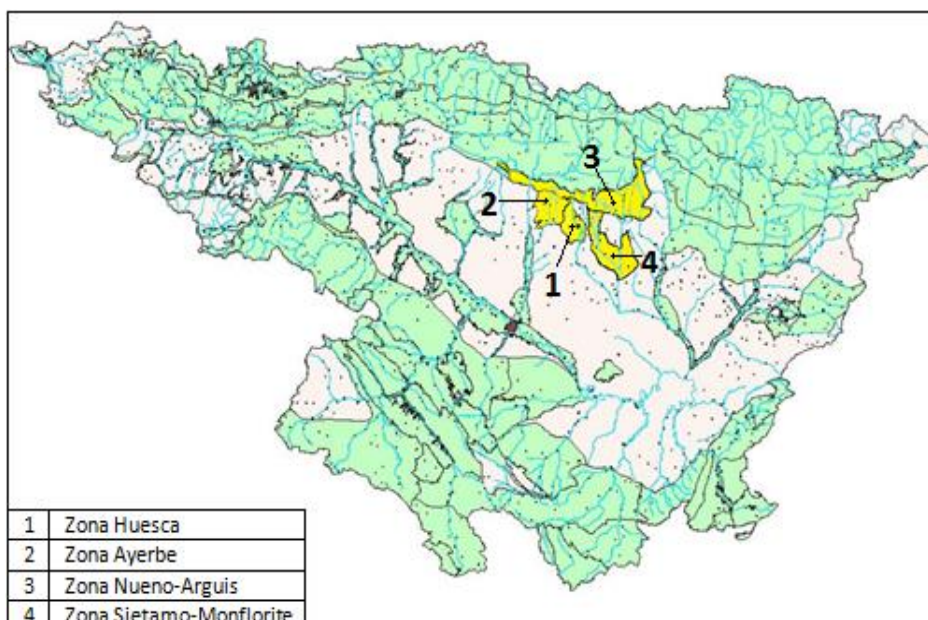


Figura 1. Acuíferos de la cuenca hidrográfica del Ebro. CHE.

3.1.1. Zona Huesca

Esta zona de muestreo engloba 5 municipios (Alerre, Chimillas, Banastas, Ignies y Huesca) con una extensión de $203,8 \text{ km}^2$. Esta zona corresponde al Aluvial de la Hoya de Huesca (figura 2), y se trata de una masa de agua subterránea que comprende parte de los depósitos aluviales de los ríos Isuela y Flumen en las proximidades de la localidad de Huesca. Limita al norte con la Sierra de Guara y al sur con la divisoria de aguas superficiales entre el Flumen y el Gállego. Se extiende por una superficie de $210,9 \text{ km}^2$. (CHE, 2008-2011).

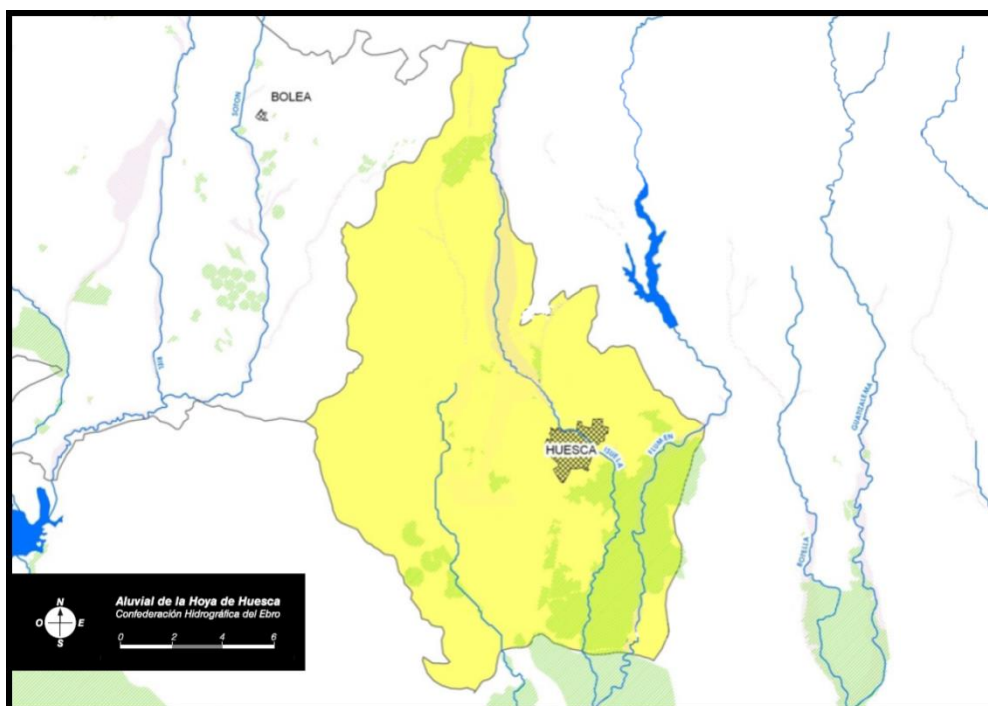


Figura 2. Acuífero Aluvial de Huesca. CHE.

3.1.2. Zona Ayerbe

Esta zona engloba 5 municipios (Morillo de Gallego, Ayerbe, Santa Eulalia, Los corrales, Lupiñen-Ortillas) y comprende $298,5 \text{ km}^2$. Se sitúa al sur de las sierras de Santo Domingo y de Guara, y al oeste de la Hoya de Huesca, incluyendo las cuencas de los ríos Riel y Sotón. Los límites de la masa de agua (figura 3) están definidos al norte por materiales Mesozoicos, Paleocenos y Eocenos de la Sierra de Guara; al este por la divisoria hidrográfica Sotón-Isuela; y al sur y oeste por el contacto Cuaternario-Terciario. Su superficie es de 291.7 km^2 . (CHE, 2008-2011).

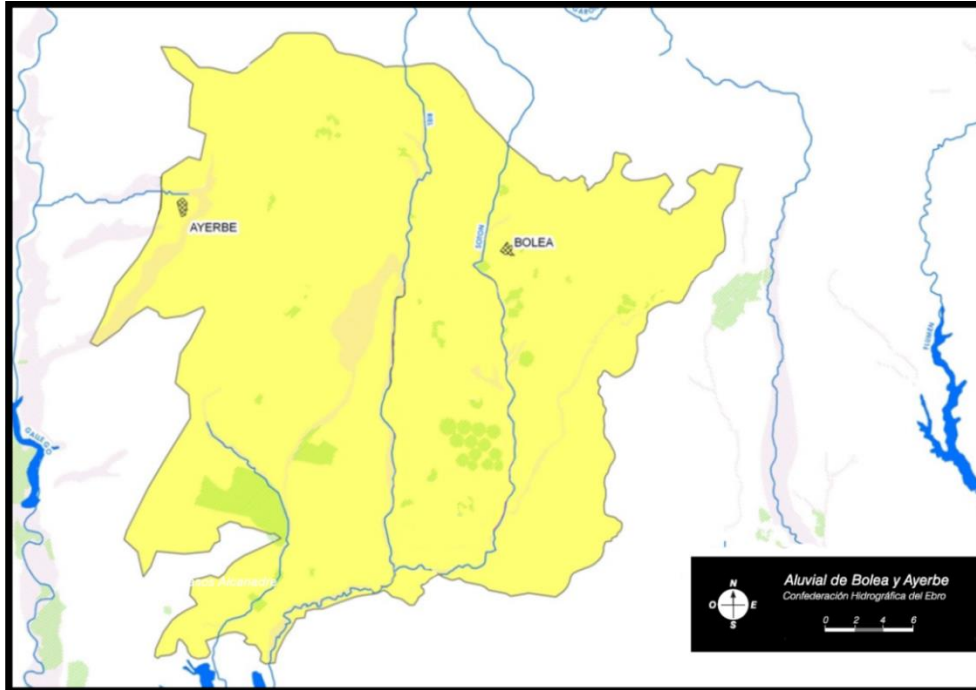


Figura 3. Acuífero del Saso Bolea-Ayerbe. CHE.

3.1.3. Zona Sietamo-Monflorite

Esta área de muestreo engloba 3 municipios (Monflorite, Sietamo y Aragavieso) y comprende 87,9 km². Se localiza al este de la Hoya de Huesca y al sur de las sierras de Santo Domingo y de Guara, y comprende las cuencas de los ríos Botella, Guatzalema y Alcanadre. Los límites de la masa (figura 4) corresponden con la propia extensión de los materiales cuaternarios; el límite occidental además coincide con la cuenca vertiente al río Guatzalema. (CHE, 2008-2011).

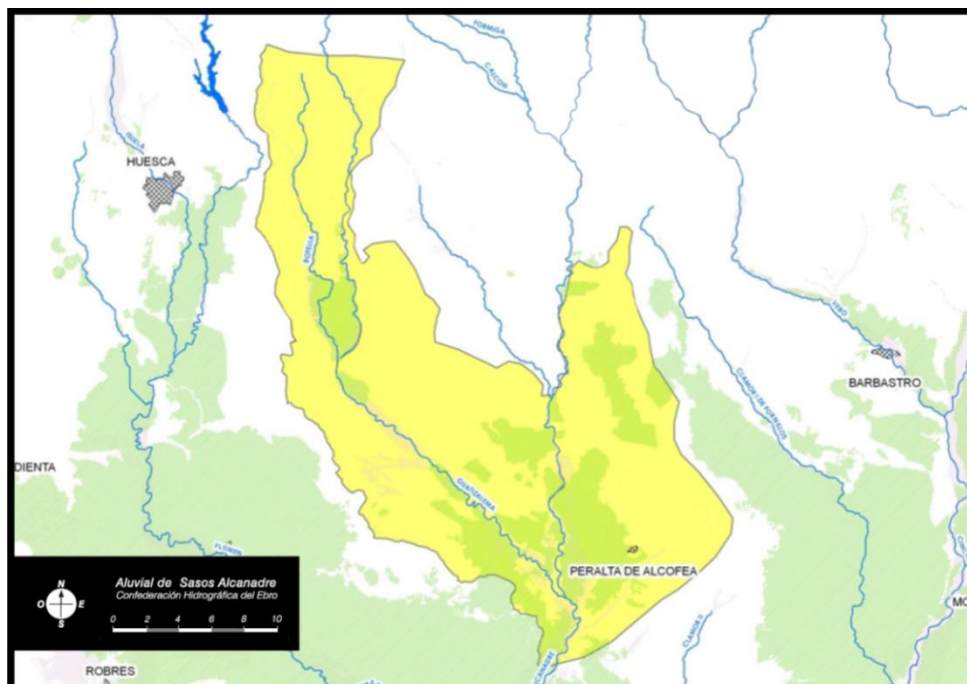


Figura 4. Acuífero de los Sazos del Alcanadre. CHE.

3.1.4. Zona Nueno-Arguis

La zona de muestreo aquí engloba 2 municipios (Nueno, Arguis) y comprende 210 km^2 . Esta masa de agua subterránea comprende las sierras calcáreas situadas entre la cuenca de Jaca al norte y la depresión del Ebro al sur. De oeste a este van tomando relevo una alineación de serranías que alcanzan cotas progresivamente mayores. A la vez, una estructura interna más amortiguada es responsable de una progresiva mayor extensión superficial; así, si en la sierra de Sto. Domingo apenas tiene una anchura de norte a sur de 1.5 Km, en la sierra de Guara su anchura es del orden de 20 Km. Cuenta con una superficie de 838 km^2 . (CHE, 2008-2011).

3.2. Clasificación de los acuíferos en la zona de estudio

Un acuífero es aquel estrato o formación geológica permeable que permite la circulación y el almacenamiento del agua subterránea por sus poros o grietas siendo además capaces de almacenar y transmitir cantidades importantes de agua.

Los acuíferos a estudiar en este trabajo son de tipo libre (figura 5) según la CHE. Estos presentan una superficie libre de materiales impermeables por encima del agua subterránea por lo que permitirá que el agua circule entre el acuífero y la superficie. En este acuífero la presión del agua en la zona superior es igual a la presión atmosférica, aumentando en profundidad a medida que aumenta el espesor saturado. Será esta superficie de agua a presión atmosférica la que se conoce como superficie freática y constituye el límite superior del acuífero libre. (Ordoñez, 2005).

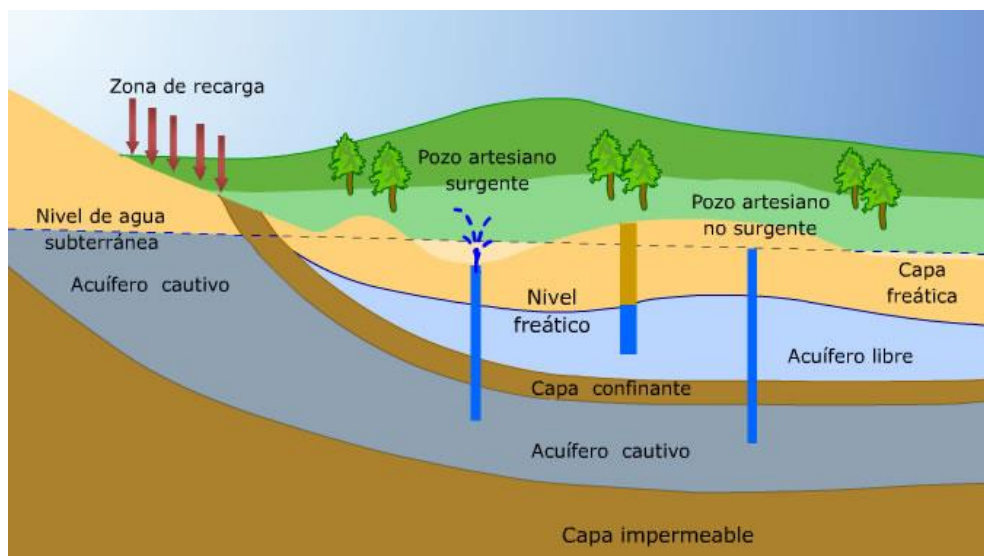


Figura 5. Esquema de tipos de acuífero.

En nuestro caso, la zona saturada de agua dentro de los acuíferos, tiene espesores reducidos que no suelen superar los 20 m, y el límite superior del acuífero se encuentra relativamente cercano a la superficie, condicionando ello una gran vulnerabilidad frente a la contaminación.

El acuífero de la Hoya de Huesca, es un aluvial de tipo glacis-somontano formado por conglomerados, gravas, arenas, arcillas aluviales y terrazas cuaternarias de los ríos Isuela y Flumen. Tiene una notable heterogeneidad granulométrica, lateral y verticalmente, con potencias entre 12 y 15 m. El yacente de baja permeabilidad está formado por depósitos lutíticos con intercalaciones de areniscas y con geometría de paleocanales. (CHE, 2008-2011).

La recarga del acuífero de la Hoya de Huesca se realiza mediante infiltración de las precipitaciones y los retornos de regadío. La zona de recarga está constituida por la superficie del aluvial de los ríos Flumen e Isuela y sus barrancos afluentes en algunas zonas al norte de Huesca. La zona de descarga se realiza a través de manantiales y hacia el río Isuela al sur de Huesca. (CHE, 2008-2011).

El acuífero de la zona de Ayerbe, el Saso Bolea-Ayerbe está constituido por depósitos aluviales y por glacis cuaternarios. Los glacis se articulan en varios afloramientos con geometrías tabulares. Están constituidos por gravas con matriz arcillosa o cemento carbonatado, con espesores de 2 hasta 30 m. Los depósitos aluviales están formados por gravas, arenas y arcillas con potencias medias de 20 m. Los glacis constituyen un acuífero monocapa, libre y colgado, desconectado hídricamente del acuífero aluvial. (CHE, 2008-2011).

La recarga de este acuífero se realiza mediante infiltración de las precipitaciones, pérdida en el río Isuela y retornos de riego. La zona de recarga se realiza por toda la extensión de afloramiento. La descarga se produce hacia los ríos Sotón y Riel. (CHE, 2008-2011).

El acuífero de Sietamo-Monflorite integra acuíferos aluviales caracterizados por una notable heterogeneidad granulométrica, tanto lateral como verticalmente. Su potencia no suele superar los 12 a 15 m, con unos 3 m de media. El yacente del acuífero está constituido por depósitos lutíticos entre los que se intercalan niveles de areniscas con geometrías en paleocanales, localmente pueden adquirir mejores condiciones hidrodinámicas.

La recarga se realiza principalmente por infiltración del agua de lluvia y por retornos de riego. La zona de recarga está constituida por la superficie de la masa de agua. La zona de descarga se realiza a través de manantiales periféricos y a la red fluvial.

El acuífero de Santo Domingo – Guara engloba una gran superficie y solo una pequeña parte de él es integrado en la zona de muestreo de Arguis-Nueno. Se caracterizan diferentes masas de agua englobadas en este acuífero estando estas comprendidas en diferentes materiales que pueden ser del Triásico, Cretácico superior, Eoceno y Oligoceno.

La zona de muestreo se encuentra en una localización compuesta por calizas del Cretácico y del Eoceno. Entre estas se intercala una serie arcillosa poco permeable, aunque debido a su escasa potencia y la intensa tectonización, no actúan como nivel impermeable desconectando hidráulicamente ambos niveles, salvo de forma local. El Cretácico estará constituido por calizas y calcarenitas y aflorará en los sectores centrales y occidentales con una potencia entre 50 y 100 m. Los niveles permeables del Eoceno incluirán una formación luteciense.

Las zonas de recarga de este extenso acuífero están constituidas por todos los afloramientos permeables que, en conjunto, alcanzan 693 km². En nuestra zona de muestreo en concreto, caracterizada por calizas del Eoceno, presenta unas extensas áreas de recarga.

3.3. Geología de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra situada en el margen norte de la Cuenca del Ebro siendo a la vez cercana a las sierras prepirenaicas. Por ello será una zona de transición tanto paisajísticamente como desde el punto de vista geológico. Está formado mayoritariamente por materiales del cuaternario y del mioceno que recubren el terciario continental de la Cuenca del Ebro. En la zona más norte, cerca de las sierras prepirenaicas encontramos materiales del mesozoico y del eoceno, a lo largo de la zona de Guara, tal y como indica la figura 6.

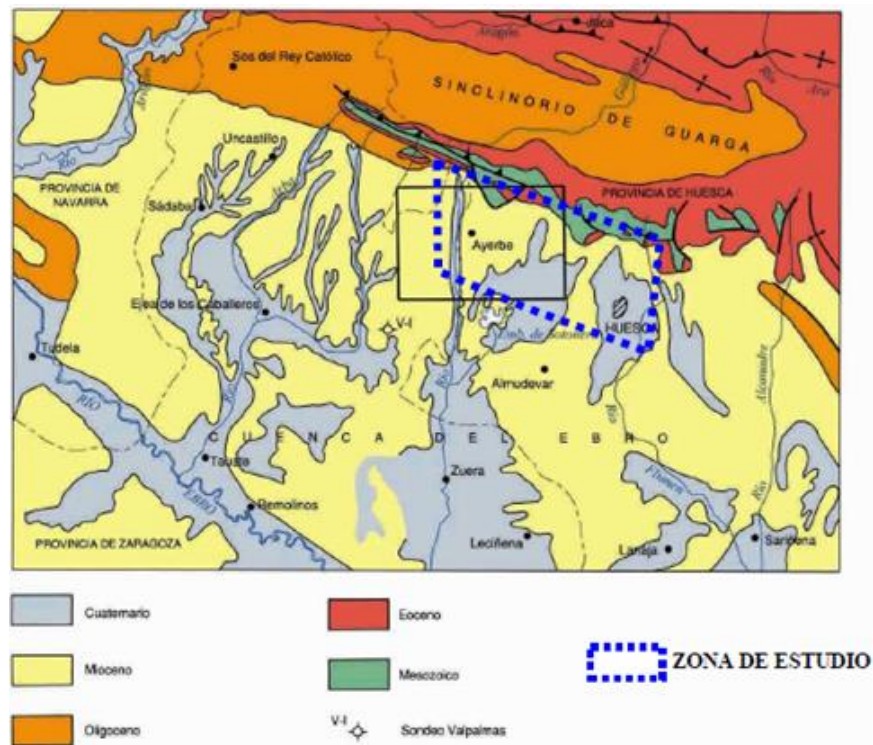


Figura 6. Esquema geológico regional del área de estudio. Hoja Ayerbe,1:50000. IGME, 2009.

3.4. Usos del territorio

En la figura 7 se puede observar cómo se distribuye la superficie del área de estudio según los distintos usos del territorio. Se dividen principalmente en zona forestal y agrícola. La primera predomina en la parte norte del área de estudio y la segunda a lo largo de la zona llana del Somontano de Huesca.

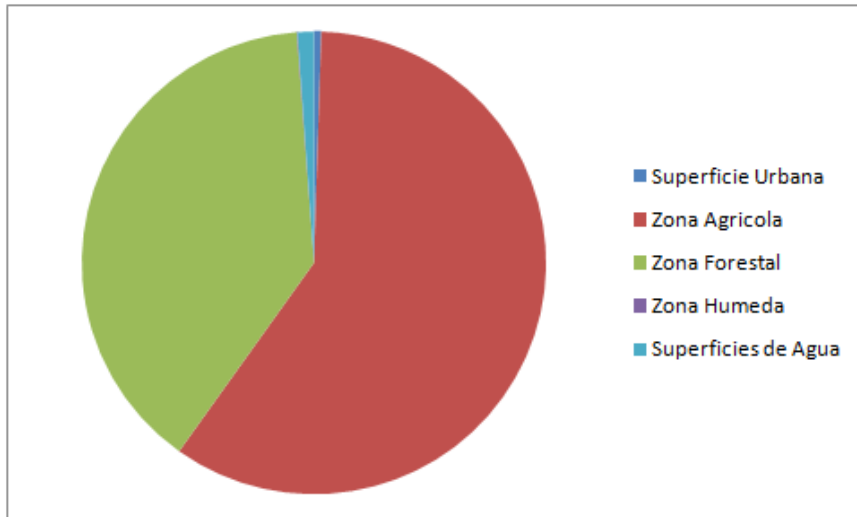


Figura 7. IAEST. Estadística local de la Hoya de Huesca, Distribución Superficies 2014-2015.

Tal como observamos en la figura 7 habrá una gran superficie agrícola y forestal y entre las dos sumarán el 98,3% de territorio de la Hoya de Huesca con 248338 ha. Dado la gran cantidad de terreno apropiado para la labor agrícola podemos observar que existirán gran número de explotaciones, en total 2547, las cuales presentaran diversas formas de explotación como se ve en la figura 8.

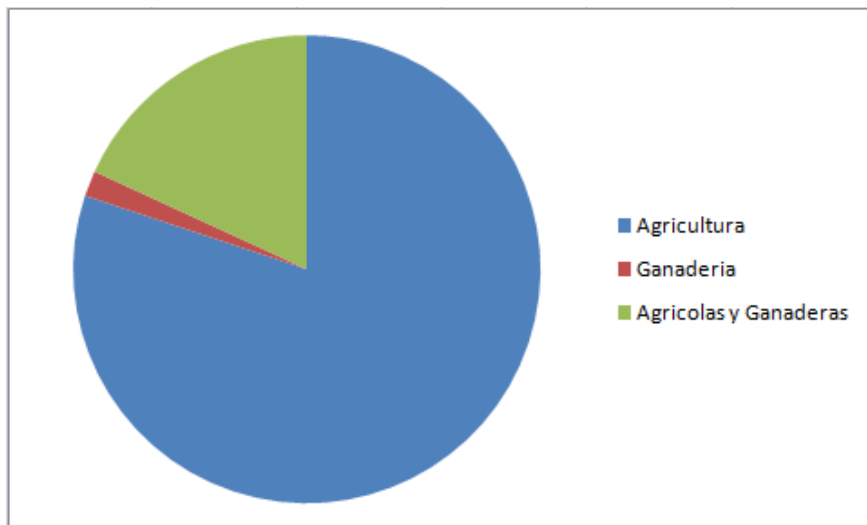


Figura 8. IAEST. Estadística local de la Hoya de Huesca, Distribución Sector Primario 2014-2015.

Podemos apreciar que habrá una gran mayoría de terreno dedicado a la agricultura, esto es lógico ya que la zona del Somontano de Huesca presenta unas condiciones óptimas para el cultivo y la mayoría del territorio se ha optimizado con este fin. A su vez dado la gran cantidad de agua disponible es lógico que una parte importante del cultivo sea de regadío, figura 9.

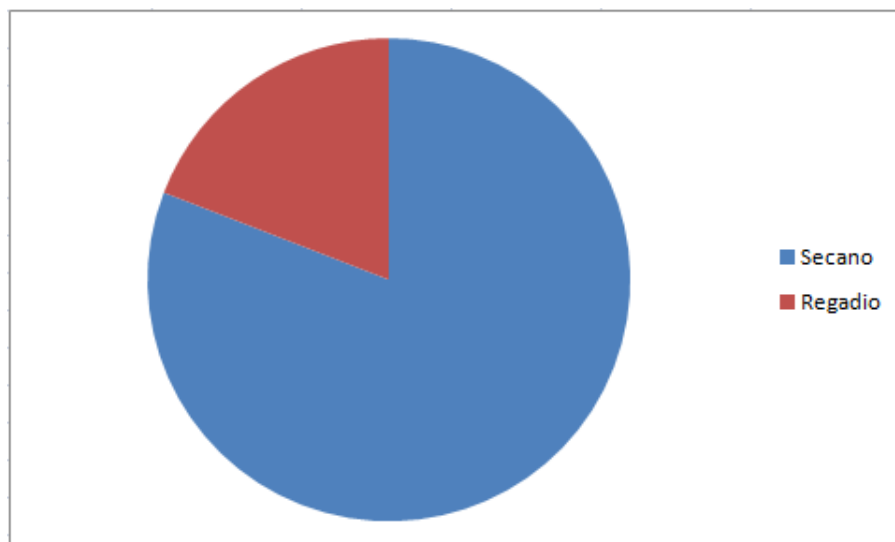


Figura 9. IAEST. Estadística local de la Hoya de Huesca, Distribución Agraria 2014-2015.

La cantidad de regadío en el Somontano de Huesca es del 23,65 % una cifra normal en Aragón con una media del 25% pero que a su vez destaca en comparación con otras zonas de España debido a su gran extensión.

Esto implicará un gran uso de fertilizantes y químicos que se infiltraran mejor en el suelo al ir disueltos en agua como es el caso de los nitratos. La industria ganadera tampoco se quedará atrás en lo que respecta a la producción de nitratos ya que la inmensa mayoría del ganado corresponderá al sector porcino, un sector famoso por su gran producción de purines con altos contenidos de nitratos.

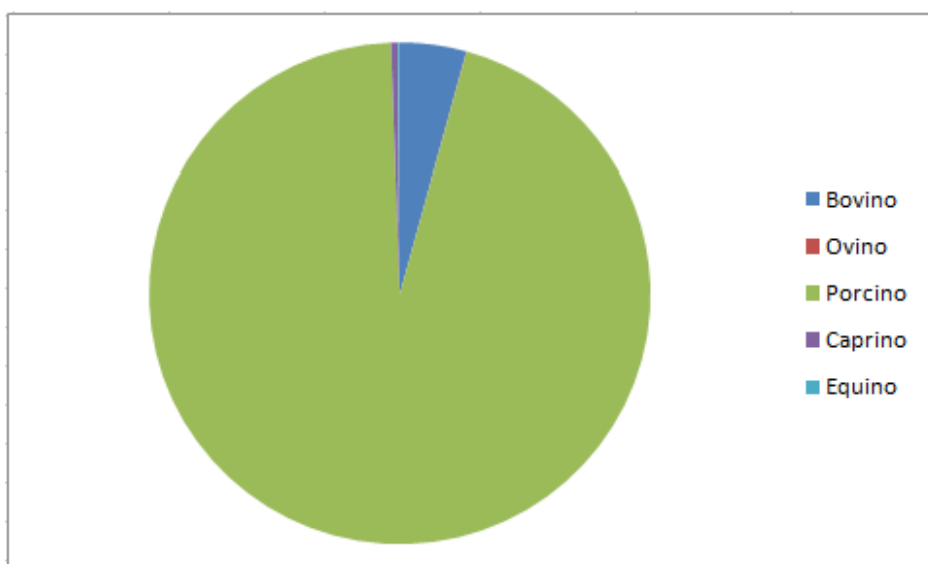


Figura 10. IAEST. Estadística local de la Hoya de Huesca, Distribución Ganadería 2014-2015.

Esto implicará una presión bastante alta sobre los acuíferos de la zona que recibirán aguas con sobrecargas de nitratos y que tal como reflejará el estudio posterior afectarán negativamente a su calidad.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Muestreo

4.1.1. Material y Reactivos

Para llevar a cabo la campaña de muestreo se ha utilizado el material listado a continuación.

- Conductímetro digital: Marca CRISON MM40, con una resolución de 0,01.
- Oxímetro digital portable: Marca YSI Model 55 Hand held Dissolved Oxygen System.
- Botellas de Tereftalato de polietilenotileno (PET): Dos de dos litros por muestra.
- Nevera: A fin de conservar las muestras.
- Material vario: Cubos, vasos, cuerda, cuaderno, bolígrafo y rotulador indeleble.

4.1.2. Estudio previo

En este proyecto se ha procedido a muestrear la zona conocida como Somontano de Huesca. Dado la extensión de esta zona y a fin de poder fragmentar coherentemente el área seleccionada se recopilaron datos respecto a las masas de agua subterránea.

Los muestreos incluyen un número de muestras representativas de las cuatro partes en las se ha dividido nuestra zona de estudio, estas zonas se corresponderán con un acuífero. Serán:

- Zona Huesca
- Zona Ayerbe
- Zona Sietamo-Monflorite
- Zona Nueno-Arguis

Se ha intentado en su mayoría muestrear aquellos puntos ya muestreados anteriormente por la Confederación Hidrográfica del Ebro o por otros graduados del EPSH a fin de poder caracterizar y comparar los diversos puntos y por tanto los acuíferos.

Una vez recabada la información deseada se seleccionaron, en primera instancia 50 puntos potenciales de muestreo representativos a lo largo del Somontano de Huesca siendo en su mayoría aguas subterráneas pero sin despreciar aquellas muestras de agua superficial de fácil acceso. De esta estimación previa finalmente se muestreo un total de 43 puntos, debido principalmente a problemas de acceso a los propios puntos seleccionados.

A continuación se procedió a localizar y situarlos puntos seleccionados sobre un mapa base obtenido del Instituto Geográfico Nacional a través del visor Iberpix, y se organizaron rutas adecuadas con el objetivo de realizar un muestreo eficaz. Asimismo se estableció el protocolo que se llevaría a cabo para la recolección de las muestras a fin de estandarizar el proceso. Según este protocolo se recabarían los siguientes datos:

1. Nº de muestra
2. Localización (coordenadas UTM, municipio)
3. Fecha
4. Nombre del punto de muestreo y tipo (fuente, río, pozo...)
5. Medidas de Conductividad, Temperatura, Oxígeno disuelto y % de saturación de oxígeno.
6. Observaciones

4.1.3. Desarrollo de la campaña de muestreo

La campaña de muestreo fue realizada a lo largo de dos semanas, dándose estas en mitad del mes de Noviembre e incluyendo los días entre el 10 y el 23 de este mes. En la primera semana se recogieron un total de 13 muestras. En la segunda semana se recogieron durante tres días el resto de muestras a una media de 10 muestras al día.

Previamente a la recogida de muestras se lava minuciosamente el material de muestreo y se homogeniza con agua destilada, esto incluye tanto los aparatos de medición utilizados como las botellas de Tereftalato de polietileno (PET) que se iban a utilizar.

Los pasos seguidos de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 5667-3, en el muestreo son:

- Antes de partir, se comprueba el instrumental y material a utilizar en el muestreo: oxímetro, conductímetro, botellas de PET (2 de 2L por muestra) y neveras con hielo.
- Una vez en el punto de muestreo, se etiquetan las botellas con el nombre del punto y la fecha así como con el número de muestra en el tapón y en la botella.
- El oxímetro se calibra en cada punto de muestreo dada la necesidad de introducir la altura del lugar para llevar a cabo la medición, según su manual. A continuación, se mide la conductividad junto con la temperatura del agua y la concentración de oxígeno disuelto junto con el % de saturación, anotándose dichos valores una vez se estabilizada la medida del equipo en el cuaderno de campo.
- Posteriormente, se homogeneizan tres veces las botellas con el agua de la muestra y se llena hasta rebosar para evitar que se forme una cámara de aire en la parte superior que pudiera alterar la composición química de la muestra mediante transformaciones aerobias.
- Seguidamente, se cargan las botellas con las muestras de tipo simple en la nevera y se continúa hacia el siguiente punto de muestreo.
- Terminado el muestreo del día, nunca superando las 4 horas de muestreo, se transportan las neveras al laboratorio. Una vez allí se filtran todas las muestras de agua para eliminar la materia en suspensión y se mide el pH.
- Finalmente se trasvasa medio litro de agua a una botella de 500 ml debidamente etiquetada, y se acidulaba con 1mL de ácido nítrico 1M para después guardar en una nevera a una temperatura de 3 ± 2 °C para su posterior análisis.

Esta reserva se guardaba para posteriormente poder medir los cationes disueltos en el agua sin temer una variación de la composición tal como se describe en el apartado de conservación de muestras del proyecto de Lourdes Traba "Caracterización hidroquímica del acuífero de Huesca".

4.1.4. Puntos seleccionados

La ubicación y características de los puntos de agua muestreados se presentan en la tabla 2:

Tabla 2. Datos Generales Muestro.

Nº muestra	Punto de muestreo	Tipo de Agua	Coordenadas UTM		Localidad
1	Santuario de Cillas	Subterránea (Fuente)	710595	4670982	Cillas
2	Fuente de Alerre	Subterránea (Fuente)	709570	4670947	Alerre
3	Fuente Loscorrales Pequeña	Subterránea (Fuente)	694605	4680624	Loscorrales
4	Fuente Loscorrales Grande	Subterránea (Fuente)	694605	4680624	Loscorrales
5	Fuente en Ayerbe, Fontaneta	Subterránea (Fuente)	690850	4683406	Ayerbe
6	Fuente en Ayerbe, TresCaños	Subterránea (Fuente)	690319	4683389	Ayerbe
7	Carretera Murillo, Paulesas	Subterránea (Fuente)	685744	4692467	Murillo de Gallego
8	Fuendoro, Pozo en huerto	Subterránea (Pozo)	684897	4688207	Fuendoro
9	Concilio, depósito	Subterránea (Pozo)	685547	4685618	Concilio
10	Puente de Hierro	Subterránea (Pozo)	685400	4682168	Sta. Eulalia
11	St. Eulalia, Fuente Andrea	Subterránea (Fuente)	685201	4683262	Sta. Eulalia
12	St. Eulalia, Fuente d'o lugar	Subterránea (Fuente)	684242	4684001	Sta. Eulalia
13	Pozo Politécnica	Subterránea (Pozo)	711,021	4,666,074	Huesca
14	Fuente de Siétamo	Subterránea (Fuente)	724,71	4,667,068	Siétamo
15	Pozo en Ola	Subterránea (Pozo)	723,229	4,667,068	Ola
16	Fuente de Argavieso	Subterránea (Fuente)	724,858	4,659,151	Argavieso
17	Depósito de Monflorite	Subterránea (Pozo)	719,033	4,663,697	Monflorite
18	Sotón en Ortillas	Superficial	685,725	4,671,825	Ortillas
19	Fuente en Ortillas	Subterránea (Fuente)	696,174	4,670,492	Ortillas
20	Riel en Ortillas	Superficial	697,871	4,671,063	Ortillas
21	Fuente izquierda de Lupiñen	Subterránea (Fuente)	699,856	4,672,064	Lupiñen
22	Fuente derecha de Lupiñen	Subterránea (Fuente)	699,856	4,672,064	Lupiñen
23	Pozo de Viveros Oliván	Subterránea (Pozo)	713,999	4,666,877	Huesca
24	Pozo en La Paul, Huesca	Subterránea (Pozo)	714,795	4,666,564	Huesca
25	Paules en Estiche	Subterránea (Pozo)	710,658	4,662,040	Estiche
26	Balsa en Estiche	Superficial	711,072	4,661,268	Estiche
27	Pozo de La Colasa	Subterránea (Pozo)	714,237	4,663,796	Huesca
28	Puente San Miguel, Mulo	Superficial	714,013	4,669,094	Huesca
29	Rio Isuela en Banastas	Superficial	711,023	4,673,145	Banastas
30	Manantial en Yequeda	Subterránea (Fuente)	711,177	4,673,169	Yequeda
31	SurgenciaTunel Manzanera	Subterránea (Fuente)	713,621	4,690,117	Arguis
32	Transvase Flumen, en Arguis	Superficial	710,741	4,688,251	Arguis
33	Pantano de Arguis	Superficial	711,877	4,686,761	Arguis
34	Cueva de San Clemente	Subterránea (Fuente)	711,977	4,686,371	Arguis
35	Surgencia Tubo Telefónica	Subterránea (Fuente)	711,99	4,686,713	Arguis
36	Fuente Ferruginosa	Subterránea (Fuente)	712,162	4,686,122	Arguis
37	Puente Escalar en el Isuela	Subterránea (Fuente)	712,045	4,686,241	Arguis
38	IsuelaNuevo	Superficial	711,488	4,682,554	Nuevo
39	Banaries Fuente	Subterránea (Fuente)	709,114	4,667,938	Banaries
40	Banaries Pozo	Subterránea (Pozo)	709,447	4,668,158	Banaries
41	Fuente de la Rayeta, Nuevo.	Subterránea (Fuente)	712,043	4,683,934	Nuevo
42	Fuente de la Cantera, Nuevo	Subterránea (Fuente)	711,823	4,683,783	Nuevo
43	Fuente vieja de Nuevo	Subterránea (Fuente)	711,128	4,682,621	Nuevo

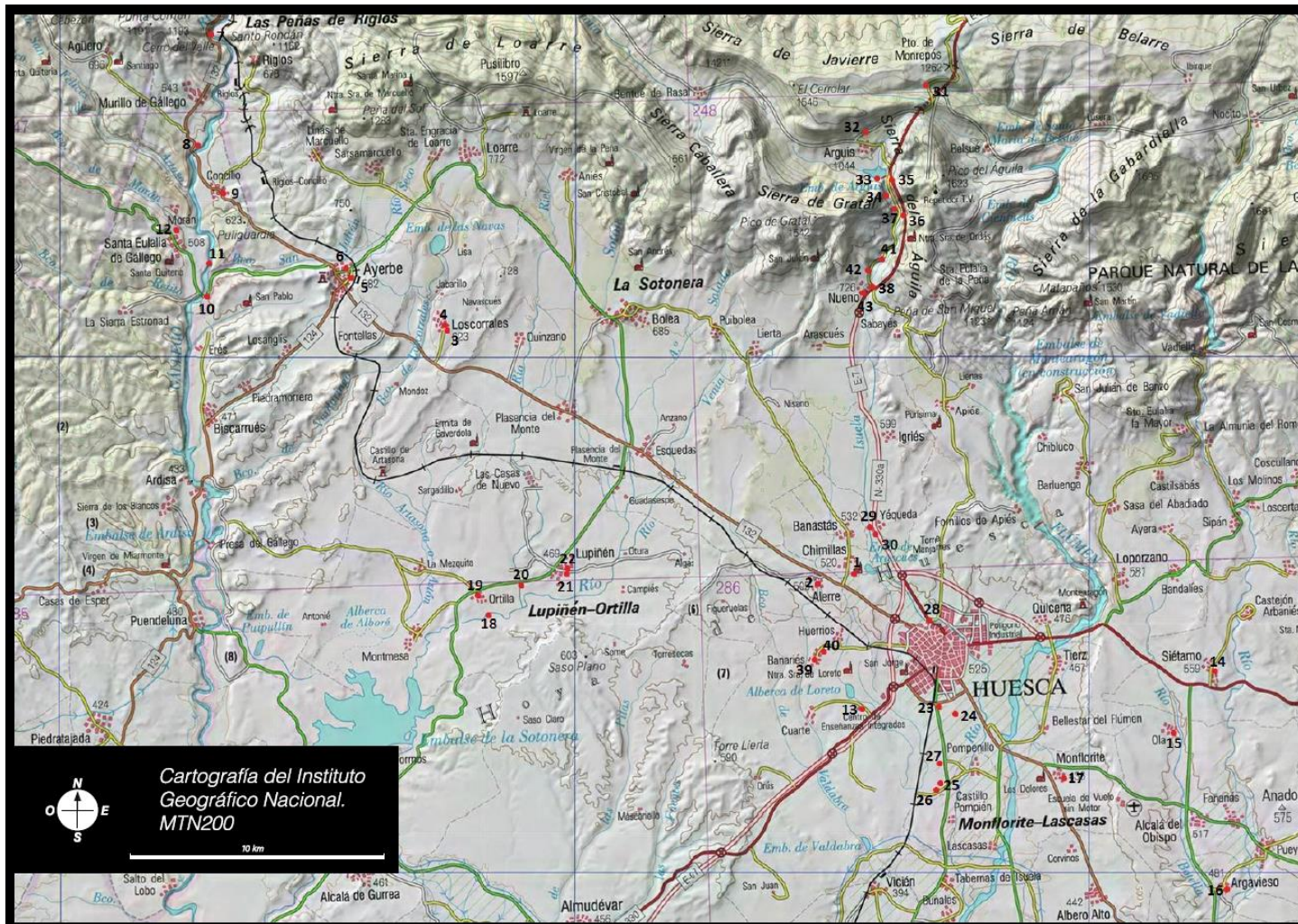


Figura 11. Localización General de los Puntos de Muestro. Iberpix.

Además se presentarán las cuatro partes en las que se dividió la zona de muestreo, estando cada imagen referenciada con los puntos de muestreo:

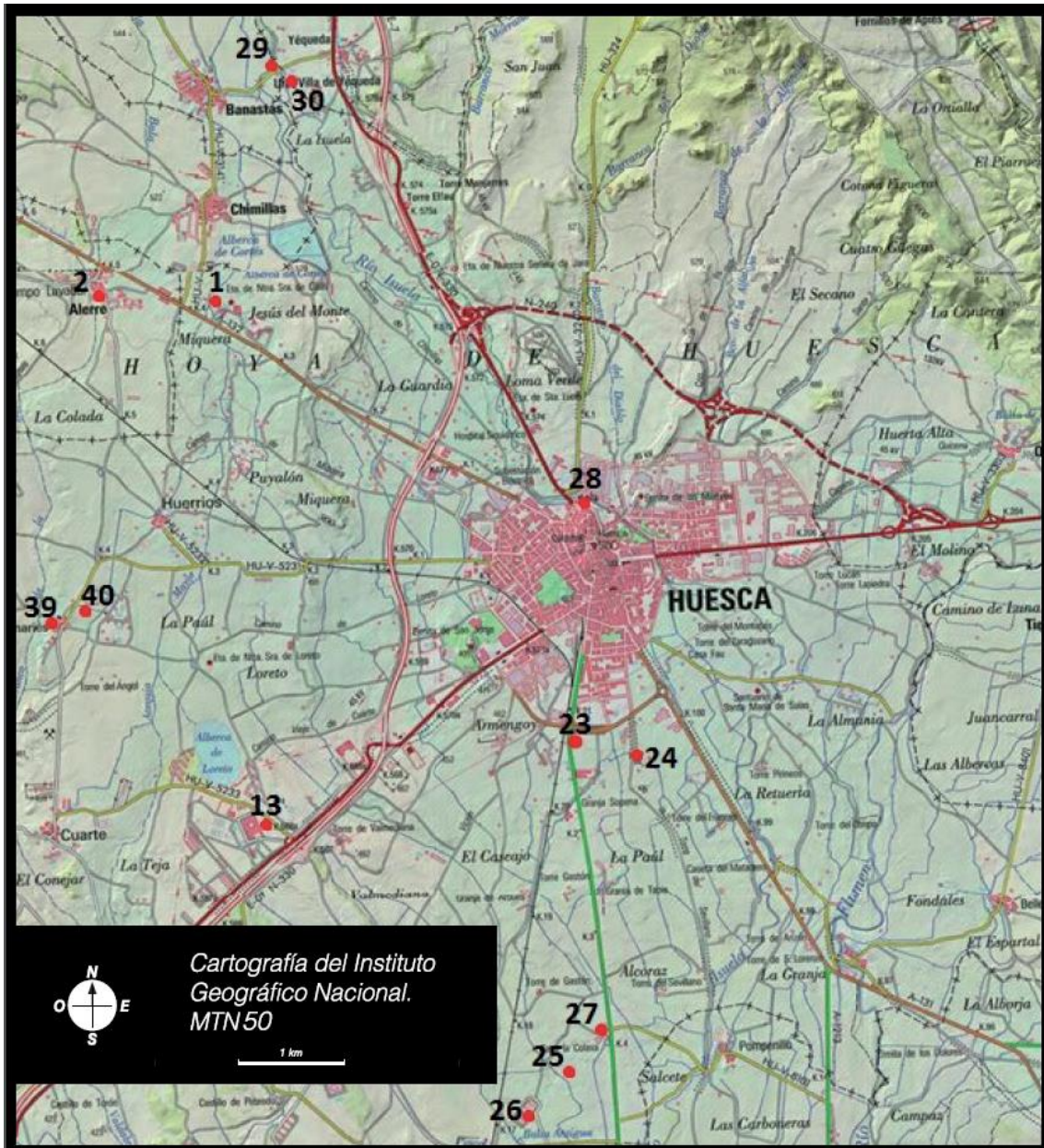


Figura 12. Zona de muestreo de Huesca. Iberpix.

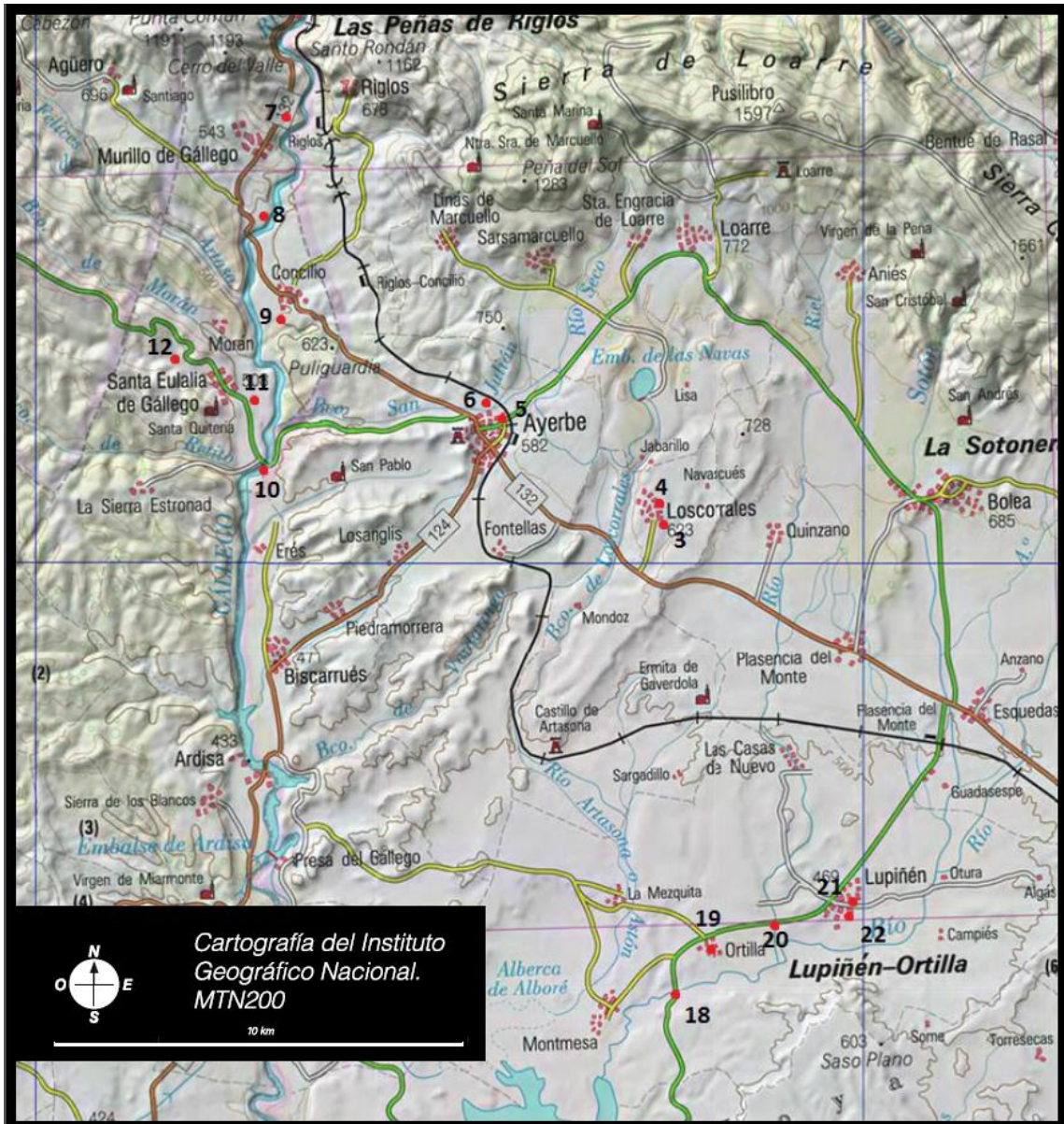


Figura 13. Zona de Muestreo de Ayerbe. Iberpix

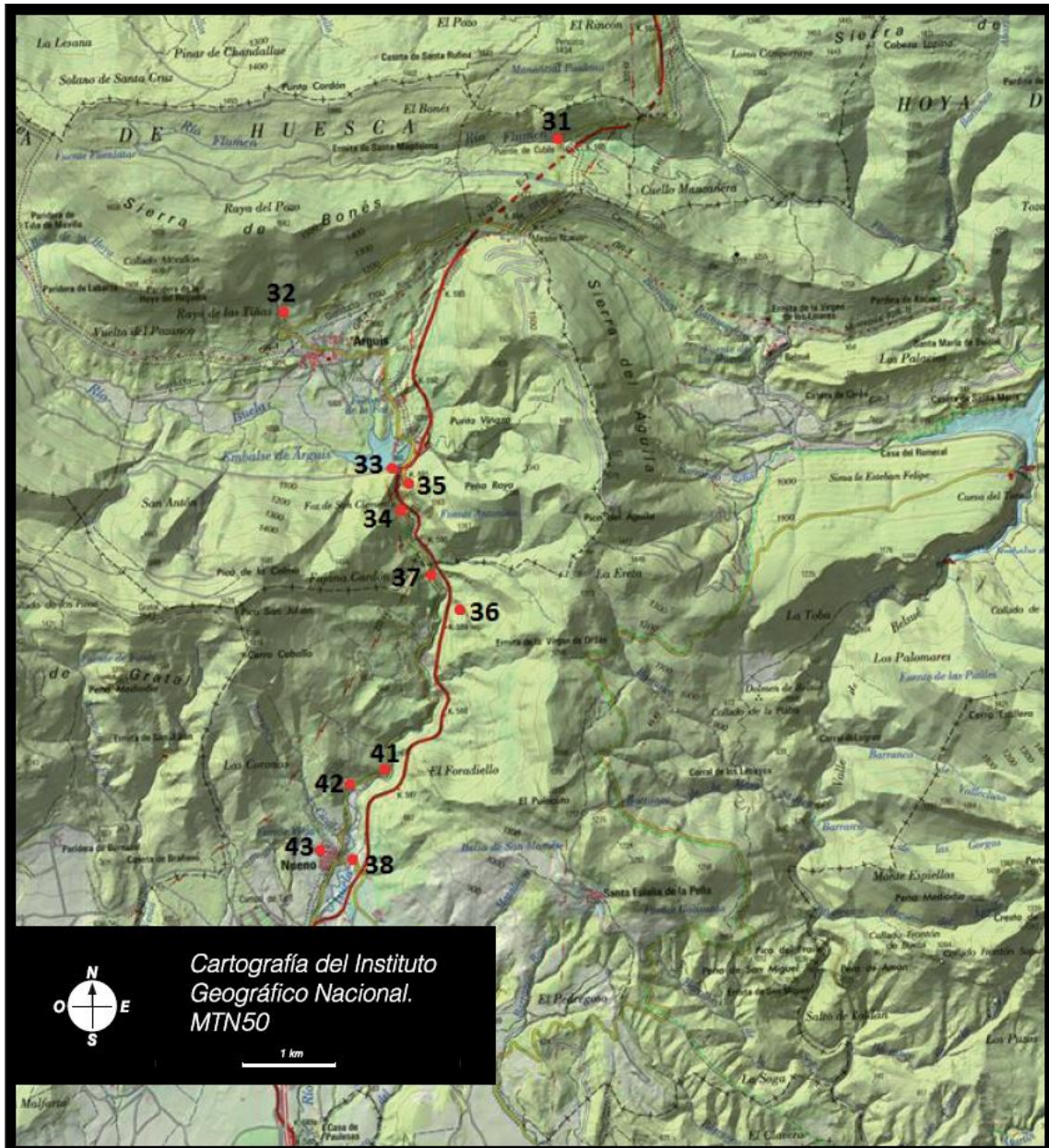


Figura 14. Zona de Muestreo de Nueno-Arguis. Iberpix.

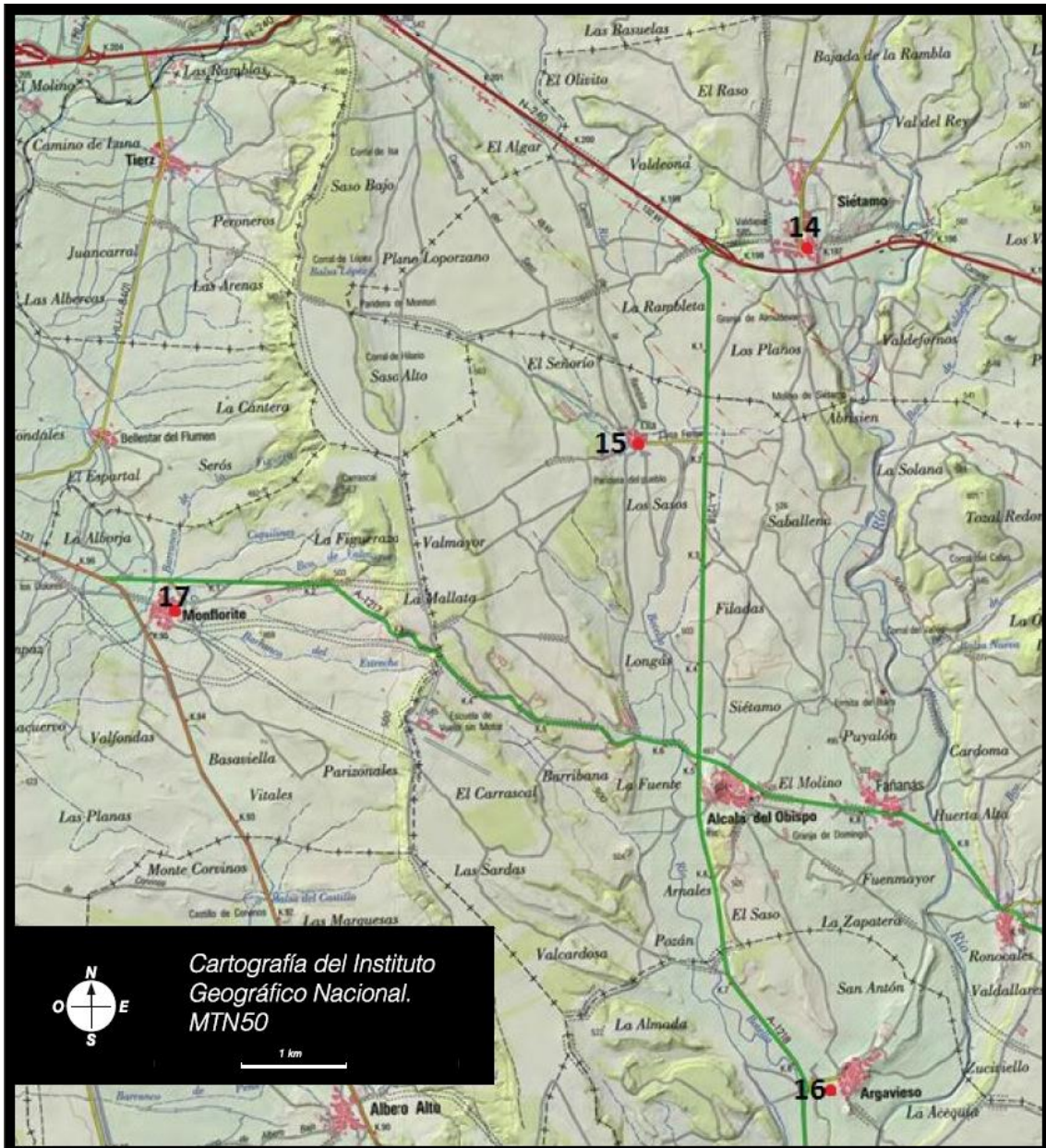


Figura 15. Zona de Muestreo Sietamo-Monflorite. Iberpix.

4.2. Metodología Analítica

4.2.1. Material y Reactivos

Para llevar a cabo el análisis de las muestras de agua se ha utilizado una serie de material listado a continuación:

- Espectrofotómetro molecular de doble haz UNICAM UV/VIS: Utilizado para la medición de nitratos y sulfatos.
- Espectrofotómetro de emisión atómica de llama SpectrAA 110: Utilizado para la medición del calcio, magnesio, potasio y sodio.
- pH-metro.
- Balanza de precisión.
- Estufa.
- Material básico de laboratorio: Vasos de precipitados, buretas, pipetas, erlenmeyers...
- Reactivos: Los citados en los propios métodos.

4.2.2. Parámetros analíticos

Se han determinado un total de 15 parámetros fisicoquímicos en el laboratorio del Departamento de Química Analítica de la EPSH. Estos parámetros son los siguientes:

- Aniones: HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- .
- Cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .
- Otros parámetros: pH, conductividad, oxígeno disuelto, residuo seco, oxidabilidad, alcalinidad, dureza y RAS (Relación Adsorción de Sodio).

En un principio también se estimó realizar la determinación de fosfatos, pero finalmente se desechó dado que los resultados obtenidos en el análisis de las primeras muestras se encontraban por debajo o próximo del límite de detección del método analítico.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado, a excepción de las determinaciones directas (pH, conductividad y oxígeno disuelto). El cálculo de la dureza se realizó a través de las concentraciones de Ca y Mg.

El RAS es un indicador que expresa el peligro potencial que puede producir un exceso de Na sobre el Ca y el Mg ya que tiene efectos dispersantes sobre los coloides del suelo y afecta a la permeabilidad. El RAS se calcula a partir del contenido de Na, Ca y Mg expresados en términos de meq/L, según la siguiente ecuación:

$$RAS = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

4.2.3. Técnicas analíticas empleadas

Se han utilizado técnicas volumétricas para las siguientes determinaciones: alcalinidad e hidrogenocarbonatos (volumetría ácido base), cloruros (volumetría de precipitación) y oxidabilidad (volumetría redox). En todos los casos, es necesario emplear reactivos de máxima pureza para preparar las disoluciones patrón a utilizar como agentes valorantes. En aquellos

casos en los que sea necesario (reactivos que no sean patrón primario) se debe realizar previamente la estandarización de dichas disoluciones.

Se han utilizado técnicas electroquímicas para la determinación de: pH, oxígeno disuelto y conductividad.

Para la determinación del resto de parámetros: sulfatos, nitratos y cationes (Ca, Mg, K y Na) se han utilizado técnicas espectroscópicas. Para los sulfatos y nitratos, la espectroscopia de absorción molecular en el visible y en el ultravioleta respectivamente. Para Ca, K y Na, la espectroscopia de emisión atómica y para el Mg, la espectroscopia de absorción atómica.

A continuación se describe brevemente el fundamento de las técnicas espectroscópicas empleadas.

La espectroscopia de absorción molecular comúnmente llamada Espectrofotometría UV-VIS, consiste en la medición de absorción de radiación electromagnética U.V. o visible por determinadas moléculas en un rango de 190nm a 800nm. La radiación correspondiente a estas regiones del espectro electromagnético provocan transiciones electrónicas a longitudes de ondas características de la estructura molecular de un compuesto.

El principio de la espectroscopia UV-VIS involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. En un espectrofotómetro convencional la radiación no absorbida por la molécula será detectada e interpretada posteriormente por un procesador de señal obteniéndose la absorbancia de la muestra.

En el equipo utilizado la muestra se coloca en una cubeta transparente (cuarzo para el ultravioleta y vidrio o plástico para el visible). El equipo dispone de dos lámparas (Deuterio para el ultravioleta y wolframio para el visible) que emiten radiación electromagnética policromática. El monocromador permite seleccionar la longitud de onda deseada que incide sobre la muestra. La radiación no absorbida llega a un detector que la convierte en energía eléctrica, y por diferencia entre radiación incidente y la saliente, se obtiene la medida de Absorbancia, proporcional a la concentración del analito según la Ley de Beer.

La espectroscopia atómica a la llama consiste en la atomización de una muestra líquida utilizando comúnmente un nebulizador para formar un aerosol y un quemador (llama) a fin de atomizarla y obtener una muestra gaseosa con los átomos libres.

Una vez realizado este proceso se puede proceder de dos formas dependiendo de la técnica de trabajo seleccionada:

- Espectroscopía de absorción atómica: El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra. Los átomos absorberán parte de la radiación de su propia naturaleza emitida por una lámpara de cátodo hueco propia del elemento en cuestión.
- La radiación no absorbida por los átomos pasa por un monocromador, que selecciona la longitud de onda deseada del metal, separándola de la radiación policromática procedente de la llama. La radiación no absorbida llega a un fotodetector que la convierte en energía eléctrica, y por diferencia entre radiación incidente y la saliente,

se obtiene la medida de Absorbancia, la cual es proporcional a la concentración del elemento.

- Espectroscopía de emisión atómica: Una vez se atomiza la muestra, el propio calor de la llama excita los electrones a estados electrónicos de mayor energía que posteriormente emiten radiación electromagnética cuando vuelven al estado fundamental. Cada elemento emite radiación a una longitud de onda característica, que se separa con un monocromador del resto de radiaciones y se detecta en el espectrómetro. La intensidad de la luz emitida es proporcional a la cantidad de átomos del elemento.

En todas estas técnicas espectroscópicas es necesario calibrar previamente el equipo instrumental para cada determinación analítica con el fin de obtener la recta de calibrado. Para ello se preparan patrones del analito que cubran un intervalo adecuado de concentraciones (rango lineal) que se van midiendo desde la más diluida a la más concentrada. Previamente es necesario ajustar el cero instrumental con agua destilada o una disolución blanco. A partir de los datos obtenidos se representan gráficamente la concentración frente a la señal, se traza la recta y se obtiene la ecuación de la misma. Generalmente el ajuste es lineal aunque en determinados casos puede ser exponencial o polinómico. A partir de la ecuación de la recta se podrá determinar la concentración de las muestras si la señal de estas está comprendida dentro del rango lineal utilizado.

A continuación se describen los métodos analíticos empleados en el presente trabajo, los cuales se basan en los métodos oficiales de análisis de aguas potables (Orden de 1 de julio de 1987) y en los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (Standard methods for the examination of water and wastewater 2012).

4.2.4. Determinación del pH

La determinación del pH se realiza mediante el método del electrodo de vidrio, una técnica potenciométrica (electrodos selectivos de iones) y para ello se utiliza el pH-metro como equipo instrumental. El principio en el que se fundamenta es la medida de la diferencia de potencial eléctrico generado entre un electrodo selectivo de vidrio y otro electrodo de calomelanos tomado como referencia. El potencial del primero variará dependiendo de la concentración de protones que presente la muestra, y el de calomelanos presenta un potencial constante. De la diferencia entre ambos se obtendrá la señal que indicará el pH.

Para realizar las medidas, el electrodo de pH se sumerge en la muestra de agua y cuando se alcanza el equilibrio, la señal se estabiliza y se obtiene directamente el valor de pH. El pHmetro es necesario calibrarlo previamente con disoluciones tampón de pH 4 y pH 7.

4.2.5. Determinación de la conductividad

La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de una disolución acuosa para conducir la corriente eléctrica y está directamente relacionada con la concentración de los iones presentes en dicha disolución.

Para realizar las determinaciones se emplea un conductímetro que dispone de una sonda (sistema de dos electrodos) la cual se sumerge en la muestra de agua originándose una caída del voltaje debida a la resistencia de las sales disueltas al paso de la corriente. De forma indirecta se obtiene el valor de la conductividad expresada como mS/cm 20°C (S, Siemens).

Como la conductividad varía con la temperatura, el valor que se toma es la conductividad referida a una temperatura de 20°C ya que el equipo dispone de un termopar. El conductímetro se debe calibrar periódicamente con disoluciones patrón de KCl.

4.2.6. Determinación del Oxígeno disuelto

Para la determinación del oxígeno disuelto en agua se emplea una técnica electroquímica que se basa en la medida de la tasa de difusión del oxígeno molecular a través de una membrana plástica permeable al oxígeno que recubre el elemento sensible de un electrodo. Bajo condiciones regulares, la "corriente de difusión" es lineal y directamente proporcional a la concentración del oxígeno disuelto.

El equipo instrumental que se utiliza es un oxímetro portátil, el cual dispone de una sonda (electrodo) que una vez sumergida en la muestra de agua y tras alcanzar el equilibrio, muestra directamente la concentración de oxígeno disuelto y su % de saturación. Estos valores van a depender de varios factores, principalmente de la temperatura, la presión y salinidad del agua. Es por ello importante, calibrar el equipo en cada punto de muestreo, introduciendo los valores de conductividad y altitud. La temperatura no hace falta introducirla en nuestro caso ya que la sonda la compensa automáticamente. Señalar, que también de forma periódica es necesario calibrar la sonda con una disolución saturada de oxígeno.

4.2.7. Determinación del Residuo seco

Se aplica un método gravimétrico que consiste en evaporar la muestra de agua a una temperatura constante de 98 °C hasta sequedad, y pesar el residuo sólido que se corresponde con los sólidos totales (en suspensión y disueltos) presentes en la muestra de agua. Para ello, se toman 100 mL de agua en un vaso de precipitados previamente tarado. Se introducen en la estufa, se sacan al cabo de 24 horas y una vez que está a temperatura ambiente se vuelve a pesar. La diferencia de pesada se corresponde con el residuo seco.

4.2.8. Determinación de la Oxidabilidad (Índice de permanganato)

Para estimar el contenido de materia orgánica presente en las muestras de aguas naturales, se suele determinar la Oxidabilidad o Índice de permanganato. Se expresa como mg O₂/L, es decir, cantidad de oxígeno necesaria para llevar a cabo la oxidación de la materia orgánica. Para ello, se aplica un método de valoración redox por retroceso utilizando permanganato potásico (*KMnO₄*) como agente oxidante en medio ácido y en caliente.

El procedimiento a seguir es el siguiente. Se toman 200 mL de muestra de agua en un erlenmeyer, se añaden 10 mL de disolución *KMnO₄* 0,002M y 5 mL de *H₂SO₄* concentrado, y

se lleva a ebullición durante 10 minutos en una placa calefactora. El proceso que tiene lugar se puede expresar de la siguiente manera:



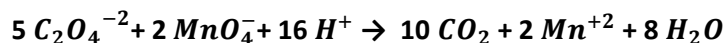
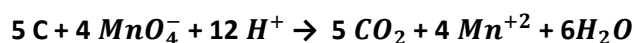
A continuación se añaden 10 mL de disolución de oxalato sódico ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,005M con el fin de asegurar la reducción total del permanganato en exceso, pasando la disolución de rosa a incolora y quedando finalmente un exceso de oxálico como se muestra en la siguiente reacción.



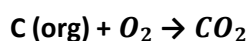
Seguidamente se lleva a cabo una valoración por retroceso del oxalato en exceso, utilizando KMnO_4 como agente valorante y autoindicador. Cuando el permanganato ha oxidado todo el exceso de oxalato, la disolución pasa a rosa pálido, indicando el fin de la valoración.



Las reacciones de oxidación-reducción a tener en cuenta para realizar los cálculos de materia orgánica son las siguientes:



Teniendo en cuenta las reacciones que se llevan a cabo junto con la estequiometría marcada por las redox, la cantidad de permanganato y de oxalato adicionado, y el volumen de valorante (permanganato) utilizado para valorar el exceso de oxálico, pueden realizarse los cálculos necesarios para sacar los moles de carbono, y a partir de estos los mgO₂/L de las muestras de agua, teniendo en cuenta la siguiente reacción:



Otro de los pasos que debe realizarse en este método es la estandarización del permanganato potásico (KMnO_4) frente a un patrón primario, en este caso el oxalato sódico ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Para ello se toman 10 mL de disolución de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,005M y se añaden 5 mL de H_2SO_4 concentrado, finalmente se calienta y valora la disolución con permanganato hasta la aparición del color rosa pálido.

Para disminuir o compensar en lo posible el error de la valoración, se determinarán 2 blancos cada tanda de análisis. La media de estos dos valores o volúmenes de permanganato gastados en la valoración del exceso de oxalato en el agua destilada, se restará al gastado en las muestras de agua. Finalmente el valor obtenido de dicha resta, será el utilizado para realizar los cálculos necesarios de los que se hablaba anteriormente.

4.2.9. Determinación de la Alcalinidad/Hidrogenocarbonatos

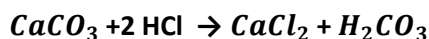
La alcalinidad en aguas naturales se debe principalmente a la presencia carbonatos (CO_3^{2-}) e hidrogenocarbonatos (HCO_3^-). Teniendo en cuenta el equilibrio ácido-base y dado que las muestras analizadas tienen un pH inferior a 8,4 la especie predominante son los hidrogenocarbonatos, por lo que el método que se describe a continuación permite calcular los dos parámetros.

El método consiste en una volumetría ácido-base utilizando HCl como agente valorante y verde de bromocresol como indicador. Para ello, se toman 50 mL de la muestra de agua en un erlenmeyer, se añaden unas gotas de indicador y se valora con una disolución de HCl 0,1 M (previamente estandarizada frente al patrón primario Na_2CO_3 .) hasta observar el viraje del indicador (azul a verde) que tiene lugar cuando se alcanza un pH de 4,5.

La reacción de neutralización es la siguiente:



Para calcular la alcalinidad expresada como mg/L de $CaCO_3$, se utilizará la siguiente reacción:



4.2.10. Determinación de cloruros

Para determinar el contenido de cloruros en muestras de agua se utiliza el Método Mohr, basado en una volumetría de precipitación con nitrato de plata ($AgNO_3$) como valorante. La plata forma precipitados insolubles con los cloruros.

El procedimiento a seguir es el siguiente. Se toman 100 mL de muestra de agua en un erlenmeyer, se añaden 5 gotas de indicador cromato potásico al 5% y se valora con una disolución estándar de $AgNO_3$ 0,01M. La valoración finaliza cuando se observa un cambio de color (de blanco a anaranjado) en la disolución debido a la presencia de cromato de plata. Las reacciones que tiene lugar son:



4.2.11. Determinación de nitratos

La determinación de nitratos se realiza mediante la espectrofotometría de absorción molecular en el UV a una longitud de onda de 220 nm, método aplicado para muestras de agua natural con bajo contenido en materia orgánica, ya que el principal problema del método son las interferencias debidas a la presencia de materia orgánica.

Para corregir dichas interferencias se debe realizar una segunda medición en el instrumento, a una longitud de onda de 275nm, donde solo absorbe la materia orgánica. Posteriormente se realiza una corrección de las absorbancias a las distintas longitudes de onda para obtener únicamente la absorbancia producida por los nitratos.

$$A_{NO_3^-} = A_{220} - 2 A_{275}$$

Este método es aplicable, siempre y cuando el valor de la corrección a 275nm no supere el 10% de la lectura a 220nm.

El procedimiento de análisis es el siguiente. Se toman 50 ml de agua filtrada para evitar interferencias de materia en suspensión, se transfiere a un matraz aforado de 50 ml y se añade 1 ml de HCl 1N para evitar interferencias de carbonatos. Seguidamente se mide la absorbancia de esta disolución en el Espectrofotómetro a una longitud de onda de 220 nm y finalmente a 275 nm.

El calibrado se realiza con disoluciones patrón de nitratos (rango de 1-30 ppm) preparados en matraces de 50 ml a partir de una disolución patrón de KNO₃ de 100 ppm y siguiendo el mismo procedimiento aplicado a las muestras. La recta de calibrado se muestra en la figura 16.

4.2.12. Determinación de sulfatos

La determinación de sulfatos se realiza mediante el Método Turbidimétrico-Espectrofotométrico que se basa en la medida de la turbidez originada en una disolución por la formación de una suspensión de BaSO₄. Se emplea un espectrofotómetro de absorción molecular en el visible a una longitud de onda de trabajo de 420 nm.

El procedimiento aplicado es el siguiente. Se toma una alícuota de muestra (10-20 mL) en matraz aforado de 50 mL, se le añaden 2 ml de HCl y se agita. A continuación se añade agua hasta los 40 ml, 5 ml de reactivo precipitante/estabilizante (Ba₂Cl 0,5 M y agar-agar 1,5 %) y se enrasa. Se agita suavemente durante 1 minuto, y se deja reposar unos 5 minutos para estabilizar la suspensión. Finalmente se mide la absorbancia.

Para el calibrado se preparan las disoluciones patrón correspondientes para cada catión a partir de disoluciones concentradas de 1000 ppm. En la figura 16 se muestran las rectas de calibrado para los nitratos (1-30 ppm) y sulfatos (5-50 ppm).

4.2.13. Determinación de cationes: magnesio, calcio, potasio y sodio

La técnica empleada es la Espectroscopía atómica a la llama. Calcio, potasio y sodio se miden por emisión, a 422,7 nm, 766,5 nm, y 589 nm respectivamente, y el magnesio por absorción a 202,6 nm. Las muestras de agua no requieren un tratamiento previo, por lo que se miden directamente en el equipo después de ser filtradas y realizar la correspondiente dilución en los casos en los que sea necesario.

Previo al análisis de la muestra, se debe realizar un calibrado para cada catión, a partir de las disoluciones patrón correspondientes. Rango de trabajo del magnesio (0,5-20 ppm), del calcio (10-100 ppm), del sodio (1-100 ppm), y del potasio (0,5-10 ppm). Preparados a partir de la disolución patrón correspondiente a cada metal a determinar, de 1000 ppm cada una. En la figura 17 se muestran las rectas de calibrado para los 4 elementos determinados. En el caso del calcio y el sodio, el ajuste encontrado es polinómico y no lineal. El sodio presentará dos

figuras siendo una representativa para el rango 1-10 ppm y otra para el 10-100 ppm, esto se debe a que así se logrará más precisión.

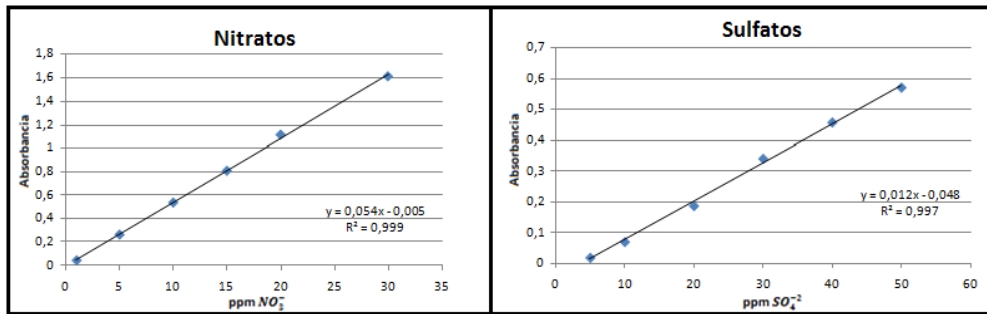


Figura 16. Recta de Calibrado nitratos y sulfatos.

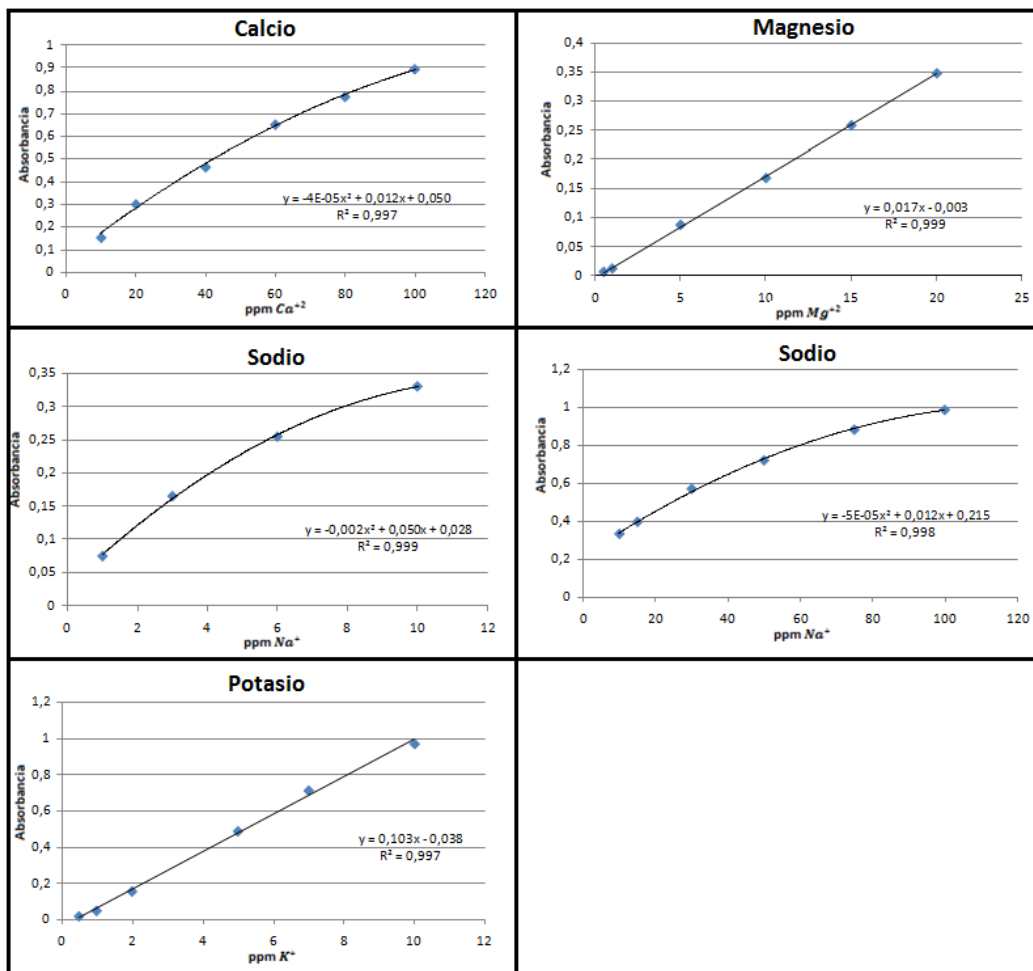


Figura 17. Rectas de calibrado de los distintos cationes: magnesio, calcio, potasio y sodio.

4.2.14. Cálculos en análisis volumétricos

A continuación se explica de forma general los cálculos aplicados para las distintas determinaciones, diferenciando entre los métodos volumétricos y los espectroscópicos.

Cálculos en volumetrías. A partir de la reacción volumétrica (estequiometría) y teniendo en cuenta la concentración de la disolución de agente valorante y el volumen consumido de éste (moles agente valorante), se calcula el número de moles del analito en la disolución muestra valorada. Finalmente considerando la masa molecular (o atómica) del analito y el volumen de muestra tomado para la determinación se calcula la concentración final de analito en la muestra de agua (mg/L) según la siguiente ecuación:

$$\text{mg/L analito} = (V \times M) \times F \times \text{pm} \times 1000 \times 1/V_m$$

- V: volumen (L) de agente valorante consumidos
- M: concentración molar (mol/l) de agente valorante
- F: factor estequiométrico de la reacción volumétrica
- pm: peso atómico o peso molecular analito
- 1000: conversión de unidades de volumen: de L a mL.
- V_m: volumen muestra de agua tomada(L)

Cálculos en métodos espectroscópicos. A partir de la ecuación de la recta de calibrado, se sustituye el valor de la señal analítica (absorbancia y/o emisión) y se obtiene la concentración de analito en la disolución de la muestra medida. En el caso de que haya dilución, se aplica el factor correspondiente para finalmente calcular la concentración de analito en el agua expresada en mg/L según la siguiente ecuación general:

$$\text{mg /L analito} = (Y-b)/a \times fd$$

Ecuación recta: $Y = a + bX$, siendo Y la señal analítica (absorbancia o emisión) y X la concentración expresada en mg/L.

fd: factor de dilución (Volumen muestra/volumen final disolución) aplicado. Solo cuando la concentración de analito en muestra sea mayor al límite superior del rango lineal del método.

4.3. Métodos estadísticos

El análisis factorial ha sido aplicado a los resultados analíticos del trabajo utilizando el programa estadístico SPSS 20.0. Se trata de una técnica de reducción de datos que comienza con una matriz de correlaciones a partir de la cual se transforman las variables, en una combinación lineal de todas, a componentes principales, de manera que el primer componente principal sea una combinación que explique la mayor proporción de varianza o información de las muestras de agua, el segundo la segunda mayor y así sucesivamente. Se trata de reducir un número de variables intercorrelacionadas a un número inferior de factores no correlacionados, con el objetivo de encontrar una serie de componentes que expliquen el máximo de varianza total o información contenida en las variables originales.

A la hora de representar gráficamente los resultados, el análisis factorial al reducir el número de variables a componentes, reduce con ello la dimensionalidad de los datos, permitiendo representar el máximo de información posible a partir de un número mínimo de dimensiones, por ejemplo mediante gráficos tridimensionales o bidimensionales, en los cuales cada eje correspondería a un componente transformado en vez de a una variable inicial.

4.4. Diagramas hidroquímicos

Un aspecto importante en los estudios de aguas superficiales y subterráneas, es la compilación y presentación de los datos de composición y características químicas, para obtener una visualización simple y lo más completa posible de las mismas (Porras, et al., 1985a). En este sentido las técnicas de representación gráfica de los análisis químicos son las más usuales. Estas constituyen una herramienta de trabajo muy eficiente en la interpretación de las propiedades de un agua, así como en su comparación. También permite ver con facilidad el comportamiento y evolución del agua en un territorio y a través del tiempo (Fagundo, 1996).

Aunque son múltiples los diagramas desarrollados con este fin, en nuestro caso van a aplicarse, para los resultados analíticos del trabajo, los diagramas triangulares de Piper, de Stiff y de Gibbs utilizando el programa hidroquímico Diagrammes para los dos primeros y el segundo mediante una gráfica de Excell modificada.

4.4.1. Diagramas triangulares de Piper

Los diagramas de Piper permiten representar un gran número de muestras en un sólo gráfico, y agrupar las aguas por familias hidroquímicas.

Se trata de un diagrama compuesto tal y como se presenta en la figura 8, constituido por dos triángulos equiláteros, en los que se representa, respectivamente, la composición aniónica y catiónica mayoritaria del agua de que se trate, y un campo central romboidal en que se representa la composición del agua deducida a partir de los aniones y cationes, clasificando las aguas de la siguiente manera:

- Aguas bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas.
- Aguas sulfatadas y/o cloruradas cálcicas y/o magnésicas.
- Aguas cloruradas y/o sulfatadas sódicas.
- Aguas bicarbonatadas sódicas.

Para representar dichos diagramas es necesario reducir las concentraciones de los iones, expresadas en meq/L a porcentajes. Sólo se pueden reunir en cada triángulo tres aniones y/o tres cationes, y a cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión (Porras et al., 1985). Como aniones se suelen representar: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- ; como cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

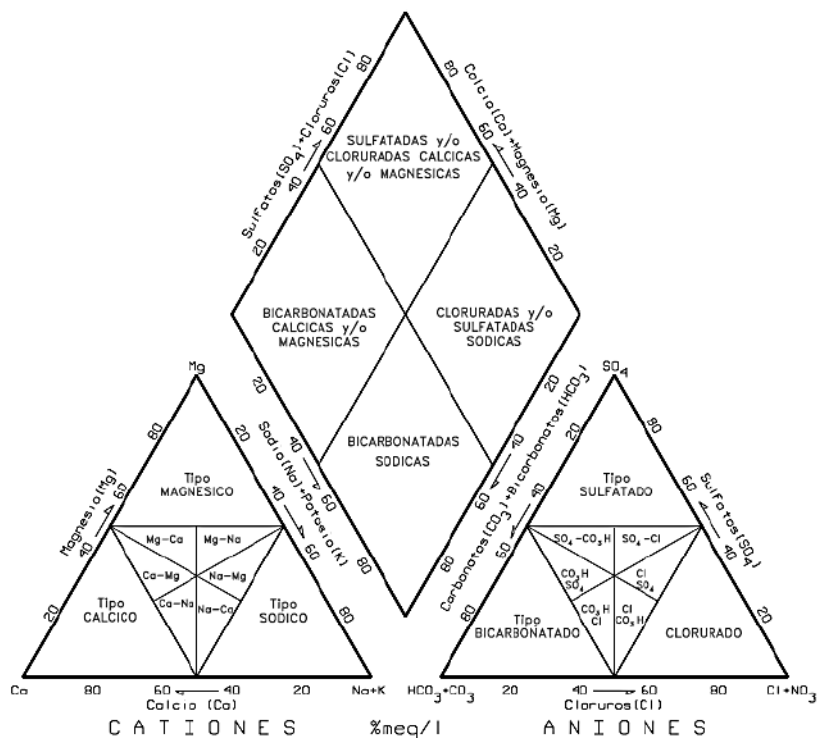


Figura 18. Diagrama explicativo de Piper.

4.4.2. Diagramas de Stiff

Los diagramas de Stiff (figura 19) están compuestos por tres ejes horizontales, cada uno de ellos relacionando un catión y un anión. Todos los cationes se disponen al costado izquierdo del diagrama, y los aniones al derecho. En nuestro caso el $Na^+ + K^+$ se confronta con el Cl^- , el Ca^{+2} con los $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ y el Mg^{+2} con los $SO_4^{2-} + NO_3^-$.

Todos los ejes horizontales están a la misma escala que dependerá de las concentraciones dadas en meq/l. La unión de dichas concentraciones en cada uno de los ejes forma un polígono. La forma de cada uno de estos orienta sobre el tipo de agua (clorurada, sulfatada, sódica, potásica, etc.), y su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua e indirectamente de la conductividad o contenido salino (Porrás et al., 1985a).

Se debe conformar un diagrama Stiff por cada muestra de agua, los cuales se representan normalmente sin sus ejes sobre un mapa. Permite visualmente apreciar y comparar de forma rápida los diferentes tipos de agua, mostrando con ello la distribución/evolución geográfica de la composición química de las aguas (Sánchez, n.d.).

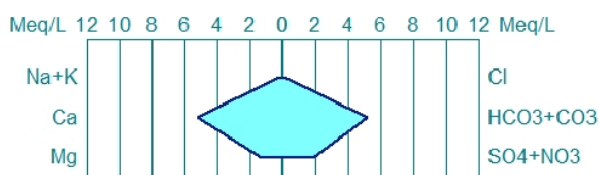


Figura 19. Ejemplo gráfico de un diagrama Stiff.

4.4.3. Diagrama de Gibbs

En términos generales, la composición iónica varía con la salinidad dentro de los intervalos típicos de las aguas naturales. Así, Gibbs (1970) estableció a nivel mundial las relaciones más usuales entre algunos parámetros iónicos de las aguas naturales y su salinidad, con el resultado gráfico de una distribución tipo boomerang (Figura 20) resultante de los tres procesos fundamentales que determinan la composición de las aguas: la precipitación atmosférica, el dominio de rocas y el proceso evaporación-evapoconcentración. Este diagrama es más aplicado a las aguas superficiales que a subterráneas, según Langmuir (1979 citando a Gibbs, 1970).

La idea de que estos tres mecanismos controlan la química de las aguas en el mundo es corroborada al considerar que los principales aniones y cationes de las aguas superficiales son el cloro, bicarbonato, calcio y sodio.

La parte más baja del brazo descendente de la distribución boomerang refleja el agua de lluvia más o menos afectada por aerosoles marinos (esto es, aguas de muy bajos SDT y proporciones relativas muy altas de Na y Cl). Conforme estas aguas recogen los productos de la meteorización de las rocas que encuentran a su paso, aumentan los SDT y la proporción relativa de Ca y HCO₃ (debido sobre todo a la disolución de las calizas) y las aguas se desplazan hacia la zona central izquierda del boomerang (esto es, los SDT aumentan y las relaciones Na/(Na+Ca) y Cl/(Cl+HCO₃) descienden). Ese dominio de materiales procedentes de la meteorización da lugar normalmente a otros signos (aumento de SiO₂ y K).

Finalmente, las aguas superficiales pueden seguir concentrándose por efecto de la evaporación-evapoconcentración dando lugar a SDT más elevados y aumentando la proporción relativa de Na y Cl (los iones más solubles) debido a la precipitación selectiva de minerales con presencia de iones Ca y HCO₃ (calcita) y, en menor medida, iones Mg y SO₄, tal como se propone en el diagrama clásico de Eugster y Hardie (Stumm, Morgan, 1981).

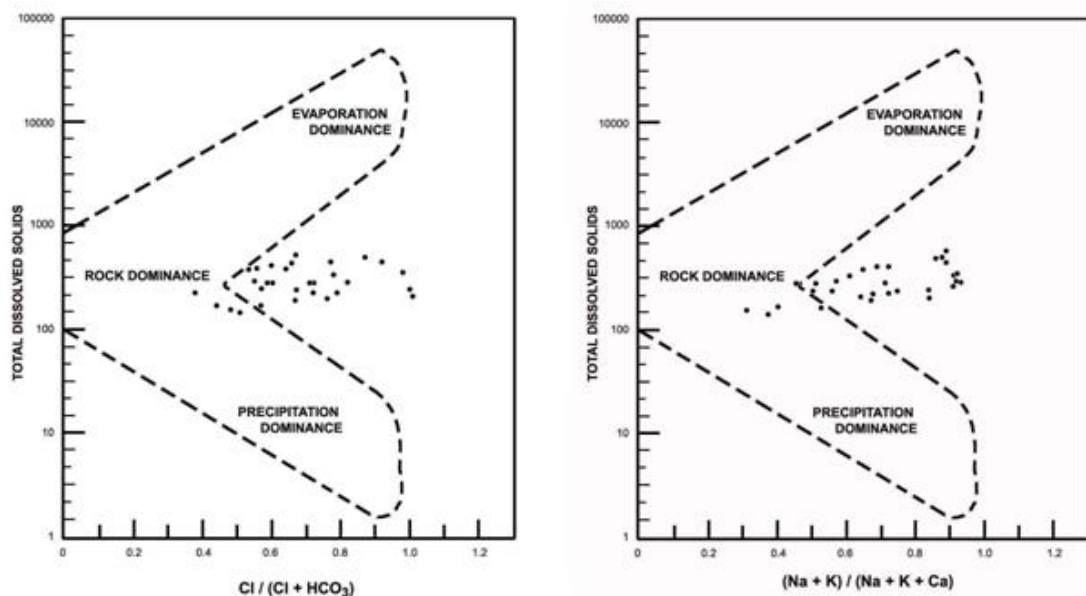


Figura 20. Diagramas explicativo de Gibbs.

4.5. Modelación hidroquímica a través de WATEQF

La modelación hidroquímica intenta interpretar o predecir las reacciones químicas que pueden ocurrir entre algunos minerales, materia orgánica y gases al estar en contacto con el agua subterránea o superficial. Esto permite entender la evolución geoquímica de sistemas complejos agua – roca y su interacción con el medio ambiente.

El programa WATEQF, del U.S. Geological Survey, utiliza códigos específicos para modelar la especiación de un agua (calcular todas las especies disueltas, incluyendo complejos), los cuales están basados en constantes de equilibrio que permiten calcular índices de saturación con respecto a varios minerales y realizar balances de masa para todos los componentes, excepto para aquellos que constituyen el solvente: oxígeno e hidrógeno.

El modelo toma de entrada el análisis de un agua en términos de concentraciones de especies químicas existentes en ella, temperatura, potencial redox y oxígeno disuelto. A partir de todos estos datos y aplicando los códigos específicos, el programa calcula las concentraciones de las especies en solución, sus correspondientes actividades, coeficientes de actividad, y finalmente los índices de saturación respecto a un amplio rango de fases sólidas (Cardona, et al., 1996).

Estos índices permiten conocer el estado de saturación de nuestras muestras de agua respecto a distintos minerales que pueden estar presentes en el terreno, con ello se sabe si la composición del agua puede verse modificada por fenómenos de precipitación, en el caso de la sobresaturación, o por fenómenos de disolución, en el caso de la no saturación. En el primer caso, el sistema tenderá a disminuir la concentración de determinadas especies químicas disueltas y en el segundo a incrementar las concentraciones de esas especies (Ruíz, et al., 1989).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados analíticos

Las tablas 3, 4 y 5 presentan los resultados analíticos de los parámetros fisicoquímicos estudiados en las muestras de agua de este trabajo.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.

Nº muestra	Conductividad (µS/cm)	T (°C)	O ₂ disuelto (mgO ₂ /L)	% Saturación O ₂	pH	Residuo Seco (mg/L)	RAS
1	926	15,3	3,88	38,7	7,86	545	2,74
2	1042	17,5	3,6	37,4	8,1	653	3,22
3	707	16	3,82	38,3	7,86	439	1,24
4	762	17,6	3,7	38	8	433	3,58
5	1246	14,1	4,05	40,5	7,93	810	3,69
6	915	14,8	4,41	43,8	8,35	582	3,24
7	404	15,7	7,24	75	8,26	190	0,64
8	906	15,6	8,17	80	8,04	534	4,15
9	589	15,1	5,03	51,3	8,12	320	6,17
10	450	14,3	8,1	79,5	8,18	208	6,58
11	643	14,1	5,52	55,5	8,03	352	1,03
12	710	14,7	3,88	38,7	8,25	360	4,89
13	639	15,3	3,64	38,1	7,04	450	2,64
14	737	15,8	4,85	49,6	6,92	370	0,77
15	624	12,1	5,14	49,8	6,68	263	3,64
16	1173	15,5	3,49	35,4	7,481	685	5,16
17	692	12,8	6,7	63,4	7,6	393	1,49
18	1305	6,22	6,22	58	7,76	893	3,36
19	872	16,8	6,6	68,4	7,19	523	3,83
20	878	11,1	6,04	55,6	7,88	546	5,72
21	846	14,3	5,76	56	6,93	488	3,18
22	910	15,5	4,3	43	6,92	585	2,98
23	1241	16,6	2,08	21	6,81	1365	3,35
24	1286	13	5,46	51,8	7,48	991	2,78
25	1388	16,1	6,14	62	6,99	967	6,15
26	1109	8	6,19	53,4	7,37	748	6,86
27	1363	13,5	4,13	39	7,12	960	6,45
28	672	8,8	6,82	60,4	7,75	452	2,08
29	598	7	9,29	77,7	7,7	383	1,99
30	762	14,2	5,33	52,2	7,02	511	2,95
31	525	6,6	4,63	38,4	7,33	353	0,56
32	461	2,7	7,84	60,5	7,51	259	0,31
33	424	7	7,67	63,5	7,65	251	2,23
34	479	8,8	7,43	64,1	7,06	271	0,16
35	560	8,5	6,66	57,3	7,38	324	3,71
36	608	10,6	5,14	48,1	7,2	368	0,26
37	475	8,5	6,92	80,1	7,49	304	0,77
38	562	9,5	8,3	72,7	7,65	362	1,87
39	926	14,3	4,99	49	7,1	658	2,82
40	964	8,6	6,27	53,5	7,41	614	3,24
41	688	12,8	4,95	47	7,34	490	4,38
42	700	10,3	5,55	49,9	7,84	481	0,59
43	803	12,4	4,49	42,2	6,97	611	0,64

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.

Nº muestra	Oxidabilidad (mgO₂/L)	NO₃⁻ (mg/L)	SO₄⁻² (mg/L)	HCO₃⁻ (mg/L)	Cl⁻ (mg/L)
1	0,03±0,06	88,8±3,9	106,9±3,4	234,4±8,3	19,7±0,2
2	0,15±0,06	100,2±0,3	91,1±1,9	440,2±16,6	16,1±5,0
3	ND	93,6±11,1*	18,4±2,6	315,8±14,4	6,6±1,1
4	0,1±0,04	69,9±0,7	40,3±2	394,7±21,9	11,7±0,6
5	0,08±0,04	47,2±1,8	206,3±5,9	564,6±8,3	20,4±0,5
6	ND	33,1±6*	131,3±1,1	401,9±14,4	13,4±0,5
7	0,12±0,08	2,1±0,8*	11,9±0,4	301,4±0,0	4,1±0,5
8	0,23±0,06	95,7±12,9*	53,1±4,2	416,2±14,4	29,8±0,9
9	0,19±0,02	73,1±1,6	34,7±3,2	172,2±20,3	19,6±0,2
10	0,49±0,08	0,9±0,1	22,8±0,1	193,8±10,2	25,4±0,9
11	0,14±0,08	91,3±1,6	24,7±0,9	315,8±14,4	8,3±0,7
12	0,53±0,1	27,7±0,1	19,7±1,6	473,7±0,0	7,3±0,4
13	1,32±0,09	26,9±2	63,4±1,7	409,1±10,1	14,7±0,5
14	0,08±0,04	97,1±3,5	9,2±2,3	368,4±8,3	11,3±0,7
15	1,82±0,06	82,6±4,1	46,4±5,2	119,6±8,3	18,6±0,2
16	0,13±0,02	77,4±2,2	130,4±10,6	559,8±20,3	28,5±0,2
17	ND	115,9±0,5	13,5±0,5	330,1±28,7	11,8±0,5
18	3,23±0,04	25,4±2,7	156,9±2,1	373,2±0,0	67±0,4
19	0,03±0,04	151,7±10,5	270±4,5	282,3±8,3	16,2±0,5
20	2,44±0,08	33,8±0,8	128,4±1,4	425,8±8,3	24,7±0,2
21	0,03±0,04	95,9±4,1	70,7±9,3	430,6±0,0	18,8±0,6
22	ND	126,5±10,6	45±4,5	392,3±8,3	18,8±0,4
23	0,71±0,08	14,8±0,6	184,0±18,5	617,2±0,0	19±1,1
24	1,05±0,06	170,7±1,4	270±1,4	267,9±8,3	16,2±0,2
25	0,25±0,12	34,3±2,3	221,9±17,2	430,6±0,0	48±0,2
26	1,98±0,16	8,3±0,1	257,3±4,1	287,1±0,0	41,5±0,4
27	0,77±0,21	41,3±4,5*	334,1±15,1	358,8±14,4	46,1±0,1
28	0,86±0,12	5,2±0,4	124,3±2,5	330,1±0,0	15,6±0,4
29	0,74±0,02	1,6±0,2*	106,2±7,8	315,8±0,1	12,3±0,2
30	0,03±0,06	13,6±0,3	72,5±6,9	330,1±14,4	18,9±0,5
31	0,7±0,04	0,1±0,2*	12±0,3	440,2±8,3	2,5±0,6
32	1,43±0,06	0,1±0,4*	11±7,1	337,3±10,2	5,1±1,2
33	1,56±0,07	ND	38,4±1,6	282,3±8,3	8,5±0,4
34	0,38±0,04	0,1±0,1*	14,3±0,6	363,6±8,3	3,4±0,7
35	0,56±0,04	0,9±0,3*	24,7±3,1	330,1±0,1	16,2±0,2
36	0,06±0,04	0,5±0,0	32,9±1,7	430,6±0,0	4,1±0,2
37	0,85±0,06	ND	24,7±1,6	339,7±8,3	5,6±0,9
38	0,58±0,06	1,1±0,1	56,7±0,3	291,8±8,3	11±0,4
39	0,53±0,1	72,8±5	122±3,1	416,2±0,0	23,6±0,7
40	0,14±0,04	82,0±8,1	99±0,0	406,7±8,3	24,6±0,7
41	0,19±0,02	3,3±0,9*	94,4±1,3	315,7±0,0	25,2±0,4
42	ND	0,1±0,1*	131,4±2,2	354±8,3	5,7±0,0
43	0,03±0,02	0,8±0,3*	207,5±7,2	382,8±8,3	7,1±0,2

* Absorbancia a 275 nm (interferencia de presencia de materia orgánica) superior al 10% de la absorbancia a 220 nm. Estos datos son orientativos. ND=No detectado.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos de las aguas estudiadas.

Nº muestra	Ca⁺² (mg/L)	Mg⁺² (mg/L)	Dureza (mg/L CaCO3)	K⁺ (mg/L)	Na⁺ (mg/L)
1	149,7±1,2	27,8±2,6	487,97	4,21±0,01	25,8±0,1
2	176,1±1,3	30,1±0,1	563,13	0,86±0	32,7±0,1
3	151±1,1	9,3±0,0	414,91	0,49±0	11,2±0,0
4	124,1±1,4	19,9±0,6	391,28	1,11±0	30,4±0,1
5	232,9±2,7	38,9±0,6	741,31	1,11±0	43,1±0,2
6	170,2±1,4	23,9±0,3	523,14	2,22±0,01	32±0,1
7	79,2±0,9	13,9±1,2	254,63	1,03±0,01	4,4±0,1
8	133,1±1,2	26,0±0,3	439,19	2,37±0,01	37,0±0,3
9	71,3±0,8	14,3±0,1	236,82	1,57±0,11	40,4±0,0
10	58,9±0,3	7,9±0,1	179,53	2,61±0	38,0±0,1
11	105,9±1,3	16,4±0,0	331,59	1,13±0,1	8,0±0,0
12	99,9±0,1	18,4±0,1	325,03	1,61±0	37,6±0,1
13	141,2±1,4	16,3±0,1	419,29	7,77±0,02	23,4±0,1
14	166,2±1,8	12,6±0,1	466,47	1,35±0	7,3±0,1
15	55,3±0,1	13,1±0,1	191,73	48,75±0,21	21,3±0,0
16	153,1±1,3	57,6±0,4	618,76	4,45±0,02	53±0,3
17	132,1±1,4	39,9±0,2	493,65	1,20±0	13,8±0,0
18	129,9±1,2	20,6±8,9	408,84	4,23±4,46	29,18±0,2
19	132,4±1,3	30,3±3,4	454,77	1,19±0	34,5±0,2
20	116,4±0,9	32,8±0,3	425,55	4,09±0,01	49,4±0,3
21	137,1±0,7	28,8±0,1	460,48	2,02±0	28,9±0,1
22	163±1,7	29,3±1,2	527,22	1,31±0	29,2±0,1
23	228,5±1,4	48,9±0,4	771,18	7,81±0,01	39,4±0,2
24	233,8±1,6	38±0,3	739,38	31,84±0,05	32,4±0,0
25	183,5±1,5	61,1±0,2	709,40	2,07±0	68,1±0,3
26	114,4±0,7	50,5±2,4	493,07	2,40±0	62,3±0,3
27	174,8±0,9	57,4±0,3	672,37	3,65±0,02	69,5±0,0
28	105,3±0,8	15,4±0,8	326,01	1,46±0,01	16,1±0,0
29	96,1±0,3	20±0,2	321,82	1,72±0,01	15,2±0,2
30	112,4±1,1	25,9±1,5	387,12	2,44±0	24,6±0,1
31	100,9±0,8	12,4±0,0	302,96	1,17±0,01	4,2±0,0
32	91,3±0,7	6,3±0,1	253,68	0,93±0,01	2,2±0,0
33	60,7±0,5	12,5±0,8	202,82	2,34±0,01	13,5±0,0
34	93,4±0,8	10,1±0,2	274,72	0,58±0,01	1,2±0,2
35	88,9±0,6	9,3±1	260,22	1,53±0	26±0,1
36	104,6±1,2	20,8±3,3	346,58	1,05±0,01	2±0,0
37	85,6±0,6	10,9±0,1	258,56	1,07±0	5,4±0,0
38	83,3±0,2	17,8±0,1	281,11	1,46±0	13,3±0,0
39	141,5±1,3	37,2±0,1	505,99	3,90±0,68	26,6±0,2
40	128±0,9	39,9±0,1	483,40	3,42±0	29,7±0,1
41	91,2±0,4	23,3±1,9	323,13	2,55±0	33,2±0,0
42	132,8±1,6	25,2±1,3	434,99	1,54±0	5,2±0,1
43	146,5±1,3	32,3±0,0	498,38	1,40±0,0	6,0±0,1

La conductividad de las muestras varía entre 404 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 1388 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El valor más bajo corresponde a las Paulesas de la carretera de murillo, donde el agua del acuífero kárstico local aflora a gran altitud y cae hacia la carretera en forma de escorrentía, presentando por tanto unos valores muy bajos de conductividad. Valores similares se han dado principalmente en aguas procedentes de zonas a gran altura y sobre todo si son superficiales. El caso contrario se da en las Paules de Estiche, esta zona presenta los puntos con mayor conductividad ya que se considera que es la zona de vertido del acuífero de Huesca y es donde más salinidad presentará el acuífero.

La temperatura oscila entre 2,7 °C y 17.6 °C. Las temperaturas más bajas corresponden a aguas superficiales ya que el muestreo se llevó a cabo en el mes de Noviembre. Esto se destaca aún más en aquellas muestras recogidas en las zonas altas o de montaña como es el caso de la anterior referenciada como temperatura mínima, el transvase del Flumen en Arguis. La más alta al contrario se recoge en LosCorrales, procedente de una fuente que capta las aguas del acuífero de la zona. Como en la mayoría de las aguas subterráneas esta suele mantener una temperatura independiente de la climatología exterior.

El oxígeno disuelto presenta valores entre 2,08 mgO_2/L y 8,3 mgO_2/L siendo el valor mínimo procedente del pozo de viveros Olivan, el cual es muy profundo y podría afectar a la medición. El valor máximo corresponde al Isuela a su paso por Nueno siendo este un resultado típico de aguas superficiales.

El pH de las aguas varía entre 6,65 y 8,35 siendo el valor medio para las muestras de 7,5. El pH mínimo corresponde al pozo de Ola, un pozo muy abierto y propenso a sufrir contaminación humana externa. El valor más alto corresponde a la fuente de los Tres Caños en Ayerbe, estando muy en consonancia con los valores del resto de la zona.

En el Residuo Seco los valores se encuentran entre 190 mg/l y 1365 mg/l . El más bajo corresponderá a las Paulesas de la Carretera de Murillo tal como en la conductividad y el más alto a Viveros Olivan.

La Oxidabilidad presenta valores que no llegan a poder ser detectados, el máximo será 3,226 mgO_2/l y corresponderá al río Sotón en Ortillas. Existirán varias muestras que no presentarán valores apreciables, todas ellas provenientes de aguas subterráneas. Las aguas superficiales se acercarán siempre a valores más elevados ya que presentan mayor facilidad para recoger materia orgánica, así como mayor interacción biológica.

Los Nitratos presentarán también valores que debido a la sensibilidad de la máquina no llegaran a ser detectados. El valor más alto será de 170,71 mg/l y corresponde a la Paul de Huesca, concretamente a una zona de cultivo al sur de Huesca que se posiciona cerca de la zona de descarga del acuífero aluvial de Huesca y donde este ha estado históricamente muy cercano a la superficie. Debido a estos factores y al hecho de que el pozo se sitúe en el centro de esta área de cultivo es explicable la alta presencia de nitratos. Cabe destacar que además de este punto al sur de Huesca, se dará una alta presencia de nitratos en la zona de Ayerbe, principalmente debido a la cantidad de actividad agrícola que se desarrolla en esta zona. La zona que no muestra apenas existencia de nitratos será Arguis, todas las mediciones realizadas desde el pantano hasta el Isuela a su paso por Nueno no han superado los 3 mg/l , esto se cree

que se debe a la falta total de actividad ganadera o agrícola en la zona ya que es una zona muy montañosa e irregular.

Los sulfatos varían entre 9,17mg/l y 334,08 mg/l. El valor más pequeño corresponde a la fuente de Siétamo mientras que el valor más alto corresponde al Pozo de la Colasa, al sur de Huesca. Este punto de muestreo, junto con otros próximos muestran las mayores concentraciones de sulfatos, esto se explica debido a su localización sobre la zona de descarga del acuífero aluvial de Huesca.

Según la secuencia de Chebotarev las aguas subterráneas con un largo tiempo de residencia tenderán a tener una mayor proporción de cloruros y sulfatos que de bicarbonatos; así mismo también presentarán mayor concentración de Sodio que de magnesio y calcio; esto es precisamente lo que pasa y por ello se obtienen valores altos para estos parámetros en esta zona.

En los hidrogenocarbonatos los valores se encuentran entre 119,608 mg/l y 593,255 mg/l. El valor más bajo corresponde al pozo de Ola y el más alto a Viveros Olivan. En el caso de Ola se cree que los resultados de hidrogenocarbonatos serán tan bajos debido a la alta presencia de potasio en el agua lo cual obligará a los bicarbonatos presentes a intentar neutralizar este exceso debido a su función tampón.

Los cloruros oscilan entre 2,48mg/l y 67 mg/l siendo la concentración mínima de cloruros en el Túnel de la Manzanera y la máxima en el río Sotón a su paso por Ortillas. Esta zona presenta un valor tan alto en cloruros debido a la presencia de un afluente al río famoso por su salinidad y conocido como "arroyo Salado". Por debajo de la salinidad puntual en este punto encontramos una vez más las zonas del sur de Huesca situadas en las zonas de descarga del acuífero de la localidad con unos valores próximos a 45 mg/l.

La dureza presenta valores entre 179,53 mg/l y 771,18 mg/l correspondientes en su caso al río Gallego a su paso por el Puente de Hierro y al pozo de Viveros Olivan. Estas dos muestras representan la diferencia que se ha visto entre las aguas superficiales y subterráneas, conteniendo estas primeras una menor carga salina que las segundas. En el caso de viveros Olivan además se recalca su proximidad a la zona de descarga del acuífero y por tanto llevará mayor carga salina que otras aguas. Todas las que aparecen en este proyecto se consideraran como muy duras ya que sobrepasan el valor de 180 mg/l marcado por la OMS. La única excepción y por apenas unos decimales serían las aguas del río Gallego a su paso por el Puente de Hierro.

El calcio varía entre 55,33 mg/l y 233,77 mg/l. El valor mínimo corresponde al pozo de Ola y el máximo a los huertos de la Paul en Huesca. El pozo de Ola poca carga salina salvo en lo referente al potasio, de origen antrópico. La presencia de grandes picos de calcio en la zona de la Paul no es sorprendente ya que como se ha mencionado anteriormente se encuentra próxima a la zona de vertido del acuífero de Huesca y sus aguas serán muy salinas.

En el magnesio los valores se encuentran entre 7,9 mg/l y 61,13 mg/l, donde el valor mínimo corresponde al Puente de Hierro y el máximo a las Paules de Estiche. En el caso de este

primero es normal que se den esos valores, ya que al ser aguas superficiales los valores de salinidad tenderán a ser más bajos que en las subterráneas.

El potasio oscila entre 0,49 mg/l y 48,75 mg/l. El valor más pequeño corresponde a la fuente pequeña de LosCorrales y el más grande al pozo de Ola. Los valores de potasio en las muestras suelen ser bastante pequeños presentando una media geométrica de 2. Solo dos valores destacan sobre estos y son el de la Paul de Huesca (31,84mg/l) y el del Pozo de Ola (48,75 mg/l). En ambos casos se cree que puede ser debido a contaminación, ya sea por exceso de abonado sobre la zona circundante al pozo o por contaminación directa en el caso de Ola. Este pozo está en un agujero en el centro del pueblo sin ningún tipo de protección que evite que el agua de la calle entre dentro, por lo que recibirá una gran cantidad de contaminación.

Los valores del sodio varían entre 1,17mg/l y 69,45 mg/l siendo el valor mínimo correspondiente al manantial de San Clemente y el máximo al Pozo de LaColasa. Respecto a los altos valores de sodio de este punto cabe decir que son comunes en las zonas más circundantes y puntos cercanos muestran valores similares.

Esto en parte será debido, como hemos explicado antes en los sulfatos, a la secuencia de Chebotarev pero también se da otra característica que explica esos altos valores y que está relacionada con la petrología de la zona.

La zona de descarga del acuífero de Huesca se encuentra en una zona de areniscas, más concretamente plagioclasas de la serie albita-anortita. La composición de la albita mineral ($NaAlSi_3O_4$) incluye sodio que es liberado por hidrólisis y se distribuye a través de las aguas subterráneas como es el caso en esta zona, dando como resultado altos niveles de sodio en la zona.

5.2. Análisis multivariante de los datos

Con el objeto de reducir la información contenida en los resultados analíticos de las muestras de agua analizadas, se ha llevado a cabo un análisis factorial (componentes principales) con el programa SPSS. Este análisis permite establecer asociaciones entre los parámetros físico-químicos estudiados, y en base a ello, observar si hay diferencias o similitudes entre las muestras analizadas.

Como primer resultado de la aplicación del análisis factorial se obtiene una matriz de correlaciones (correlación de Pearson) que mide el grado de dependencia lineal que existe entre variables. A partir de la misma, se obtienen unos factores comunes que expliquen las interrelaciones entre variables y finalmente se seleccionan aquellos factores que aportan la mayor parte de la información con el objeto de observar si hay diferencias en la composición química de las aguas analizadas o si existe gradiente espacial en la composición o en determinados parámetros.

Se ha procedido a diferenciar entre aguas subterráneas y superficiales en estas matrices a fin de poder observar las diferencias de estos dos tipos de agua.

5.2.1. Correlación entre parámetros fisicoquímicos

Para establecer las posibles relaciones entre los parámetros físico químicos determinados, se han tratado por separado los datos analíticos, diferenciando entre aguas subterráneas y aguas superficiales. Esto es debido a que son dos masas o tipos de aguas diferentes y por lo tanto la composición química y/o las propiedades físicas pueden diferir, así como su posible correlación. En la tabla 6 se muestra la matriz de correlación teniendo en cuenta los datos obtenidos en las aguas subterráneas.

Tabla 6. Matriz de Correlaciones de parámetros fisicoquímicos en Aguas Subterráneas

	Cond	T	O2	pH	RS	Oxid	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Dur	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺
Cond	1	,422**	-,436**	-,118	,909**	-,030	,353	,441**	,738**	,797**	,935**	,843**	,881**	,118	,789**
T		1	-,397*	,350	,326	-,261	,460*	,088	,310	,202	,405*	,411*	,296	-,071	,459**
O2			1	,021	-,495**	-,082	,023	-,407*	-,110	-,262	-,456**	-,480**	-,302	-,106	-,315
pH				1	-,219	-,388	,126	-,105	-,231	-,248	-,086	-,011	-,204	-,243	-,063
RS					1	,066	,155	,495**	,592**	,777**	,914**	,848**	,818**	,106	,646**
Oxid						1	-,079	-,177	,078	,067	-,123	-,117	-,105	,745**	,067
NO ₃ ⁻							1	-,229	,202	,173	,315	,334	,204	,286	,227
HCO ₃ ⁻								1	,120	,172	,538**	,527**	,429*	-,400*	,270
Cl ⁻									1	,572**	,534**	,355	,740**	,095	,885**
SO ₄ ⁻²										1	,743**	,650**	,740**	,160	,611**
Dur											1	,957**	,841**	-,001	,591**
Ca ⁺²												1	,647**	-,003	,444**
Mg ⁺²													1	,002	,724**
K ⁺														1	,061
Na ⁺															1

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

En general se pueden observar correlaciones positivas elevadas entre la conductividad eléctrica y otros parámetros como son el residuo seco (0,909), los cloruros (0,738), sulfatos (0,797) y los diferentes cationes como era de esperar para aguas naturales. La excepción serán los nitratos y el potasio. La relación entre los iones y cationes naturales suele ser buena, salvo para el caso de nitratos y potasio, lo cual manifiesta que estos dos parámetros son afectados por influencia antrópica.

Tanto la temperatura como el pH correlacionarán muy poco con el resto de parámetros siendo la única relación destacable la relación temperatura sodio la cual es difícil de explicar. Además teniendo en cuenta el bajo nivel de esta correlación podemos deducir que puede tener un origen casual.

La relación de la oxidabilidad con otros parámetros es ínfima, lo cual es razonable ya que en las aguas subterráneas el contenido de materia orgánica es apenas medible. Este parámetro se relaciona solo con el potasio e indica que existen varios puntos donde se da contaminación antrópica, principalmente por abonado.

Los nitratos no presentan correlación con los demás parámetros lo cual indicaría la posibilidad de contaminación antrópica. Normalmente este parámetro debería correlacionarse

con el potasio en caso de contaminación antrópica pero no es este el caso. Esto podría deberse a la alta cantidad de potasio ya presente en algunas zonas de forma natural que hace que no se correlacionen bien estos parámetros.

También se da una alta correlación entre los cloruros y el sodio. Esto sugiere la presencia de halita en las evaporitas de la zona. Evidencias de este mineral se ha observado en sondeos geológicos realizados en la zona del barranco A Batalla, Nueno (J.A. Cuchi). En la tabla 7 se muestra la matriz de correlaciones para las aguas superficiales estudiadas.

En la tabla 7 se muestra la matriz de correlaciones para las aguas superficiales estudiadas.

Tabla 7. Matriz de correlaciones de parámetros fisicoquímicos en Aguas Superficiales

	Cond	T	O2	pH	RS	Oxid	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Dur	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	Na ⁺
Cond	1,000	-,121	-,838**	-,468	,994**	,805**	,727	,520	,907**	,845**	,877**	,869**	,692*	,675*	,607
T		1,000	-,071	,040	-,172	-,342	,111	-,449	,027	-,027	-,125	-,297	,088	,277	,484
O2			1,000	,447	-,814**	-,785*	-,788*	-,534	-,729*	-,717*	-,777*	-,730*	-,657	-,681*	-,698*
pH				1,000	-,467	-,200	,006	,164	-,342	-,753*	-,613	-,295	-,821**	-,012	-,679*
RS					1,000	,785*	,688*	,537	,878**	,859**	,883**	,882**	,690*	,620	,550
Oxid						1,000	,806**	,701*	,735*	,513	,644	,699*	,442	,768*	,406
NO ₃ ⁻							1,000	,744*	,622	,474	,670	,727*	,460	,867	,536
HCO ₃ ⁻								1,000	,257	,307	,581	,782*	,236	,392	-,014
Cl ⁻									1,000	,649	,615	,635	,459	,750*	,585
SO ₄ ⁻²										1,000	,928**	,759*	,907**	,392	,709*
Dur											1,000	,902**	,885**	,459	,650
Ca ⁺²												1,000	,598	,445	,371
Mg ⁺²													1,000	,373	,809**
K ⁺														1,000	,618
Na ⁺															1,000

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

En el caso de las aguas superficiales podemos apreciar ciertas diferencias con las aguas subterráneas. En este caso la correlación más alta se da entre la conductividad y el residuo seco (0,994). En general se aprecia una disminución de la correlación entre la conductividad y los parámetros salinos y un aumento de aquellos relacionados con la presencia de materia orgánica en el agua.

La oxidabilidad se correlaciona bastante bien con nitratos y potasio lo cual podría indicar contaminación antrópica en las aguas, en la mayoría de los casos por escorrentía desde zonas abonadas. Además en las aguas superficiales se da, a diferencia de en aguas subterráneas, una correlación muy clara entre la oxidabilidad y el oxígeno disuelto indicando que a mayor cantidad de oxígeno disuelto menor será la oxidabilidad y viceversa. El hecho de que solo se dé en aguas superficiales es debido a que las aguas subterráneas no contienen apenas materia orgánica ni mucho oxígeno disuelto ya que la fase gaseosa del suelo contiene menos de este elemento y por lo tanto esta relación no se da o es menos obvia.

Los nitratos presentan mejores relaciones con el resto de componentes que en las aguas subterráneas. Esto es debido a que en la mayoría de las aguas superficiales analizadas la presencia de nitratos tiene un origen natural (concentraciones muy bajas).

5.2.2. Análisis de componentes principales. Variabilidad de la composición química entre puntos de muestreo

Para este estudio se han excluido las variables temperatura y pH, dado que no aportan información relevante al presentar una baja variabilidad en los resultados analíticos entre las muestras analizadas.

Se han realizado 3 tratamientos de análisis de componentes principales (ACP) por separado. Por un lado, un análisis general, con todas las muestras analizadas y por otro lado, otros dos análisis diferenciando aguas subterráneas y aguas superficiales. Este último análisis se ha desechado dado que son pocas las muestras de agua de este tipo y los resultados obtenidos no aportan nada relevante al estudio.

5.3.2.1 Análisis de Componentes Principales General

Partiendo de la matriz de correlación general, considerando todas las muestras, se ha realizado el análisis de componentes principales cuyo resultado se muestra en la tabla 8, matriz de coeficientes de correlación entre las variables originales y las nuevas componentes extraídas.

Se han seleccionado las tres primeras componentes ya que aportan la mayor parte de la información (77%), es decir, porcentaje de varianza explicada, siendo 50% la primera, 16% la segunda y 11% la tercera.

Tabla 8. Matriz de componentes principales para ACP general.

	Componentes		
	1	2	3
Conduct	,978	,105	,013
Dureza	,945	-,254	,050
RS	,943	,051	-,072
Magnesio	,887	,036	-,084
Calcio	,854	-,377	,115
Sulfatos	,802	,279	-,020
Sodio	,741	,353	-,096
Cloruros	,624	,621	-,179
O2	-,524	,455	-,177
Hidrogenocarbonatos	,518	-,462	-,498
Oxid	,020	,792	-,115
Potasio	,104	,402	,747
Nitratos	,370	-,199	,739

La primera componente aporta información general sobre el contenido salino de las aguas y está relacionada con la composición química natural de las mismas y por lo tanto con los procesos geoquímicos que condicionan la mineralización de las aguas. La segunda componente está representada principalmente por el contenido de materia orgánica y en menor medida por la presencia de cloruros. Y la tercera componente aporta información sobre el contenido de potasio y nitratos, especies químicas que están relacionadas con una posible contaminación antrópica por excesos de abonado. Por tanto, se han seleccionado las componentes 1 y 3 para representar en diagramas bidimensionales, por un lado, la proyección de los parámetros medidos (figura 21) y por otro lado, la proyección de las muestras (figura 22).

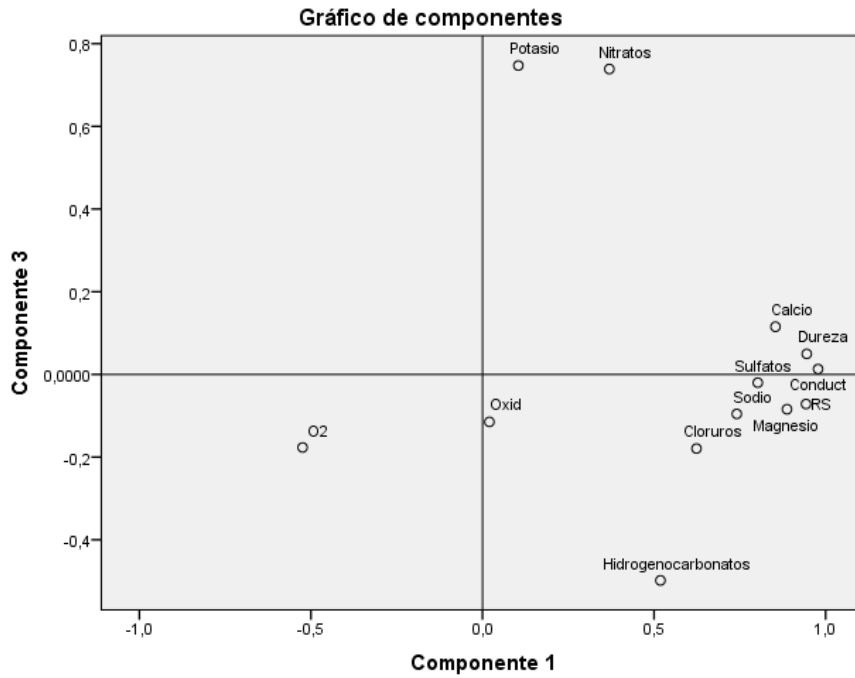


Figura 21. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales para ACP General.

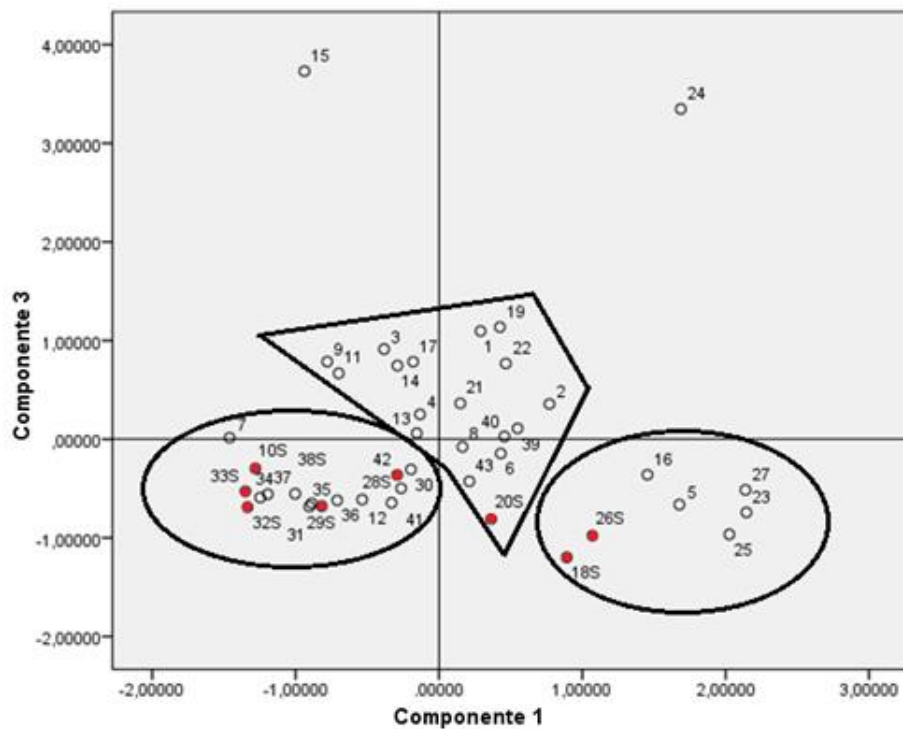


Figura 22. Representación de muestras sobre 2 componentes principales para ACP general. En rojo, muestras de agua superficial.

Observando las figuras 21 y 22, se aprecia la existencia de varios grupos entre las muestras. Existirá un grupo formado por la mayoría de aguas superficiales y las subterráneas recogidas en alta montaña que muestra una carga iónica menor que el resto de aguas. La mayoría de las demás aguas subterráneas formaran otro grupo que estará más cargado de iones naturales, siendo estos principalmente calcio, magnesio, sodio y sulfatos, siendo esto característico entre las aguas subterráneas provenientes de las zonas más llanas de la hoya de Huesca.

Se observa un incremento de la mineralización en los puntos próximos a la zona de descarga del acuífero de Huesca, representadas por las muestras 23 (Viveros Olivan), 25 (Paules en Estiche), 26 (Balsa en Estiche) y 27 (Pozo de La Colasa). Así mismo también muestras puntuales muestran gran salinidad como son la 16 (Fuente de Argavieso), 18 (Sotón en Ortillas) y 5 (Ayerbe Fontaneta), siendo esta segunda debido a un afluyente salado con gran cantidad de cloruros.

Finalmente tenemos dos muestras características separadas de cualquier grupo:

- El punto 24 (La Paul, Huesca) muestra una gran salinidad como en los puntos anteriores debido a su cercanía al acuífero, pero además al situarse en plena zona de cultivo muestra valores altísimos de nitratos y potasio lo cual indica contaminación agropecuaria intensa.
- El punto 15 (Pozo de Ola) no presentará apenas salinidad, pero si valores muy elevados de potasio y nitratos por lo que se deduce también una fuerte contaminación agropecuaria.

5.2.2.2. Análisis de Componentes Principales Aguas Subterráneas

Para este segundo análisis se han tomado solo los datos de las aguas subterráneas y el resultado se muestra en la tabla 9. Se han seleccionado las tres primeras componentes ya que aportan la mayor parte de la información siendo 51% la primera, 16% la segunda, 10% la tercera y 9% la cuarta.

Tabla 9. Matriz de componentes principales para ACP aguas subterráneas.

	Componentes			
	1	2	3	4
Conductividad	,987	,055	,052	-,041
Dureza	,951	-,128	-,060	-,203
RS	,939	-,001	-,172	,009
Magnesio	,902	-,028	,172	,144
Calcio	,855	-,165	-,177	-,363
Sulfatos	,813	,175	,069	,057
Sodio	,789	,170	,228	,343
Cloruros	,724	,255	,387	,411
O2	-,423	,140	,645	,135
Oxid	-,026	,759	-,510	,253
Nitratos	,291	,349	,389	-,719
Potasio	,062	,900	-,287	-,135
Hidrogenocarbonatos	,493	-,618	-,380	,148

Para la proyección de los parámetros se seleccionarán las componentes 1 y 2. La primera componente aportará datos sobre la mineralización del agua y la segunda aportará información más específica sobre la relación potasio-oxidabilidad.

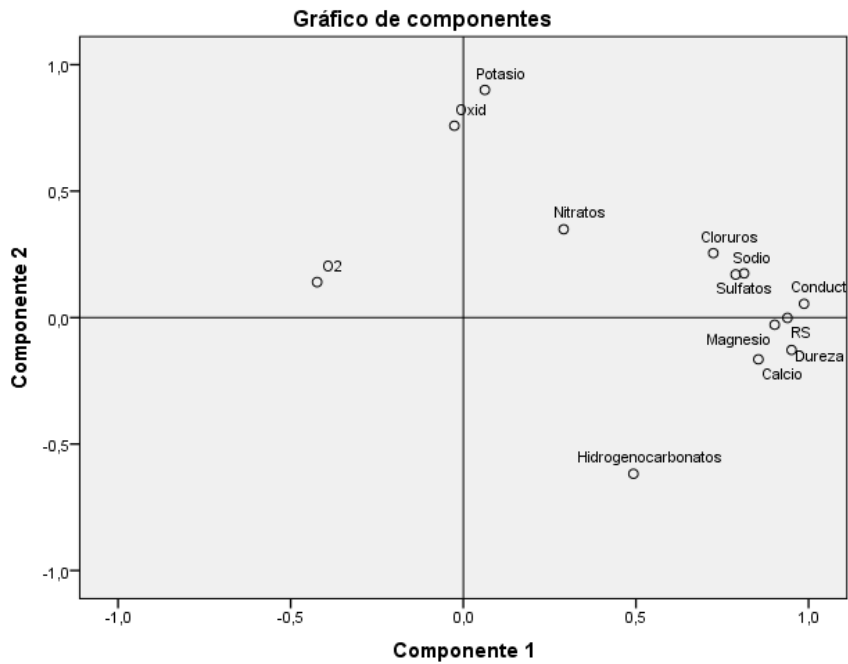


Figura 23. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales (1 y 2) para ACP aguas subterráneas.

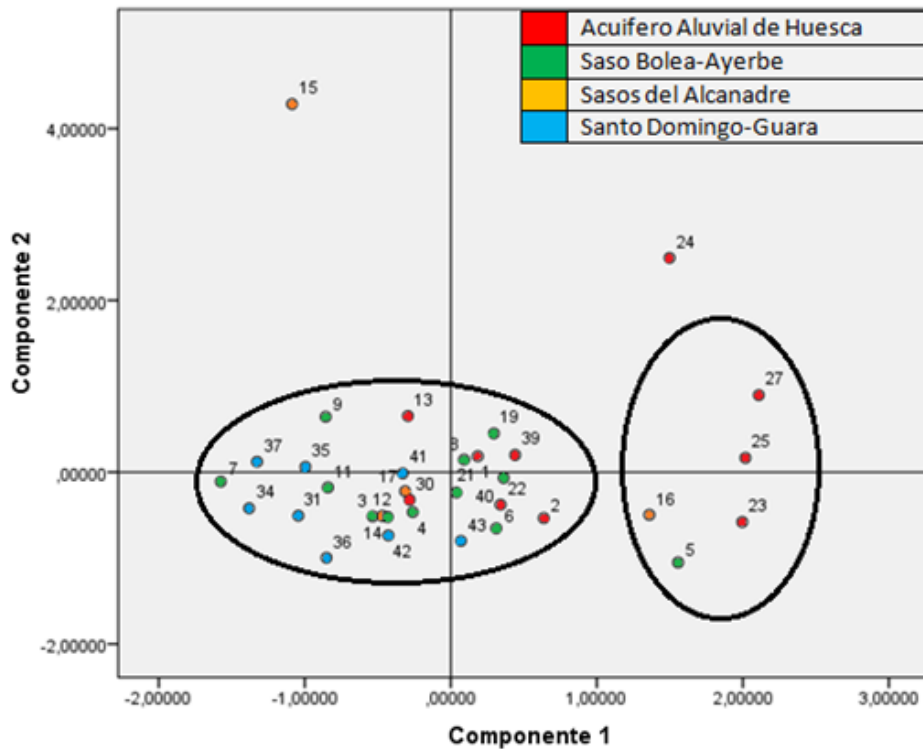


Figura 24. Representación de muestras sobre 2 componentes principales (1 y 2) para ACP aguas subterráneas.

Se han diferenciado las muestras en función del acuífero al que corresponden. Para el análisis de componentes principales en aguas subterráneas y observando la figura 23 podemos apreciar una mayor concentración en los parámetros relativos a la mineralización del agua que en el análisis general. Esto es debido principalmente a la diferenciación de los dos tipos de aguas que proporcionará mayor homogeneidad en los resultados. De la misma forma en la figura 24, apreciamos también una mayor agrupación del que se daba en el análisis de componentes general.

La mayoría de las muestras presentan una composición similar, algo normal ya que la Hoya de Huesca presenta una litología bastante uniforme. Dentro de este gran grupo se diferenciarán ligeramente aquellas aguas más puras que estarán algo más alejadas de los parámetros.

Así como en el análisis general, se observa un incremento de la mineralización en los puntos próximos a la zona de descarga del acuífero de Huesca, siendo los puntos destacables el 23 (Viveros Olivan) ,25(Paules en Estiche) y 27 (Pozo de La Colasa). Así mismo también muestras puntuales muestran gran salinidad como son la 16 (Fuente de Argavieso) y 5 (Ayerbe Fontaneta).

Los puntos 15 (Pozo de Ola) y 24 (La Paul, Huesca) siguen destacando debido a la gran carga de nitratos y potasio producto de la contaminación agropecuaria siendo la única diferencia entre estos las diferentes cargas salinas.

Además se ha decidido realizar una proyección adicional seleccionando las componentes 1 y 4. Al elegir la componente 4 pretendemos reflejar el contenido en nitratos de las muestras, separándose estas de menor a mayor contenido en nitratos.

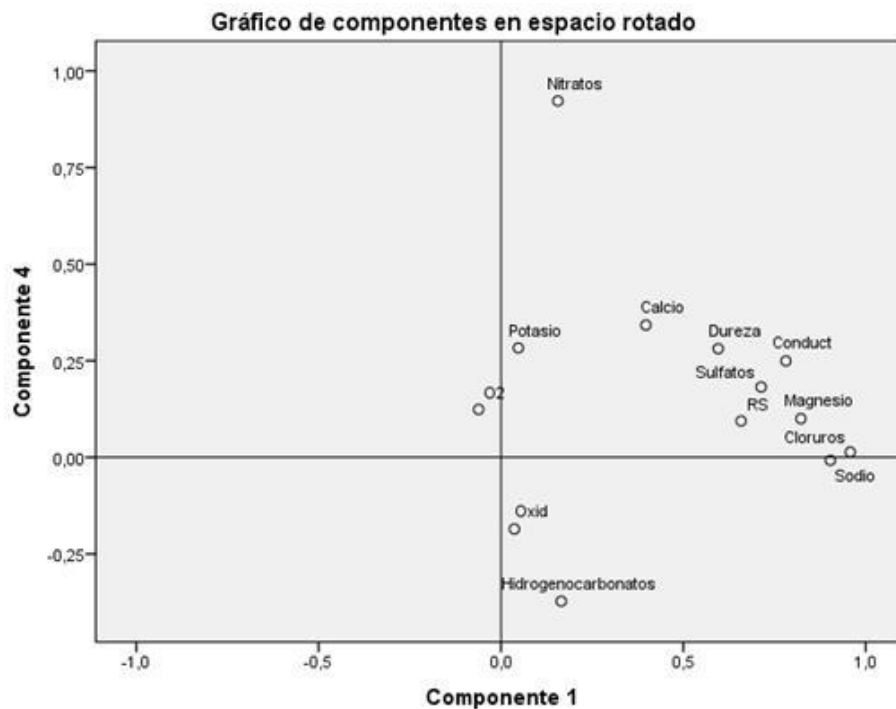


Figura 25. Representación de parámetros fisicoquímicos sobre 2 componentes principales (1 y 4) para ACP aguas subterráneas.

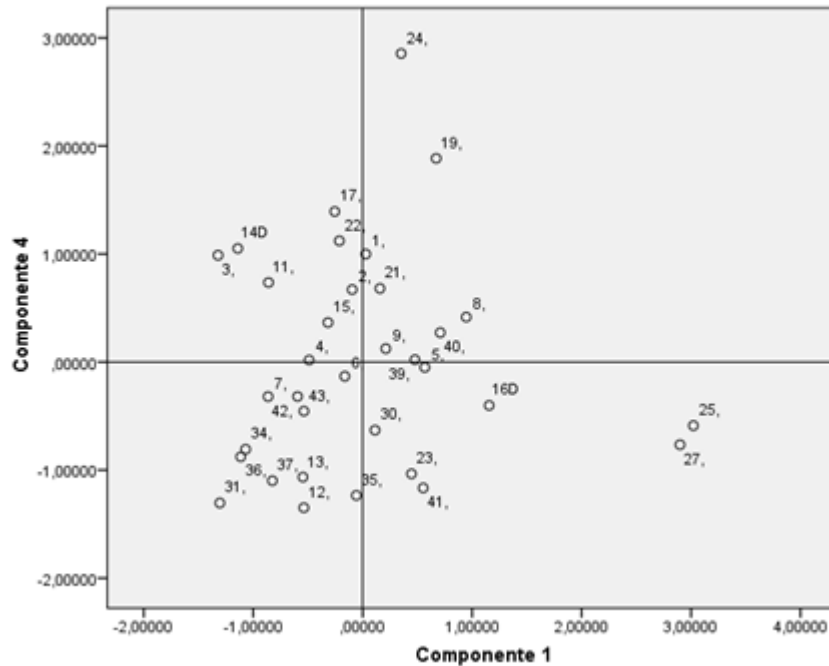


Figura 26. Representación de muestras sobre 2 componentes principales (1 y 4) para ACP aguas subterráneas.

Dado que la segunda componente (componente 4) solo presenta información relevante a nitratos, se ha decidido tener en cuenta solo este parámetro.

Como podemos apreciar las muestras se distribuyen en función de su contenido en nitratos, quedando más alejadas aquellas muestras relativamente limpias como son aquellas procedentes en su mayoría de la zona Nueno-Arguis. Estas aguas solo presentan el contenido natural de nitratos dado que no reciben aportes externos de fertilizantes al situarse en una zona de montaña no explotada agrícolamente.

La mayoría de aguas provenientes de la zona de Huesca o de Ayerbe presentan contenidos medios/altos en este parámetro dado que sucede lo contrario que en los primeros casos, estas si reciben aportes externos por fertilizantes al ser una zona rica en cultivos.

Finalmente la muestra 24 correspondiente a los huertos de la Paul en Huesca presenta el mayor contenido en nitratos de forma muy destacada triplicando el límite permitido por ley.

5.3. Caracterización Hidroquímica

Se ha procedido a utilizar dos programas, el Watepf y el Diagrammes a fin de caracterizar las muestras y obtener tanto información adicional como esquemas que representen de manera simple la información aportada anteriormente.

5.3.1. Modelación hidroquímica con WATEQF

Se ha utilizado el programa WATEQF de modelación hidroquímica, con el cual podremos conocer el estado de saturación de las muestras de agua respecto a distintos minerales que pueden estar presentes en el terreno y que aparecen resumidos en la tabla 10.

El programa modela las especificaciones termodinámicas de los iones inorgánicos y las especies complejas en disolución en el agua. Además compara los valores de saturación termodinámicos con los valores de las correspondientes actividades. Con la comparación y posterior cálculo logarítmico asigna los índices de saturación, que para las aguas estudiadas se presentan en la tabla 11.

Los índices que aparecen en positivo indican saturación o sobresaturación del mineral en la respectiva muestra de agua y en caso de que aparezca en negativo indican lo contrario, la insaturación del mineral en la muestra correspondiente.

Tabla 10. Minerales identificados por WATEQF.

Minerales	Abreviatura	Composición
Anhidrita	An	CaSO ₄
Aragonito	Arg	CaCO ₃
Artinita	Art	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O
Brucita	Bru	Mg(OH) ₂
Calcita	Ca	CaCO ₃
Dolomita	Do	CaMg(CO ₃) ₂
Yeso	Y	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Halita	Ha	NaCl
Huntita	Hu	CaMg ₃ (CO ₃) ₄
Hidromagnesita	Hidr	Mg ₄ (CO ₃) ₃ (OH) ₂
Magnesita	Mag	MgCO ₃
Mirabilita	Mi	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
Nacolita	Nac	NaHCO ₃
Natrón	Nat	Na ₂ CO ₃ ·10 H ₂ O
Nesquehonita	Nes	MgCO ₃ ·3H ₂ O
Thernardita	The	NaSO ₄
Thermonatrita	Them	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
Trona	Tro	Na ₃ (HCO ₃)(CO ₃)·2H ₂ O

Tabla 11. Modelación Hidroquímica según WATEQF.

Muestras	Minerales estudiados																	
	An	Arg	Art	Bru	Ca	Do	Y	Ha	Hu	Hidr	Mag	Mi	Nac	Nat	Nes	The	Them	Tro
1	-1.672	0.563	-4.962	-4.670	0.714	0.920	-1.341	-7.869	-2.503	-11.791	-0.132	-7.711	-4.852	-9.361	-3.152	-9.126	-11.253	-16.199
2	-1.684	1.140	-3.703	-4.027	1.289	2.071	-1.381	-7.869	-0.196	-8.873	0.434	-7.704	-4.517	-8.733	-2.588	-9.007	-10.518	-15.021
3	-2.367	0.740	-4.702	-5.076	0.891	0.798	-2.046	-8.700	-3.222	-13.402	-0.434	-9.200	-5.084	-9.967	-3.455	-10.580	-11.825	-16.969
4	-2.104	0.883	-4.267	-4.366	1.032	1.525	-1.802	-8.024	-1.317	-10.365	0.146	-8.063	-4.586	-8.928	-2.876	-9.361	-10.709	-15.276
5	-1.320	1.103	-4.245	-4.530	1.255	1.943	-0.975	-7.650	-0.518	-9.708	0.355	-6.989	-4.264	-8.468	-2.664	-8.466	-10.418	-14.837
6	-1.558	1.280	-3.277	-3.815	1.432	2.233	-1.221	-7.949	-0.001	-8.549	0.465	-7.410	-4.545	-8.464	-2.554	-8.851	-10.380	-15.045
7	-2.729	0.703	-4.201	-4.082	.854	1.175	-2.403	-9.304	-2.016	-10.746	-0.019	-10.100	-5.671	-10.546	-3.039	-11.495	-12.420	-18.165
8	-2.004	0.940	-4.257	-4.322	1.091	1.699	-1.677	-7.534	-0.918	-9.836	0.269	-7.693	-4.451	-8.630	-2.751	-9.093	-10.507	-15.038
9	-2.333	0.395	-4.891	-4.401	0.546	0.611	-1.999	-7.653	-3.095	-12.085	-0.273	-7.680	-4.801	-8.840	-3.292	-9.106	-10.742	-15.648
10S	-2.564	0.441	-4.852	-4.582	0.592	0.514	-2.220	-7.557	-3.480	-12.828	-0.412	-7.838	-4.749	-8.733	-3.431	-9.305	-10.675	-15.568
11	-2.374	0.736	-4.652	-4.615	0.888	1.164	-2.028	-8.734	-2.121	-11.441	-0.057	-9.220	-5.200	-10.012	-3.076	-10.697	-11.963	-17.317
12	-2.517	1.104	-3.850	-4.102	1.256	1.990	-2.179	-8.124	-3.78	-9.102	0.399	-8.018	-4.351	-8.290	-2.621	-9.464	-10.212	-14.688
13	-1.885	-0.031	-7.212	-6.537	0.120	-0.480	-1.555	-8.036	-5.513	-16.879	-0.938	-7.989	-4.650	-10.019	-3.957	-9.404	-11.911	-16.656
14	-2.651	-0.092	-7.392	-6.842	0.058	-0.781	-2.327	-8.659	-6.292	-18.148	-1.179	-9.882	-5.195	-11.200	-4.199	-11.271	-13.068	-18.333
15	-2.322	-1.300	-9.791	-7.530	-1.147	-2.757	-1.950	-7.944	-9.816	-21.870	-1.933	-7.935	-5.152	-10.846	-4.950	-9.516	-12.896	-18.303
16	-1.637	0.517	-5.787	-5.142	0.667	1.137	-1.309	-7.413	-1.757	-11.209	0.131	-7.047	-4.186	-8.775	-2.889	-8.452	-10.657	-14.927
17	-2.614	0.366	-5.896	-5.197	0.519	0.691	-2.251	-8.354	-2.801	-12.417	-0.154	-9.007	-4.961	-9.949	-3.171	-10.552	-11.964	-17.145
18S	-1.968	0.311	-6.324	-5.815	0.469	0.203	-1.513	-7.344	-4.169	-14.683	-0.558	-7.209	-4.541	-8.959	-3.571	-9.098	-11.301	-16.402
19	-1.340	-0.100	-6.962	-5.911	0.050	-0.287	-1.028	-7.841	-4.790	-15.219	-0.681	-7.124	-4.658	-9.747	-3.702	-8.462	-11.566	-16.244
20S	-1.734	0.650	-5.276	-4.878	0.804	1.213	-1.348	-7.481	-1.810	-11.130	0.090	-6.824	-4.266	-8.389	-2.926	-8.458	-10.488	-15.060
21	-1.880	-0.196	-7.690	-6.588	-0.044	-0.564	-1.537	-7.838	-5.440	-16.598	-0.853	-7.723	-4.569	-9.938	-3.872	-9.189	-11.879	-16.593
22	-2.011	-0.106	-7.458	-6.518	0.045	-0.434	-1.683	-7.841	-5.227	-16.382	-0.818	-7.996	-4.572	-9.973	-3.839	-9.401	-11.855	-16.511
23	-1.355	0.054	-7.355	-6.493	0.204	-0.017	-1.041	-7.727	-4.289	-15.335	-0.564	-7.252	-4.295	-9.709	-3.585	-8.599	-11.537	-15.862
24	-1.208	0.339	-5.963	-5.492	0.492	0.388	-0.847	-7.872	-3.660	-13.824	-0.432	-7.063	-4.690	-9.435	-3.450	-8.597	-11.440	-16.340
25	-1.358	-0.020	-7.198	-6.067	0.130	0.023	-1.037	-7.085	-4.023	-14.449	-0.448	-6.654	-4.204	-9.189	-3.469	-8.028	-11.042	-15.301
26S	-1.513	-0.115	-7.339	-5.963	0.042	-0.167	-1.082	-7.154	-4.424	-14.630	-0.510	-6.178	-4.306	-8.779	-3.523	-7.978	-11.036	-15.809
27	-1.236	-0.025	-7.153	-6.011	0.128	-0.024	-0.882	-7.088	-4.164	-14.537	-0.482	-6.318	-4.234	-9.019	-3.500	-7.826	-10.999	-15.417

Muestras	Minerales estudiados																	
	An	Arg	Art	Bru	Ca	Do	Y	Ha	Hu	Hidr	Mag	Mi	Nac	Nat	Nes	The	Them	Tro
28S	-1.759	0.376	-6.010	-5.616	0.532	0.339	-1.340	-8.149	-3.887	-14.234	-0.499	-7.644	-4.809	-9.496	-3.512	-9.401	-11.712	-16.946
29S	-1.870	0.223	-6.435	-5.732	0.381	0.154	-1.425	-8.272	-4.140	-14.453	-0.523	-7.662	-4.859	-9.585	-3.534	-9.517	-11.893	-17.271
30	-1.916	-0.239	-7.632	-6.446	-0.087	-0.610	-1.571	-7.898	-5.491	-16.467	-0.856	-7.815	-4.694	-10.039	-3.875	-9.287	-11.985	-16.828
31	-2.766	0.059	-7.323	-6.692	0.217	-0.422	-2.315	-9.520	-5.539	-17.053	-0.932	-9.694	-5.249	-10.892	-3.943	-11.570	-13.221	-19.010
32S	-2.856	0.053	-7.322	-6.926	0.215	-0.763	-2.345	-9.477	-6.551	-18.560	-1.246	-10.065	-5.579	-11.247	-4.253	-12.158	-13.782	-20.110
33S	-2.421	0.002	-6.892	-5.979	0.160	-0.300	-1.976	-8.467	-5.059	-15.632	-0.756	-8.142	-4.927	-9.734	-3.767	-9.996	-12.043	-17.489
34	-2.680	-0.277	-8.044	-7.140	-0.121	-1.108	-2.261	-9.934	-6.924	-18.937	-1.294	-10.829	-5.903	-12.412	-4.307	-12.586	-14.629	-20.956
35	-2.474	-0.004	-7.184	-6.564	0.152	-0.580	-2.051	-7.915	-5.884	-17.332	-1.036	-7.884	-4.568	-9.405	-4.049	-9.657	-11.637	-16.645
36	-2.297	-0.015	-7.336	-6.433	0.140	-0.287	-1.903	-9.626	-4.982	-16.019	-0.743	-10.116	-5.619	-11.791	-3.758	-11.777	-13.916	-19.867
37	-2.478	0.078	-6.892	-6.269	0.235	-0.330	-2.055	-9.061	-5.300	-16.369	-0.869	-9.244	-5.268	-10.679	-3.882	-11.017	-12.911	-18.619
38S	-2.138	0.160	-6.438	-5.671	0.315	0.079	-1.730	-8.377	-4.234	-14.474	-0.546	-8.159	-4.956	-9.835	-3.560	-9.878	-12.016	-17.361
39	-1.658	-0.024	-7.183	-6.152	0.128	-0.118	-1.314	-7.779	-4.445	-15.066	-0.579	-0.579	-4.600	-9.838	-3.598	-9.039	-11.779	-16.523
40	-1.835	0.174	-6.837	-5.915	0.330	0.257	-1.413	-7.698	-3.729	-14.050	-0.378	-7.260	-4.477	-9.241	-3.391	-9.027	-11.467	-16.380
41	-1.889	-0.045	-6.995	-5.953	0.108	-0.197	-1.526	-7.638	-4.646	-15.084	-0.632	-7.346	-4.560	-9.424	-3.649	-8.891	-11.439	-16.219
42	-1.658	0.590	-5.407	-5.119	0.745	0.908	-1.261	-9.089	-2.607	-12.340	-0.152	-8.716	-5.308	-10.429	-3.166	-10.392	-12.569	-18.224
43	-1.440	-0.193	-7.754	-6.620	-0.040	-0.557	-1.071	-8.942	-5.429	-16.592	-0.842	-8.527	-5.235	-11.209	-3.859	-10.093	-13.244	-18.718

Los índices de saturación o insaturación de los minerales en el agua dependerán directamente de la interacción que se da entre el terreno y las aguas que discurren por este. Es importante por ello considerar la geología y litología de la zona a fin de tratar de explicar los índices que se darán.

Podemos apreciar que la mayoría de las muestras presentan presencia de calcita y dolomita lo cual es normal ya que en el somontano de Huesca predominan las formaciones kársticas con materiales provenientes del mioceno y cuaternario, siendo en su mayoría areniscas y conglomerados carbonáticos.

Además podemos observar que bastantes muestras mostraran también presencia de aragonito. Este mineral es muy similar a la calcita, siendo las dos principalmente carbonato cálcico, por ello tenderá a darse en aquellos lugares con fuerte presencia kárstica, como son aquellas zonas cercanas a Ayerbe.

Como podemos observar algunas muestras presentan índices positivos de magnesita, como son las muestras 2 (Alerre), 5 (Ayerbe, Fontaneta), 6 (Ayerbe, Trescaños), 8 (Fuent'doro), 12 (St. Eulalia, Fuente d'o lugar) y 16 (Argavieso Fuente). La mayoría de estas muestras se encuentran en la zona de Ayerbe que es una zona con presencia de calcitas y dolomitas principalmente. La magnesita se podría haber generado en estas zonas por sustitución metasomática en los depósitos de calcitas y dolomitas

5.3.2. Diagrama hidroquímico de Piper

A fin de mostrar de manera simple las características químicas principales del agua analizada y facilitar su clasificación mediante una presentación visual simple y lo más completa posible hemos utilizado el programa Diagrammes. Con el obtendremos diagramas hidroquímicos de Piper para las diferentes áreas estudiadas.

Se han elaborado un total de cinco diagramas de Piper (figuras 25, 26, 27, 28 Y 29), estando diferenciados en todos ellos las aguas subterráneas de las superficiales. Existirá uno general donde se incluyen todas las aguas muestreadas y cuatro más especializados dividiendo la zona de muestreo. En la figura 28 se muestran los puntos correspondientes a las muestras de agua de la zona de Huesca, en la 29 las muestras correspondientes a la zona de Ayerbe, en la 30 la zona de Sietamo-Monflorite y por último, en la figura 31 las muestras que corresponden a la zona de Nueno-Arguís. Este último se ha completado con datos ya existentes de otros trabajos a fin de obtener una panorámica completa del acuífero de Huesca.

Para la elaboración de los diagramas se ha tenido en cuenta el contenido de nitratos y posteriormente se han clasificado las aguas de acuerdo con la figura 18. Los resultados se presentan a continuación de cada diagrama en las tablas 12, 13, 14, 15 y 16.

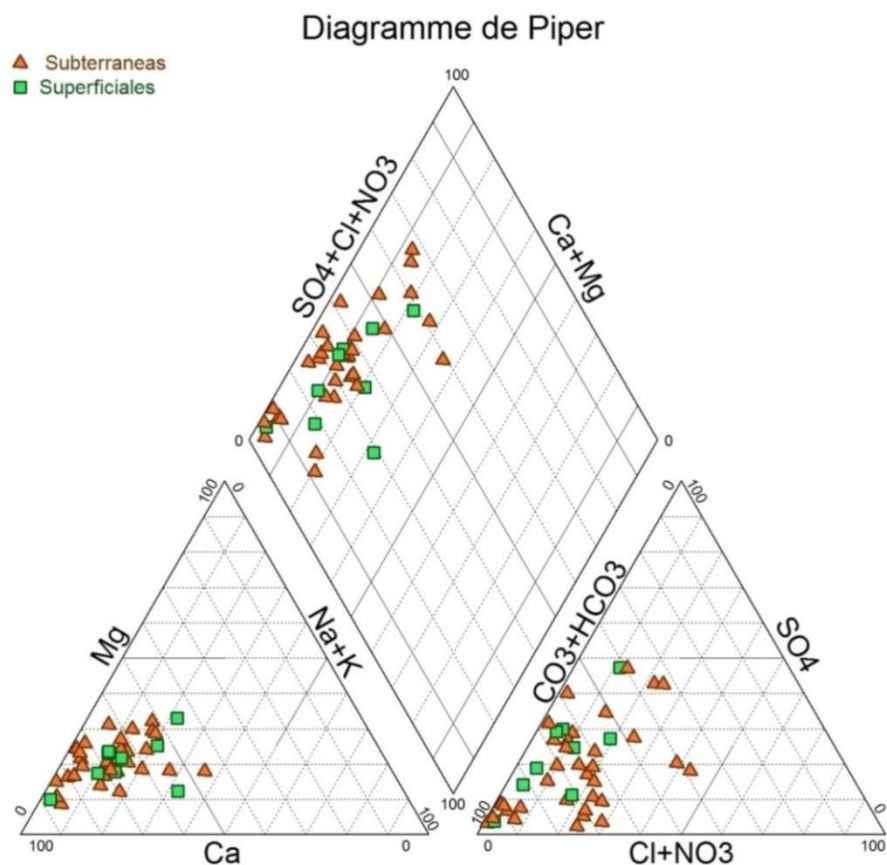


Figura 27. Diagrama de Piper con todos los datos recogidos del Somontano de Huesca.

Tabla 12. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en el Somontano de Huesca.

Nº de muestras	Clas. Aniónica	Clas. Catiónica	Clasificación del agua
2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
15	Bicarbonatada Clorurada	Cálcica	Bicarbonatadas y/o cloruradas cálcicas
24, 27	Sulfatada Bicarbonatada	Cálcico	Sulfatadas cálcicas y/o magnésicas
1	Bicarbonatada sulfatada	Cálcica	Bicarbonatadas y/o sulfatadas cálcicas
26, 9	Sulfatada Bicarbonatada	Cálcica Magnésica	Sulfatadas y/o bicarbonatadas magnésicas
19	Clorurada Bicarbonatada	Cálcica	Sulfatadas y/o cloruradas cálcicas y/o magnésicas

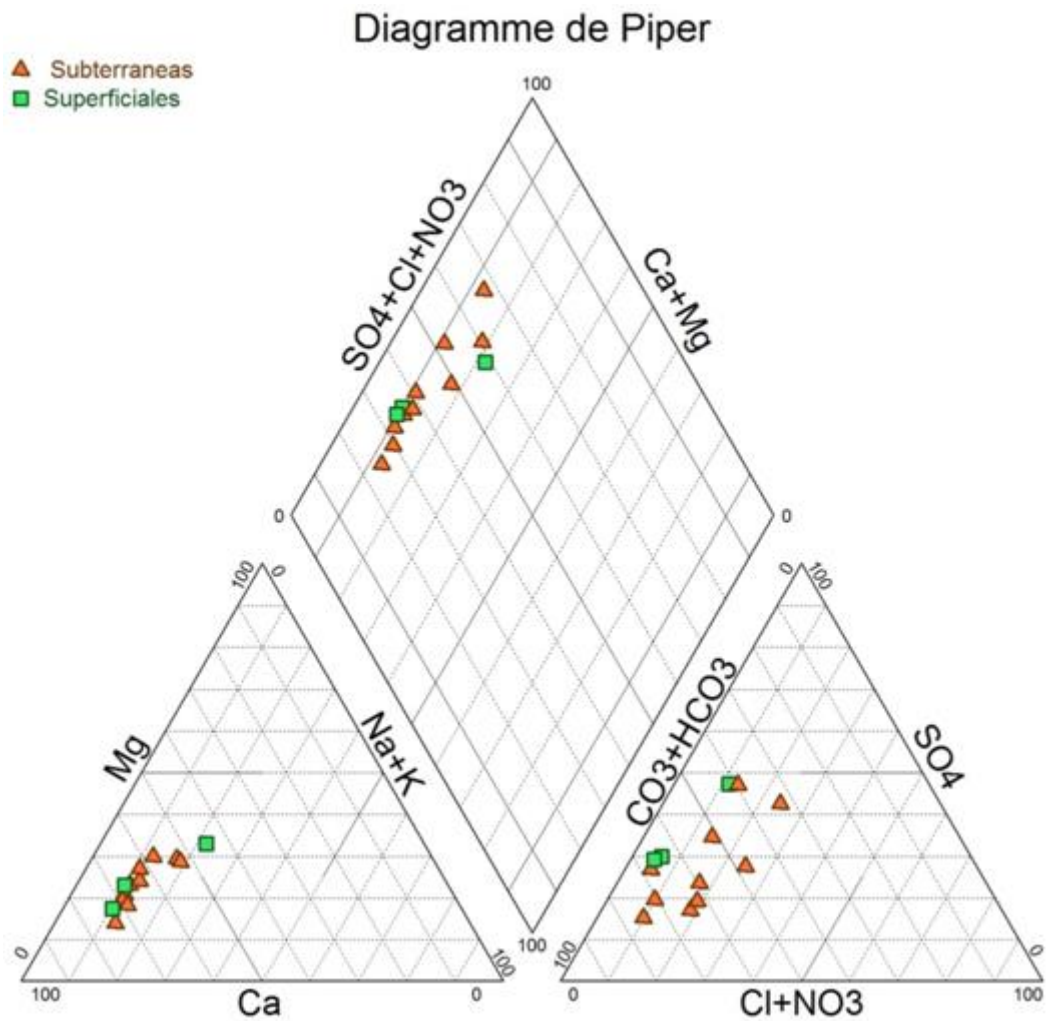


Figura 28. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona de Huesca.

Tabla 13. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona de Huesca.

Nº de muestras	Clas. Aniónica	Clas. Catiónica	Clasificación del agua
2, 3, 4, 6	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
5, 8	Sulfatada Bicarbonatada	Cálcico	Sulfatadas cálcicas y/o magnésicas
1	Bicarbonatada sulfatada	Cálcica	Bicarbonatadas y/o sulfatadas cálcicas
7	Sulfatada Bicarbonatada	Cálcica Magnésica	Sulfatadas y/o bicarbonatadas magnésicas

Los datos se presentan bastante uniformes debido a la geoquímica del substrato calcáreo. Parece que se aprecia una tendencia Ca-Mg-Na, pero se cree que esto podría ser debido a razones de flujo, ya que se estaría dando la secuencia de Chebotarev.

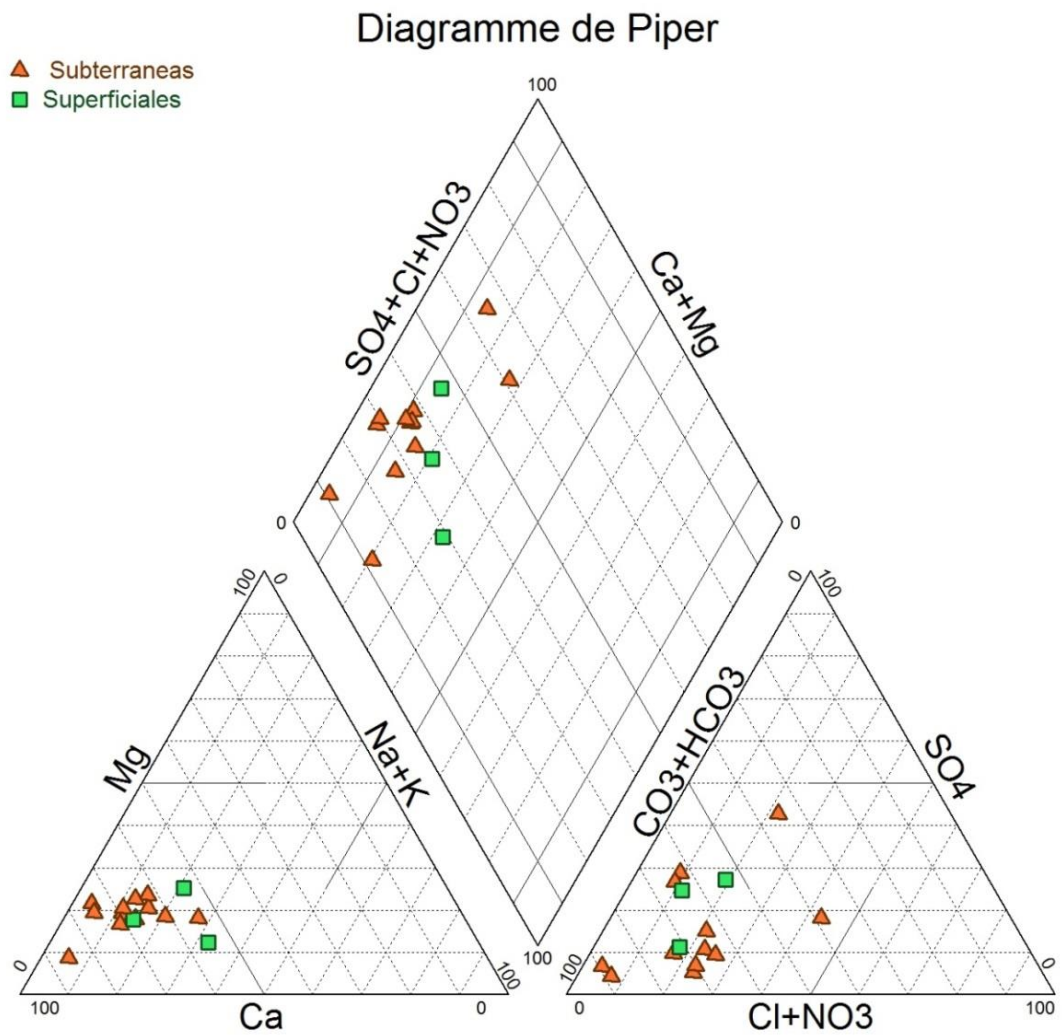


Figura 29. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona de Ayerbe.

Tabla 14. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona Ayerbe.

Nº de muestras	Clas. Aniónica	Clas. Catiónica	Clasificación del agua
3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 18, 20, 21, 22	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
19	Clorurada Bicarbonatada	Cálcica	Bicarbonatadas y/o cloruradas cálcicas
9	Sulfatada Bicarbonatada	Cálcica y/o magnésica	Sulfatadas cálcicas y/o magnésicas

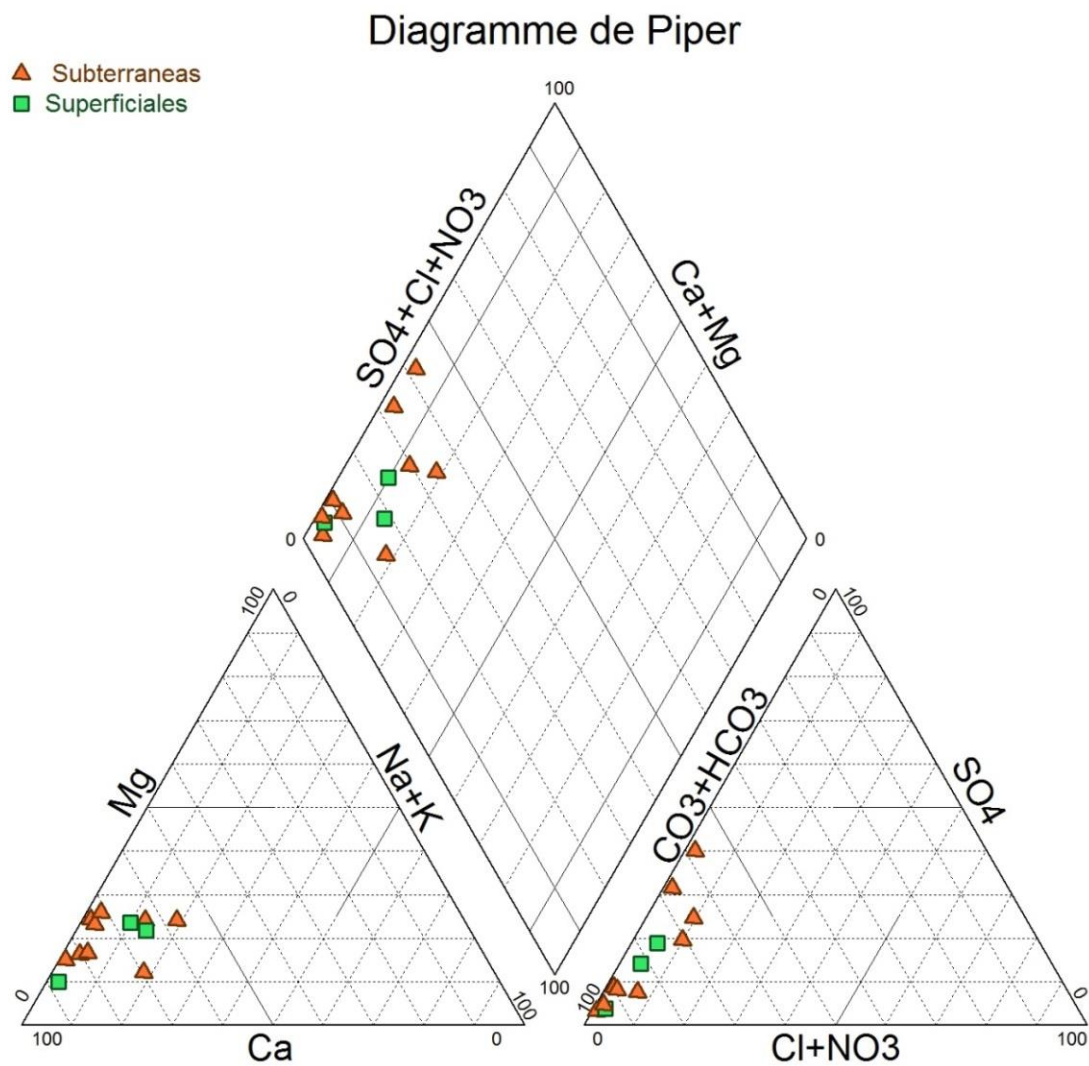


Figura 30. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona Nueno-Arguís.

Tabla 15. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona NuenoArguís.

Nº de muestras	Clas. Aniónica	Clas. Catiónica	Clasificación del agua
30,31,32,33,34,35,36,37,38, 41,42,43	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas

Diagramme de Piper

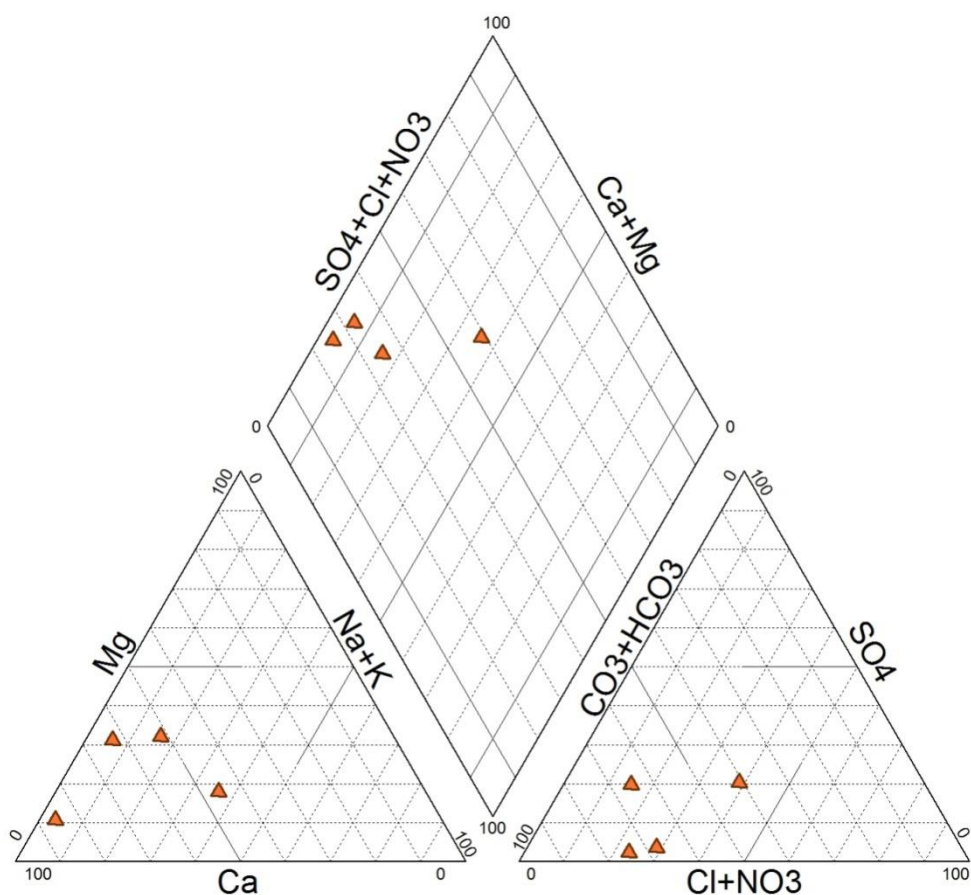


Figura 31. Diagrama de Piper de las muestras muestreadas en la Zona Sietamo-Monflorite.

Tabla 16. Clasificación hidroquímica de las aguas muestreadas en la Zona Sietamo-Monflorite.

Nº de muestras	Clas. Aniónica	Clas. Catiónica	Clasificación del agua
14,16,17	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
15	Bicarbonatada Clorurada	Cálcica	Bicarbonatadas y/o cloruradas cálcicas

5.3.3. Diagrama hidroquímico de Stiff

Los diagramas Stiff elaborados en el presente trabajo, uno por cada muestra de agua, se han presentado sobre un mapa topográfico (figura X), con el fin de apreciar y comparar de manera rápida la distribución/evolución geográfica de la composición química de las aguas, pudiéndose establecer con ello diferentes tipos de agua (Sánchez, n.d.).

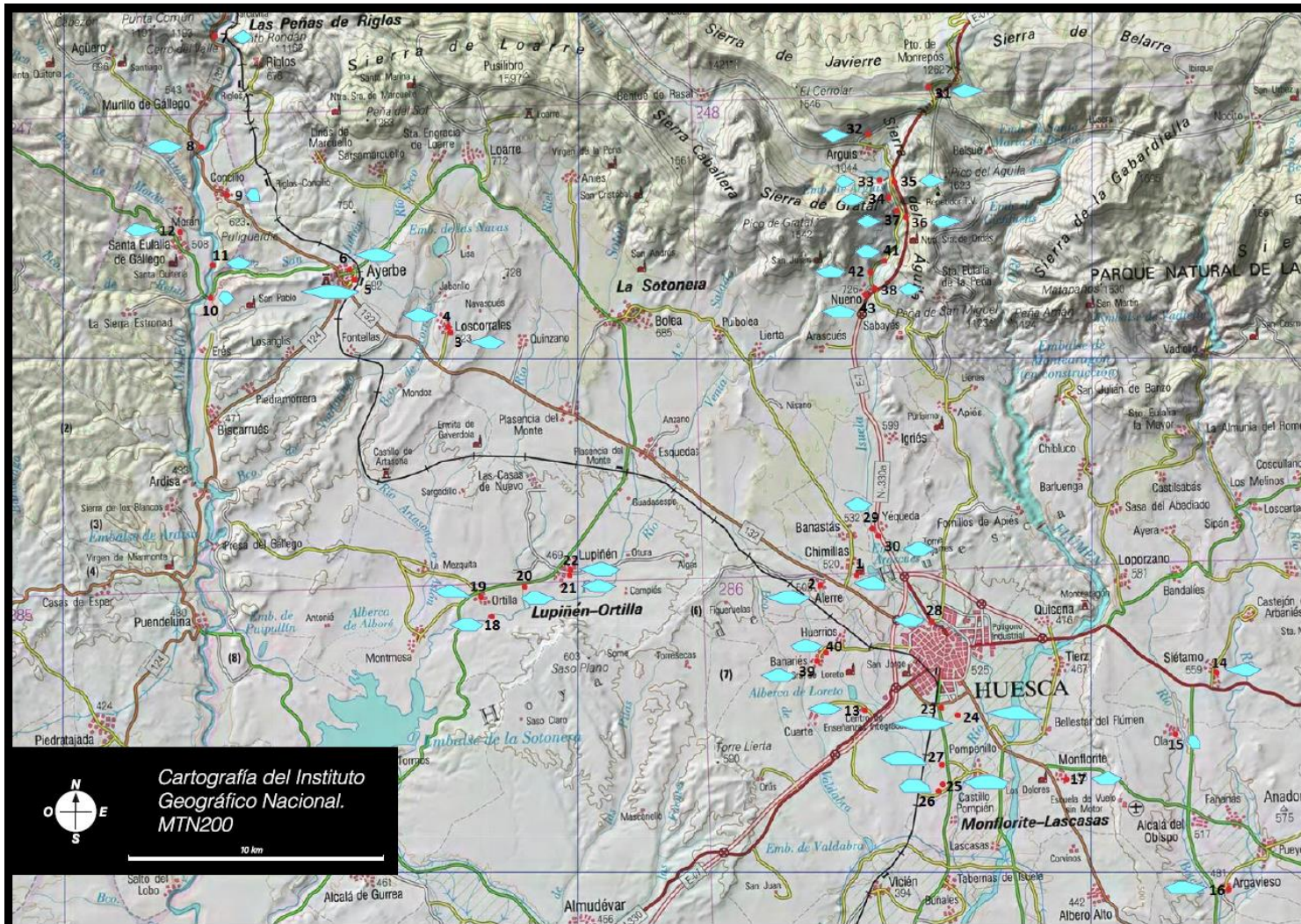


Figura 32. Diagrama de Stiff para las muestras del Somontano de Huesca. Visor Iberpix, 2015, modificado.

Los diagramas de Stiff muestran una cierta similitud por zonas en la química de las aguas, tal y como podemos apreciar en la zona Nueno-Arguis. La forma de la mayoría de los polígonos indica que se trata de aguas bicarbonatadas cálcicas. También se encuentran muestras con distinta forma que reflejan una elevada carga en sulfatos y nitratos, como pueden ser la muestra 15 (Pozo de Ola), 19 (Fuente en Ortillas), 24 (La Paul Huesca), 25 (Paules en Estiche), 26 (Balsa en estiche) y 27 (Pozo de La Colasa). Todo lo anterior corrobora la clasificación anteriormente establecida por los diagramas de Piper.

Puede observarse además que de manera general se muestra cierta tendencia espacial debida al aumento en la carga iónica de las muestras de agua, reflejado por el aumento del tamaño de los polígonos, en dirección sur del acuífero, esto es también apreciado en el diagrama de Piper.

5.3.4. Diagrama hidroquímico de Gibbs

El diagrama de Gibbs es una representación diagramática que nos permite conocer la relación que se da entre los tres mecanismos naturales que controlan la química de las aguas.

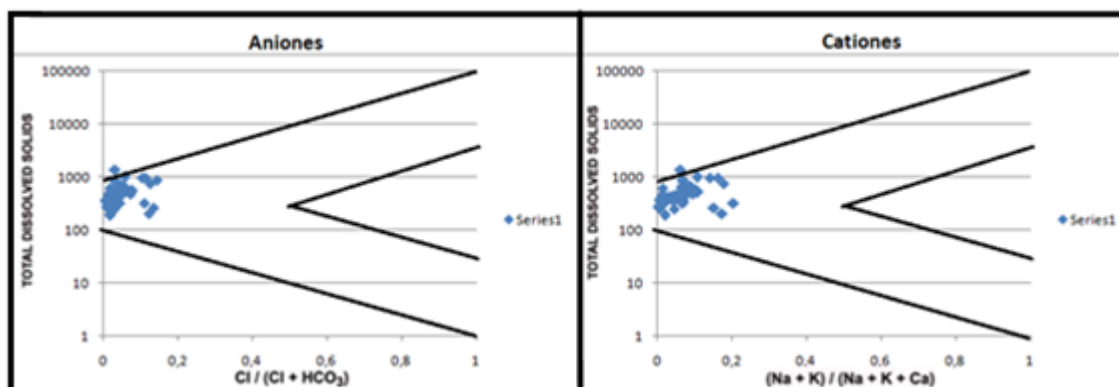


Figura 33. Diagrama de Gibbs para las muestras del Somontano de Huesca.

Como se puede apreciar, en la figura 33, los componentes de las aguas muestreadas procederán principalmente del lavado de roca y no se verán apenas influidas por los mecanismos de evaporación o por las precipitaciones. A pesar de que exista algún punto que se sale del área marcada por el diagrama esto es fácilmente explicable, ya que en este trabajo hay una gran mayoría de aguas subterráneas y como se ha remarcado en la metodología este método es más indicado a fin de analizar aguas superficiales.

5.4. Variación temporal de conductividad y nitratos en determinados puntos muestreo. Comparativa con otros estudios.

Existen varios trabajos relativos en la Hoya de Huesca sobre el estado de sus aguas, aunque éstos se suelen centrar en la contaminación por nitratos. Debido a esto suele ser difícil obtener una analítica completa de las aguas. A pesar de ello se han obtenido datos provenientes tanto de otros proyectos de graduados de la Escuela Politécnica Superior de Huesca como de la confederación hidrográfica del Ebro (CHE) en su campaña 2008-2011. Estos estudios están principalmente centrados en el análisis de nitratos, salvo el estudio realizado por Lourdes Traba en el cual se proporcionan más parámetros con los que contrastar.

Debido a ello se ha llevado a cabo una primera comparativa temporal entre 5 puntos de muestro coincidentes con los otros dos TFGs (tabla 17), correspondientes a Nuria Igual (Igual, N.) y Lourdes Traba (Traba, L.). Debido a la falta de parámetros comunes solo se ha llevado a cabo una comparativa de conductividad y nitratos.

Además se ha procedido a llevar a cabo una segunda comparativa (tabla 18) agregando además los datos de la CHE a fin de conseguir una mayor visión temporal pero con el inconveniente de solo poder llevar a cabo una comparativa de nitratos debido a que este parámetro era el único medido por la CHE. En esta comparativa solo habrá un punto coincidente para los cuatro estudios y tres puntos coincidentes entre este TFG y el análisis de la CHE.

Con estas comparativas se espera poder apreciar la evolución que han sufrido las aguas subterráneas y superficiales estudiadas y así poder establecer conclusiones sobre la composición de las mismas y sus niveles de contaminación por nitratos.

Tabla 17. Evolución temporal de la conductividad y concentración de nitratos. Comparativa con otros estudios.

Punto muestreo	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)			Nitratos (mg/l)		
	Igual, N	Traba, L	Propio	Igual, N	Traba, L	Propio
	Octubre 2013	Marzo 2014	Noviembre 2014	Octubre 2013	Marzo 2014	Noviembre 2014
Santuario de Cillas	1034	940	926	85,29	95,80	88,77
Fuente de Alerre	1135	1241	1042	143,48	159,80	100,17
Pozo Politécnica	767	953	639	51,03	56,80	26,91
Puente San Miguel	942	796	672	21,95	7,60	5,23
Banariés Fuente	1002	947	926	99,46	90,20	72,84

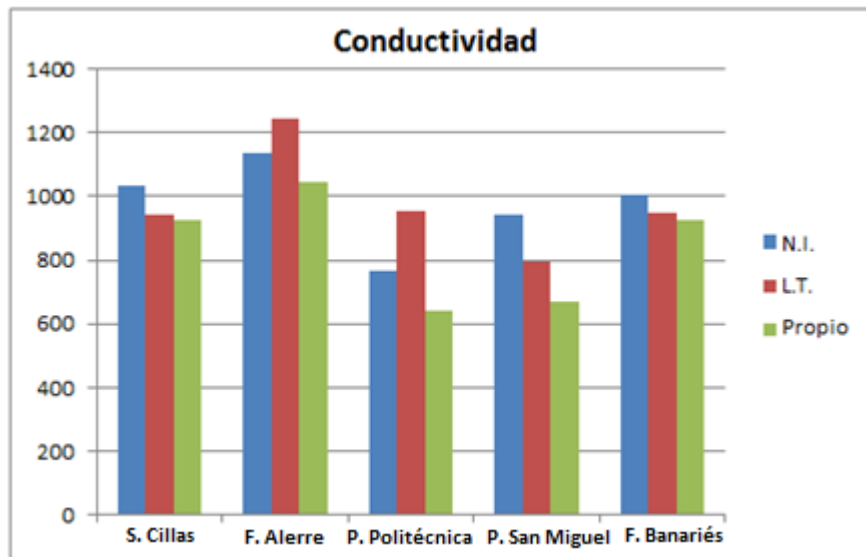


Figura 34. Evolución temporal de la Conductividad 2013, 2014, 2014.

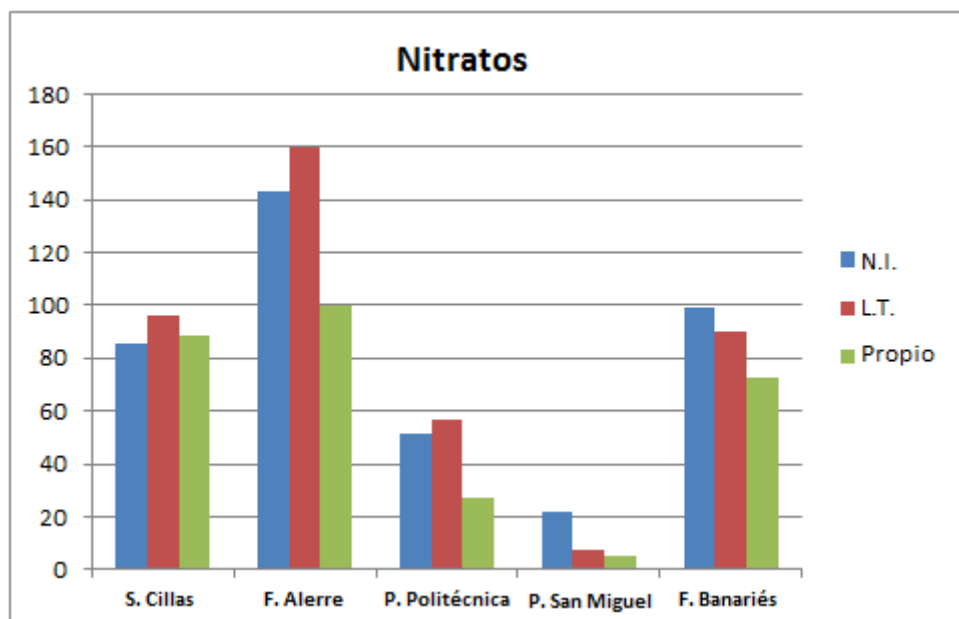


Figura 35. Evolución temporal de los Nitratos 2013, 2014, 2014.

Se observa que existen ligeras fluctuaciones entre los datos cotejados, aun siendo mayoritariamente coincidentes ya que en aquellas concentraciones de nitratos que son elevadas, la contaminación se mantiene con el trascurso del tiempo. Además se aprecia estacionalidad en algunas muestras, ya que el nitrato variará dependiendo de la época del año y de cuando se abonan los campos. Como las muestras de este TFG fueron recogidas en Noviembre, presentará contenidos en nitratos más bajos que en primavera o principio de otoño.

A excepción de la muestra 1 (fuente Santuario de Cillas), en los otros 4 puntos se aprecia el mismo patrón de variación tanto para la concentración de nitratos como para la conductividad.

Se aprecia en las muestras 1 (Santuario de Cillas), 4 (Puente San Miguel) y 5 (Banariés Fuente) una disminución progresiva de la conductividad en el tiempo que en el caso de las muestras 4 y 5 coinciden con una disminución en el tiempo de los nitratos. En el caso de la muestra 1 se observa que los nitratos permanecen estables mostrando cierta estacionalidad por lo que la disminución en la conductividad podría estar relacionada a una disminución en general en los iones naturales o a la reducción de un ion natural específico no comparado.

En las muestras 2 (Fuente de Alerce) y 3 (Pozo Politécnica) se aprecia variación tanto en la conductividad como en los nitratos, esto representaría una estacionalidad natural debido a que los datos provenientes de Lourdes Traba (L.T.) fueron tomados en una época del año más seca que los tomados en los otros dos estudios y por lo tanto los iones estarían en mayor concentración al disminuir la cantidad de agua donde disolverse.

Tabla 18. Evolución temporal de nitratos. Comparativa entre TFG y análisis de la CHE.

Nº	Nombre	CHE	Propio
	Fecha	2008-2011	Noviembre 2014
1	Manantial Yéqueda	15,7	13,65
2	Fuente de Siétamo	95	97,13
3	Fuente Argavieso	80,5	77,44

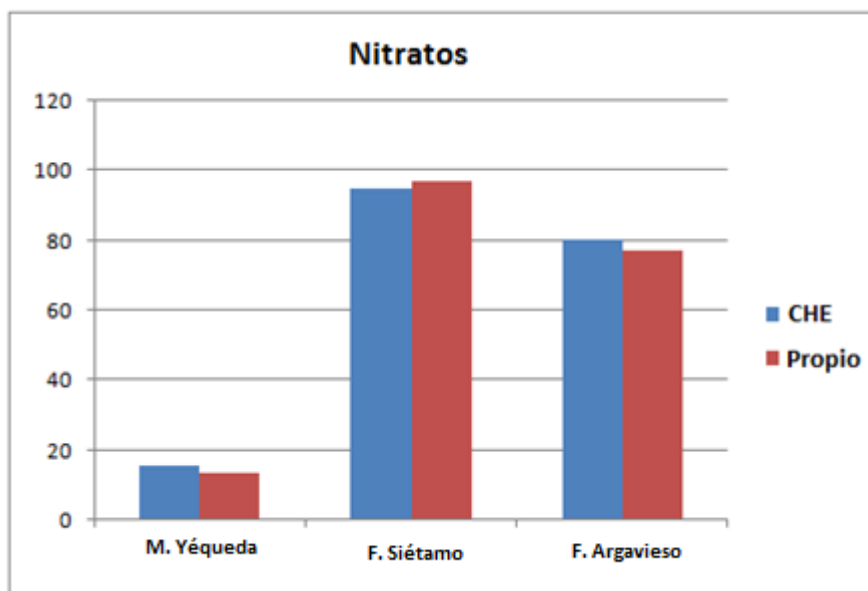


Figura 36. Evolución temporal de Nitratos. 2008-2011, 2014.

Las tres muestras comparadas, 1 (Manantial Yéqueda), 2 (Fuente de Siétamo) y 3 (Fuente Argavieso) no muestran apenas variación de la concentración de nitratos en el tiempo en el

periodo 2008-2014, lo cual indica que el problema de contaminación por nitratos no es puntual, sino que viene dándose desde hace mucho tiempo.

Tabla 19. Evolución temporal de nitratos. Comparativa entre estudios y análisis de la CHE.

Nombre	CHE	N. I.	L.T	Propio
Fecha	2008-2011	Octubre 2013	Marzo 2014	Noviembre 2014
Fuente Banariés	70	99,47	90,20	72,84

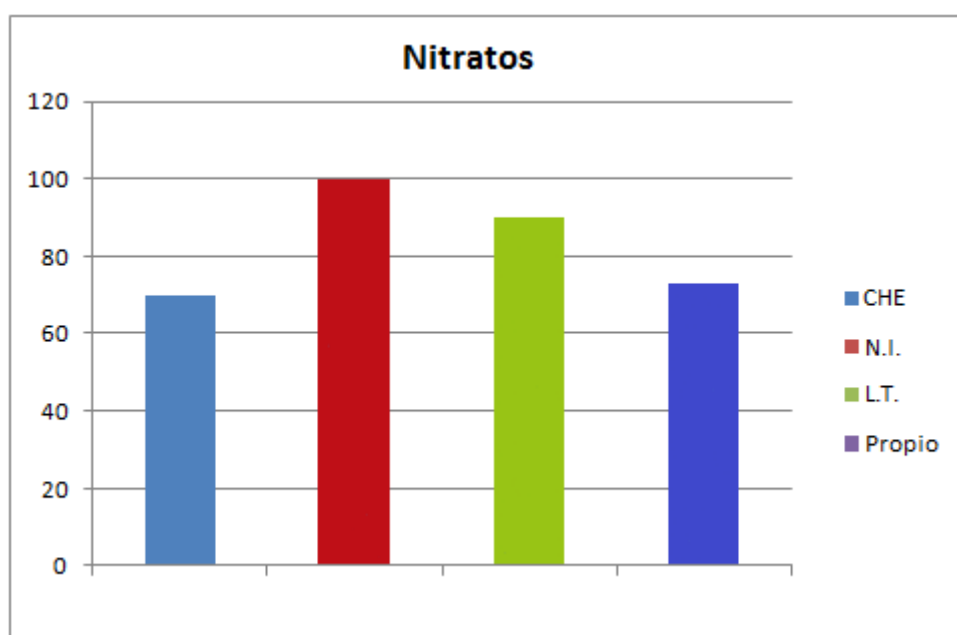


Figura 37. Evolución temporal de Nitratos. 2008-2011, 2013, 2014, 2014.

En el caso de la fuente de Banariés, para el cual tenemos valores por parte de los cuatro estudios, podemos apreciar que estos son bastante similares entre ellos aunque muestran cierta variación de la concentración. Esto puede ser debido a la intensa actividad agropecuaria que se da, estando sometida a una estacionalidad más fuerte.

Finalmente podemos afirmar que no ha habido variación en el contenido de nitratos en el periodo 2008-2014 lo cual, como hemos afirmado anteriormente, indica que no es una contaminación puntual. Habrá que tener en cuenta que en algunos puntos se da casi el doble de la concentración permitida para aguas de consumo humano según el REAL DECRETO 140/2003.

5.5. Estado de las Aguas

5.5.1 Estado de las aguas para consumo humano

Algunas de las muestras de agua recogidas provienen de fuentes o pozos situados en localidades y que tiene como fin de abastecer, aunque sea parcialmente a la población de estos lugares. Un ejemplo de ello son las muestras: 1 (Santuario de Cillas), 2 (Fuente de Alerre), 3 y 4 (fuentes de LosCorrales), 5 y 6 (fuentes de Ayerbe), 8 (Deposito de Concilio), 11 y 12 (fuentes de Santa Eulalia), 16 (Fuente de Argavieso), 17 (depósito de Monflorite), 19 (Fuente en Ortillas), 21 y 22 (Fuentes de Lupiñen), 39 (Fuente de Banariés) y 43 (Fuente vieja de Nueno).

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica de los valores límite de aguas para consumo humano a partir de la legislación española actual así como de recomendaciones propuestas por la Organización Mundial de la Salud (OMS), a fin de obtener unos valores con los que poder cotejar nuestras muestras.

Tabla 20. Valores paramétricos límite de agua recomendados para consumo humano.

Parámetros	REAL DECRETO 140/2003 Del 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.	OMS Valores en aguas para consumo humano.
Conductividad	2500 $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ a 20°C	Sin directrices
pH	6,5 – 9,5 El agua en ningún momento podrá ser ni agresiva ni incrustante. El resultado de calcular el Índice de Langelier debería estar comprendido entre +/- 0,5. (6) Para la industria alimentaria, el valor mínimo podrá reducirse a 4,5 unidades de pH.	6,5 y 9,5
O2	Sin directrices	Sin directrices
RS	Sin directrices	Sin directrices
Oxidabilidad	5 mg O_2/l En abastecimientos mayores de 10.000 m ³ de agua distribuida por día se determinará carbono orgánico total, en el resto de los casos la oxidabilidad.	Sin directrices
NO_3^-	50 mg/l	50 mg/l
HCO_3^-	Sin directrices	Sin directrices
Cl^-	250 mg/l	250 mg/l*
SO_4^{-2}	250 mg/l	500 mg/l*
Dureza	Sin directrices	Sin directrices
Ca^{+2}	Sin directrices	Sin directrices
Mg^{+2}	Sin directrices	Sin directrices
K^+	Sin directrices	Sin directrices
Na^+	200 mg/l	200 mg/l

* Valor recomendado, se ha demostrado que debe de doblarse esta cantidad para que pueda darse algún síntoma perjudicial.

Se ha constatado que las aguas citadas anteriormente cumplen con los valores límite fijados para todos los parámetros salvo para dos. El primero sería el sulfato, siendo la muestra

19 correspondiente a la fuente de Ortillas la que superaría el límite de la legislación al presentar 270 mg/l de sulfatos, cabe decir que la OMS pone un valor recomendado de 500 y se aclara que si no es a partir de 1000-1200 mg/l no se producen los primeros efectos negativos.

El otro parámetro sería el nitrato, con una gran cantidad de muestras que presentan casi el doble de la concentración permitida por ley y recomendada por la OMS. Estas muestras serían: 1 Santuario de Cillas, 2 Fuente de Alerre, 3 y 4 fuentes de LosCorrales, 8 Deposito de Concilio, 11 fuente Andrea de Santa Eulalia, 16 Fuente de Argavieso, 17 depósito de Monflorite, 19 Fuente en Ortillas, 21 y 22 Fuentes de Lupiñen y 39 Fuente de Banariés.

Este parámetro sí que representa un riesgo mayor para la salud que la presencia anterior de sulfatos, ya que como explicamos en el apartado 1.4 su presencia en exceso puede causar metahemoglobinemia en niños de corta edad.

Las zonas con excesos de nitratos estarán englobadas dentro de zonas vulnerables según la CHE. A pesar de ello en varios puntos muestreados en fuentes o similares no se han encontrado indicación alguna sobre la potabilidad del agua muestreada.

5.5.2 Estado de las aguas para riego.

Gran parte de las aguas muestreadas pueden utilizarse con fines de riego entre otros por lo que procederemos a determinar su idoneidad para este uso. Compararemos los valores de las muestras recogidas para los diferentes parámetros con los valores de referencia para aguas de riego establecidos por Ayers y Westcot en 1985.

Tabla 21. Determinaciones de laboratorio necesarias para evaluar la calidad del agua de riego (Adaptado de Ayers y Westcot, 1985)

Parámetros	Unidades	Rango
Conductividad	$\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$	0-3000
RS	mg/l	0-2000
Ca^{+2}	mg/l	0-800
Mg^{+2}	mg/l	0-121,5
Na^{+}	mg/l	0-920
K^{+}	mg/l	0-7,82
HCO_3^{-}	mg/l	0-610
Cl^{-}	mg/l	0-1063,5
SO_4^{-2}	mg/l	0-1920
NO_3^{-}	mg/l	0-310
RAS	Índice	0-15
pH	6,5 – 8,4	

Podemos apreciar que las muestras se encontrarán completamente dentro del rango especificado de pH para riego, así como de conductividad, residuo seco, calcio magnesio, sodio, hidrogenocarbonatos, cloruros, sulfatos y nitratos.

La mayoría de las aguas se encuentran dentro del rango del potasio, pero existen algunas discordancias. La muestra 15 (Pozo de Ola) y 24 (La Paul, Huesca) presentan altos valores de

Potasio, conteniendo 48,75 y 31,84 respectivamente, esto como se ha aclarado anteriormente es producido debido a la contaminación antrópica que se da en estos puntos de muestreo.

Respecto al RAS, podemos apreciar que todas las muestras se encuentran dentro del límite marcado, aun así tal como podemos apreciar en la figura 21, con menores valores de RAS ya se pueden dar problemas con determinados cultivos

Tabla 22. Peligros del RAS en las aguas de regadío.

	RAS	Notas
Ninguno	< 3.0	Sin restricciones en el uso de agua reciclada para regadío
Ligero a Moderado	3.0 - 9.0	De 3-6 ciertos cuidados a tener en cuenta en cultivos vulnerables.
		De 6-8 se debe usar yeso. No utilizar cultivos sensibles. Los suelos deben ser sometidos a muestreo y análisis cada uno o dos años para determinar si el agua es causante de un incremento de sodio.
Agudo	> 9.0	Daño severo. No conforme

Existen varias muestras que presentan un RAS superior a 3, pero serán aquellas con valores comprendidos entre 6 y 9 las que podrían suponer un riesgo para ciertos cultivos. Estas muestras serán: ,9 (Concilio, depósito), 10(Puente de Hlerro), 25(Paules de Estiche), 26(Balsa en Estiche) y 27(Pozo de La Colasa).

Como podemos apreciar la mayoría de las aguas cumplirán bien su papel como agua de riego, el único inconveniente se da en la zona sur de Huesca situado en la zona de descarga del propio acuífero. En esta zona las aguas presentarán o cantidades muy elevadas de potasio como es el caso de la muestra 24 (La Paul, Huesca), o un RAS elevado como en el caso de las muestras 25(Paules de Estiche), 26(Balsa en Estiche) y 27(Pozo de La Colasa). Esto provocará ciertas dificultades en el cultivo tal como viene explicado en la tabla 21.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones establecidas en base a los objetivos indicados para el presente trabajo son:

1. Existen diferencias en cuanto a la composición química, entre las aguas subterráneas y superficiales, mostrando las primeras mayor concentración salina y las segundas, valores más altos de materia orgánica y oxígeno disuelto.
2. En general las aguas analizadas son muy duras o incrustantes, algo muy natural en una zona principalmente kárstica como el Somontano de Huesca.
3. Un elevado número de muestras presentan sobresaturación en minerales carbonatados como la calcita, dolomita y el aragonito. Esto coincide con la litología de la zona.
4. La mayoría de las muestras de agua recogidas se clasifican como bicarbonatadas cálcicas según los diagramas de Piper. Las aguas que presentan mayor tiempo de residencia difieren y se clasifican como bicarbonatadas sulfatadas cálcicas o bicarbonatadas cloruradas cálcicas.
5. Los diagramas de Stiff muestran similitudes entre las aguas dentro de cada acuífero. Además se aprecia una tendencia Norte-Sur en las aguas del acuífero de Huesca conforme avanzan siguiendo la dirección de flujo del agua hacia el Sur, presentando una concentración creciente de contenido salino.
6. La composición iónica de las aguas muestra un dominio de materiales procedentes de la meteorización según el diagrama de Gibbs.
7. La correlación entre los iones naturales del agua suele ser buena, salvo para los nitratos y el potasio. Esto pone de manifiesto que estos dos parámetros están afectados por aportes externos.
8. Las aguas de la zona Nueno-Arguis correspondientes al acuífero Guara- Santo Domingo no presentan contaminación por nitratos alguna a diferencia del resto de zonas. El foco de contaminación por nitratos estará localizado principalmente al sur de Huesca.
9. De las muestras de agua destinadas a agua de boca, doce superan el valor límite de nitratos establecido para aguas de consumo humano. También se supera el límite marcado por la legislación española para sulfatos en dos puntos.
10. Las aguas muestreadas cumplen en general con los criterios de calidad para riego salvo en dos excepciones que presentan valores superiores en potasio a los recomendados.
11. Las características de los materiales cuaternarios de la zona de estudio contribuyen a la vulnerabilidad de los acuíferos debido a su elevada porosidad y permeabilidad. Del mismo modo que sean acuíferos someros favorece la rapidez con la que se contamina.

12. Habiéndose obtenido los valores más altos para nitratos en aquellas zonas dedicadas al cultivo parece lógico relacionar, para la zona de estudio, las elevadas concentraciones en nitratos con las actividades agrícolas en concreto con la fertilización nitrogenada.

13. La contaminación por nitratos , como se aprecia en la variación temporal (comparativa con otros estudios), no es un problema puntual y se viene repitiendo periódicamente debido al uso que se da al suelo y a las características del mismo. Se deberán buscar soluciones a fin de mitigar esta contaminación generalizada.

7. BIBLIOGRAFÍA

BOA (2013). Orden de 10 de septiembre de 2013, del Consejero de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente, por la que se designan y modifican las zonas vulnerables a la contaminación de las aguas por nitratos procedentes de fuentes agrarias en la Comunidad Autónoma de Aragón. BOA 200 (9 octubre 2013): 26338.

Confederación Hidrográfica del Ebro (2008-2011). Aguas afectadas por nitratos de origen agrario. Consultado el 14-2-2015 en: <http://www.chebro.es/contenido.visualizar.do?idContenido=19441&javascript=false>

Confederación Hidrográfica del Ebro (2008-2011). Informe sobre la determinación de las aguas afectadas o en riesgo de contaminación por nitratos de origen agrario en la demarcación del Ebro (2008-2011). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gob.de España.

Cuchi J.A. (1998). Esquema General de las unidades hidrogeológicas del Alto Aragón. En: Revista Lucas Mallada, tomo 10, págs. 87 – 105.

Gutiérrez F., Seijo I., Montoya R. y Ternerero M.*(2012). Caracterización fisicoquímica (parámetros generales y componentes mayoritarios) de las aguas minerales naturales envasadas de España. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.

Roca J.R. (1990). Tipología físico-química de las fuentes de los pirineos centrales: síntesis regional. Instituto Pirenaico de Ecología. Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de España.

Lillo J. (2012). Técnicas Hidrogeoquímicas. En Máster Oficial en Hidrología y Gestión de Recursos Hídricos, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid.

Puyal M. A., Cuchi J. A., Manso J. A. (1998). Hidroquímica de Aguas Naturales del Pirineo Altoaragonés. En: Revista Lucas Mallada, tomo 10, págs. 173 – 187.

Confederación Hidrográfica del Ebro, Control del estado de las masas de agua (CEMAS). (2012). Control operativo de aguas subterráneas. Red de control de nitratos-red de tendencias. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Gobierno de España.

Traba L. (2015). Caracterización hidroquímica del acuífero de Huesca. Trabajo fin de carrera. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.

Igual N. (2014). Contaminación por nitratos en acuíferos del somontano altoaragonés. Trabajo fin de carrera. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.

American Public Health Association, American Water Works Association y WaterPollution Control Federation, (1992). *Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Ed. Díaz de Santos, Madrid.

Environmental Protection Agency, (1983). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, Washington, DC.

Cánovas J. (1978). Calidad Agronómica de las agua de riego. Publicaciones de extensión agraria. Madrid (España).

Sahuquillo A., Custodio E., Llamas M.R. (2008). *La gestión de las aguas subterráneas*. Fundación Nueva Cultura del Agua, Universidad de Sevilla.

IAEST. (2015) Ficha Territorial de la Hoya de Huesca. Instituto Aragonés de Estadística, Gobierno de Aragón.

Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.). (2002). Estudio de recursos hídricos subterráneos de los acuíferos de la margen izquierda de la cuenca del Ebro. Zona oriental. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.) (2008-2011). Control operativo de aguas subterráneas. red de control de nitratos (rnit)-red de tendencias (rtend). Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.) (2008-2011). Informe sobre la masa de agua subterránea del Saso Bolea-Ayerbe. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.) (2008-2011). Informe sobre la masa de agua subterránea de los Sasos del Alcanadre. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Confederación Hidrográfica del Ebro (2012). Informe sobre la masa de agua subterránea de Santo Domingo-Guara. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.) (2008-2011). Informe sobre la masa de agua subterránea de la Hoya de Huesca. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE, 21 de febrero de 2003, núm. 45, p. 7228 a 7245. Gobierno de España.

Larrey, O., Lasaosa, J. (1994). *Estudio de las características hidroquímicas de las aguas subterráneas en el somontano de Huesca*. Proyecto fin de carrera. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.

Porras, J., Nieto, P., Álvarez, C., Fernández, A., y Gimeno, M.V. (1985a). *La composición química de las aguas subterráneas naturales*. En: La calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España. Eds. IGME & EPTISA. p 17-33, Madrid.

SPSS 10.0. (Ed.). (2000). *Análisis factorial*. En: Guía para el análisis de datos. Segunda parte: análisis estadístico con el SPSS, capítulo 20, Madrid (España).

Suárez, M., Melián, C., González, P., y Fagundo, J.R. (n.d.). *Metodología de muestreo, análisis y preservación de muestras de aguas minerales y mineromedicinales*. Eds. Centro Nacional de Termalismo "Víctor Santamarina" (CENTERVISA). p 14-19, Cuba.

UNE-EN ISO 5667-3, (2013). *Conservación y manipulación de las muestras de agua*. En: Calidad del agua. Muestreo. Ed. AENOR, Madrid (España).

Younger, P.L. (2007). *Groundwater in the environment, an introduction*. Blackwell Publ. Oxford: p 1-317.

Ordoñez J. (2011). *Aguas Subterráneas—Acuíferos*. Sociedad Geográfica de Lima, Foro Peruano para el agua.

García A. (2012). *Criterios modernos para la evaluación de la calidad del agua para riego*. International Union of Soil Science (IUSS).

Ayers, R.S. y Westcot, D. W. (1985). *Water quality for agriculture*. FAO, Irrigation and Drainage Paper N° 29 rev 1. p 156, Roma (Italia).

Azcón, A., Garrido, E., y Lambán, J. (2007). La evolución del conocimiento hidrogeológico de la cuenca. Bosquejo histórico. En: *Las aguas subterráneas en la planificación hidrológica de la cuenca del Ebro*. Ed. IGME, p 4-9.

Cánovas J. (1978). *Calidad Agronómica de las agua de riego*. Publicaciones de extensión agraria. Madrid (España). 55 páginas.

Guzmán A. (2014). *Mecanismo natural controlando la composición química de las sales disueltas en el río Pánuco*. Mexican Institute of Complex Systems.

Organización Mundial de la Salud (OMS). (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. Primer Apéndice de la tercera Edición, Volumen 1, Recomendaciones.