

GEOQUIMICA DE LAS AGUAS SUBTERRANEAS EN ROCAS METAMORFICAS AL SE DE SALAMANCA

F. J. Sánchez *, M. de Andrés * y A. García **

RESUMEN

Se presentan los resultados de 77 análisis químicos de aguas subterráneas procedentes de manantiales, pozos excavados y sondeos en el Complejo Esquisto Grauváquico y otros materiales paleozoicos al Sur de la provincia de Salamanca. Se trata de aguas muy dispares, en general bicarbonatadas mixtas, con TSD (total de sólidos disueltos) entre 0,6 y 16 milimoles/l. Se pone de manifiesto una mayor salinidad de las aguas de sondeos en relación con las de pozos y manantiales, lo que demuestra la existencia de una circulación a cierta profundidad. El análisis de componentes principales muestra que la composición química de las aguas debe ser el resultado de múltiples reacciones entre el agua y los minerales que se producen en paralelo, sin que destaque ninguna en especial. La distribución geográfica ordenada de algunos elementos obliga a plantear como posible la hipótesis de la existencia de un flujo regional.

Palabras clave: *Hidroquímica, Agua subterránea, Rocas metamórficas, flujo subterráneo.*

ABSTRACT

This paper describes the results of 77 chemical analyses of groundwater from springs and wells in the «Complejo Esquisto Grauváquico» and other paleozoic materials from the south of Salamanca province. The types of groundwater are very diverse, usually bicarbonate dominant, with TDS (Total Dissolved Solids) between 0.6 and 16 milimoles/l. Salinity is shown to be greater in the drilled wells than in the dug wells and springs, which confirms the existence of deep flow. Principal Component Analysis indicates that the chemical composition of groundwater must be the result of multiple reactions between the water and the minerals that occur in parallel, with none of the reactions being specially predominant. The organization and geographic distribution of some of the elements suggest the existence of regional flow systems.

Key words: *Hydrochemistry, Groundwater, Metamorphic rocks, Groundwater flow.*

Introducción

Como parte de un plan de investigación más amplio, presentamos en este trabajo un estudio de la geoquímica de las aguas subterráneas en rocas metamórficas en una zona situada al SE de la Provincia de Salamanca (fig. 1). El área de estudio está claramente delimitada por los recubrimientos terciarios que la rodean, excepto por el S, donde el límite está constituido por rocas graníticas.

Como se trata de una primera aproximación al problema no podemos evitar extendernos en los aspectos puramente descriptivos del tema: características químicas de las aguas, distribución geográfica, estadística descriptiva, diferencias entre aguas de sondeos, pozos y manantiales, etc. Pero toda esta panorámica, muchas veces presentada como un fin en sí misma, no puede ser más que la base necesaria para comprender fenómenos y procesos de gran importancia, que podemos englobar en dos aspectos: a) Reacciones entre el agua y los minerales, tratando de identificar cuáles son los principales procesos geoquímicos en los que participa el agua subterránea. b) Ayuda al conocimiento de los sistemas de flujo regio-

* Departamento de Geología. Universidad de Salamanca.

** Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. C.S.I.C. Salamanca.

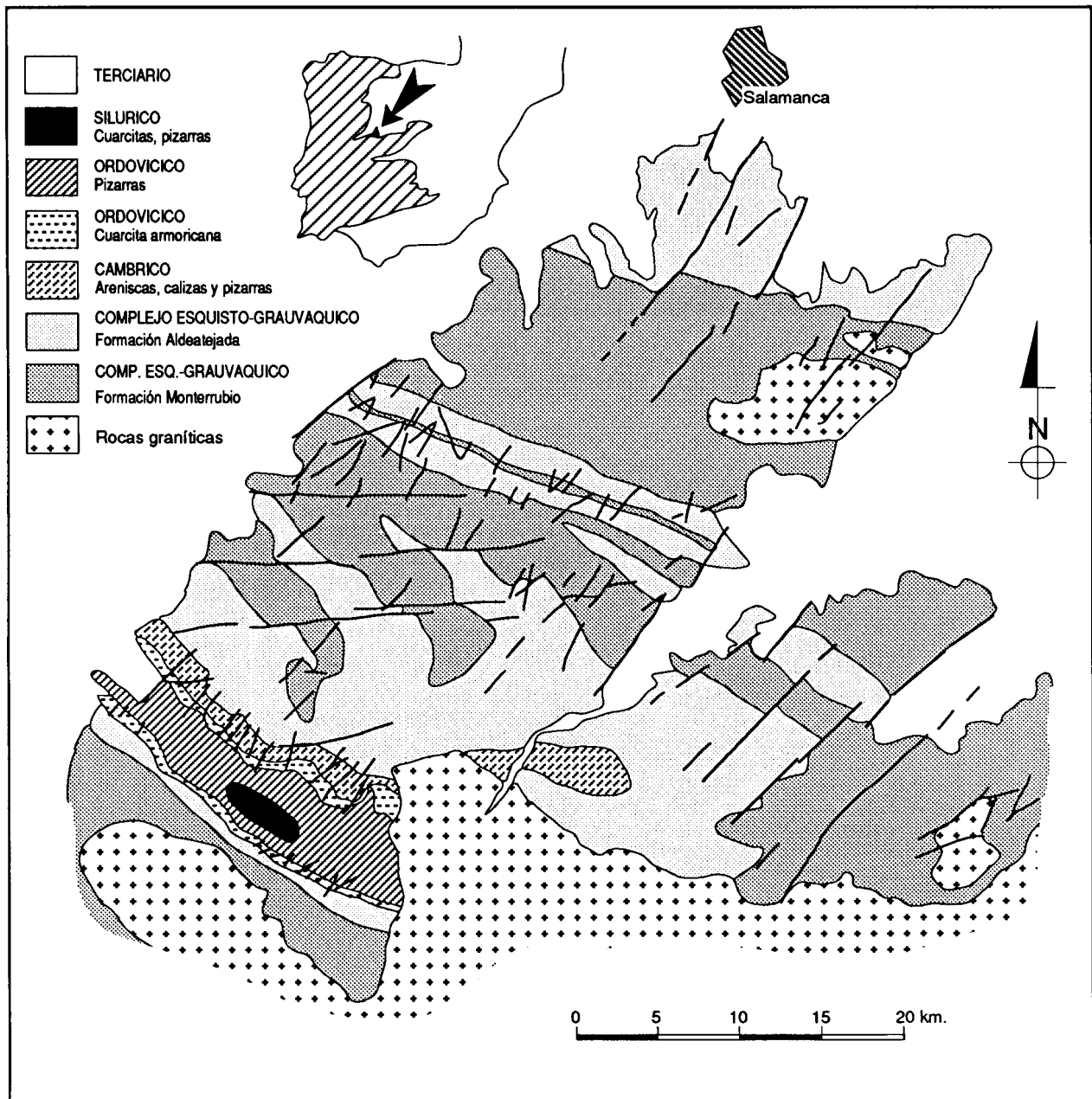


Fig. 1.—Situación y esquema geológico.

nales. En este sentido, sería importante discernir si existen amplios sistemas de flujo, siguiendo el modelo de Toth (1963), con áreas de recarga y de descarga bien diferenciadas a escala regional, o si, por el contrario, el funcionamiento hidráulico es a base de numerosos sistemas de flujo locales en los que cada pequeña vaguada actúa como línea de drenaje. Este segundo aspecto, aparte de su interés teórico,

es de gran importancia práctica en prospección y explotación de aguas subterráneas, evaluación de problemas de contaminación, etc.

En el estudio de las relaciones entre el sistema regional de flujo y la geoquímica de las aguas subterráneas pueden establecerse dos tipos de planteamientos: i) El orden lógico de investigación es que el conocimiento del flujo subterráneo sea la base para la

interpretación más detallada y fructífera de los procesos hidroquímicos, considerando, por ejemplo, los cambios producidos en la química del agua entre varias captaciones situadas a lo largo de una misma línea de flujo. Esto sólo es posible en regiones en las que el flujo es muy bien conocido en base a datos piezométricos. ii) En muchos casos, y éste es uno de ellos, no existe en la zona una red piezométrica adecuada para establecer el sistema de flujo regional, y la medida de los niveles, cuando es posible, ha de hacerse en sondeos ranurados en toda su longitud, con lo que el nivel piezométrico no corresponde a ninguna profundidad concreta, y, por supuesto, no aporta ningún dato acerca de los gradientes piezométricos verticales. En estos casos, el orden lógico de la investigación se invierte, y es la evolución de la calidad química del agua la que aporta alguna luz a un mejor conocimiento de la circulación del agua subterránea en la zona. En este mismo sentido, Erdelyi y Galfi (1988, pág. 217) abogan por la utilidad de los datos hidroquímicos para delinear los sistemas de flujo regionales, en contraposición a los datos piezométricos, siempre más escasos, costosos y difíciles de obtener.

El marco geológico e hidrogeológico

La zona ha sido estudiada en detalle por Díez Balda (1982) y Díez Balda *et al.* (1990). Es también de interés la descripción de Rodríguez Alonso (1985). En la figura 1, ya citada, se representa muy esquemáticamente la geología del área considerada. Describiremos muy brevemente los materiales que aparecen en la zona y los eventos tectónicos registrados en ella.

a) *Los materiales*

Este área está constituida por materiales sedimentarios metamorfizados, en los que se pueden distinguir los siguientes:

- a) Complejo esquisto-grauváquico (Cámbrico Inferior).
- b) Areniscas y Calizas de Tamames (Cámbrico).
- c) Pizarras de Endrinal (Cámbrico).
- d) Cuarcita Armoricana (Ordovícico).
- e) Pizarras y cuarcitas (Silúrico).

a) *Complejo esquisto-grauváquico*. Superficialmente representa la mayor parte de la zona estudiada. Desde el reciente trabajo de Díez Balda *et al.* (*op. cit.*) está datado como Cámbrico Inferior, y pueden distinguirse en él dos formaciones:

La Formación Monterrubio es fundamentalmente

pizarrosa y tiene una potencia de más de 1.000 m. Se trata de pizarras arenosas y pizarras bandeadas con algunos tramos intercalados de conglomerados, cuarcitas, microconglomerados y porfiroides. Los tramos conglomerático-cuarcíticos (de 10 a 40 m de espesor) condicionan las áreas de resalte en la topografía, al estar intercalados en materiales pizarrosos más erosionables. Lateralmente, estos tramos presentan una manifiesta continuidad (más de 12 km) en la que a veces pueden observarse cambios laterales de conglomerados de grano grueso a cuarcitas microconglomeráticas.

La formación Aldeatejada está estratigráficamente sobre la Formación anterior. Tiene una potencia de más de 2.000 m y está formada por limolitas y pizarras, con intercalaciones de areniscas, niveles carbonatados y pizarras carbonosas negras o grises.

b, c) *Areniscas y Calizas de Tamames*. *Pizarras de Endrinal*. Sobre el Complejo esquisto-grauváquico aparecen areniscas, calizas y pizarras de edad cámbrica. Las Areniscas de Tamames tienen unos 600 m de potencia y las calizas de 50 a 500 m. Sobre éstas se encuentran unos 150 m de pizarras bandeadas (Pizarras de Endrinal).

d) *Cuarcita armoricana*. El Ordovícico está representado en la zona por la Cuarcita Armoricana, con una potencia de hasta 1.400 m, y sobre ella, pizarras grises.

e) *Pizarras y cuarcitas*. Culminando la serie paleozoica, aparecen pizarras con intercalaciones de cuarcitas del Silúrico.

Los afloramientos de estos materiales citados como b, c, d y e son proporcionalmente muy reducidos y están restringidos al SO de la zona de estudio.

b) *Deformación y fractura*

La deformación de los materiales precámbricos y paleozoicos de la región se debe fundamentalmente a la orogénesis hercínica, que a su vez dio lugar al metamorfismo y plutonismo de la misma. Se han destacado tres fases principales de deformación y una etapa posterior de fracturación tardihercínica (Díez Balda, *op. cit.*).

La *primera fase* produjo pliegues de gran longitud de onda, de dirección NO-SE a E-O y esquistosidad penetrativa subvertical. La *segunda fase* produjo pliegues de plano axial subhorizontal y esquistosidad horizontal debido a un acortamiento subvertical con aplastamiento importante, creciente hacia las zonas más profundas.

La *tercera fase* es responsable de suaves antiformas y sinformas de dirección N100°E y N120°E de plano axial subvertical que llevan asociada una esquistosi-

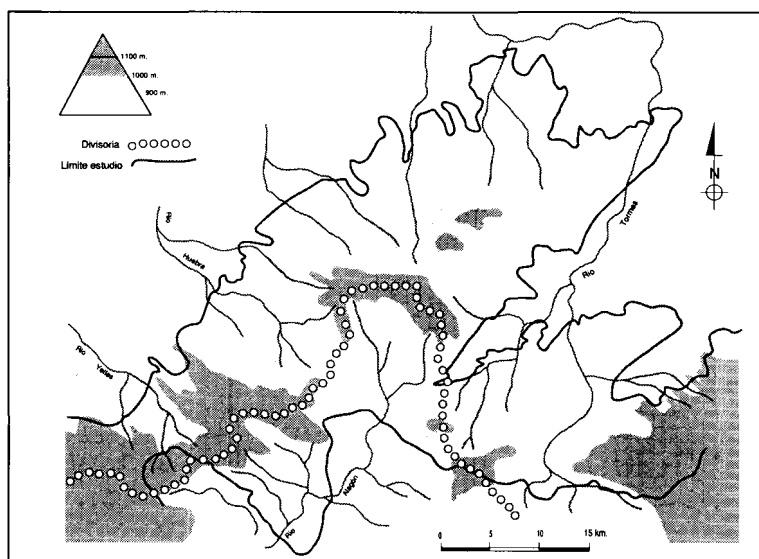


Fig. 2.—Esquema de la hidrografía y topografía de la zona estudiada.

dad de crenulación subvertical. Con esta fase parecen tener relación algunas fracturas subverticales N70°-N130°E senestras.

La *fracturación tardihercínica* es importante en la zona, destacando el sistema de dirección NE-SO tan común en todo el Sistema Central (Parga, 1969). Son además importantes las fallas de dirección N80°E y las zonas de cizalla N70°E. Algunas de estas fracturaciones tardihercínicas han jugado hasta épocas muy recientes, condicionando de forma importante la morfología actual.

c) Hidrogeología

No existe ningún trabajo sobre la hidrogeología regional de la zona investigada. Probablemente su escaso interés económico como acuífero ha motivado que las investigaciones hidrogeológicas realizadas se hayan dirigido principalmente al Terciario. Esta zona ha sido estudiada solamente mediante diversas técnicas de prospección geofísica, enfocadas a la ubicación de captaciones (Sánchez, 1985; Sánchez *et al.*, 1987). En estos trabajos se han obtenido unas ideas generales del comportamiento hidrogeológico de la región. Existen numerosos pozos excavados, probablemente más de 1.000, pero de muy poca profundidad y que extraen volúmenes de agua mínimos. El número de sondeos es más reducido, debe oscilar entre 200 y 300, con profundidades de 30 a 130 m en la mayoría de los casos. La variabilidad de los caudales es muy grande, encontrándose la mayor parte

entre 0,2 y 1 l/seg., aunque en algunos casos son absolutamente nulos y en otros, muy excepcionalmente, llegan a superar los 5 l/seg.

No disponemos de una red piezométrica que nos permita elaborar mapas o cortes de líneas isopiezométricas. No obstante, el nivel estático en la mayoría de las captaciones se encuentra muy próximo a la superficie, lo que nos permite suponer que un mapa de isopiezas nos ofrecería una superficie similar a la topografía. Con esta idea, presentamos en la figura 2 un esquema de la hidrografía y la hipsometría de la zona. Puede apreciarse que el drenaje es prácticamente radial hacia la periferia de la zona estudiada. El Alagón al S genera un relieve muy pronunciado, mientras que hacia el resto de la periferia es más suave.

El comportamiento hidráulico de los materiales parece ser el típico de las formaciones permeables por fisuración. Lógicamente, excepto los pocos metros más superficiales, no existe ningún tipo de permeabilidad por porosidad intergranular. La fracturación otorga al sistema hidráulico una heterogeneidad muy grande, de la que nos da idea la existencia de sondeos distantes unas decenas de metros y con caudales de 0 y 5 l/seg., respectivamente.

Debemos plantearnos el dilema de si es posible o no pensar en un sistema de flujo asimilable a los existentes en medios permeables por porosidad, en los que pequeñas diferencias de cota generan redes de flujo de gran profundidad desde las áreas de recarga hasta las de descarga. Es evidente que si la interco-

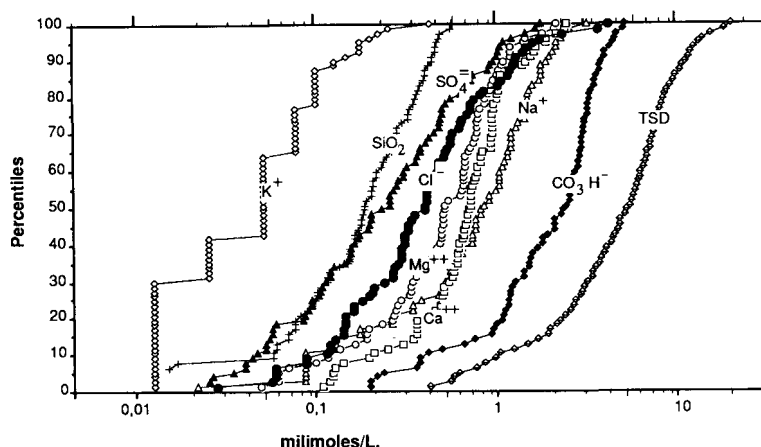


Fig. 3.—Distribución en percentiles de las especies disueltas más importantes.

nexión de las fracturas es suficiente, es posible que exista un flujo de este tipo, aunque ello es difícil de dilucidar «a priori», y es una de las incógnitas a las que nos proponemos aportar alguna luz con el estudio de la geoquímica de las aguas subterráneas.

Toma de muestras y resultados de los análisis

Fueron seleccionados 77 puntos acuíferos, que se distribuyen así: 38 manantiales, 13 pozos excavados, 17 sondeos, 3 zanjas, 6 mixtos (pozo con sondeo, manantial con zanja, etc.), cuya situación se presenta en las figuras 6 ó 7. Para establecer grupos bien definidos, se ha simplificado la clasificación del siguiente modo: las zanjas se han integrado en el grupo de los pozos excavados, al tratarse de captaciones de poca profundidad y las captaciones mixtas se han adjudicado, tras una consideración en detalle, a alguno de los grupos. Tras estas ligeras simplificaciones, los 77 puntos considerados quedan clasificados del siguiente modo: 38 manantiales, 19 pozos y 20 sondeos.

En el caso de los sondeos, la toma de muestras se realizó siempre después de un tiempo de bombeo, con el fin de que el agua recogida fuera representativa de la contenida en el terreno y no de la almacenada en la captación. Por el contrario, un serio in-

conveniente que impidió el muestreo correcto en gran parte de los puntos fue el hecho de que el agua de captaciones o manantiales es conducida directamente a un depósito, de donde fue necesario tomar la muestra. Esto es debido a que la mayoría de los puntos muestreados son utilizados para abastecimiento a núcleos urbanos. La principal consecuencia negativa de este inconveniente, aparte de una posible pérdida de CO_2 que a su vez podría aumentar ligeramente el pH, fue la imposibilidad de medir la temperatura del agua en la surgencia.

Los procedimientos analíticos utilizados fueron los siguientes:

- pH: sobre el terreno o inmediatamente en laboratorio, con pH-metro.
- Cationes: absorción atómica y emisión de plasma, con una buena concordancia entre los resultados de ambos métodos.
- Sílice: emisión de plasma.
- Sulfatos: Turbidimetría con Ba y emisión de plasma (asumiendo que todo el S estuviera como $\text{SO}_4=$), con una buena concordancia en los resultados de ambos métodos.
- Cloruros: Volumetría con Nitrato de Plata.
- Bicarbonatos: Volumetría con ClH.

Los resultados de los datos analíticos se incluyen completos en el apéndice 1 y se resumen en la tabla 1, en la que se presentan clasificados por su valor medio. Entre los cationes, los tres mayores se encuentran en concentraciones similares, mientras que en los aniones destacan los CO_3H^- , que también superan ampliamente en concentración media a las demás especies en disolución.

Tabla 1.—Resumen estadístico de los datos analíticos expresados en milimoles/l.

Elemento	Media	Mínimo	Máximo	Desv. St.	Error St.	Varianza	Coef. Var.
K^+	0,066	0,013	0,435	0,069	0,008	0,005	1,057
SiO_2	0,222	0,000	0,585	0,150	0,017	0,023	0,676
$\text{SO}_4=$	0,387	0,000	1,821	0,403	0,046	0,162	1,040
Cl^-	0,607	0,028	4,310	0,725	0,083	0,526	1,194
MG^{++}	0,635	0,049	2,193	0,450	0,051	0,203	0,709
Ca^{++}	0,807	0,110	2,506	0,514	0,059	0,264	0,637
Na^+	0,986	0,022	3,217	0,708	0,081	0,501	0,718
CO_3H^-	2,312	0,200	5,239	1,313	0,150	1,724	0,568
pH	6,47	5,6	7,2	0,353	0,040	0,125	0,054

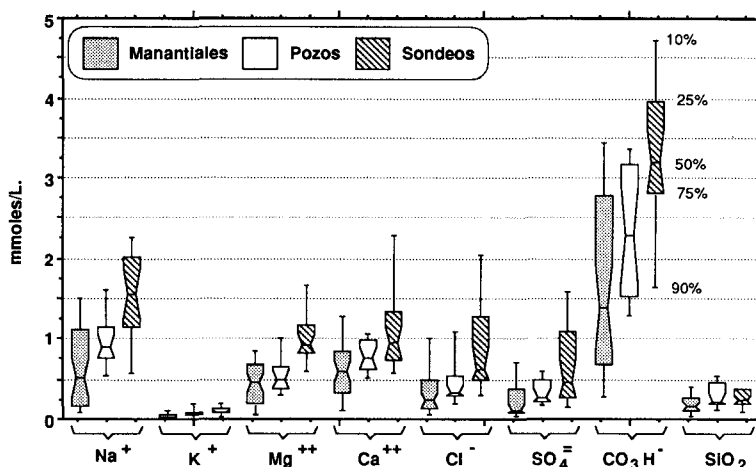


Fig. 4.—Distribución de las concentraciones y diferencia entre distintos tipos de puntos de agua.

En la figura 3 se presentan las concentraciones de las 77 muestras en las 8 especies analizadas en función de los percentiles (número de casos, en porcentaje, con un valor igual o inferior al considerado).

Diferencia entre los distintos tipos de puntos de agua

Parece necesario establecer objetivamente si las aguas correspondientes a pozos, sondeos y manantiales son realmente distintas o si las diferencias observadas entre los datos analíticos de cada grupo pueden ser debidos simplemente al azar del muestreo.

La resolución de esta cuestión es interesante porque si no se apreciaran diferencias entre la calidad química del agua procedente de captaciones profundas y superficiales, podría inferirse la no existencia de una circulación profunda, o, en cualquier caso, que las captaciones de 50 o de 100 m de profundidad sólo serían efectivas en los primeros 4 ó 6 m.

En la figura 4 se aprecia claramente un aumento en el contenido de todas las sustancias consideradas (excepto en la Sílice) al considerar la secuencia «manantiales → pozos → sondeos». Esto indicaría que, en general, los primeros aportan agua de menor tiempo de permanencia en el terreno, mientras que de los sondeos se extrae agua con mayor tiempo de permanencia, correspondiente a un flujo más profundo. El hecho de que la sílice sea el único elemento que no aumenta con el tiempo de permanencia en el subsuelo coincide con la misma observación realizada para la evolución geoquímica del agua subterránea en materiales terciarios (Sánchez, 1983; Sánchez y Blanco, 1986), donde el agua pierde sílice a lo largo

de su recorrido porque es utilizada para la transformación o neoformación de arcillas.

En general, el grupo de los pozos presenta menor dispersión de valores que los grupos de manantiales y de sondeos. Esta apreciación, que confirmaremos más adelante, indica que las captaciones superficiales constituyen un grupo más homogéneo, mientras que manantiales y sondeos incluyen casos que captan aguas de corto y de largo recorrido, o de flujo superficial y de flujo más profundo.

Para poner de manifiesto de un modo objetivo las diferencias que parecen existir entre las aguas procedentes de los tres tipos de puntos de agua considerados, se ha aplicado un Análisis de la Varianza (en adelante, ANOVA) con un solo factor de variación, sucesivamente para cada especie disuelta y para el pH, obteniéndose los valores de F que figuran en la primera columna de la tabla 2. Excepto para el K y la Sílice, las diferencias observadas son bastante grandes como para ser debidas al azar del muestreo: en la segunda columna de la misma tabla se muestra la probabilidad de cometer un error de Tipo I¹; en la segunda columna puede apreciarse que solamente para el K y para la Sílice dicha probabilidad de error es superior al 5 %, límite adoptado habitualmente (nivel de confianza: $\alpha = 0,05$).

El ANOVA solamente pone de manifiesto la diferencia entre todos los grupos considerados, en este caso tres. Para evidenciar entre qué grupos se pre-

¹ En este caso, el error de Tipo I es el que se cometería al afirmar que las muestras son distintas, en el caso de que las diferencias fueran debidas solamente al azar del muestreo.

Tabla 2.—Comparación estadística entre aguas de manantiales, pozos y sondeos.

Elemento	ANOVA		Test Scheffé		
	F	p (●)	F (m-p)	F (m-s)	F (p-s)
Mg ⁺⁺	12,723	0,01 %	0,441	12,405 (**)	6,025 (**)
Ca ⁺⁺	6,131	0,34 %	0,58	6,124 (**)	2,149
Na ⁺	13,815	0,01 %	1,816	13,806 (**)	4,089 (*)
K ⁺	3,07	5,24 %	—	—	—
Cl ⁻	4,489	1,44 %	0,021	4,153 (*)	2,657
SO ₄ =	11,57	0,01 %	0,286	0,173	0,553
CO ₃ H ⁻	11,496	0,01 %	1,668	11,427 (**)	3,198 (*)
SiO ₂	2,996	5,6 %	—	—	—
pH	9,608	0,02 %	3,04	9,013 (*)	1,123

(●) Probabilidad de error Tipo I en el ANOVA.

(*) Casos en que la probabilidad de error de Tipo I es inferior al 5 % en el test de Scheffé.

(**) Idem, inferior al 1 %.

[Error de Tipo I: en este caso, el que se cometería suponiendo que los grupos son distintos, cuando no lo son, y las diferencias observadas son debidas al azar del muestreo.]

sentan las disparidades es necesario compararlos por parejas. En este caso, se ha aplicado el test de Scheffé, que proporciona el mismo estadígrafo F que puede ser contrastado igualmente mediante la distribución de Snedecor. En las columnas 3.^a a 5.^a de la misma tabla 2 se indican estos valores de F para las comparaciones manantiales, pozos, manantiales-sondeos y pozos-sondeos. Se han indicado con un asterisco los casos en que la probabilidad de que las diferencias sean debidas al azar del muestreo es inferior al 5 % y con dos asteriscos cuando dicha probabilidad es inferior al 1 %.

Puede apreciarse que la diferencia no es estadísticamente significativa entre pozos y manantiales, mientras que sí lo es en el caso de las otras dos comparaciones, más notoria entre manantiales y sondeos.

Como conclusiones de este apartado podemos señalar que efectivamente existe diferencia estadísticamente significativa entre las aguas de los sondeos y las de los pozos y manantiales, mientras que entre estos dos últimos no se evidencia una diferenciación clara. Como apuntábamos inicialmente, esto pone de manifiesto la existencia de una circulación profunda, puesto que los sondeos aportan aguas sensiblemente distintas a las de las captaciones superficiales. Observando qué especies en disolución son las que presentan mayores diferencias entre puntos acuíferos superficiales (pozos y manantiales) y profundos (sondeos), podemos afirmar que para poner de manifiesto el gradiente geoquímico vertical del agua subterránea no debe utilizarse la Sílice ni el K⁺, mientras que los más indicados para tal fin parecen los iones CO₃H⁻, Mg⁺⁺ y Na⁺ en primer lugar, y Ca⁺⁺, Cl⁻ y pH en segundo lugar. Resta ahora por considerar el gradiente horizontal, con lo que ello puede aportarnos

acerca de la extensión lateral de la circulación del agua subterránea.

Análisis de componentes principales

Los fundamentos de este método pueden encontrarse en Davis (1986) o Le Maître (1982). Esta técnica estadística es análoga al Análisis Factorial, hasta el punto de que, como reconoce Davis (*op. cit.*, pág. 527), gran parte de los trabajos que se autodenominan como de «Análisis Factorial», no están presentando más que un Análisis de Componentes Principales.

Básicamente, el método constituye un nuevo modo de representar e interpretar gráficamente los datos en estudio, de modo que con el mínimo número de ejes se represente la máxima información. Si estamos considerando ocho variables (Ca, Mg,...), para apreciar toda la variación de los datos sería necesario representar en un espacio de ocho dimensiones, o bien considerar sucesivamente representaciones en dos o tres dimensiones con todas las posibles combinaciones entre las ocho variables medidas. Por el contrario, si disponemos de unas nuevas variables, de modo que dos o tres de ellas recojan la mayor parte de la variación o dispersión de los datos, siempre será más conveniente representar con respecto a estos nuevos ejes que utilizando las variables primitivas.

Estos nuevos ejes son los eigenvectores ² de la matriz de varianzas-covarianzas calculada a partir de los

² Por su amplio uso en la bibliografía internacional, nos permitimos utilizar los barbarismos «eigenvalores» y «eigenvectores» en lugar de los términos españoles «valores propios», «autovalores», etc.

datos primitivos. También pueden extraerse de la matriz de correlaciones, aunque si las unidades de medida son homogéneas, es preferible la utilización de la matriz de covarianzas (Le Maître, *op. cit.*, pág. 110). Por este motivo, para utilizar todas las variables en moles/l, en el Análisis de Componentes Principales hemos excluido el pH, considerando, por tanto, los siguientes parámetros: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Cl^- , CO_3H^- , $\text{SO}_4=$ y SiO_2 .

El cómputo ha sido realizado en el programa SYSTAT (Wilcoxon, 1987). En las tablas 3 y 4 se presentan las matrices de covarianzas y de correlaciones, paso previo, como se ha indicado, para el cálculo de las Componentes Principales; aunque es la matriz de covarianzas la utilizada en nuestro caso, presentamos la matriz de correlaciones para notar que existe una fuerte correlación del Mg^{++} con el Na^+ , Ca^{++} y Cl^- ; del CO_3H^- con el Ca^{++} y el Mg^{++} , y del $\text{SO}_4=$ con el Na^+ , lo que comentaremos más adelante.

En la tabla 5 se presentan los cinco primeros eigenvectores con sus cargas (la importancia que cada variable primitiva tiene en la nueva variable) y sus eigenvalores, que equivalen a la varianza explicada por cada vector.

Como puede apreciarse en la tabla 5, las dos primeras Componentes Principales explican el 90 % de la varianza total, las tres primeras el 96 %. Parece evidente la ventaja de considerar estas nuevas variables en lugar de las primitivas: en ningún caso tres

de ellas nos podrían aportar el 96 % de la información acerca de la dispersión o de la variabilidad de los datos en estudio.

La Componente Principal I está influenciada por todas las especies en disolución, proporcionalmente a su concentración media; esto quiere decir que esta Componente refleja la salinización global del agua, sin destacar ningún proceso en concreto. La Componente Principal II está influenciada principalmente por los iones Cl^- y Na^+ y, con signo negativo, por el CO_3H^- ; en formaciones sedimentarias habría que asociarla a disolución de cloruros, inexistentes en nuestra zona. Su distribución sobre el terreno no es aleatoria, de modo que no parece deberse a contaminación, que generaría valores máximos en áreas próximas a los puntos contaminantes.

Distribución espacial de las variables consideradas

En las figuras 6 y 7 podemos apreciar la distribución espacial de algunas de las variables consideradas. Sería deseable analizar separadamente manantiales, pozos y sondeos, pero el número de puntos disponibles es insuficiente para ello. A pesar de representar conjuntamente todos los tipos de puntos, en algunos casos sí se aprecian objetivamente algunas tendencias: en el caso del Na^+ y del K^+ un aumento de las concentraciones hacia el N o NE; el anión CO_3H^- , la especie disuelta más abundante,

Tabla 3.—Matriz de varianzas - covarianzas de las ocho especies disueltas más importantes.

	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Cl^-	$\text{SO}_4=$	CO_3H^-	SiO_2
Na^+	0,501							
K^+	0,029	0,005						
Mg^{++}	0,232	0,014	0,203					
Ca^{++}	0,214	0,017	0,195	0,264				
Cl^-	0,340	0,017	0,268	0,238	0,526			
$\text{SO}_4=$	0,219	0,016	0,124	0,132	0,162	0,162		
CO_3H^-	0,547	0,040	0,482	0,546	0,416	0,233	1,724	
SiO_2	0,043	0,003	0,014	0,023	0,020	0,026	0,028	0,022

Tabla 4.—Matriz de correlaciones entre las ocho especies disueltas más importantes.

	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	Cl^-	$\text{SO}_4=$	CO_3H^-	SiO_2
Na^+	1,000							
K^+	0,582	1,000						
Mg^{++}	0,727	0,453	1,000					
Ca^{++}	0,589	0,465	0,842	1,000				
Cl^-	0,662	0,347	0,820	0,640	1,000			
$\text{SO}_4=$	0,769	0,569	0,682	0,638	0,556	1,000		
CO_3H^-	0,589	0,436	0,814	0,810	0,437	0,441	1,000	
SiO_2	0,405	0,267	0,210	0,299	0,181	0,431	0,145	1,000

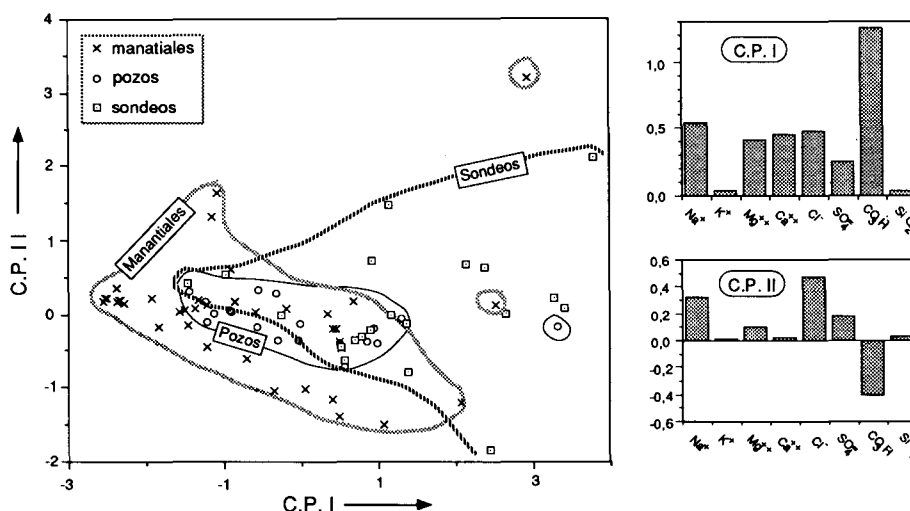


Fig. 5.—Izquierda: Relación entre los Componentes Principales I y II. Derecha: Influencia de las variables primitivas en dichas Componentes.

también parece aumentar hacia el N, y hacia la periferia de la zona. Finalmente, al observar la distribución de la Componente Principal I, que obtuvimos en el apartado anterior como indicador de salinización global del agua, podemos circunscribir con pocas excepciones los valores más bajos (por ejemplo, los negativos) en el centro de la zona, apareciendo los valores más elevados hacia la periferia y al E. También se aprecian distribuciones ordenadas con los datos de SiO₂, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ y Cl⁻, en líneas generales con tendencias similares a las presentadas.

Para explicar esta tendencia regional debemos acudir al flujo o a la geología: o bien se trata de grandes

flujos a lo largo de los cuales varía la composición química del agua, o bien, tratándose de multitud de pequeños flujos locales, es la variación de la mineralogía y de la geoquímica de las rocas la que da lugar a la tendencia regional observada.

Con los datos disponibles sobre la geoquímica de los materiales no puede encontrarse una variación de la que pudieran ser reflejo las tendencias observadas en la composición de las aguas. No resulta fácil admitir en materiales permeables por fracturación, y con una topografía suave, la existencia de flujos regionales de varios kilómetros de extensión. No obstante, y descartadas otras hipótesis, es necesario admitir que los sistemas de flujo subterráneo en los materiales metamórficos deben ser una causa importante de las tendencias observadas hacia el NE y hacia la periferia de la zona.

Un flujo de cierta amplitud, análogo a los modelos clásicos de Tóth (1963) para formaciones permeables con porosidad, debe coexistir con numerosos sistemas de flujos locales. R. A. Freeze y P. A. Witherspoon (1967) pusieron de manifiesto el efecto fundamental de la topografía sobre las redes de flujo subterráneo, constituyendo los valles principales de la zona las áreas de descarga del flujo regional. En el área estudiada, el gradiente topográfico es, en líneas generales hacia la periferia (fig. 2), lo que produciría el flujo subterráneo en ese sentido. El río Tormes, que bordea la zona por el E, y el Alagón por el S deben constituir las principales líneas de drenaje. En la cuenca del Alagón las pendientes son muy fuertes, lo que probablemente hace que la infiltración sea menor y que los flujos subterráneos sean más rápidos y más cortos, lo que explicaría que la salini-

Tabla 5.—Matriz de los cinco primeros eigenvectores.

Variable	I	II	III	IV	V
Na ⁺	0,541	0,320	0,309	-0,090	0,047
K ⁺	0,036	0,012	0,020	0,009	0,001
Mg ⁺⁺	0,419	0,104	-0,077	0,016	-0,078
Ca ⁺⁺	0,454	0,023	-0,088	0,193	0,105
Cl ⁻	0,482	0,473	-0,254	-0,069	0,001
So ₄ =.....	0,254	0,186	0,141	0,183	-0,096
Co ₃ H ⁻	1,248	-0,404	-0,008	-0,049	-0,015
SiO ₂	0,036	0,036	0,049	0,043	0,049
Eigenvalores = Varianza explicada por cada componente					
	2,531	0,537	0,196	0,088	0,031
Porcentaje del total de la varianza explicado por cada comp.:					
	74,300	15,757	5,761	2,589	0,913
Porcentaje acumulado:					
	74,300	90,057	95,818	98,407	99,320

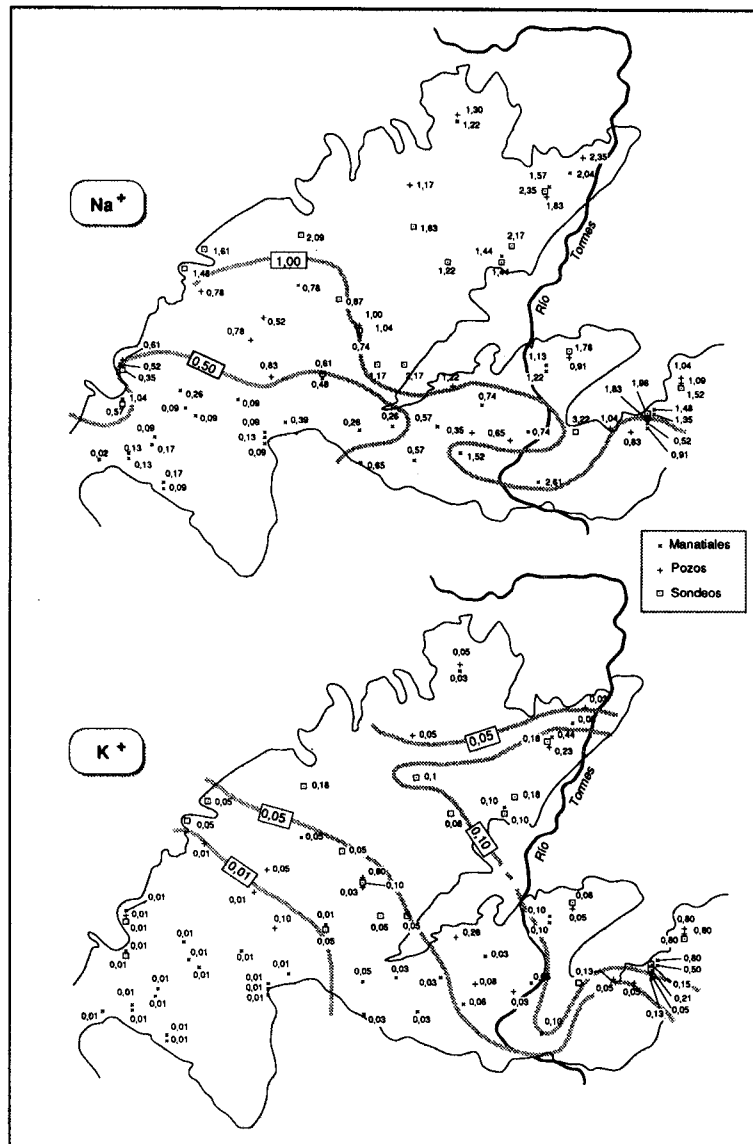


Fig. 6.—Distribución regional de las concentraciones de Na^+ y K^+ .

dad y el bicarbonato aumenten hacia toda la periferia excepto hacia el S, en el área drenada por el Alagón.

En este sentido, se explican mejor los mapas citados de distribución de la salinidad total del agua (o de la Componente Principal I) y del ión más importante, el bicarbonato. No es así en el caso de los otros dos mapas presentados, en los que se aprecia un general aumento hacia el N; en éstos, y en relación con las direcciones plausibles del flujo, solamente en el K^+ se aprecia un aumento neto hacia el Tormes. De nuevo hay que recordar que deben influir simultá-

neamente los materiales atravesados y las características del flujo, y en el futuro será necesario considerar más detenidamente la mineralogía y la geoquímica de la zona.

Discusión final

Los minerales más abundantes en la zona, principalmente en el complejo esquisto grauváquico, que ocupa la mayor parte de ella, son: cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, biotita, moscovita, clorita y se-

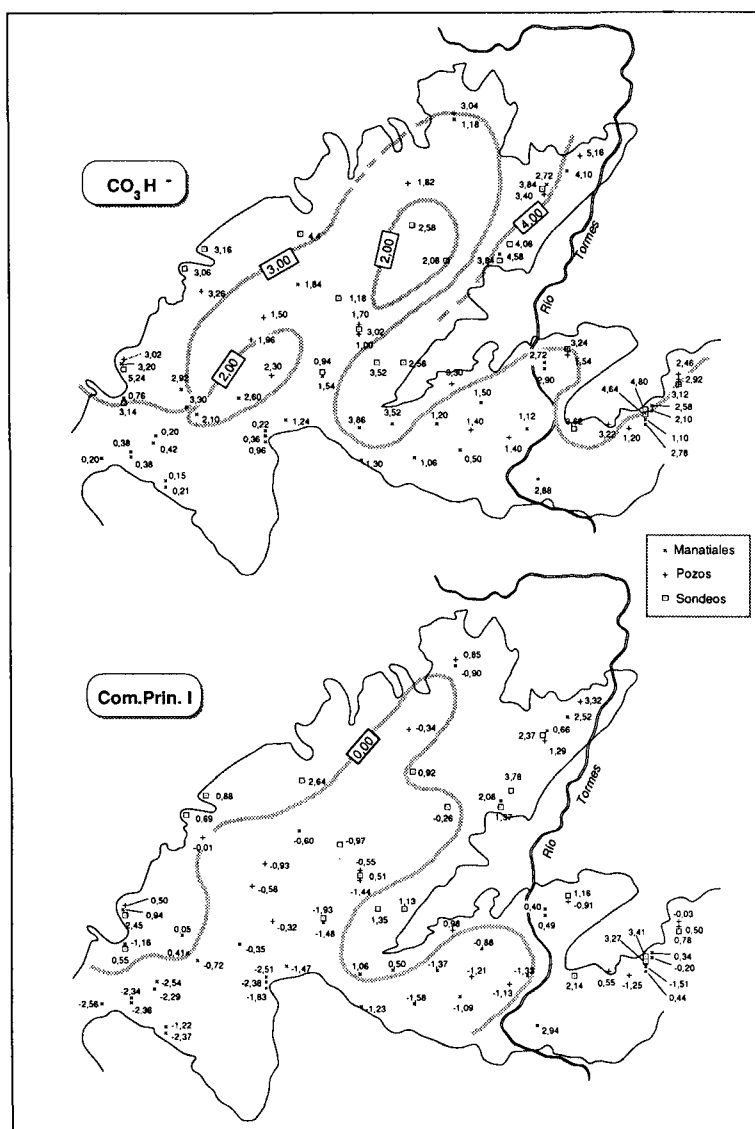


Fig. 7.—Distribución regional de la concentración en CO_3H^- y de la Componente Principal I.

ricita. Entre los minerales accesorios podemos citar: pirita, epidota, esfena, apatito, turmalina, ilmenita, circón y minerales arcillosos diversos. Parece probable que en las principales reacciones entre el agua y la roca intervengan estos minerales.

Se han calculado los índices de saturación utilizando el programa WATEQF (Plummer *et al.*, 1976) y cuyos resultados se presentan en el apéndice 2. De todos los datos generados por WATEQF hemos elegido el grado de saturación expresado como logaritmo: $\log(\text{PAI}/\text{KT})$, donde PAI es el producto de las actividades iónicas para el análisis concreto y KT es

la constante de equilibrio de ese mineral a la temperatura del agua. Lógicamente, valores positivos indican sobresaturación y negativos subsaturación con respecto al mineral considerado.

En este caso, WATEQF no facilita resultados con respecto a feldespatos o minerales arcillosos al no haberse facilitado concentraciones de Al^{3+} . Para disponer de una idea aproximada del grado de saturación de estas aguas con respecto a algunos minerales significativos, ofrecemos en la figura 8 la representación de los datos en los diagramas de estabilidad de Tardy (1969), observándose que la mayor parte de

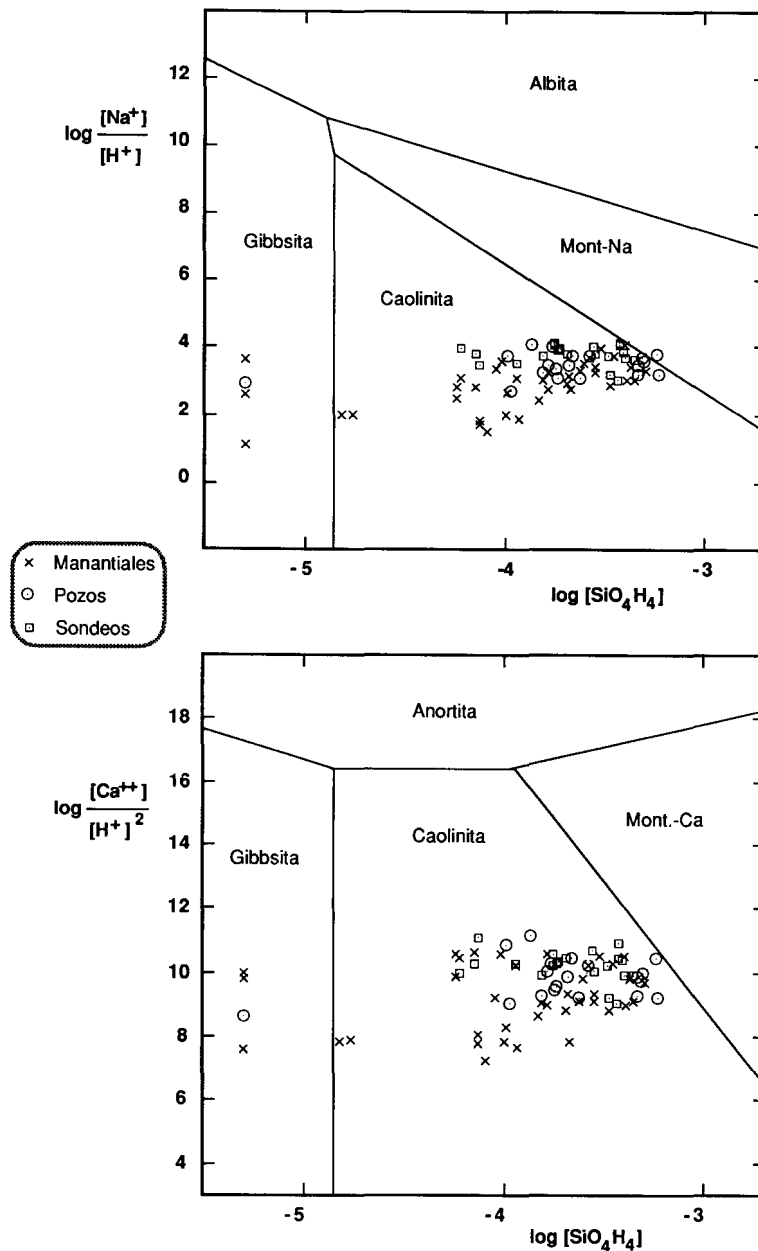


Fig. 8.—Situación de los análisis en diagramas de estabilidad (según Tardy, 1969).

los puntos aparecen en el campo de la caolinita, muy lejos de la línea de equilibrio de este mineral con la Anortita o con la Albita.

En general, se trata de aguas subsaturadas con respecto a la mayor parte de los minerales primarios, por lo que, en principio, pueden alterar a cualquiera de ellos, dependiendo de otros factores, como la velocidad de la reacción en relación con la velocidad del flujo. Solamente aparecen valores de sobresatu-

ración con respecto al Cuarzo, aunque esto no es significativo, porque la solubilidad de este mineral en ningún caso limita las concentraciones de sílice en las aguas naturales; su constante de equilibrio, $10^{-4,00}$, equivale a una solubilidad de 0,1 mmol/l (6 mg/l) de SiO_2 , mientras que en aguas subterráneas las concentraciones oscilan entre 10 y 50 mg/l de SiO_2 . Lindsay (1979) establece experimentalmente la constante de equilibrio de la sílice en suelos, en condiciones rea-

les, en $10^{-3,10}$, lo que equivale a una solubilidad de 0,8 mmol/l (48 mg/l) de SiO_2 .

La sílice procede de la alteración de los silicatos, por lo que debería ser más abundante, teniendo en cuenta la importancia de estas reacciones. Se trata de la única especie en disolución que no aumenta en la secuencia «manantiales → pozos → sondeos», lo que apunta a su implicación en procesos de transformaciones arcillosas, ya demostrados en formaciones sedimentarias (Sánchez y Blanco, *op. cit.*), donde era la única especie que no aumentaba su concentración a lo largo del flujo.

Una indicación plausible de cómo han entrado los cationes en disolución es sencilla: el Ca^{++} debe proceder de la disolución de calcita y dolomita y de la hidrólisis de la anortita; el Mg^{++} de la dolomita, biotita y clorita; el Na^+ de la albita y el K^+ de la ortosa, biotita y moscovita, aunque por su menor movilidad queda retenido en los productos de alteración de estos minerales y su presencia en el agua es menor que la de los otros cationes.

La adquisición de los aniones por la disolución no es tan simple en el caso de SO_4^- y Cl^- . El CO_3H^- , que predomina sobre los demás, debe provenir del CO_2 edáfico, en la primera etapa de infiltración y de la disolución de carbonatos. Los sulfatos tienen que proceder de la alteración y oxidación de la piritita, pero en su distribución superficial no se parecía correlación con las áreas en que afloran pizarras negras, en las que es más abundante este sulfuro. Finalmente el origen del Cl^- es aún de más difícil explicación. Puede pensarse en contaminación procedente de la superficie, pero la distribución geográfica relativamente ordenada de sus concentraciones hace desechar esta hipótesis. También es indudable su aumento en la secuencia «manantiales → pozos → sondeos» (ver fig. 4); evidentemente, no es lógico que los más contaminados fueran los sondeos, sino que debería ser al contrario. Kamineni (1987) presenta una exhaustiva revisión de los posibles orígenes del Cl^- ; básicamente pueden proceder de silicatos en los que el OH^- puede estar sustituido por Cl^- (hornblenda, apatito, biotita, turmalina) o de otros minerales que contienen Cl^- como elemento esencial (sodalita, marialita —escapolita—); en concreto, el apatito es relativamente abundante como mineral accesorio en la zona. Nordstrom *et al.* (1989a,b) en el macizo granítico de Stripa llegan a la conclusión de que los Cl^- (y parte de los cationes Na^+ y Ca^{++}) provienen principalmente de las inclusiones fluidas. No disponemos de datos sobre la verosimilitud de esta hipótesis en rocas metamórficas.

Como veíamos en la Tabla IV, existe una fuerte correlación entre las siguientes especies en disolución: $\text{Mg}^{++} \sim \text{Na}^+$, $\text{SO}_4^- \sim \text{Na}^+$, $\text{Cl}^- \sim \text{Mg}^{++}$, $\text{Ca}^{++} \sim \text{Mg}^{++}$, $\text{CO}_3\text{H}^- \sim \text{Mg}^{++}$ y $\text{CO}_3\text{H}^- \sim \text{Ca}^{++}$. De

las tres últimas correlaciones citadas podríamos deducir que la disolución de carbonatos influye significativamente en la química del agua, mientras que no existe ningún proceso plausible que pueda ser la causa de las tres primeras correlaciones. Con frecuencia se extraen conclusiones a partir de la correlación entre dos especies en disolución, cuando ello no es sino el efecto de procesos distintos que se han producido paralelamente.

Conclusiones

La mineralización de las aguas en la zona estudiada se produce como resultado de múltiples reacciones entre el agua y los minerales, imposibles de individualizar y modelizar en detalle en un estudio tan general. Será preciso un estudio de detalle de una zona más reducida para establecer un modelo de evolución geoquímica del agua a lo largo del flujo. Los principales procesos deben ser la disolución de carbonatos y la alteración de feldespatos, filosilicatos y piritita.

Las aguas de los sondeos son claramente distintas de las de manantiales y pozos, lo que pone de manifiesto la existencia de una filtración en profundidad, y que la explotación de agua subterránea en la zona no se limita a la roca alterada en superficie.

Con los datos disponibles, y sin mayor base hidrogeológica, no se puede llegar a conclusiones definitivas, pero parece necesario admitir la existencia de flujos de amplio recorrido que determinan la evolución de la geoquímica del agua subterránea. La influencia de la geoquímica de los materiales es importante, pero por el momento es difícil de cuantificar. La yuxtaposición de ambos factores, flujo y geología, hace que la distribución geográfica de los distintos elementos y variables considerados no sea idéntica y se haga difícil de interpretar.

Se hace necesario plantear un estudio más detallado, con control piezométrico, eligiendo uno o dos perfiles en el sentido del flujo subterráneo, con atención a la ubicación de los puntos en valles o interfluvios, y con una analítica más completa para poner de manifiesto, entre otras cosas, los posibles efectos de la contaminación; todo ello para acercarnos más al importante objetivo de conocer cómo es el flujo del agua subterránea en rocas permeables por fisuración.

Referencias

- Davis, J. C. (1986). *Statistics and data analysis in Geology*. Wiley, 646 págs.
 Díez Balda, M. A. (1982). *El Complejo Esquisto-grauváquico, las series paleozoicas y la estructura hercínica al*

- Sur de Salamanca*. Tesis Doctoral, Univ. Salamanca. Publicado en 1986, Ed. Univ. de Salamanca, 181 págs.
- Díez Balda, M. A.; García Casquero, J. L.; Monteserín, V.; Nozal, F.; Pardo, M. V. y Robles, R. (1990). Cizallamientos subverticales posteriores a la segunda fase de deformación hercínica al Sur de Salamanca (Zona Centro Ibérica). *Rev. Soc. Geol. España*, 3, 117-125.
- Elderyi, M. y Galfi, J. (1988). *Surface and subsurface mapping in Hydrogeology*. Wiley, 384 págs.
- Freeze, R. A. y Witherspoon, P. A. (1967). Theoretical analysis of regional groundwater flow: 2. Effect of water table configuration and subsurface permeability variation. *Water Resour. Res.*, 3, 623-634.
- Kamineni, D. C. (1987). Halogen-bearing minerals in plutonic rocks: A possible source of chlorine in saline waters in the Canadian Shield. En *Saline waters and gases in crystalline rocks*. Eds. P. Fritz y S. K. Frappe, Geol. Assoc. Canada, 69-79.
- Le Maître (1982). *Numerical Petrology*. Elsevier, 281 págs.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soils*. Wiley, 449 págs.
- Nordstrom, D. K.; Ball, J. W.; Danahoe, R. y Whittemore, D. (1989a). Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1727-1740.
- Nordstrom, D. K.; Lindblom, S.; Danahoe, R. y Barton, C. C. (1989b). Fluid intrusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1741-1755.
- Parga, J. R. (1969). Sistemas de fracturas tardihercínicas del Macizo Hespérico. *Trab. Lab. Geol. Lage*, 37, 1-15.
- Plummer, L. N.; Jones, B. F. y Truesdell, A. H. (1976). WATEQF-A FORTAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest.*, 76-13.
- Rodríguez Alonso, M. D. (1985). *El Complejo esquistograuváquico y el Paleozoico en el Centro Oeste español*. Ed. Univ. de Salamanca, 174 págs.
- Sánchez, F. J. (1983). Hidroquímica del acuífero terciario al SO de la Cuenca del Duero. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, 8, 137,146.
- Sánchez, F. J. (1985). Prospección hidrogeológica en rocas metamórficas mediante geofísica eléctrica. *Studia Geol. Salm.*, 20, 127-136.
- Sánchez, F. J. y Blanco, J. A. (1986). Neoformación de palygorskita asociada al flujo regional de las aguas subterráneas en el borde SO de la Cuenca del Duero. *Estudios Geológicos*, 42, 321-330.
- Sánchez, F. J.; De Andrés, M. A. y Tardáguila, V. (1987). Prospección hidrogeológica en rocas ígneas y metamórficas mediante Sondeos Eléctricos Verticales. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, 11, 557-566.
- Tardy, Y. (1969). *Geochimie des altérations. Etude des argiles et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*. Mem. Serv. Carte Géologique Als. Lorr., 31, 199 págs., Strasbourg.
- Tóth, J. (1963). A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Jour. Geophys. Research*, 68, 4795-4812.
- Wilkinson, L. (1987). *The System for Statistics*. SYSTAT Inc., Evanston, Illinois.

Recibido el 23 de julio de 1990
Aceptado el 14 de noviembre de 1991

