

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

PROCESOS HIDROGEOQUIMICOS EN EL ACUÍFERO DE BALANEGRA (SE, ESPAÑA).

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

DIEGO AUGUSTO FERNÁNDEZ BARELLA

PROFESOR GUÍA: DOLORINDA DANIELE

MIEMBROS DE LA COMISION: DIEGO MORATA CÉSPEDES CARLOS PARRAGUEZ DECKER

SANTIAGO DE CHILE

2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE: Geólogo POR: Diego Augusto Fernández Barella PROFESOR GUÍA: Linda Daniele

PROCESOS HIDROGEOQUIMICOS EN EL ACUÍFERO DE BALANEGRA (SE, ESPAÑA).

La unidad hidrogeológica de Balanegra (Campo de Dalias, SE España) tiene una geometría compleja. Este hecho, junto al aumento de la demanda de agua para abastecer la agricultura intensiva que se desarrolla en la zona ha creado problemas con respecto a la calidad y a la cantidad de agua disponible.

En este trabajo se utilizan diferentes técnicas hidrogeoquímicas, como también el uso de SIG, simulaciones geoquímicas y geoestadística para identificar y localizar los posibles procesos fisicoquímicos que actúan en las aguas de este acuífero.

A partir de esto se identificaron procesos de intrusión marina, de disolución/precipitación de carbonatos y evaporitas y, de contaminación antrópica. Los procesos identificados, presentan además una clara relación espacial que permite identificar las áreas donde ocurren.

La intrusión marina se presenta en sondajes cercanos a la costa y en algunos puede alcanzar hasta el 5,1% del total de la composición de las aguas; la interacción agua/roca es un proceso común en el acuífero de Balanegra, aunque las muestras presentan diferentes intensidad del proceso; la contaminación antrópica, asociada al exceso de nitrato, se ha medido en sondajes ubicados en la zona costera donde se supone un acuífero más superficial, la escama de Balsa Nueva.

Las simulaciones hidrogeoquímicas permitieron identificar que las altas concentraciones de salinidad en un grupo de muestras alejado de la costa y con altas temperaturas no pueden ser explicadas solo con la interacción agua/roca. La gran distancia a la costa (5 km), y la presencia de un acuífero superior (Balerma-Las Marinas), con agua de escasa calidad, sugiere que los datos reflejan una posible conexión hidráulica con este acuífero.

Los resultados obtenidos permiten identificar y cuantificar cuatro procesos hidrogeoquímicos diferentes que, si bien pueden ser identificados, actúan, en general, al mismo tiempo y con diferentes intensidades complicando el análisis de detalle. No obstante, en las áreas costeras domina la intrusión marina y, en proximidad del área de recarga y en la parte central del acuífero, los procesos de disolución/precipitación.

En memoria de mi padre, Ricardo Fernández Miranda (05/12/1940-03/01/2013), Q.E.P.D.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a los miembros de mi comisión: A la profesora Linda Daniele por el incansable apoyo recibido durante la redacción de esta memoria y sobretodo, por guiarme a dar un paso más en el mundo de la hidrogeología, a Carlos Parraguez, por ayudarme a dar el puntapié para iniciarme como hidrogeólogo y al profesor Diego Morata, por sus oportunas correcciones de este trabajo. También quiero agradecer al grupo de investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental (RNM-189) de la Universidad de Almería por facilitar los datos utilizados en este trabajo.

A toda la gente de CPH: Isabel, María Rosa, Mario, Gonzalo y Renzo por los últimos meses compartidos y el apoyo brindado para crecer como profesional.

A mis amigos de Alto Control F.C. por compartir todos estos años en la universidad y los que se vendrán, a mis compañeros de geología por el día a día vivido en la universidad y por todos los terrenos que hemos compartidos, y a mi polola, por estos hermosos años.

Y sobre todo, a mi familia, en especial a mis padres Verónica y Ricardo, que sin su ayuda y su cuidado no sería la persona que soy hoy.

Tabla de contenido

1	Introd	ucción1
	1.1	Antecedentes y consideraciones generales1
	1.2	Marco Geológico3
	1.2.1	Sierra de Gádor 3
	1.2.2	Cuencas Neógenas y Cuaternarias: Campo de Dalías7
	1.3	Marco Hidrogeológico 10
	1.3.1	Balanegra10
	1.3.2	Aguadulce11
	1.3.3	Balerma-Las Marinas11
	1.4	Hipótesis de Trabajo12
	1.5	Objetivos
	1.5.1	Objetivo General13
	1.5.2	Objetivos Específicos13
2	Metod	ología14
3	Result	ados y Discusiones16
	3.1	Hidrogeoquímica de Balanegra16
	3.1.1	Ubicación de Puntos de Muestreos y Balance Iónico
	3.1.2	Composición Química de las Aguas Subterráneas
	3.1.3	Factor Salino y Delta Iónico33
	3.1.4	Índice de Saturación y Simulaciones Geoquímicas
	3.2	Caracterización Hidrogeoquímica Mediante Técnicas Estadística41
	3.2.1	Estadísticos Descriptivos
	3.2.2	Análisis Multivariante41
	3.3	Comparación con la normativa legal vigente
4	Conclu	usiones
5	Biblio	grafía 49
6	Anexo	
	6.1	ANEXO A: Datos hidrogeoquímicos de Balanegra53
	6.2	ANEXO B: Delta Iónico para los años 1996 y 1991 56
	6.3	ANEXO C: Valores de índice de saturación obtenidos con PHREEQC 57
	6.4	ANEXO D: Resumen estadístico de las muestras del año 200158

Índice de tablas

Tabla 1: Resumen de litologías presentes en la Unidad de Gádor	5
Tabla 2: Resumen de procesos hidrogeoquímicos deducidos a pa	artir de las
simulaciones	41
Tabla 3: Matriz de correlación año 2001	43
Tabla 4: Parámetros controlados para la normativa legal	44
Tabla 5: Parámetros superiores a los aceptados por la normativa le	gal vigente
de la Ley Marco de Aguas (60/2000/CE)	45

Índice de figuras

Figura 1: Ubicación de la zona de estudio, Campo de Dalías2
Figura 2: Mapa geológico de la zona de estudio9
Figura 3: Mapa hidrogeológico del Campo de Dalías
Figura 4: Localización de las muestras: muestreo año 2001 16
Figura 5: Diagrama de Piper 17
Figura 6: Gráfico de Cl ⁻ vs T ^o
Figura 7: Distribución de los tres grupos de muestras
Figura 8: Análisis de tendencia 20
Figura 9: Diagramas binarios de Cl ⁻ vs Na ⁺ , Mg ²⁺ Ca ²⁺ y SO ₄ ²⁻ (A-D) 22
Figura 10: Diagrama binario Ca^{2+}/SO_4^{2-} vs Ca^{2+}/HCO^{3-}
Figura 11: Diagrama binario Mg ²⁺ vs Ca ²⁺
Figura 12: Diagrama binario $Ca^{2+}-SO_4^{2-}+Mg^{2+}$ vs HCO_3^{-}
Figura 13: Diagramas binarios de Cl ⁻ vs Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻ (a) y Ca ²⁺ /Na ⁺ (b) 26
Figura 14: Diagrama binario Cl ⁻ vs Cl ⁻ /HCO ₃ ⁻
Figura 15: Diagrama binario Cl ⁻ vs B 28
Figura 16: Diagrama binario SO ₄ ²⁻ vs B
Figura 17: Diagrama binario Cl ⁻ vs Sr ²⁺
Figura 18: Diagrama binario SO_4^{2-} vs Sr^{2+}
Figura 19: Diagrama binario Sr ²⁺ vs Ca ²⁺
Figura 20: Diagrama binario Cl ⁻ vs Sr ²⁺ /Ca ²⁺
Figura 21: Factor salino correspondiente al muestreo del año 2001 33
Figura 22: Factor salino para muestras con que se dispone información de los
3 años de estudio
Figura 23: Delta iónico correspondiente al muestreo del año 2001 35
Figura 24: ΔCa^{2+} vs ΔNa^+ para cada muestra. La línea representa la proporción
1:1
Figura 25: Índices de saturación (IS) respecto a dolomita (a), halita (b), yeso
(c) y calcita (d)
Figura 26: Concentraciones de sulfato (A), calcio (B) y magnesio (C) acorde a
las simulaciones geoquímicas realizadas con PHREEQC 40
Figura 27: Dendrograma de variables año 2001 42
Figura 28: Dendrograma de observaciones año 2001 42
Figura 29: Concentración de nitratos en las muestras de Balanegra 44

1 Introducción

1.1 Antecedentes y consideraciones generales

El Campo de Dalías (Figura 1), ubicado en la provincia de Almería, en la costa mediterránea del sur de España, ha experimentado un fuerte crecimiento económico en los últimos 40 años debido al desarrollo de la agricultura intensiva bajo plástico cuyos productos abastecen principalmente a los países del norte de Europa. Como consecuencia la alta rentabilidad de esta actividad se ha producido un aumento constante de la superficie invernada, que a su vez se ha traducido en un aumento de la demanda de agua. Desde un punto de vista climático el Campo de Dalías es un área semiárida con ausencia de agua superficial. El principal recurso hídrico de esta área es el de origen subterráneo y en este contexto, el uso intensivo y la demanda creciente, han llevado a la declaración de sobreexplotación de acuíferos en 1986 (B.O.E. Nº 312 del 24 de Diciembre). Los indicios de sobreexplotación se manifestaron ya en los años 70 y actualmente esta condición persiste. El uso de estos acuíferos, tanto por los bombeos como por las actividades humanas (incremento de población, turismo, desarrollo tejido industrial) que se practican en superficie, han deteriorado tanto la calidad de las aguas como los niveles piezómetros.

Desde un punto de vista hidrogeológico, dentro de Campo de Dalías, se logran distinguir 3 unidades, con características geométricas e hidrogeológicas internas muy complejas en dos de ellas (IGME-Yrida, 1977; IGME, 1982; Thauvin, 1986): acuíferos de Balerma-Las Marinas, Aguadulce y Balanegra (Pulido Bosch et al., 1987).

En el caso de acuíferos carbonatados costeros intensamente explotados, como es el caso de Balanegra, la principal fuente de contaminación es a menudo la intrusión marina (Custodio, 2010). Proceso que ocurre cuando la cota hidráulica de un acuífero se sitúa por debajo del nivel del mar y que tiene como consecuencia un aumento en la salinidad en los pozos o sondeos ubicados cerca de la costa. Por esta razón y para poder diseñar un manejo óptimo de los recursos es muy importante determinar el alcance de la cuña salina tierra adentro y llegar a definir la ubicación de la zona de mezcla entre agua de mar y agua dulce.



Figura 1: Ubicación de la zona de estudio, Campo de Dalías. Fuente: Modificado de Google Earth

Los acuíferos carbonatados son sistemas geoquímicos dinámicos en los que la interacción agua-roca ocurre constantemente (Hanshaw and Back, 1979) debido a la alta tasa de disolución de los minerales carbonatados. La zona más activa, desde un punto de vista químico, es la zona de mezcla donde el agua de mar y el agua subterránea de recarga se encuentran. Varios procesos ocurren cuando dos tipos diferentes de agua interactúan ya que los índices de saturación de los minerales pueden variar debido a contrastes de salinidad y de pH (Wigley and Plummer, 1976; Corbella and Ayora, 2003) lo que puede favorecer la precipitación y disolución de minerales, como también el intercambio catiónico y variar las propiedades hidráulicas del acuífero.

Los acuíferos del Campo de Dalias representan los recursos más importantes de la provincia de Almería y por ellos han sido estudiados por diferentes autores (Pulido-Bosch, 1987; Vallejos, 1997; Molina, 2002; Daniele, 2009). Estos mismos autores han detectado todos los procesos hidrogeológicos anteriormente mencionados, sin embargo, todas las investigaciones anteriores se han concentrado en los acuíferos del borde oriental del sistema (Aguadulce), dejando de lado al acuífero de Balanegra ubicado en el margen occidental. Con el fin de alcanzar un mayor conocimiento del complejo sistema acuífero del Campo de Dalías es importante determinar y entender los procesos hidrogeoquímicos de las aguas del acuífero de Balanegra. Esto permitirá tener un mayor conocimiento del funcionamiento y de las relaciones existentes entre estos recursos hídricos y poder esbozar la probable evolución futura considerando un impacto antrópico como el que existe en el presente.

1.2 Marco Geológico

En este capítulo se realiza la descripción de materiales que se reconocen en el área de estudio (Figura 2): El basamento metamórfico de Sierra de Gádor y la cuenca Neógena y Cuaternaria del Campo de Dalías.

1.2.1 Sierra de Gádor

La Sierra de Gádor está formada por rocas pertenecientes al Complejo Alpujárride y están representados los Mantos Inferiores e Intermedios (Junta de Andalucía, 1985). Afloran dos unidades bien representadas: La de Gádor en la base y la de Félix a techo. La unidad de Gádor aflora en la cima y la mayor parte de la vertiente meridional de la Sierra de Gádor. La unidad de Félix aflora en una extensión muy reducida al extremo sur.

1.2.1.1 Unidad de Gádor

La mayor parte de las rocas que afloran en la vertiente meridional de la Sierra de Gádor pertenecen a esta unidad, definida por primera vez por Jacquin (1970). En la Tabla 1 se muestra un resumen de las características de la unidad de Gádor. Esta unidad se incluye dentro de los Mantos Inferiores (Junta de Andalucía, 1985) y se considera que es la unidad tectónica más baja situada sobre el Complejo Nevado-Fliábride (Orozco, 1972; Aldaya et al., 1979; Azañon et al., 1994). Incluye dos niveles estratigráficos que de muro a techo son unas filitas y cuarcitas de edad Permo-triásica y un potente tramo carbonatado a techo de la anterior cuyo grado de metamorfismo es generalmente bajo. Orozco (1972), describe sus principales características en el sector occidental del macizo, siendo según dicho autor, más abundantes los términos calizos en los tramos inferiores y superiores de la serie y dolomíticos en la parte intermedia. Se pueden distinguir cuatro formaciones que se presentan a continuación.

Filitas y cuarcitas

El término basal de la unidad de Gádor está representado por una alternancia de filitas muy poco recristalizadas y bancos de cuarcitas micáceas. En la vertiente sur son escasas y solo afloran al oeste de la misma. La edad atribuible a esta formación es Permo-triásica, ya que aunque no está datada se ubica bajo materiales con fósiles de edad Triásica. Las potencias de este conjunto oscilan entre los 70 y 200m. Los minerales que componen este conjunto son: cuarzo, mica blanca, clorita, sericita, calcita, óxido de hierro y esporádicamente albita.

Calcoesquistos inferiores

El término carbonatado más bajo aflora solo en el sector nororiental de la sierra y está constituido por esquistos calcáreos de tonos amarillentos y marrones, a los que suelen acompañar margas y argilitas. Se le atribuye una edad triásico inferior medio ya que las calizas a techo se han datado como Ladiniense. Se han encontrado los siguientes fósiles: *cf. M. goldfussi, Myophoria sp y Cylindrium sp* (Voermans y Baena, 1983).

Formación	Edad	Litologías	Potencia
Calcoesquistos y calizas superiores	Carniense	Calcoesquistos , calizas margosas, calizas tableadas, margas rojizas, dolomías.	200 a 500m
Dolomías y calizas	Ladiniense	Dolomías grises, dolomías oscuras con intercalaciones de calizas tabladas y calizas margosas.	350 a 550m
Calcoesquistos inferiores	Anisiense	Esquistos calcáreos con sericita, calizas tableadas, margas.	100 a 200m
Filitas y cuarcitas	Permo-Triásico	Filitas, cuarcitas y calcoesquistos.	70 a 200m

Tabla 1: Resumen de litologías presentes en la Unidad de Gádor.

Fuente: Modificado de Martín-Rosales, 1993.

Dolomías y calizas

Corresponde al tramo situado a techo del anterior. Predominan las dolomías que se presentan en bancos de entre 0,5 y 1,0 m. Existen además otros tipos de roca: dolomías marrones grises tableadas (a veces masivas), dolomías grises claras en capas delgadas, así como dolomías grises oscuras y negras localmente con facies franciscana. También se incluyen dentro de este tramo y en su parte superior: calizas con abundantes fósiles y calizas margosas. La potencia de esta formación es muy variable, siendo de al menos 400m. Se le asigna la edad Ladiniense (Voermans y Baena, 1983) a partir de los fósiles: *Myophoria sp., Miophoriopsis pseudocorbula cf. Subundata, Ascosymplegma sp., Chondrites sp.,* además de ostrácodos y conodontos que fijan una edad Ladiniense.

Calcoesquistos y Calizas superiores

Corresponde al tramo final de la Unidad de Gádor y aflora sobretodo en el tercio central de la vertiente sur. Está constituido fundamentalmente por calizas tableadas, aunque pueden observarse calizas dolomíticas y calizas margosas, todas ellas finamente estratificadas. Su potencia es muy variable. En el sector centro-sur, donde están muy bien representadas, poseen más de 100m de espesor pudiendo superar los 200m. Este tramo está datado Carniense (Triásico Superior) (Voermans y Baena, 1983) a partir de los siguientes fósiles: *Climacodichnus cf. Corrugatus y Biformites sp.*

1.2.1.2 Unidad de Félix

Descrita inicialmente por Jacquin (1970), quien la considero como unidad independiente; posteriormente Aldaya y Ewert (1979) la correlacionan con la unidad de Murtas, por lo que se interpretaban como un mismo manto alpujárride. Posteriormente, Sanz de Galeano (1985) interpreta esta unidad como una escama del manto de Gádor. Azañon et al. (1994) considera que esta unidad pertenece a la Unidad de Salobreña. La presencia de micaesquistos paleozoicos incluye a esta unidad dentro de las unidades intermedias según la clasificación de la Junta de Andalucía (1985). De base a techo existen los siguientes tramos litológicos.

Micaesquistos y cuarcitas esquistosas

La base del manto de Félix está constituida por una formación de micaesquistos y cuarcitas esquistosas que solo aflora en una porción muy reducida en el extremo noroeste de la Sierra de Gádor. Contienen los siguientes minerales: albita, apatito, biotita, calcita, clorita, mica, grafito, limonita, cuarzo, rutilo, turmalina y circón. Tiene una esquistosidad bien desarrollada. Se le atribuye una edad paleozoica y una potencia máxima de 60m.

Filitas y cuarcitas

Las filita son esencialmente iguales a las que aparecen en la unidad de Gádor y en su base son abundantes los tramos cuarcíticos y de esquistos verdes. Muestra los siguientes minerales: cuarzo, albita, calcita, clorita, mica blanca, aragonito, rutilo, turmalina y circón. Su potencia puede llegar a los 150m. Se le atribuye una edad Permo-triasica.

Calizas y dolomías

En la base de este tramo aparece un nivel de pocos metros de espesor formado esencialmente por calcoesquistos. Las calizas y dolomías que aparecen a techo están ligeramente metamorfizadas. La potencia es en general inferior a los 100 m. Se han encontrado los siguientes fósiles: *Myophoria cf. goldfussi, Mytilus cg. compressiosculus, Omphaloptycha gregaria, Teichicnus*, además de ostrácodos, conodontos y Holoturioideos (Voermans y Baena, 1983). Se ha determinado la misma edad Triásico Medio-Superior que a los tramos equivalentes de la Unidad de Gádor.

1.2.2 Cuencas Neógenas y Cuaternarias: Campo de Dalías

El Campo de Dalías forma cuencas con importantes acumulaciones de sedimentos principalmente desde el Mioceno Superior hasta la actualidad. Durante el Mioceno Superior toda el área de estudio estaba sumergida y en continuidad con la Cuenca de Alborán. En la actualidad, el área de estudio esta emergida debido a los procesos tectónicos acontecidos.

A continuación se describen los materiales de edad Mioceno Superior, Plioceno y Cuaternario que afloran en el Campo de Dalías. Este sector corresponde a una cuenca sedimentaria Neógena y Cuaternaria conectada en su límite meridional con el Mar de Alborán. El límite septentrional del Campo de Dalías son los afloramientos metamórficos de Sierra de Gádor, aunque en el extremo sur (sector de Guardias Viejas) también afloran calizas y dolomías del complejo Alpujárride.

1.2.2.1 Materiales del Tortoniense Superior-Mesiniense Inferior basal

Afloran en el borde norte del Campo de Dalías de forma discordante sobre el basamento formado por las Unidades de Gádor y Félix. El afloramiento más completo de rocas sedimentarias de esta edad se encuentra en la población de Vicar. La serie estratigráfica de este sector ha sido descrita por varios autores (Perconig, 1976; Addicott etl al., 1979 y Baena y Ewert, 1983) quienes la han denominado Formación Vicar.

La Formación Vicar, en el afloramiento donde se definió, comienza con más de 40 m de conglomerados marinos. Acumulaciones de moluscos le atribuyen el origen marino. La serie continua con conglomerado de cantos de caliza y dolomía. El resto está formada por calizas bioclásticas de grano grueso y calcarenitas. La fauna encontrada es muy variada y abundante, está compuesta por foraminíferos y macrofauna con *Pecten aduncus, Pecten jacobeaus, Ostrae cf. digitalina, Schizechinus duciei.* A partir de estos fósiles esta se le ha asignado a esta formación la edad Tortoniense superior-Mesiniense por varios autores (Perconig, 1976; Addicott etl al., 1979 y Baena y Ewert, 1983).

1.2.2.2 Materiales del Plioceno

Autores previos han estudiado materiales del Plioceno del Sur de Almería y concretamente del Campo de Dalías (Fourniguet et al., 1975; Perconig, 1976; Addicott etl al., 1979). Más recientemente, Aguirre (1998) realiza un estudio sintético de los materiales Pliocenos de la provincia de Almería, distinguiendo dos unidades. La unidad I esta datada con microfauna marina como Plioceno Inferior, mientras que la unidad II, escasamente representada en el Campo de Dalías, se ha datado como Plioceno Superior.

1.2.2.3 Plioceno Inferior

La Unidad I, según Aguirre (1998), está representada en el área de estudio por diferentes facies que evolucionan lateral y verticalmente según el medio del depósito. A lo largo del río de Adra afloran los sedimentos pliocenos más occidentales y corresponden a unos 100m de arenas, brechas y conglomerados. Más hacia el este, en Balanegra, se identifica una alternancia de conglomerados y arenas bioclásticas, a veces conglomerados masivos que corresponderían a facies de prodelta y frente deltaico. Finalmente hacia el sur y el este aparecen los materiales pliocenos más representativos del Campo de Dalias que corresponden a una secuencia de somerización.



Figura 2: Mapa geológico de la zona de estudio. Fuente: Modificado de Marín, 2005.

1.2.2.4 Plioceno Superior

Esta unidad se presenta discordantemente sobre la Unidad I y posee solo 2 m de potencia. Está formada por arenas y conglomerados con abundantes rodolitos. La escasez de afloramiento de esta unidad impide realizar una interpretación del ambiente sedimentario.

1.2.2.5 Materiales del Cuaternario

Los sedimentos cuaternarios se disponen sobre el basamento en el borde Norte del Campo de Dalías y sobre las demás rocas Neógenas. Los sedimentos se han depositado en diferentes sistemas que corresponden tanto a sedimentos marinos como continentales. Están representados por abanicos aluviales, limos rojos, terrazas marinas, depósitos litorales y karstificación.

1.3 Marco Hidrogeológico

Se distinguen tres unidades hidrogeológicas en el Campo de Dalías: Balerma-Las Marinas, Aguadulce, en el sector oriental y Balanegra, situada en el sector occidental (Figura 3).

1.3.1 Balanegra

El acuífero de Balanegra, está formado en mayor parte por las dolomías alpujárrides del manto de Gádor con potencias que varían entre los 200 y 1000m También las calcarenitas miocenas y, ocasionalmente, las calcarenitas pliocenas y algunos depósitos recientes. Esta geometría, relativamente sencilla, se complica en el extremo más occidental, donde el desplazamiento de una franja de filitas y cuarcitas ha separado dos tramos carbonaticos, a su vez fracturados, que forman pequeños conjuntos; tal es el caso de la "Escama de Balsa Nueva".

Thauvin (1986), y el informe del IGME (1982), analizan en profundidad los límites del acuífero. El límite septentrional y occidental lo forman las filitas basales del manto de Gádor, de naturaleza impermeable. Al NE una falla inversa junto con una inyección de filitas, cortadas en la Galería de los Lobos constituye el otro extremo. El límite SE corresponde con el borde final del horst de Guardias Vieja y cabe pensar que sea de intercambio hídrico nulo al contactar los materiales carbonaticos del acuífero con las metapelitas de la base del horst. Por último, el limite SW no está muy claro, pues los afloramientos están fosilizados por glacis o recubiertos por la Escama de Balsa Nueva y por los materiales neógenos.

1.3.2 Aguadulce

La unidad de Aguadulce está formada principalmente por metapelitas triásicas, calizas y dolomitas; calcarenitas Miocénicas, margas, yeso, andesitas y conglomerados que pueden alcanzar una potencia de 100m; Los depósitos Pliocenos constituyen una formación margosa que alcanza potencias de entre 500 a 700m que dan paso gradualmente a depósitos de margas arenosas, arenas, calcarenitas y depósitos cuaternarios.

El acuífero más importante está formado por estratos carbonatados de edad Triásica. Las calcarenitas del Mioceno se ubican discordantemente sobre los carbonatos Triásicos pero parecen estar conectadas hidráulicamente. Las calcarenitas Pliocénicas y material Cuaternario son permeables y forman el acuífero superior.

1.3.3 Balerma-Las Marinas

La unidad hidrogeológica de Balerma-Las Marinas es la de mayor extensión de todo el Campo de Dalías. Ocupa unos 225 Km² de superficie y se desarrolla a todo lo largo de la llanura litoral en la parte central del Campo.

El material acuífero que define a esta unidad está esencialmente formado por calcarenitas Pliocenas que pueden alcanzar potencias de hasta 120m. A esta se le asocian unos depósitos cuaternarios también con comportamiento acuífero. El espesor de estas calcarenitas decrece, en general, de norte a sur, aumentando a la vez la proporción en elementos terrígenos. El muro impermeable del acuífero lo forman margas grises pliocenas cuyo espesor puede alcanzar 700m. Dado que existe un paso gradual desde las calcarenitas a las margas, el cambio de permeabilidad es igualmente progresivo. Pulido Bosch et al., 2000, afirman que en las condiciones hidrodinámicas actuales, el potencial hidráulico es mayor en esta que en las confinantes y se produce una descarga hacia ellas.



Figura 3: Mapa hidrogeológico del Campo de Dalías Fuente: Modificado de Daniele, 2013.

1.4 Hipótesis de Trabajo

El Campo de Dalias corresponde a una zona donde el agua subterránea está muy estudiada (Daniele, 2009; Molina, 2002; Vallejos, 1997; Pulido-Bosch, 1987). En los acuíferos cercanos son conocidos los efectos de la intensa explotación debido a la agricultura que abastece a gran parte de Europa. Uno de esos casos es del acuífero costero de Aguadulce donde existen procesos de disolución/precipitación de calcita y dolomita, intrusión de agua de mar y mezcla entre acuíferos (Daniele, 2012).

Considerando que el acuífero de Aguadulce tiene características similares al acuífero de Balanegra, surge que la primera hipótesis de trabajo es que los procesos identificados en otras zonas de Campo de Dalías puedan estar presentes en la zona de estudio. Uno de los procesos que espero encontrar y que probablemente sea uno de los más importantes en la zona de estudio sea la mezcla de agua subterránea con agua marina. Debido al crecimiento exponencial de la agricultura y la consiguiente explotación del agua subterránea en los últimos años, se espera poder observar un cambio en la calidad de las aguas.

Finalmente, se cree que deben existir puntos de muestreos que ya no son aptos para abastecer el consumo de agua para la agricultura ya que no cumplen los parámetros detallados en la Ley Marco de Aguas 2000/60.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Identificar los procesos hidrogeoquímicos que actúan en las aguas subterráneas del acuífero de Balanegra.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Identificar el origen de las aguas del acuífero: Aguas de recarga, intrusión marina y/o fluidos profundos.
- Determinar si existen procesos de mezcla de aguas entre el acuífero de Balanegra y agua de mar (en su contacto con el Mediterráneo) y/o fluido profundo (en las zonas intensamente fracturadas y con elevadas temperaturas).
- Evaluar si existe una variación temporal en los procesos existentes en el acuífero.
- Evaluar la calidad de las aguas del acuífero de Balanegra en el marco de la normativa legal vigente de España.

2 Metodología

En las labores realizadas en esta memoria destaca el tratamiento de datos hidrogeoquímicos. La información presente en la base de datos corresponde a un registro de alrededor de 80 registros en cerca de 44 puntos de la zona de estudio, distribuidos entre los años 1991, 1996 y 2001. Los datos del 2001 corresponden a los datos en la elaboración de la tesis "Daniele L., 2007", los datos de 1996 y 1991 corresponden a los de la tesis de "Molina, L. 1998" y pertenecen al Grupo de Investigación "Recursos Hídricos y Geología Ambiental" de la Universidad de Almería. El uso de estos datos me permitirá determinar diferentes procesos fisicoquímicos del acuífero de Balanegra así como la evolución hidrogeoquímica sufrida por las aguas en una década.

La metodología para este trabajo se dividió en tres puntos principales: recopilación y tratamiento de datos, caracterización estadística y simulaciones hidrogeoquímicas.

Para poder analizar espacialmente los resultados analíticos se utilizó el software SIG ArcMAP (ESRI, 2011) con el fin de poder entender como varían los procesos espacialmente en el área de estudio focalizándose en los principales iones de interés (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻).

Los diagramas para la identificación del tipo de agua se crearon utilizando el software AquaChem 2011.1, lo que nos permite identificar las muestras en cuanto a zonas y tipo de agua, ayudando a esclarecer los procesos que actúan y las zonas donde se dan. Por otra parte, los diferentes diagramas binarios acá utilizados fueron creados a través de Microsoft Office Excel 2010.

Para poder entender de mejor manera los procesos fisicoquímicos que actúan dentro del acuífero se ha calculado el factor salino y el delta iónico. El primero determina la proporción de agua de mar presente en las muestras y se obtiene calculando el porcentaje teórico de mezcla considerando al Cl⁻ como elemento conservativo. Se asume que todo el Cl⁻ es de proveniencia marina, por esto la contribución de agua de mar (x) se calcula de la siguiente manera:

$$x = \frac{C_{Cl,sample} - C_{Cl,f}}{C_{Cl,sea} - C_{Cl,f}} x \ 100$$

Donde $C_{Cl,sample}$ corresponde al contenido de Cl^- en las aguas muestreadas, $C_{Cl,f}$ corresponde al contenido de Cl en una muestra de agua representativa de agua de recarga y $C_{Cl,sea}$ corresponde al contenido de Cl^- en una muestra de agua de mar de Almería.

A partir del factor salino (x), se puede calcular el delta iónico explicado anteriormente. El valor del ion es obtenido como la diferencia entre el valor medido en la muestra analizada y su desviación teórica considerando una mezcla ideal entre agua de mar y agua dulce (Fidelibus et al., 1993).

$$\Delta C_i = C_{i,sample} - C_{i,mix}$$

Donde ΔC_i es la desviación del ion i, $C_{i,sample}$ es la concentración medida del ion i en la muestra y $C_{i,mix}$ es la concentración teórica del ion i en la mezcla conservativa de agua de mar y agua dulce. Un delta iónico positivo indica enriquecimiento por algún proceso modificador como disolución de minerales o intercambio catiónico. Valores cercanos a cero indican una mezcla conservativa.

Para el cálculo de concentraciones de equilibrio, molalidad, actividad de las diferentes especies acuosas, índices de saturación (dolomita, calcita, yeso y halita) y modelación inversa se utilizó PRHEEQC (Versión 3.12). Información sobre cinética no se utilizó basándose en la suposición de que los carbonatos, sulfatos y haluros poseen una rápida respuesta a la disolución alcanzando rápidamente el equilibrio. Las simulaciones no incluyen procesos de transporte de reactivo.

Finalmente, para complementar los pasos mencionados anteriormente, se realizó una caracterización hidrogeoquímica mediantes técnicas estadísticas donde cabe destacar el análisis multivariante de datos aplicado a una matriz m x n, donde m es el número de observaciones y n es el número de variables. Este tipo de estudios estadísticos se utiliza, por ejemplo, para establecer la relación entre diferentes parámetros fisicoquímicos (Morell et al., 1996, Sánchez Martos et al., 2001a y b, Vallejos 1997, Vallejos et al., 2001 y 2005, Daniele et al., 2008). Para este trabajo se harán análisis de conglomerados y coeficiente de correlación de Spearman usando el programa Statgraphics Centurion XVI.II.

El análisis de conglomerados se realiza agrupando variables con respecto a una matriz que representa el grado de similitud de estas. El método de agrupamiento utilizado en este programa ha sido el del vecino más próximo (distancia mínima) y la distancia euclídea cuadrado. Se realizaron dendrogramas tanto para las variables como las observaciones para todas las muestras de Balanegra.

3 Resultados y Discusiones

3.1 Hidrogeoquímica de Balanegra

3.1.1 Ubicación de Puntos de Muestreos y Balance Iónico

Existe un total de 44 muestras para el año 2001 tomadas entre los meses de Mayo y Junio, distribuidas tal como muestra la Figura 4. También existen 17 muestras para el año 1991 tomadas en el periodo del mes de Octubre y 18 muestras para el año 1996 correspondientes al mes de Junio.

Todas las muestras analizadas tienen un error aceptable, puesto que todas estas tienen un balance iónico cuyo error menor al 5%, variando entre -2,78% y 3,00%. El balance iónico de todas las muestras de 1991, 1996 y 2001 se presentan en las tablas A1, A2 y A3 del Anexo A, respectivamente.



Figura 4: Localización de las muestras: muestreo año 2001. Fuente: Elaboración propia.

3.1.2 Composición Química de las Aguas Subterráneas

Las tablas A1, A2 y A3 del Anexo A muestran los resultados de los análisis químicos para cada una de las muestras de los años 1991, 1996 y 2001, respectivamente. También se añade el análisis de la muestra de agua de mar y otra representativa de agua dulce (utilizada para las simulaciones geoquímicas) para el acuífero de Balanegra (muestra D-20 del año 2001). Esta última muestra corresponde a la más cercana de la zona de recarga, donde dominan las aguas de tipo bicarbonatadas-cálcicas (CaHCO₃) y se caracteriza por tener bajo contenido de minerales disueltos y el valor mínimo de conductividad eléctrica.

Las aguas analizadas se pueden clasificar bajo dos tipos de acuerdo a los resultados del diagrama de Piper (Figura 5): Bicarbonatadas cálcicas y cloruradas sódicas, siendo las aguas con menor contenido de TDS las pertenecientes al primer tipo, y las de mayor contenido de TDS, las que se encuentran entre los dos tipos o en el segundo tipo de aguas. Además, en el diagrama se muestra la línea teórica de mezcla entre agua dulce y agua de mar. Observando la distribución de las muestras se puede interpretar que en el acuífero podría existir una mezcla entre los dos tipos de agua.



Figura 5: Diagrama de Piper de las muestras de los años 1991, 1996 y 2001. También se ilustra la muestra de agua de mar (punto negro). La línea representa la mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce. Fuente: Elaboración propia.

Las muestras D-01, D-02 y D-14 tienen un comportamiento diferente al del resto de las muestras. En la Figura 4 se puede observar que éstas poseen los valores de conductividad eléctrica más altos de todas las muestras analizadas. Considerando además que estas se ubican en el sector occidental donde se cree la existencia de un acuífero de menores dimensiones y con características hidráulicas diferentes a Balanegra (Thauvin, 1986), de acá en adelante se catalogaran estas 3 muestras como el grupo "Escama de Balsa Nueva". De la misma manera, al graficar la relación de Cl⁻ versus T^o (Figura 6) existe un grupo que destaca por una anomalía térmica, G1, siendo éstas muestras las correspondientes a las D-38 hasta la D-44. Además, si se observa su ubicación espacial, estas están asociadas a una zona de intenso fracturamiento y desde acá en adelante serán catalogadas como grupo Profundo. No Acuífero se disponen de muestras de este grupo correspondientes a los años anteriores al 2001. El resto de las muestras será catalogado de acá en adelante como Balanegra. La distribución de las muestra en base a los tres grupos descritos se muestra en la Figura 7.



Figura 6: Gráfico de Cl⁻ vs T^o. En este gráfico se puede observar el grupo G1, el cual destaca por corresponder a muestras con valores de temperatura más elevados. Fuente: Elaboración propia.



Figura 7: Distribución de los tres grupos de muestras. Fuente: Elaboración propia.

Utilizando la herramienta Trend Analysis en ArcMAP GIS se construyó una visualización 3D de la tendencia espacial de la conductividad eléctrica (Figura 8). Acá, la ubicación de las muestras se grafican en el plano x,y. Luego, estos valores son proyectados en el plano x,z (dirección E-W, línea verde) y en el plano y,z (dirección N-S, línea azul) como gráficos de dispersión. Se pueden observar dos tendencias: una donde la conductividad eléctrica aumenta de norte a sur y, otra con los valores de conductividad aumentando de este a oeste, sugiriendo una tendencia general en donde esta aumenta desde NE al SO. Esta tendencia se corresponde con las direcciones generales del flujo en el acuífero, desde el área de recarga (Sierra de Gádor) hasta la costa.



Figura 8: Análisis de tendencia de la conductividad eléctrica de las aguas subterráneas. Los ejes X e Y representan la posición Este y Norte respectivamente. El eje Z representa el valor de la conductividad eléctrica. Fuente: Elaboración propia.

Para determinar los procesos fisicoquímicos que están actuando en el acuífero se han construido una serie de gráficos binarios para observar la relación entre los diferentes iones y el contenido de Cl⁻, ya que este es conservativo. Además, tanto la litología, como la cercanía a la costa permiten inferir que éste podría estar asociado a procesos de intrusión marina en las muestras más cercanas a la costa.

Las concentraciones de Na⁺ y Cl⁻ de las diferentes muestras fueron graficadas a lo largo de la línea de mezcla entre el agua de mar y el agua dulce (Figura 9a). La fuerte correlación observada indica que ambos iones tienen un origen común que puede estar asociado al agua de mar, evidenciando así la presencia de procesos de intrusión marina en el acuífero. Esta tendencia está presente en los 3 años de estudio, hecho que confirmaría que la intrusión marina podría estar presente, al menos, desde 1991. Por otra parte, las relaciones entre Mg²⁺, Ca²⁺ y SO₄²⁻ con el ion Cl⁻ (Figura 9b, 9c y 9d) se desvían de la línea teórica de mezcla entre agua dulce y agua de mar para los muestreos, lo que sugiere que otros procesos tres como disolución/precipitación y/o intercambio iónico están presentes en el acuífero. Se puede observar que para estos iones la desviación desde la línea de mezcla se acentúa en las muestras correspondientes a las zonas de la escama de Balsa Nueva y las correspondientes al acuífero profundo.

La hipótesis de una intrusión marina activa está apoyada por la presencia de altos contenidos de Mg²⁺, Ca²⁺ y SO₄²⁻ para las muestras con déficit de Na⁺. Cuando el agua de mar se mezcla con un acuífero costero, los procesos de intercambio catiónico pueden dar déficit de Na⁺ y excesos de los otros cationes mayoritarios. Diferentes trabajos validan esta pauta hidrogeoquímica con respecto a la línea teórica de mezcla en procesos de intrusión marina (Pulido et al., 2004; Petalas 2006; Giménez 2010; Daniele et al., 2013).

La interacción entre minerales carbonatados con agua subterránea puede jugar un papel importante en la evolución de las aguas, ya que los acuíferos carbonatados son sistemas geoquímicos dinámicos en los cuales la interacción agua-roca ocurre constantemente (Hanshaw and Back, 1979). Debido a las altas tasas de cinética de disolución/precipitación de los minerales carbonatados, el grado de disolución/precipitación puede ser deducido a partir de la variación en la composición química del agua subterránea. Al igual que en otros acuíferos del Campo de Dalías, por ejemplo, el caso de Aguadulce (Daniele et al., 2013) la dolomita es uno de los minerales dominantes en el área de estudio, cuya reacción en el acuífero es dada por la siguiente expresión:

$$CaMg(CO_3)_2 + 2H_2O + 2CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^{-}$$

Asumiendo una disolución congruente de la dolomita, la liberación de Ca^{2+} en proporción al HCO_3^- es de 1:4 (Cronin et al., 2000), mientras que para la calcita seria 1:2 (Garrels and Mackenzie, 1971; Mayo and Loucks, 1995; Wu et al 2009) siguiendo la siguiente formula:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$



Figura 9: Diagramas binarios de Cl⁻ vs Na⁺, Mg²⁺ Ca²⁺ y SO₄²⁻(A-D). La línea negra corresponde a la línea de mezcla teórica entre el agua de mar y el agua dulce. Fuente: Elaboración propia.

Graficando la proporción molar de Ca^{2+}/HCO_3^{-} vs Ca^{2+}/SO_4^{2-} (Figura 10) se ilustra la influencia de los principales minerales asociados a las litologías. La mayoría de las muestras de Balanegra se encuentran entre el límite de las proporciones 1:4 y 1:2 siguiendo la línea de disolución de la dolomita. Las muestras de la Escama de Balsa Nueva no muestran una relación clara.



Figura 10: Diagrama binario Ca^{2+}/SO_4^{2-} vs Ca^{2+}/HCO^{3-} . La línea de proporción 1:2 corresponde al valor que representa la disolución de calcita mientras que la línea 1:4 corresponde a la línea de disolución de la dolomita. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, la proporción Ca²⁺/Mg²⁺ (Figura 11, Tablas A1, A2 y A3 del Anexo A) puede variar de 1, controlado por la dolomita, a 2, controlado por la calcita (Mayo and Loucks 1995; Kumar et al. 2009). La mayoría de las muestras de Balanegra tienen valores que van entre los 0,71 y 2,64 para el año 2001; 0,77 y 1,48 para año 1996; y, entre 1,00 y 2,29 en el año 1991. Para el muestreo del 2001, las muestras del acuífero profundo tienen valores que van desde los 1,5 a 2,06; mientras que las de la Escama de Balsa Nueva presentan las proporciones más bajas variando entre 1,02 y 1,18. Todos estos valores indicarían que la dolomita es el mineral más importante para las muestras del acuífero de Balanegra. Sin embargo, existen muestras cuyos valores presentan un enriquecimiento de Mg²⁺ (Figura 11) sugiriendo que puede existir otra fuente diferente de este ion. Debido a la naturaleza carbonatada del acuífero y la cercanía al mar de las muestras con exceso de

Mg²⁺, la fuente más razonable de este exceso de Mg²⁺ es la intrusión marina (Jones et al., 1999) y secundariamente las reacciones de dedolomitización (usualmente favorecida por la disolución de yeso) que pudieran ocurrir. Las muestras que exhiben un mayor contenido de magnesio son las de la Escama de Balsa Nueva y son las que se ubican más próximas a la costa (Figura 9b).



Figura 11: Diagrama binario Mg^{2+} vs Ca^{2+} . Fuente: Elaboración propia.

La disolución de yeso libera un mol de SO₄²⁻ por cada mol de Ca²⁺, por lo que esto nos puede permitir conocer la concentración de Ca²⁺ proveniente de la litología (dolomita y calcita) al restar la contribución del yeso. Entonces, la contribución molar de [Ca²⁺-SO₄²⁻+Mg²⁺] debería indicar el aporte litológico al quimismo de las aguas analizadas y, al ser graficada versus el HCO₃⁻ ésta debiese ubicarse a través de la línea de proporción 1:2 (Figura 12).



Figura 12: Diagrama binario $Ca^{2+}-SO_4^{2-}+Mg^{2+}$ vs HCO_3^{-} . Fuente: Elaboración propia.

Acá se puede notar que algunas de las muestras de Balanegra tienden a seguir esta proporción al igual que las muestras más profundas, sin embargo, las de la escama de Balsa Nueva tienden a alejarse un poco más sugiriendo que existen otros procesos que pueden estar contribuyendo a la composición de estas aguas. Estudios previos en acuíferos carbonatados (Back et al., 1983; Plummer et al., 1990; Wu et al., 2009) sugieren que los procesos de dedolomitización controlados por la disolución de yeso/anhidrita, como procesos de enriquecimiento de Mg²⁺. El exceso de Ca²⁺+Mg²⁺ existente en las muestras de la escama de Balsa Nueva podría ser explicado por procesos de intrusión marina, intercambio iónico y disolución de dolomita ya que no responden a la disolución de dolomita por si sola.

Para discriminar otros procesos que pueden estar ocurriendo en el acuífero se calcularon diferentes proporciones iónicas y fueron comparadas con las del agua de mar: Cl⁻ vs Ca²⁺/SO₄²⁺ y Cl⁻ vs Ca²⁺/Na⁺. En las muestras estudiadas, se puede apreciar cómo ambas proporciones decrecen con el incremento de la salinidad del acuífero (Figura 13 a y b), tendiendo a proporciones del agua de mar (0,128 y 0,08, respectivamente) siendo las muestras de la Escama de Balsa Nueva y las del Acuífero Profundo las que tienen un comportamiento que parece más influenciado esta, indicando que a medida que aumenta la salinidad en las aguas, los contenidos de Na⁺ y SO₄²⁺

aumentan como resultado, posiblemente, de la intrusión marina. En el caso de las aguas de Balanegra, el alto valor de ambas proporciones indica que la influencia del agua de mar es menor y/o que la disolución de minerales carbonatados es uno de los procesos presentes más importante.



Figura 13: Diagramas binarios de Cl⁻ vs Ca²⁺/SO₄²⁻ (a) y Ca²⁺/Na⁺ (b). La línea punteada corresponde a la proporción del agua de mar. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 14 muestra comportamiento del Cl⁻/HCO3⁻ en función de la salinidad, donde las muestras de la Escama de Balsa Nueva y las aguas profundas presentan valores mayores a 1, mientras que las aguas de Balanegra tienen valores que van desde 0,24 a 4,00, donde 30 valores son mayores a 1 y 35 son menores del total de muestras de los 3 años. Los valores bajos (<1), indicarían que la salinización del acuífero no se debe a intrusión marina, si no que causados por otro proceso hidrogeoquímicos, posiblemente la interacción agua-roca, ya que los sedimentos del relleno del Campo de Dalías son de origen marino y la salinidad de algunas muestras puede que se deba a la circulación por estos. De acuerdo a los estudios de Rao et al., 2005 y Giménez-Forcada et al., 2010, los valores mayores a uno si estarían influenciados por intrusión marina. Por ende, no todas las muestras de Balanegra parecen estar influenciadas por la intrusión marina de acuerdo a esta proporción (estas corresponden a las más alejadas de la costa). Lo que sí que diferentes procesos fisicoquímicos parece claro es actúan simultáneamente en las aguas, sobreimponiéndose y confirmando la complejidad de la zona de estudio donde todos los procesos anteriormente mencionados pueden actuar con diferente intensidad en diferentes áreas del acuífero.



Figura 14: Diagrama binario Cl⁻ vs Cl⁻/HCO₃⁻. La proporción de Cl⁻/HCO₃⁻es de 186,05 en el agua de mar. Fuente: Elaboración propia.

Para mejorar la interpretación de los resultados obtenidos, la siguiente información que se presenta acá corresponde a la caracterización hidrogeoquímica de los elementos menores: boro y estroncio. De estos elementos solo se dispone de información del año 2001.

Los contenidos de boro en Balanegra son en general son bajos, las mayores concentraciones de boro están asociadas a la escama de Balsa Nueva (0,6 ppm) y en menor medida a las descritas anteriormente como acuífero profundo (0,4 ppm). Al observar la Figura 15 y Figura 16, se puede considerar que existe una relación directa entre el B, Cl⁻ y SO₄²⁻ para las muestras catalogadas como Balanegra, no de la misma manera que para las muestras de Acuífero profundo y Balsa Nueva. Particularmente, la relación entre el boro y el Cl⁻ no es similar por lo que se puede asumir que estos iones no tienen un origen común, lo que lleva a pensar que el origen del boro en las aguas del acuífero de Balanegra no es totalmente de origen marino, este exceso que existe en relación a la mezcla teórica puede asumirse de origen evaporitico. Estudios anteriores (Molina Sánchez, 2001) atribuyen el origen del boro en este acuífero a intercalaciones de niveles evaporíticos. De hecho, se ha puesto en manifiesto la directa relación entre el sulfato y el boro en sedimentos evaporíticos en diferentes ambientes (Berner, 1971).



Los altos valores que se obtienen en la muestra de Acuífero profundo puede explicarse debido a la anomalía térmica que se presenta en estas muestras favoreciendo la movilidad del boro, ya que la temperatura controla su liberación por la interacción agua-roca (Arnorsson y Andresdottir, 1995). Los altos valores obtenidos en las muestras de Balsa Nueva corresponden a puntos del acuífero en donde se han detectado altos contenidos de nitrato, por lo que estos valores podrían ser explicados por procesos de contaminación antrópica. A partir de estos datos, se puede reforzar la idea de la existencia de diferentes procesos, con diferentes intensidades, que actúan en el acuífero de Balanegra.



Fuente: Elaboración propia.

La Figura 17 muestra la relación que existe entre el Cl⁻ y el Sr²⁺, al observar este gráfico se puede apreciar la directa relación existente entre ambos iones en las muestras de Balanegra hasta alcanzar un máximo de casi 4ppm (con la excepción de la muestra D-11 que posee 7,5 ppm de estroncio), esta relación hace pensar en la existencia de un aporte marino de Sr²⁺. A partir de los 280 ppm de Cl⁻ existe un quiebre en la relación de ambos iones, viéndose afectada en menor proporción la concentración de estroncio en

función de la salinidad, lo que puede interpretarse como algún cambio de fase de algún mineral o un nuevo proceso que toma lugar.



Figura 17: Diagrama binario Cl⁻ vs Sr²⁺ Fuente: Elaboración propia.

Algunas de las elevadas concentraciones de Sr²⁺ en las aguas de Balsa Nueva y Acuífero profundo podrían estar relacionadas con una circulación por materiales evaporíticos ya que estas aguas también tienen concentraciones de sulfato más elevadas (Figura 18). La presencia de estroncio es bien conocida, tanto como elemento traza o como celestina (SrSO₄), la que puede ser precipitada junto al sulfato pudiendo actuar como una de las fuentes de estroncio, mineral que se ha encontrado en zonas cercanas al acuífero.

Por otra parte, las rocas carbonatadas (Figura 19) también pueden ser una importante fuente de estroncio debido a que este elemento puede ser incorporado en los carbonatos, especialmente en el aragonito. La concentración de estroncio en aragonito es del orden de 1000 a 8000 mg/L, mientras que en la calcita es de 280-700 mg/L y en la dolomita 100 a 300 mg/L (Arad et al., 1986). La disolución incongruente de aragonito y la subsecuente precipitación de calcita en donde el Sr²⁺ no tiende a reemplazar al Ca²⁺ en la matriz significa que el Sr tiende a aumentar su concentración en solución (Plummer et al., 1978). De hecho, la elevada proporción de Sr²⁺/Ca²⁺, que se grafica en la Figura 20, se puede atribuir al avanzado estado de precipitación de la calcita y puede ser utilizado como indicador de tiempo de residencia. Sucesivamente, la dolomitización secundaria lleva a un enriquecimiento secundario en Sr^{2+} (Kastner et al., 1990).



Fuente: Elaboración propia.

Las muestras de la zona profunda del acuífero de Balanegra poseen altos valores de proporción de Sr²⁺/Ca²⁺ lo que puede deberse a la superposición de disolución de aragonito y precipitación de calcita y/o disolución de dolomita favorecida por un largo periodo de residencia (Molina et al., 2002). Además, las elevadas temperaturas pueden también favorecer estos procesos.

Es decir, la presencia de Sr²⁺ se puede atribuir tanto a la disolución de evaporitas como a la disolución de algunos minerales carbonatados como el aragonito. Con los datos utilizados en el presente trabajo no es posible diferenciar claramente el origen de este ion, lo que es claro es que permite justificar que los procesos identificados hasta el momento se superponen y operan en diferentes proporciones en las distintas zonas de estudio.



Figura 19: Diagrama binario Sr²⁺ vs Ca²⁺ Fuente: Elaboración propia.





3.1.3 Factor Salino y Delta Iónico

Con el objetivo de cuantificar el aporte de agua de mar en la composición química de cada muestra se ha calculado el factor salino. El factor salino, que representa el porcentaje de agua marina contenido en cada muestra, se presenta en las tablas A1, A2 y A3 del Anexo A, siendo la muestra D-20 la representativa del acuífero y utilizada para los cálculos ya que contiene el menor contenido de Cl⁻ y, menor conductividad eléctrica. Los resultados de los cálculos indican que el porcentaje de agua de mar en el acuífero de Balanegra es bajo. Para las muestras de 1991 los rangos varían entre 0,06% y 3,54%; en 1996 los valores van entre 0,03% y 2,5% mientras que para el año 2001 los valores alcanzan un mínimo de 0,04% y un máximo de 5,1%. El grafico de la Figura 22 muestra la variación del porcentaje de agua de mar para las muestras donde se dispone de información para los tres años analizados en este estudio. Se puede apreciar que existe un claro aumento del factor salino en las muestras más cercanas a la costa (Figura 21), mientras que esta variación en menos pronunciadas en las muestras más alejadas de la costa y cercanas a la zona de recarga. Por otra parte, se puede observar que hay dos áreas que se caracterizan por tener porcentajes más altos del factor salino: las muestras al oeste del acuífero y las catalogadas como acuífero profundo.



Figura 21: Factor salino correspondiente al muestreo del año 2001. Fuente: Elaboración propia.

La Figura 22 muestra cómo este índice ha aumentado durante los últimos 10 años. A partir de éste, se puede observar que la zona donde existe un aumento más importante corresponde a la de la muestra D-02, que es una muestra de la Escama de Balsa Nueva.



Figura 22: Factor salino para muestras con que se dispone información de los 3 años de estudio. Fuente: Elaboración propia.

Con el fin de determinar el comportamiento de los cationes e identificar los procesos que modifican el contenido teórico de los iones analizados de cada muestra se ha procedido a calcular el delta iónico de cada uno de estos. La Figura 23 muestra el delta iónico calculado para el Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, K⁺ y SO₄²⁻ para todas las muestras del año 2001. Los valores de los años 1991 y 1996 se presentan en el Anexo B. Lo primero que se puede notar es que los iones Ca²⁺ y Na⁺ tienen un comportamiento opuesto; cuando uno tiene un valor positivo, el otro tiene un valor negativo, sin embargo, existen excepciones en las muestras profundas donde ambos valores son positivos. Por otra parte, en el caso del K⁺ los valores se encuentran cercanos a cero indicando que tienen un comportamiento conservativo en la mezcla. En el caso del Mg²⁺ y el SO₄²⁻, los valores de los deltas tienen diferentes variaciones, lo que indica que existen diferentes procesos con diferentes intensidades actuando en el acuífero. Las mayores variaciones se dan en las muestras: D-01, D-02, D-14 y D-19, como así también las muestras D-27 a D-36 cercanas a la zona de recarga y las muestras de aguas profundas. Las muestras de Balanegra muestran un exceso de Ca²⁺ y un déficit de Na⁺ en comparación a las muestras con una mezcla conservativa.



Figura 23: Delta iónico correspondiente al muestreo del año 2001. Fuente: Elaboración propia.

A partir de los deltas iónicos los valores de las tres áreas en estudio están nuevamente diferenciados, sugiriendo nuevamente, que varios procesos con diferentes intensidades están presentes en las aguas de Balanegra. La relación entre ΔCa^{2+} y ΔNa^+ cercana a una pendiente de -1 que se muestra

en la Figura 24 puede atribuirse a un intercambio catiónico, donde el Ca²⁺ es liberado de la roca y el Na⁺ es integrado (Daniele, 2013). Se puede observar que las muestras de Balanegra siguen esta tendencia, sin embargo, las muestras de la escama de Balsa Nueva y las muestras del acuífero profundo se alejan de la pendiente de referencia. Las muestras del acuífero profundo muestran una disminución de Mg²⁺ y SO₄²⁻ a medida que el Na⁺ aumenta (Figura 23). Las muestras de la Escama de Balsa Nueva muestran un aumento de Mg²⁺ y SO₄²⁻ a medida que el Na⁺ disminuye. Estudios anteriores han reportado un déficit de SO₄²⁻ en acuíferos afectados por intrusión marina como resultado de la precipitación de yeso (Gomis-Yagues et al., 2000) y el exceso de SO₄²⁻ en relación a la mezcla conservativa se atribuye a la redisolución del yeso precipitado en un frente de mezcla. Sin embargo, estos excesos de SO₄²⁻ sólo se explican para aguas que contienen altos porcentajes de agua de mar (100%), cosa que no ocurre en el acuífero en estudio donde el agua de mar solo alcanza un valor de 5,1%. Por lo tanto, el SO₄²⁻ adicional que se encuentra en Balanegra podría corresponder a casos de disolución de pequeñas fuentes de yeso distribuidas en el acuífero.

Finalmente, es importante recalcar que a pesar de considerar que los valores del factor salino obtenidos en todo el acuífero son en general bajos, basta obtener valores mayores a 1,75% para empezar a sobrepasar los límites aceptables para diferentes elementos en cuanto a la normativa legal vigente que dicta la Ley Marco de Aguas (60/2000/CE).



Figura 24: ΔCa^{2+} vs ΔNa^+ para cada muestra. La línea representa la proporción 1:1. Fuente: Elaboración propia.

3.1.4Índice de Saturación y Simulaciones Geoquímicas

Todos los cálculos que aparecen a continuación se han obtenido utilizando el año base de estudio, en este caso el año 2001.

La mayoría de las muestras de Balanegra se encuentra en equilibrio o sobresaturadas respecto a la dolomita y a la calcita así lo demuestra su índice de saturación cero o positivo (Figura 25 a y d). Por el contrario, las muestras están subsaturadas en halita y yeso, al tener valores negativos de índice de saturación (Figura 25 b y c).

Los índices de saturación de las aguas de Balanegra respecto a la calcita y la dolomita son superiores a los calculados para una mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce (Figura 25 a y d).

Los índices de saturación del yeso de la mayoría de las aguas del acuífero presentan valores superiores a los de una mezcla conservativa. Esto corrobora la idea de que existe una fuente adicional de SO_4^{2-} aparte del agua de mar. Esta fuente puede ser la disolución de yeso o anhidrita que están presentes y que se conocen por datos de sondeos (Molina, 1988). De todas formas éste proceso puede ser menor debido a que los índices de saturación no llegan al valor de la saturación. El índice de saturación de la calcita indica una pequeña variación respecto al equilibrio, entre -0,15 a 0,6; mientras que la dolomita tiene variaciones entre -0,2 a 1,6 lo que puede estar relacionado a la precipitación de calcita inducida por la presencia de dolomita y yeso.

El índice de saturación de la halita se grafica a lo largo de la línea teórica de mezclas lo que coincide con la mezcla conservativa confirmando que las concentraciones de Cl⁻ se encuentra en un rango medio entre agua de mar y agua dulce. Esto demuestra que corresponde a un ion conservativo como se planteó en un principio, no así, el resto de los iones.

Los posibles procesos que pueden explicar la desviación de los índices de saturación respecto a la línea teórica de mezcla entre agua de mar y agua dulce corresponden a la precipitación y/o disolución de calcita, dolomita y yeso. El agua subterránea puede reaccionar fácilmente con calcita y luego disolver dolomita aumentando la proporción de Mg²⁺/Ca²⁺ como ocurre en algunas muestras de Balanegra y del acuífero profundo (Figura 11) y, por el contrario, en zonas con yeso, su disolución puede favorecer la precipitación de calcita, disminuyendo la proporción de Mg²⁺/Ca²⁺ (Edmunds and Smedley, 2000) debido al efecto del ion común (Baldassare et al., 2001). Luego si la calcita precipita, la concentración de bicarbonato decrece incrementando la disolución de dolomita aumentando así los contenidos de Mg²⁺.



Figura 25: Índices de saturación (IS) respecto a dolomita (a), halita (b), yeso (c) y calcita (d) para el muestreo del año 2001. Fuente: Elaboración propia.

Para determinar cuál de los procesos identificados están tomando lugar en el acuífero se han realizado las siguientes simulaciones inversas con el objetivo de reproducir las composiciones químicas encontradas:

- Mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce (Simulación 1).
- Mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce con interacción agua/roca (Simulación 2)
- Interacción agua/roca (Simulación 3).
- Mezcla de agua dulce y Balerma-Las Marinas (Simulación 4).

En las simulaciones se utilizó la mineralogía principal de las litologías acuíferas, es por esto que se utilizó calcita, dolomita, yeso y halita. En vez de usar valores de precipitación/disolución de minerales se utilizaron los valores de índice de saturación de los diferentes minerales calculados para cada muestra del acuífero.

El resultado de las simulaciones se presenta en la Figura 26 y el resumen de los procesos hidrogeoquímicos detectados en las aguas está en la Tabla 2. La concentración de SO₄²⁻, Ca²⁺ y Mg²⁺ en una mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce (Simulación 1, Figura 26) junto a los porcentajes de agua marina calculados anteriormente con el factor salino apenas pueden explicar la concentración de las muestras analizadas. La simulación de mezcla de agua dulce-agua de mar junto a procesos de interacción agua/roca (Simulación 2) explican completamente las muestras de Balsa Nueva y en menor medida las muestras del acuífero de Balanegra más cercanas a la costa. Las muestras de Balanegra más cercanas a la Sierra de Gádor se pudieron reproducir utilizando solamente interacción agua/roca (Simulación 3). En general, las simulaciones de todas las muestras que tienen interacción aqua/roca indican precipitación de calcita y disolución de dolomita, yeso y halita. En cuanto a las muestras del acuífero profundo, la única forma de poder reproducir los valores fue utilizando la simulación que permite la interacción agua/roca junto a la mezcla con agua de mar (Simulación 2), sin embargo, debido a la distancia existente con el mar y los altos valores del factor salino que se tendrían que reproducir se considera que esta situación no es posible, por lo que se procedio a realizar una simulacion de mezcla entre Balerma-Las Marinas y aguas de recarga de Balanegra (Simulación 4). Al hacer esto se pudieron reproducir todas las muestras del grupo Acuifero Profundo con la excepción de la muestra D-38 lo que permite inferir que la alta salinidad de este grupo es aportada por las aguas del acuífero superior, es decir, existe una conexcion hidraulica entre ambos acuíferos.



Figura 26: Concentraciones de sulfato (A), calcio (B) y magnesio (C) acorde a las simulaciones geoquímicas realizadas con PHREEQC. La línea negra, SIM 1, corresponde a la línea de mezcla teórica entre agua de mar y agua dulce. Fuente: Elaboración propia.

	Precipitacion/Disolucion de calcita y dolomita	Disolucion de yeso	Intercambio cationico	Intrusion marina	Mezcla de Acuíferos
Balanegra	x(p)	х	х	х	
Ac. Profundo	x	х	х		x(p)
Balsa Nueva	x	x	х	x(p)	
	(n) = Proceso quimico principal				

Tabla 2: Resumen de procesos hidrogeoquímicos deducidos a partir de las simulaciones.

Fuente: Elaboración propia.

3.2 Caracterización Hidrogeoquímica Mediante Técnicas Estadística

3.2.1 Estadísticos Descriptivos

El Anexo D muestra el resumen estadístico de las variables analizadas. En esta tabla se obtienen medidas de tendencia central, de variabilidad y de forma entre la que destacan los valores de promedio, máximo, mínimo, rango, coeficiente de variación, curtosis, sesgo y desviación estándar.

3.2.2 Análisis Multivariante

3.2.2.1 Análisis de Conglomerados

Se realizó análisis de conglomerados tanto para las variables (Figura 27) como para las observaciones (Figura 28) del acuífero de Balanegra. En este tipo de gráficos el ancho de las barras demuestra la similitud entre ellas, o vista de otra manera, a menor distancia más se relacionan las variables examinadas.

Como se puede apreciar en el dendrograma de variables existen dos núcleos principales. El primero, es la relación que existe entre Cl⁻ y Na⁺ con una distancia mínima. El segundo, corresponde a la relación entre Ca²⁺ y Mg²⁺. A estos dos núcleos, se les van añadiendo en forma progresiva las siguientes variables: K⁺, B, SO₄²⁻, Sr, temperatura y finalmente el pH con el HCO₃⁻.



Figura 27: Dendrograma de variables año 2001 Fuente: Elaboración propia.

Por lo que respecta a las observaciones de Balanegra, con el análisis de conglomerado se han logrado diferenciar los 3 grupos que hasta aquí se han estudiado. Las muestras menos relacionadas con todo el acuífero corresponden a las asociadas a la escama de Balsa Nueva. También se han podido separar las muestras correspondientes a las captaciones profundas, muestras de mayores temperaturas asociadas a zonas de gran deformación. Por último, las muestras con menor distancia corresponden a las más cercanas de Sierra de Gádor.



Fuente: Elaboración propia.

3.2.2.2 Matriz de Correlación

La Tabla 3 muestra los valores de correlación realizado entre las diferentes variables y parámetros fisicoquímicos. Se puede observar que existe una fuerte correlación entre el Na⁺ y el K⁺, Cl⁻ y B, teniendo a su vez, todos estos una buena relación entre sí, lo que permite suponer que estos elementos tienen un origen común y estarían asociados al agua de mar. También existe una buena relación entre el Ca²⁺ y Mg²⁺, elementos que estarían asociados a la litología del Campo de Dalías.

	Т	рН	Ca	Mg	Na	К	HCO	Cl	SO4	Sr	В
Т	1.00	0.02	0.10	-0.14	0.49	0.30	-0.13	0.42	0.07	0.47	0.24
рН		1.00	-0.36	-0.29	-0.26	-0.31	0.01	-0.31	-0.25	-0.13	-0.28
Ca			1.00	0.88	0.73	0.68	-0.07	0.83	0.78	0.46	0.59
Mg				1.00	0.58	0.61	-0.06	0.70	0.76	0.45	0.53
Na					1.00	0.90	-0.02	0.96	0.72	0.63	0.87
К						1.00	0.17	0.87	0.68	0.58	0.92
нсо							1.00	-0.04	-0.18	0.21	0.18
Cl								1.00	0.68	0.65	0.80
SO4									1.00	0.36	0.70
Sr										1.00	0.60
В											1.00

Tabla	3:	Matriz	de	correlación	año	2001
rubiu	э.	riaciz	uc	Conclucion	uno	2001

Fuente: Elaboración propia.

3.3 Comparación con la normativa legal vigente

En la Tabla 4 se presenta un resumen de los valores que presentan una concentración máxima admisible en el agua en comparación a la permitida por la normativa legal de la Ley Marco de Aguas (60/2000/CE).

La Tabla 5 muestra de color rojo, los parámetros que sobrepasan la normativa legal vigente en las aguas estudiadas. En general, destacan las muestras de la Escama de Balsa Nueva donde la mayoría de los parámetros sobrepasan la norma. En el caso de las muestras correspondientes al acuífero profundo la principal causa de incumplimiento normativo de las aguas proviene de un exceso en sodio. Finalmente, para el resto de las aguas del acuífero de Balanegra es importante notar que éstas no presentan excesos con respecto a los límites legales excepto algunas muestras que presentan un exceso de magnesio.

Se puede observar que las aguas en general presentan contenidos de nitrato bajos, en los límites fijados por la norma. Si se observa el grafico de concentración de nitratos (Figura 29) son sólo 4 muestras las que sobrepasan la norma. Tres de estas corresponden a la Escama de Balsa Nueva y solamente una corresponde al acuífero de Balanegra.

	Concentración máxima admisible [mg/L]
SO4 ²⁻	250
Mg ²⁺	50
Na ⁺	175
K+	12
NO₃⁻	50

Tabla 4:	Parámetros	controlados	para la	normativa	legal
	i arametroo	controladob	paraia	normativa	regar

Fuente: Ley Marco de Aguas (60/2000/CE).



Figura 29: Concentración de nitratos en las muestras de Balanegra. La línea punteada corresponde al valor máximo admisible de acuerdo a la normativa legal vigente. Fuente: Elaboración propia.

Nombre	Ca [mg/L]	Mg [mg/L]	Na [mg/L]	K [mg/L]	HCO3- [mg/L]	CI [mg/L]	5O4 [mg/L]	NO3 [mg/L]
D-01	128.8	117.2	288.6	10.9	207.4	478.6	442.9	183.7
D-02	171.9	168.2	422.6	22.6	231.8	1063.5	238.0	162.4
D-03	47.4	33.4	56.7	3.6	248.9	106.4	42.5	0.8
D-04	46.1	32.8	47.7	2.9	255.0	70.9	35.1	0.8
D-05	54.0	37.5	71.6	3.4	261.1	124.1	61.4	2.4
D-06	56.7	38.2	89.8	1.8	231.8	159.5	62.9	7.1
D-07	44.6	32.5	41.8	2.9	229.4	70.9	43.9	20.5
D-08	49.3	31.7	16.0	1.5	247.7	35.5	34.7	11.5
D-09	47.1	38.2	92.5	4.1	246.7	159.5	48.7	0.8
D-10	64.5	52.7	96.1	3.6	250.1	212.7	73.4	5.1
D-11	61.6	58.7	165.2	10.9	286.7	301.3	72.5	22.5
D-12	61.0	46.9	109.9	4.4	253.8	230.4	47.6	5.4
D-13	69.2	49.7	107.5	4.0	236.7	265.9	45.0	7.7
D-14	108.4	92.2	208.6	5.8	207.4	372.2	315.2	94.0
D-15	63.4	46.9	93.6	2.5	250.1	195.0	60.0	6.8
D-16	43.4	26.6	14.1	0.8	213.5	44.3	15.0	4.7
D-17	44.6	31.7	45.8	3.1	257.2	62.0	34.3	3.5
D-18	56.8	45.2	103.1	4.7	250.1	177.3	51.1	66.0
D-19	72.6	49.1	323.6	15.3	251.3	584.9	57.2	10.2
D-20	42.7	27.4	16.0	1.0	224.5	35.5	10.9	6.0
D-21	46.1	26.5	18.2	0.9	203.7	44.3	21.6	7.5
D-22	53.0	39.7	107.4	4.9	237.9	195.0	57.0	7.7
D-23	45.5	38.1	108.5	5.2	261.1	177.3	46.7	0.8
D-24	62.5	44.8	107.8	4.1	235.5	230.4	52.0	17.5
D-25	51.0	40.8	87.8	4.1	252.5	159.5	49.0	3.2
D-26	65.9	42.8	75.0	3.1	257.4	159.5	58.7	18.8
D-27	92.1	65.9	148.8	4.6	253.8	372.2	67.7	15.8
D-28	75.3	54.4	107.5	2.1	255.0	265.9	53.7	11.7
D-29	97.0	36.7	127.8	6.1	305.0	230.4	91.2	2.2
D-30	65.3	35.0	71.6	4.1	237.9	177.3	28.4	6.6
D-31	54.1	36.4	31.0	1.6	230.6	88.6	41.2	0.8
D-32	86.8	57.1	157.5	5.7	252.5	372.2	68.5	0.8
D-33	50.0	70.1	162.2	6.8	283.0	319.1	72.0	23.5
D-34	52.3	35.3	106.1	4.6	273.3	159.5	46.7	7.5
D-35	49.8	35.3	124.6	6.6	231.8	212.7	57.2	6.6
D-36	39.4	28.3	35.5	2.5	226.4	44.3	29.9	4.4
D-37	49.2	38.7	109.7	6.1	251.3	195.0	49.6	0.8
D-38	66.7	42.5	321.1	11.0	234.2	496.3	177.7	0.8
D-39	53.9	35.9	183.5	8.0	234.2	283.6	84.2	0.8
D-40	80.3	39.8	437.0	8.9	225.7	744.5	89.5	0.8
D-41	68.0	41.4	261.3	9.5	218.4	460.9	89.5	0.8
D-42	77.9	39.5	309.8	11.3	237.9	531.8	103.4	0.8
D-43	77.2	41.5	203.3	8.3	225.7	390.0	83.4	0.8
D-44	88.2	42.8	262.1	8.2	225.7	496.3	80.7	0.8

Tabla 5: Parámetros superiores a los aceptados por la normativa legal vigente de la Ley Marco de Aguas (60/2000/CE).

4 Conclusiones

El acuífero de Balanegra, situado en el Campo de Dalías, corresponde a unidad hidrogeológica geométricamente compleja donde se han una identificado diferentes procesos hidrogeoquímicos que no habían sido analizados ni cuantificados en detalle anteriormente. En este estudio se usaron datos de tres años diferentes (1991, 1996 y 2001) para poder identificar estos procesos y, también, poder analizar su evolución temporal. Se ha contado con la información de 44 puntos de muestreo para el año 2001, que es el muestreo usado para determinar los procesos fisicoquímicos que actúan en este acuífero. De cada punto se disponía de los valores de concentraciones de iones mayoritarios, de dos minoritarios (Br y Sr), y de sus parámetros fisicoquímicos medidos in situ (temperatura, pH y conductividad eléctrica). Para el estudio de estas aguas se utilizaron diferentes técnicas hidrogeoguímicas, estadísticas y geoestadísticas, entre las cuales destacan el análisis estadístico univariante y multivariante, gráficos binarios y proporciones iónicas características, el cálculo del factor salino y del delta iónico. Finalmente se han realizado algunas simulaciones hidrogeoquímicas para el cálculo de índice de saturación y, para implementar modelos inversos que han ayudado a determinar algunos de los procesos identificados, los posibles orígenes y las relaciones entre las muestras analizadas.

Los tipos de agua de este acuífero carbonático varían de $HCO_3^--Ca^{2+}-Mg^{2+}$ a Na⁺-Cl⁻, los valores de conductividad eléctrica medidos oscilan entre 439 y 3780 µS/cm y el pH se puede considerar neutro con valores que fluctúan entre 7,29 y 7,96. La temperatura medida va desde 20,5°C hasta 40,6°C.

Con la metodología empleada han sido claramente identificados tres grupos de aguas con características y procesos fisicoquímicos diferentes. Se identificaron procesos de intrusión marina, de interacción agua-roca (disolución/precipitación de calcita, dolomita y yeso), de intercambio catiónico y procesos de contaminación antrópica. Si bien algunos de los procesos se superponen y se encuentran actuando con diferentes intensidades en los grupos identificados, cada uno de estos presenta un proceso hidrogeoquímico dominante: el primer grupo (Balsa Nueva) tiene concentraciones de nitratos elevadas (un mínimo de 94,0 mg/L y un máximo de 183,7 mg/L) y una conductividad eléctrica alta (1.833-3.780 µS/cm) en comparación al resto de las muestras analizadas, el proceso dominante en este grupo es la intrusión marina; el segundo grupo (Acuífero profundo) está formado por aquellas muestras que presentan una anomalía térmica positiva con valores de temperatura superiores a 35°C y la mezcla de acuíferos es el proceso identificado más importante; el tercer grupo (Balanegra) presenta valores de conductividad eléctrica y temperatura bajos, el proceso más importante es la

interacción agua/roca. Asimismo, estas diferencias físico-químicas se han puesto en manifiesto en los diferentes tratamientos estadísticos e hidrogeoquímicos hechos a los datos. El análisis espacial de los datos realizado mediante un programa SIG, ha mostrado que los tres grupos identificados en base a diferencias hidrogeoquímicas presentan, además, una clara zonación dentro del área de estudio corroborando las agrupaciones identificadas.

A partir del análisis de tendencias realizado con la herramienta "Trend Analysis" de ArcGIS se observa un incremento de la conductividad eléctrica en dirección NE-SO lo que corresponde a un incremento de la salinidad desde la zona de recarga hasta la línea de costa, y que puede considerarse como indicativo de la dirección principal de la intrusión marina. Este proceso se ha identificado utilizando gráficos binarios y relaciones iónicas, además ha sido cuantificado calculando el factor salino. El porcentaje máximo de agua de mar en el acuífero es 5,1% (D-02) y ha sido obtenido en las muestras más cercanas a la costa.

Este proceso se presenta con más intensidad en el sector de Balsa Nueva, zona que parece tener una mala conexión hidráulica con del resto del acuífero. Además, se identificó que este proceso ha aumentado en el tiempo, sobre todo en las zonas más cercanas a la costa donde existen variaciones de hasta un 4% en el valor correspondiente al valor del factor salino entre los años 1991 y 2001.

En las aguas del Acuífero Profundo, los valores del factor salino presentan un valor mínimo de 1,2% y un máximo de 3,5%, sin embargo la gran distancia de la costa sugiere que otros procesos podrían ser los responsables de la salinidad encontrada, como por ejemplo, una conexión hidráulica con el acuífero superior (esta zona está confinada bajo el acuífero de Balerma-Las Marinas). Esta conexión podría producirse por errores en el aislamiento de los sondajes y/o por una conexión hidráulica natural entre ambos acuíferos ya que la zona es intensamente fracturada.

Los procesos de precipitación/disolución de minerales asociados a la circulación de las muestras analizadas, por rocas carbonatadas y evaporitas se identificaron usando las diferentes relaciones iónicas características y, el delta iónico. Además, mediante herramientas de estadísticas multivariante y simulaciones se corroboraron los resultados.

Se consideró una mezcla conservativa entre agua de mar y agua dulce, y se observó que las concentraciones de las muestras analizadas se alejaban de la línea trazada por esta mezcla; se asumió entonces que en el acuífero existían procesos de interacción agua/roca, los cuales se ven favorecidos por la naturaleza carbonática del acuífero estudiado. Los valores obtenidos del cálculo del delta iónico indican que este proceso se da en todo el acuífero, siendo las aguas de Balsa Nueva y del Acuífero Profundo las que más se alejan de un comportamiento conservativo. Por otra parte, a través de los gráficos binarios se pudo concluir que la interacción con la dolomita es la interacción dominante en todo el acuífero. La interacción de estas aguas con las evaporitas no destacó como proceso principal en ninguna de las áreas de estudio. El proceso de intercambio catiónico se diferenció utilizando un gráfico binario que compara el delta iónico del calcio y el magnesio, y se identificó específicamente en la zona de Balanegra.

En parte de las aguas analizadas se han identificado procesos de contaminación antrópica asociada a la intensa actividad agrícola que se desarrolla en el área de estudio. En particular, la zona de la escama de Balsa Nueva presenta los más altos valores de nitratos de toda la unidad hidrogeológica estudiada. Los valores de nitratos medidos sobrepasan los límites establecidos en la normativa legal vigente de la Ley Marco de Aguas (60/2000/CE) y estas aguas no son aptas para el consumo humano.

Una vez determinados los procesos fisicoquímicos en las muestras se realizaron simulaciones hidrogeoquímicas, considerando estos procesos, mediante el software PHREEQC. Los escenarios considerados permitieron reproducir las composiciones geoquímicas las aguas del acuífero. Las muestras de Balsa Nueva se obtuvieron utilizando la interacción agua/roca y mezcla con agua de mar en una proporción similar a la calculada con el factor salino; las muestras de Balanegra se lograron reproducir utilizando solo interacción agua roca, en el caso de las más cercanas a la zona de recarga y agregando mezcla con agua de mar en el caso de muestras más cercanas a la costa. Por último, las simulaciones de las muestras del Acuífero Profundo indicaron la existencia de una conexión hidráulica con el acuífero superior de Balerma-Las Marinas, al poder ser reproducidas como mezcla entre aguas de recarga de Balanegra y las aguas salinas del acuífero detrítico de Balerma.

En resumen, los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el acuífero son variados y no actúan individualmente, si no que al mismo tiempo y con diferentes intensidades en las tres zonas identificadas, siendo más evidentes en zonas de mayor salinidad.

5 Bibliografía

ALDAYA, F. et al. 1983. Memoria y Hoja Geológica de Adra 1/50.000. MAGNA. IGME, 60 p. Madrid.

ARAD, A., KAFRI, U. HALICZ, L. & Brenner, I., 1986. Genetic identification of the saline origins of groundwaters in Israel by means of minor elements. Chemical Geology, 54, 251-270.

BACK, W., HANSHAW, B.B., Plummer, L.N., RAHN, P.H. RIGHTMIRE, C.T., RUBIN, M., 1983. Process and rate of dedolomitization mass transfer and C14 dating in a regional carbonate aquifer. Geol. Soc. Am. Bull. 94, 1415-1429.

BAENA, J. et al. 1983. Memoria y Hoja Geologica 1/50.000. Roquetas de Mar. MAGNA. IGME 34 p. Madrid.

BALDASSARE, G., PAGLIARULO, P., ZUFFIANO, L.E., 2011. Water composition and minerals equilibria at the Syri i Kalter springs and in the Bistriaca river (South Albania). Water Resour. 38, 662-669.

BENAVENTE, J., 1985. Las aguas subterraneas de la Costa del Sol de Granada. Univ. Granada-Dip. Prov. Granada, Granada.

BOE (1986). Real Decreto 2618/86 de 24 de Diciembre por el que se aprueban medidas referentes a acuíferos subterráneos sujetos a régimen especial a la entrada en vigor de la Ley de Aguas y declaración provisional de acuíferos subterráneos sobreexplotados o en riesgo de estarlo. BOE (30/12/86), nº 312.

CORBELLA, M. Ayora, C. 2003. Role of fluid mixing in deep dissolution of carbonates, Geol. Acta 1, 205-313.

CRONIN, A.A., ELLIOT, T., KALIN, R.M., 2000. Geochemical modeling and isotopes studies in the Sherwood Sandstone aquifer, Lagan Valley, Northern Ireland. In: Tracers and Modelling Hydrogeology. IAHS Publication, Wallingford, pp. 425-431.

CUSTODIO, E. 2010. Coastal aquifers of Europe: an overview. Hydrogeol. J. 18, 269-280.

DANIELE L., Vallejos A., Corbella M., Molina L., Pulido-Bosch A. (2013). Hydrogeochemistry and geochemical simulations to assess water–rock interactions in complex carbonate aquifers: The case of Aguadulce (SE Spain). Applied Geochemistry, 29 pp: 43-54.

DANIELE, L., VALLEJOS, A., SOLA, F., CORBELLA, M., PULIDO-BOSCH, A., 2011. Hydrogeochemical processes in the vicinity of a desalination plant (Cabo de Gata, SE Spain). Desalination 277, 338-347.

DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas

EDMUNDS, W.M., SMEDLEY, P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. Appl Geochem. 15, 737-752.

FIDELIBUS, M.D., GIMENEZ, E., MORENO-CALVILLO, I.TULIPANO, L. 1993. Salinization processes in the Castellon Plain aquifer (Spain). Study and Modelling of Saltwater intrusion into Aquifers. In: Custodio, E. Galofré, A. (Eds), Study and Modelling of Salt Water Intrusion. CIMNE-UPC, Barcelona, pp.267-283.

FOURNIGUET, J. 1975.Néotectonique et Quaternaire marin sur le littoral de la Sierra Nevada, Andalouise (Espange). Tesis Univ. Orléans, 234 p.

GARRELS, R.M., MACKENZIE, F.T., 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. Norton, New York.

GOMIS-YAGUES, V., BOLUDA-BOTELLA, N., RUIZ-BEVIA, F., 2000. Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concetration during seawater intrusion. J. Hydrol, 228, 48-55.

HANSHAW, B.B., BACK, W., 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate aquifer systems. J. Hydrol. 228, 48-55.

IGME-YRIDA 1977. Estudio hidrogeológico de la Cuenca Sur. Almería.

IGME 1982. Estudio hidrogeológico del Campo de Dalías.

JONES, B.F., VENGOSH, A., ROSENTHAL, E., YECHIELI, Y., 1999. Geochemical investigations in: Bear, J. CHENG, A.H.D., SOREK., S., QUAZAR, D., HERRERA, I., (Eds.), Seawater Intrusion In Coastal Aquifers, Kluwer Academic Publishers, pp. 57-71.

KASTNER, M., ELDERFIELD, H., MARTIN, J.B., SUESS, E., KVENVOLDEN, K.A. & GARRISON, R.E., 1990. Diagenesis and interstitial water chemistry at the Peruvian continental margin-major constituent and strontium isotopes. In E. Sues, R. von Hueve et al., Proc. ODP, Sci. Results, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413-440.

KUMAR, M., KUMARI, K., SINGH, U. K., RAMANATHAN, A. 2009. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariante statistical approach. Environ. Geol. 57, 873-884.

MAYO, A.L., LOUCKS, M.D., 1995. Solute and isotopic geochemistry and groundwater flow in the central Wasatch Range, Utah. J. Hydrol, 172, 31-59.

MORELL, I., GIMENEZ, E. y ESTELLER M.V. 1996. Application of the principal components analysis to the study of salinization on the Castellon Plain (Spain); en Science of the Total Environment 177:161-171.

MARIN, C. 2005. Estructura y evolución tectónica reciente del Campo de Dalías y de Níjar en el contexto del límite meridional de las cordilleras béticas orientales.

MOLINA, L., VALLEJOS, A. PULIDO-BOSCH, A. & SANCHEZ-MARTOS, F., 2002. Water temperatura and conductivity variability as indicatos of groundwater behavior in complex systems in the south.east of Spain. Hydrological Processes, 16(17), 3365-3378.

OROZCO, M. 1972. Los alpujárrides en Sierra de Gador occidental. Tesis Univ. Granada. 379p.

PETALAS, C., LAMBRAKIS, N., 2006. Simulation of intense salinization phenomena in coastal aquifers. The case of the coastal aquifersof Thrace. J. Hydrol. 324, 51-64.

PLUMMER, L:N., BUSBY, J.F., LEE, R.W., HANSHAW, B.B., 1990. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. Water Resour. Res. 26, 1981-2014.

PLUMMER, L.N., WIGLEY, T. & PARKHURST, D., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO2 water system at 5 to 60C and 0.0 to 1.0 atm. CO2. American Journal os Science, 278, 179-216.

PULIDO-LEBOEUF, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal aquifer (Castel del Ferro, Spain). Appl. Geoquem. 19, 1517-1527.

PULIDO BOSCH, A. et al. 1987. Caracterización hidrogeoquímica del Campo de Dalías (Almería). IARA-Dpto. de Geodinámica, Univ. De Granada.

RAO, N.S., NIRMALA, I.S. SURYANARAYANA, K., 2005. Groundwater quality in a coastal área: a case study from Andhra Pradesh, India. Environ. Geol. 48, 543-550.

THAUVIN, J.P. 1986. Etude hydrogéologique, modélistion et gestion des aquifers du Campo de Dalias (province d'Almería, Espange). Tesis Doc. Univ. Nice. 3 vol. 436 p.

VALLEJOS, A. 1997. Caracterización hidrogeoquímica de la recarga de los acuíferos del Campo de Dalías a partir de la Sierra de Gádor. Tesis Doctoral Univ. Granada. 256 p. y anexos.

VALLEJOS A., PULIDO BOSCH A., MARTIN ROSALES W., SANCHEZ MARTOS F., GISBERT J. y MOLINA L. 2001. Representaciones gráficas. Una herramienta para interpretar las características fisicoquímicas de las aguas subterráneas.

VALLEJOS A., PULIDO BOSCH A., SANCHEZ MARTOS F., GISBERT J. y MOLINA L. 2005. Evolucion geoquímica de las aguas subterráneas en el borde meridional de la Sierra de Gádor (Almería). Geogaceta, 37, p. 99-102.

WIGLEY, T.M.L., Plummer, L.N., 1976. Mixing of carbonate waters. Geochim Cosmochim. Acta 40, 989-995.

WU, P., TANG, C., ZHU, L., LIU, C., CHA, Z., TAO, X., 2009. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southhwest China. Hydrologg. Process. 23, 2012-2022.

6 Anexo

D-44	D-43	D-42	D-41	D-40	D-39	D-38	D-37	D-36	D-35	D-34	D-33	D-32	D-31	D-30	D-29	D-28	D-27	D-26	D-25	D-24	D-23	D-22	D-21	D-20	D-19	D-18	D-17	D-16	D-15	D-14	D-13	D-12	D-11	D-10	D-09	D-08	D-07	D-06	D-05	D-04	D-03	D-02	D-01	Nombr
519180	519520	521421	519280	523633	519966	516837	515396	516340	516904	517141	514033	515139	514311	515321	517974	511045	510241	510332	514788	511097	514426	514930	516807	517873	519816	511816	519625	518588	508226	508870	508387	511816	513841	510039	513692	513632	516510	518204	519280	519351	519438	508346	508783	Coord_E
) 4066867) 4066396	4070545	0 4068037	3 4067926	3 4065999	4066898	§ 4070272) 4071800	4072265	4072470	3 4068436	9 4069199	4070709	4071335	4072612	5 4069995	4068104	2 4069972	3 4068893	7 4069127	3 4069733	4071098	4073115	3 4073314	§ 4071516	3 4069208	5 4072945	3 4073590	3 4069797	4067640	4069395	3 4069007	4068458	4067809	2 4069667	2 4071784	4072178	4072776	4072212	4072409	3 4072403	3 4067608	4067355	Coord_N
26-05-200	3 26-05-200	5 25-05-200	7 30-05-200	3 25-05-200	02-06-200	3 24-05-200	2 02-06-200) 30-06-200	5 21-05-200) 21-05-200	3 02-06-200	9 26-05-200) 26-05-200	5 22-05-200	2 22-05-200	5 26-05-200	1 26-05-200	2 26-05-200	3 02-06-200	7 26-05-200	3 02-06-200	3 23-05-200	5 26-05-200	1 26-05-200	3 26-05-200	3 26-05-200	5 30-06-200) 26-05-200	23-05-200) 22-05-200	5 26-05-200	26-05-200	3 23-05-200	31-05-200	30-06-200	1 26-05-200	3 26-05-200	3 23-05-200	24-05-200	9 29-06-200	30-06-200	3 22-05-200	23-05-200	I Fecha
1 40.10	1 40.60	1 35.00	1 39.30	1 37.50	1 40.50	1 35.90	1 27.40	1 24.90	1 26.30	1 25.20	1 24.00	1 28.80	1 23.30	1 24.30	1 24.60	1 23.00	1 25.60	1 25.00	1 26.20	1 24.60	1 27.70	1 25.70	1 21.20	1 20.80	1 26.60	1 25.80	1 26.60	1 20.50	1 25.30	1 23.00	1 25.40	1 25.80	1 24.20	1 25.80	1 26.20	1 22.40	1 24.00	1 22.60	1 25.50	1 26.80	1 26.40	1 23.10	1 21.30	T° [°C]
7.39	7.36	7.42	7.78	7.62	7.65	7.36	7.56	7.37	7.60	7.71	7.59	7.30	7.49	7.61	7.53	7.50	7.34	7.50	7.27	7.54	7.42	7.61	7.53	7.40	7.51	7.96	7.66	7.57	7.48	7.52	7.43	7.43	7.50	7.55	7.54	7.30	7.40	7.53	7.50	7.64	7.61	7.29	7.50	pН
1474.00	1508.00	1745.00	1570.00	1325.00	1420.00	1964.00	959.00	496.00	921.00	840.00	1528.00	1340.00	586.00	702.00	1028.00	1163.00	1430.00	802.00	915.00	976.00	911.00	905.00	444.00	439.00	1913.00	944.00	532.00	414.00	953.00	1833.00	1063.00	992.00	1486.00	1113.00	799.00	517.00	574.00	908.00	755.00	668.00	638.00	3780.00	2380.00	CE [mµ/cm
88.20	77.20	77.90	68.00	80.30	53.90	66.70	49.20	39.40	49.80	52.30	50.00	86.80	54.10	65.30	97.00	75.30	92.10	65.90	51.00	62.50	45.50	53.00	46.10	42.70	72.60	56.80	44.60	43.40	63.40	108.40	69.20	61.00	61.60	64.50	47.10	49.30	44.60	56.70	54.00	46.10	47.40	171.90	128.80	l] Ca [mg/L
42.80	41.50	39.50	41.40	39.80	35.90	42.50	38.70	28.30	35.30	35.30	70.10	57.10	36.40	35.00	36.70	54.40	65.90	42.80	40.80	44.80	38.10	39.70	26.50	27.40	49.10	45.20	31.70	26.60	46.90	92.20	49.70	46.90	58.70	52.70	38.20	31.70	32.50	38.20	37.50	32.80	33.40	168.20	117.20] Mg [mg/L
262.10	203.30	309.80	261.30	437.00	183.50	321.10	109.70	35.50	124.60	106.10	162.20	157.50	31.00	71.60	127.80	107.50	148.80	75.00	87.80	107.80	108.50	107.40	18.20	16.00	323.60	103.10	45.80	14.10	93.60	208.60	107.50	109.90	165.20	96.10	92.50	16.00	41.80	89.80	71.60	47.70	56.70	422.60	288.60] Na [mg/L]
8.20	8.30	11.30	9.50	8.90	8.00	11.00	6.10	2.50	6.60	4.60	6.80	5.70	1.60	4.10	6.10	2.10	4.60	3.10	4.10	4.10	5.20	4.90	0.90	1.00	15.30	4.70	3.10	0.80	2.50	5.80	4.00	4.40	10.90	3.60	4.10	1.50	2.90	1.80	3.40	2.90	3.60	22.60	10.90	K [mg/L]
225.70	225.70	237.90	218.38	225.70	234.20	234.24	251.30	226.40	231.80	273.28	283.00	252.54	230.58	237.90	305.00	254.98	253.76	257.42	252.50	235.46	261.10	237.90	203.74	224.48	251.30	250.10	257.20	213.50	250.10	207.40	236.68	253.76	286.70	250.10	246.70	247.66	229.36	231.80	261.08	255.00	248.90	231.80	207.40	HCO3- [mg/L
496.30	390.00	531.80	460.90	744.50	283.60	496.30	195.00	44.30	212.70	159.50	319.10	372.20	88.60	177.30	230.40	265.90	372.20	159.50	159.50	230.40	177.30	195.00	44.30	35.50	584.90	177.30	62.00	44.30	195.00	372.20	265.90	230.40	301.30	212.70	159.50	35.50	70.90	159.50	124.10	70.90	106.40	1063.50	478.60	.] CI [mg/L]
80.70	83.40	103.40	89.50	89.50	84.20	177.70	49.60	29.90	57.20	46.70	72.00	68.50	41.20	28.40	91.20	53.70	67.70	58.70	49.00	52.00	46.70	57.00	21.60	10.90	57.20	51.10	34.30	15.00	60.00	315.20	45.00	47.60	72.50	73.40	48.70	34.70	43.90	62.90	61.40	35.10	42.50	238.00	442.90	SO4[mg/L]
0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	4.40	6.60	7.50	23.50	0.75	0.75	6.60	2.20	11.70	15.80	18.80	3.20	17.50	0.75	7.70	7.50	6.00	10.20	66.00	3.50	4.70	6.80	94.00	7.70	5.40	22.50	5.10	0.75	11.50	20.50	7.10	2.40	0.75	0.75	162.40	183.70	NO3[mg/L
3.41	3.43	3.79	3.69	4.03	3.46	3.57	2.77	1.35	2.30	0.96	3.68	3.75	0.66	1.62	1.82	2.51	3.16	1.89	2.26	1.25	2.61	1.81	0.28	0.26	3.47	2.19	1.78	0.23	1.83	3.14	2.03	2.40	7.60	2.60	2.22	0.56	0.81	0.78	1.05	0.51	1.90	4.27	2.52	Sr [mg/L]
0.29	0.28	0.40	0.28	0.24	0.26	0.32	0.19	0.07	0.22	0.14	0.46	0.22	0.02	0.13	0.21	0.07	0.20	0.10	0.15	0.10	0.17	0.15	0.01	0.01	0.82	0.16	0.05	0.01	0.09	0.32	0.11	0.16	0.58	0.12	0.09	0.01	0.08	0.10	0.11	0.04	0.07	0.50	0.55	B [mg/L]
2.06	1.86	1.97	1.64	2.02	1.50	1.57	1.27	1.39	1.41	1.48	0.71	1.52	1.49	1.87	2.64	1.38	1.40	1.54	1.25	1.40	1.19	1.34	1.74	1.56	1.48	1.26	1.41	1.63	1.35	1.18	1.39	1.30	1.05	1.22	1.23	1.56	1.37	1.48	1.44	1.41	1.42	1.02	1.10	Ca/Mg
0.40	-0.35	-0.36	-0.09	-0.08	0.87	-1.09	-0.40	2.16	-0.53	0.87	-0.08	-0.11	-0.36	-1.26	0.53	-0.08	0.87	-0.44	0.60	-0.53	0.03	-0.01	1.31	1.02	0.36	-0.31	1.26	-1.46	0.91	0.55	-0.48	0.26	0.98	0.51	0.35	-1.40	-1.53	1.04	-0.63	1.70	-1.87	0.01	-0.30	EB (%)
2.28	1.76	2.46	2.11	3.51	1.23	2.28	0.79	0.04	0.88	0.61	1.41	1.67	0.26	0.70	0.97	1.14	1.67	0.61	0.61	0.97	0.70	0.79	0.04	0.00	2.72	0.70	0.13	0.04	0.79	1.67	1.14	0.97	1.32	0.88	0.61	0.00	0.18	0.61	0.44	0.18	0.35	5.09	2.20	F.S. (%)

Tabla A 1: Datos hidrogeoquímicos del año 2001, Balanegra.

6.1 ANEXO A: Datos hidrogeoquímicos de Balanegra

D-34	D-30	D-28	D-26	D-25	D-23	D-19	D-18	D-16	D-15	D-14	D-13	D-11	D-10	D-08	D-07	D-04	D-02	Nombre
517141	515321	511045	510332	514788	514426	519816	511816	518588	508226	508870	508387	513841	510039	513632	516510	519351	508346	Coord_E
4072470	4071335	4069995	2 4069972	3 4068893	3 4069733	à 4071516	3 4069208	4073590	3 4069797	0 4067640	4069395	4068458	4067809	2 4071784	0 4072178	4072409	3 4067608	Coord_N
30-06-1996	22-06-1996	25-06-1996	22-06-1996	28-06-1996	28-06-1996	29-06-1996	29-06-1996	22-06-1996	22-06-1996	28-06-1996	29-06-1996	29-06-1996	19-06-1996	29-06-1996	22-06-1996	25-06-1996	19-06-1996	Fecha
26.80	24.10	22.90	25.00	26.20	27.60	27.10	25.80	20.00	25.30	25.40	25.40	25.30	26.20	22.90	24.30	25.70	23.10	T° [°C]
7.10	6.90	7.20	6.70	6.90	7.30	7.20	6.90	6.90	7.30	7.40	7.10	7.10	7.10	7.20	7.10	7.40	6.60	рH
1030.00	860.00	706.00	772.00	822.00	937.00	1960.00	883.00	392.00	838.00	1460.00	963.00	1000.00	990.00	509.00	590.00	600.00	1690.00	CE [mμ/cm
44.00	31.90	43.90	29.40	39.60	33.40	65.80	32.70	35.60	41.80	67.10	41.10	35.60	58.60	33.10	34.30	33.70	67.60	Ca [mg/L]
39.00	41.40	39.10	39.50	42.20	37.20	54.50	40.20	24.00	44.20	80.20	48.90	42.80	51.30	36.20	34.90	40.10	89.60	Mg [mg/L]
123.40	85.90	38.40	65.70	73.00	113.80	286.50	94.20	15.10	80.80	150.00	83.10	129.60	85.70	23.80	46.10	50.80	163.30	Na [mg/L]
4.90	3.40	1.90	2.70	3.10	4.30	13.20	3.30	0.60	1.60	4.00	1.70	6.60	2.70	1.10	4.20	4.30	17.90	K [mg/L]
240.40	256.60	253.70	240.00	250.70	253.50	239.20	249.30	219.60	235.00	220.70	247.80	279.60	252.60	242.10	235.00	264.30	311.60	CO3- [mg/l
195.60	135.50	72.90	97.40	127.80	161.00	516.00	142.40	14.70	142.90	278.80	182.10	164.20	180.80	29.40	60.00	60.60	323.20	CI [mg/L]
58.10	41.70	47.30	48.90	47.30	55.60	133.70	48.70	11.20	41.00	206.50	48.00	70.10	62.80	38.70	44.90	48.20	142.30	SO4[mg/L]
4.70	5.10	9.10	11.70	2.20	1.40	11.90	4.80	6.30	6.50	76.40	5.70	3.60	4.10	11.10	19.00	1.10	102.40	NO3[mg/L]
1.13	0.77	1.12	0.74	0.94	0.90	1.21	0.81	1.48	0.95	0.84	0.84	0.83	1.14	0.91	0.98	0.84	0.75	Ca/Mg
0.72	-0.87	-1.51	-1.56	-0.17	-0.33	-2.10	-0.39	0.86	2.42	-1.30	-2.78	1.71	1.53	-0.76	-0.66	1.79	-1.43	EB (%)
0.92	0.63	0.32	0.44	0.59	0.75	2.51	0.66	0.03	0.66	1.34	0.86	0.77	0.85	0.10	0.25	0.26	1.56	F.S. (%)

Tabla A 2: Datos	hidrogeoguímicos	del año 1996	, Balaneara
			/

		_									-				-	-	-
D-42	D-36	D-34	D-25	D-23	D-20	D-19	D-18	D-16	D-15	D-14	D-13	D-11	D-10	D-08	D-07	D-02	Nombre
521421	516340	517141	514788	514426	517873	519816	511816	518588	508226	508870	508387	513841	510039	513632	516510	508346	Coord_E
4070545	4071800	4072470	4068893	4069733	4073314	4071516	4069208	4073590	4069797	4067640	4069395	4068458	4067809	4071784	4072178	4067608	Coord_N
24-10-1991	22-10-1991	22-10-1991	23-10-1991	22-10-1991	30-10-1991	30-10-1991	26-10-1991	30-10-1991	21-10-1991	22-10-1991	29-10-1991	26-10-1991	22-10-1991	22-10-1991	23-10-1991	29-10-1991	Fecha
33.40	25.10	23.90	26.00	27.70	20.20	27.00	24.60	19.80	25.20	23.60	24.90	25.50	25.40	22.50	24.80	23.80	T° [°C]
7.59	7.47	7.17	7.66	7.31	7.47	7.20	7.39	7.24	7.67	7.49	7.29	7.47	7.51	7.49	7.62	7.14	рН
2950.00	690.00	1050.00	840.00	1050.00	460.00	2100.00	900.00	400.00	840.00	810.00	820.00	1000.00	1000.00	510.00	700.00	1800.00	CE [mμ/cm
91.22	48.84	47.32	58.68	39.62	34.72	92.88	74.76	31.36	48.48	102.08	51.64	34.86	75.68	40.32	62.70	62.44	Ca [mg/L]
76.17	34.07	37.43	30.15	36.19	27.31	45.94	35.45	25.17	32.60	85.19	40.32	34.84	42.21	28.22	27.39	81.35	Mg [mg/L]
341.90	66.60	121.23	71.75	105.16	17.90	316.82	75.73	14.33	73.08	159.83	58.14	139.33	71.19	29.36	50.69	181.92	Na [mg/L]
11.00	8.61	8.77	5.15	7.39	3.41	17.64	7.08	3.00	5.10	7.49	5.71	10.91	5.66	3.36	4.74	25.55	K [mg/L]
216.43	258.88	249.86	232.29	258.64	219.84	224.97	255.96	218.62	241.32	196.91	232.78	274.50	251.32	241.32	231.56	286.46	ICO3- [mg/l
723.20	92.00	198.40	132.00	167.00	35.50	567.70	148.40	20.30	130.00	251.60	123.16	158.00	164.50	31.30	84.60	261.80	CI [mg/L]
137.00	39.20	55.00	41.00	49.00	12.00	160.00	49.00	7.30	39.00	284.00	46.23	60.00	78.40	33.30	39.00	186.60	SO4[mg/L]
0.00	10.50	11.80	1.20	0.10	6.00	2.00	8.20	5.50	7.50	170.50	7.80	0.10	11.70	11.80	17.00	172.20	NO3[mg/L]
1.20	1.43	1.26	1.95	1.09	1.27	2.02	2.11	1.25	1.49	1.20	1.28	1.00	1.79	1.43	2.29	0.77	Ca/Mg
-1.92	4.40	-0.30	1.52	-1.27	-1.07	-0.91	3.00	-0.69	-0.85	0.69	1.14	3.50	-0.42	-0.21	2.95	-0.98	EB (%)
3.54	0.41	0.94	0.61	0.78	0.13	2.77	0.69	0.06	0.60	1.20	0.57	0.74	0.77	0.11	0.37	1.25	F.S. (%)

Tabla A 3: Datos hidrogeoquímicos año 1991



6.2 ANEXO B: Delta Iónico para los años 1996 y 1991.

6.3 ANEXO C: Valores de índice de saturación obtenidos con PHREEQC

Tabla A 4: Índice de saturación para la calcita, yeso, dolomita y halita para las muestras de Balanegra del año 2001

Nombre	IS Calcita	IS Yeso	IS Dolomita	IS Halita
D-01	0.2	-1.0	0.6	-5.5
D-02	0.2	-1.3	0.6	-5.0
D-03	0.2	-2.2	0.6	-6.8
D-04	0.2	-2.3	0.7	-7.0
D-05	0.1	-2.0	0.5	-6.6
D-06	0.1	-2.0	0.3	-6.4
D-07	-0.1	-2.2	0.0	-7.1
D-08	-0.1	-2.2	-0.1	-7.8
D-09	0.1	-2.1	0.5	-6.4
D-10	0.2	-1.9	0.7	-6.3
D-11	0.2	-2.0	0.7	-5.9
D-12	0.1	-2.1	0.4	-6.2
D-13	0.1	-2.1	0.4	-6.1
D-14	0.2	-1.2	0.6	-5.7
D-15	0.1	-2.0	0.5	-6.3
D-16	0.0	-2.6	0.1	-7.8
D-17	0.3	-2.3	0.7	-7.1
D-18	0.6	-2.1	1.4	-6.3
D-19	0.2	-2.0	0.6	-5.3
D-20	-0.1	-2.7	-0.2	-7.7
D-21	0.0	-2.4	0.0	-7.6
D-22	0.2	-2.0	0.6	-6.3
D-23	0.0	-2.2	0.3	-6.3
D-24	0.2	-2.0	0.5	-6.2
D-25	-0.1	-2.1	0.0	-6.4
D-26	0.2	-1.9	0.6	-6.5
D-27	0.1	-1.8	0.5	-5.9
D-28	0.2	-2.0	0.6	-6.1
D-29	0.4	-1.6	0.8	-6.1
D-30	0.3	-2.2	0.6	-6.5
D-31	0.1	-2.1	0.3	-7.1
D-32	0.1	-1.9	0.4	-5.8
D-33	0.2	-2.1	0.8	-5.9
D-34	0.3	-2.1	0.9	-6.4
D-35	0.2	-2.1	0.5	-6.2
D-36	-0.1	-2.4	-0.1	-7.4
D-37	0.2	-2.1	0.6	-6.3
D-38	0.1	-1.6	0.4	-5.4
D-39	0.4	-1.9	1.1	-5.9
D-40	0.4	-1.8	1.0	-5.1
D-41	0.5	-1.8	1.3	-5.5
D-42	0.2	-1.7	0.6	-5.4
D-43	0.2	-1.8	0.7	-5.7
D-44	0.3	-1.8	0.8	-5.5

6.4 ANEXO D: Resumen estadístico de las muestras del año 2001.

	r –	r –	r –	I	r –		r –		r –	r –	<u> </u>		r –	r	r –	r –			r –
Curtosis Estandarizada	Sesgo Estandarizado	Rango	Máximo	Mínimo	Coeficiente de Variación	Desviación Estándar	Promedio	Tamaño de Muestra		Curtosis Estandarizada	Sesgo Estandarizado	Rango	Máximo	Mínimo	Coeficiente de Variación	Desviación Estándar	Promedio	Tamaño de Muestra	
1.14	1.30	1.70	5.00	3.30	8.58%	0.34	3.99	44	Bicarbonato [meq/L]	1.86	4.12	20.10	40.60	20.50	20.00%	5.40	27.01	44	Temperatura [°C]
5.08	4.92	29.00	30.00	1.00	84.06%	6.64	7.90	44	Cloruro [meq/L]	1.93	1.45	0.75	7.96	7.21	1.89%	0.14	7.50	44	рH
10.93	7.83	9.00	9.20	0.20	107.72%	1.88	1.75	44	Sulfato [meq/L]	7.34	5.69	6.60	8.60	2.00	39.28%	1.31	3.34	44	Calcio [meq/L]
10.79	8.04	3.00	3.00	0.00	212.80%	0.70	0.33	44	Nitrato [meq/L]	16.11	8.58	11.60	13.80	2.20	52.98%	2.08	3.93	44	Magnesio [meq/L]
3.97	2.73	0.17	0.17	0.01	59.66%	0.03	0.05	44	Estroncio [meq/L]	7.48	5.61	29.70	30.30	0.60	88.72%	5.82	6.56	44	Sodio [meq/L]
16.60	8.31	0.40	0.40	0.00	112.97%	0.07	0.06	44	Boro [meq/L]	14.40	7.72	0.90	0.90	0.00	100.07%	0.16	0.16	44	Potasio [meq/L]

Tabla A 5: Resumen estadístico de las muestras del año 2001.