



Universitat Jaume I
Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural

Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas

**ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZA EN LA MASA DE
AGUA SUBTERRÁNEA 080.021 (PLANA DE CASTELLÓ).
ORIGEN Y PROCESOS ASOCIADOS.**

Tesis Doctoral

E. ALEJANDRA RENAU LLORENS

2010

El Dr. **Ignacio Morell Evangelista**, Catedrático de Hidrogeoquímica y el Dr. **Antoni Francesc Roig i Navarro**, Profesor titular de Química Analítica de la Universitat Jaume I de Castelló,

Certifican: que la Tesis Doctoral “ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZA EN LA MASA DE AGUA SUBTERRÁNEA 080.021 (PLANA DE CASTELLÓ). ORIGEN Y PROCESOS ASOCIADOS” ha sido desarrollada bajo su dirección, en el Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas de la Universitat Jaume I, por **E. Alejandra Renau Llorens**.

Lo que certificamos para los efectos oportunos en Castelló de la Plana, a 21 de Octubre de 2010.

Fdo. Dr. Ignacio Morell Evangelista

Fdo. Dr. Antoni Francesc Roig i Navarro

Esta Tesis ha sido realizada, y consecuentemente será defendida para la obtención del título de Doctorado en hidrogeoquímica de la Universitat Jaume I.

Previamente a la defensa de la Tesis Doctoral, este trabajo ha sido evaluado por tres censores independientes directamente relacionados con el área de investigación, Dr. Antonio Pulido-Bosch (Universidad de Almería), Dra. Rosario Jiménez Espinosa (Universidad de Jaén) y Dr. José Miguel Andreu Rodes (Universidad de Alicante).

Esta Tesis Doctoral es fruto de mucho esfuerzo y trabajo, pero no hubiera sido posible sin la ayuda y el apoyo de mucha gente.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de Tesis: al Dr. Ignacio Morell, por darme la oportunidad y la confianza para trabajar a su lado. Gracias a su dedicación y ayuda en los momentos clave, incluso a la hora de ir de muestreo, el trabajo se ha hecho mucho más agradable, y al Dr. Toni Roig, no solo por enseñarme a utilizar todo el instrumental analítico, sino por su paciencia y sus valiosas sugerencias aportadas desde el punto de vista analítico. Muchas gracias por hacerme el día a día mucho más llevadero.

Muchas gracias a mis compañeras del Grupo de Investigación de Recursos Hídricos, Arianna Renau y Liliana Bandenay, y a otras tantas que han ido pasando y dejándonos sus conocimientos y simpatía.

Quiero agradecer de forma especial el apoyo recibido por mi compañera y amiga Arianna, por tantos y tantos días de campo, muestreo, almuerzos y palabras compartidas.

Muy sinceramente quiero agradecer a Iraides, que me ha ayudado con los “planitos” (como dice ella) de autocad; a Laura, de Servicios Centrales, por su ayuda y sus conocimientos con el análisis de los iones minoritarios y traza con el ICP-MS, y a Ángel por estar siempre ahí cuando lo he necesitado para cualquier cosa, sea preparación de patrones, utilización del ICP-MS para el análisis de la especiación, incluso el análisis de algunas muestras. A Gemma, Victoria y a todo el área de biología, por permitirme el uso y brindarme su ayuda con el equipo de cromatografía iónica.

A todos los compañeros del IUPA, con los que he compartido tantas horas placenteras que me han brindado su apoyo y comprensión en todo momento. Muchas gracias a Elena Serrano, Enma, Mercedes, Arantxa, Susana, Jose, Tania, María, Edu, Jaime, Carmen, Elena P., Ximo, Juanvi, Roque, Paco, Félix, Robert, Vima y a todas las nuevas incorporaciones. Y a amigas como M^a José con las que he compartido muchas comidas y charlas.

A todas aquellas personas que han prestado su colaboración en la recogida de muestras, ya sea de forma directa o indirecta. Así como las buenas personas que me han facilitado la toma de muestras, abriendo y encendiendo su propio pozo cuando ha sido

necesario. También quiero agradecer a todas las personas de la Sociedad Bover Blanc, S.L., por permitirme la recogida de muestras durante el aforo del pozo Bover (Benicàssim), así como el acceso al informe geológico e hidrogeológico.

Quiero agradecer de forma especial a mi familia, a mis padres Vicente y Elisa, por la educación recibida de ellos y su esfuerzo para poder llegar donde he llegado, a finalizar la Tesis. A mi hermana Paola y su marido, Eduardo, así como a mis abuelas, Julieta y Maria, que sin entender muchas veces aquello que estoy haciendo siempre me han apoyado para conseguir mis objetivos.

No quiero dejar de nombrar a mis amigos/as Sofía, Dani, Noelia, Begoña, Olga, M^a José, Ricardo,... por estar a mi lado desde los inicios hasta ahora.

Por último, de todo corazón, quiero compartir el mérito de haber llegado a este punto a mi gran compañero de la vida, Miguel Ángel, al cual le brindo el trabajo realizado. Muchas gracias, simplemente, por todo. Sin tu ayuda y apoyo incondicional no hubiera sido posible.

Resumen

El acuífero costero de la Plana de Castelló presenta una características hidrogeoquímicas de gran complejidad como consecuencia de la superposición de procesos tanto naturales como antrópicos, como son la intrusión marina, la contaminación de origen agrícola e industrial y la descarga de aguas sulfatadas desde los acuíferos triásicos de borde. De ellos, el que condiciona en mayor grado las características físico-químicas del agua subterránea es, sin duda, la intrusión marina, que es notable en la mitad meridional y en el extremo septentrional de la Plana.

El más relevante proceso modificador asociado a la mezcla de agua dulce y agua salada es el intercambio iónico, que afecta principalmente al calcio y al sodio, y no tanto al magnesio, cuya aparente ganancia está relacionada con aportes de agua de recarga lateral subterránea desde los acuíferos triásicos de la Serra d'Espadà; este mismo mecanismo es el responsable del aumento de sulfatos que se acompaña de aportes de litio, estroncio y boro. Las mayores concentraciones se encuentran en los alrededores de la población de Xilxes donde parecen existir flujos locales intensos, probablemente asociados a altos estructurales del sustrato triásico.

Como consecuencia de estos procesos es posible distinguir en el acuífero cuaternario cinco familias de aguas que responden bien a los procesos involucrados y muestran muy distinto grado de afección del proceso de intrusión, que es de baja intensidad general en la mayor parte del acuífero y más agudo en algunos sectores de la mitad meridional. El índice SITE es ELL1(0,6).

Se ha detectado la presencia de elementos minoritarios y traza en concentraciones apreciables. Estos elementos son boro, estroncio, litio, manganeso, hierro, bario, arsénico, selenio, vanadio, flúor, mercurio y cromo. Algunos de estos elementos tienen clara procedencia geoquímica pero otros pueden estar asociados a procesos contaminantes.

En la mitad meridional del acuífero se han encontrado concentraciones elevadas de mercurio, sobre todo en el área de la Rambleta. La presencia de mercurio en algunas aguas residuales industriales y en los vertidos al río Belcaire apunta hacia un origen antrópico del

mismo. La salinidad del área favorece la movilidad del mercurio mediante la formación de complejos clorurados. No obstante, la presencia de mercurio en otros sectores en los que no cabe aplicar la influencia de los vertidos permite pensar también en un origen natural asociado a la movilización de mercurio por probable oxidación de cinabrio, que está presente en algunos puntos de la Serra d'Espadà.

La presencia de cromo se relaciona exclusivamente con vertidos industriales, lo que revela que los mecanismos de migración de metales son eficientes y pueden afectar también a otros elementos.

El arsénico aparece en captaciones realizadas en las areniscas ortocuarcíticas de la facies Buntsandstein. Su presencia parece estar ligada a situaciones de intensa explotación local que afecta a sectores de circulación muy restringida en los que reinan condiciones favorables a la lixiviación del arsénico asociado a los óxidos de hierro. El hecho de que el arsénico no aparezca en captaciones realizadas en las dolomías triásicas ayuda a descartar al sulfuro de hierro (quizás arsenopiritas) como fuente de arsénico, aunque esta posibilidad no se puede descartar totalmente con los datos disponible.

En los sectores más salinizados del acuífero el principal aporte de boro es el agua de mar, aunque también existen aportes asociados a los flujos sulfatados regionales de alimentación lateral. En los sectores menos salinizados existen aportes asociados a los flujos sulfatados pero la contaminación antrópica parece ser dominante debido a la aplicación de aguas de riego de alto contenido en boro y especialmente intensa de manera localizada por vertidos directos al acuífero, independientemente de la salinidad del agua.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Objetivos y justificación	1
1.2. Situación geográfica.....	4
1.3. Descripción general del área de estudio	7
1.4. Rasgos geológicos básicos.....	8
1.5. Situación hidrogeológica.....	13
1.6. Antecedentes sobre la Plana de Castelló.....	17
1.7. Estructura de la memoria	19

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA GENERAL

2.1. Introducción.....	21
2.1.1. Actividades preliminares	21
2.1.2. Trabajo de campo.....	21
2.1.3. Trabajo de laboratorio.....	23
Equipamiento instrumental.....	24
Procedimiento analítico.....	25
Reactivos y preparación de disoluciones.....	25
– FAAS	25
– Cromatografía iónica	25
– ICP-MS.....	26
Condiciones experimentales.....	27
– FAAS	27
– Cromatografía iónica	27
– ICP-MS.....	28
2.1.4. Tratamiento de datos hidroquímicos.....	30
Evaluación de errores analíticos.....	31
Cálculo de los deltas iónicos.....	31
Representaciones gráficas.....	33
Mapas hidrogeoquímicos.....	34
Técnicas estadísticas.....	34
Calculo Índices de Saturación.....	35

CAPÍTULO 3. GEOLOGÍA E HIDROGEOLOGÍA

3.1. Introducción.....	37
3.2. Geología de la Plana de Castelló y alrededores.....	37
3.3. Los materiales de relleno de la Plana de Castelló.....	53
3.3.1. Descripción de los materiales.....	54
3.4. Hidrogeología de la zona.....	59
3.4.1. Acuíferos de borde de la Plana de Castelló.....	59
3.4.2. El Acuífero de la Plana de Castelló.....	63

CAPÍTULO 4. HIDROGEOQUÍMICA GENERAL

4.1. Introducción.....	75
4.1.1. Objetivos.....	75
4.1.2. Red de observación y campañas de muestreo	76
4.1.3. Base de datos hidroquímicos.....	79
4.2. Hidroquímica general.....	92
4.2.1. Facies hidroquímicas	92
4.2.2. Relaciones iónicas.....	96
4.2.3. Índices de saturación.	116
4.2.4. Análisis Multivariante	120
4.2.5. Conclusiones sobre la hidrogeoquímica general	126

CAPÍTULO 5. HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUÍFERO PLIOCUATERNARIO DE LA PLANA DE CASTELLÓ

5.1. Características generales. Facies hidroquímicas.....	129
5.2. Distribución espacial de los iones mayoritarios.....	134
➤ Cloruros.....	135
➤ Sulfatos.....	136
➤ Bicarbonatos.....	138
➤ Nitratos.....	139
➤ Sodio.....	142
➤ Calcio.....	143
➤ Magnesio.....	144
➤ Potasio.....	146
5.3. Distribución espacial de los iones minoritarios.....	147
➤ Boro.....	147
➤ Estroncio.....	149
➤ Litio.....	151
5.4. Relaciones iónicas.....	152

CAPÍTULO 6. PROCESOS DE SALINIZACIÓN

6.1. Introducción.....	167
6.2. Aspectos hidrogeoquímicos de la intrusión marina	170
6.3. Antecedentes sobre la salinización	172
6.4. Caracterización general de la salinización.....	175
6.4.1. Relaciones iónicas.....	176
6.4.2. Índices de saturación.....	178
6.5. Procesos modificadores	179
6.5.1. Procesos de disolución-precipitación.....	180
6.5.2. Procesos de intercambio iónico.....	181
6.5.3. Procesos de oxidación-reducción	184
6.5.4. Síntesis de los procesos modificadores.....	185
6.6. Evolución histórica de la intrusión marina en la Plana de Castelló.....	186
6.6.1. Mapas de distribución de cloruros.....	186
6.6.2. Gráficas de evolución histórica de cloruros.....	192
6.6.3. Estudio de la relación entre la piezometría y los cloruros.....	195
6.6.4. Índice de estado de la intrusión marina.....	197
6.7. Procesos que acompañan a la interacción agua-roca	207
6.8. Los iones minoritarios como indicadores de procesos de salinización.....	222

CAPÍTULO 7. ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZA

7.1. Introducción	225
7.2. Antecedentes	226
7.3. Descripción del escenario hidrogeoquímico.....	227
7.4. Análisis de correlación.....	231
7.5. Arsénico	238
7.5.1. Aspectos generales.....	238
7.5.2. Distribución del arsénico.....	242
7.6. Selenio	257
7.7. Especiación de arsénico y selenio.....	258
7.7.1. Plana de Castelló.....	258
7.7.2. Manantiales del Desert de les Palmes.....	262
7.7.3. Pozo Bover (Desert de les Palmes).....	271
7.8. Bario.....	279
7.9. Mercurio.....	281
7.10. Cromo.....	294
7.11. Hierro	297
7.12. Manganeseo.....	300
7.13. Vanadio	301
7.14. Estudios isotópicos del boro.....	303

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

8.1. Conclusiones.....	311
------------------------	-----

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía	315
--------------------	-----

ANEXO I. ASPECTOS GEOQUÍMICOS DE LOS ELEMENTOS MINORITARIOS Y TRAZA

Aspectos geoquímicos de los elementos minoritarios y traza	A-1
Bibliografía anexo.....	A-69

ANEXO II. MAPA GEOLÓGICO DE LA PLANA DE CASTELLÓ

Mapa geológico de la Plana de Castelló. Fuente: Boi, 2003	funda adjunta
---	---------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Situación del área de estudio.....	4
Figura 1.2.	Red de drenaje de la Plana de Castelló y zonas húmedas de las marjales de Castelló y Almenara.....	6
Figura 1.3.	Localización geológica del área de estudio (Canerot, 1974).....	9
Figura 1.4.	Unidades estructurales de la provincia de Castelló.....	10
Figura 1.5.	Estructura de la Serra d'Espadà (Simón, 1982).....	11
Figura 1.6.	Estructura general del Desert de les Palmes (Canerot et al., 1985).....	12
Figura 1.7.	Sistemas de explotación en la cuenca del Júcar (Cabezas et al., 2008).....	13
Figura 1.8.	Masas de agua subterránea en la provincia de Castelló (Cabezas et al., 2008).....	14
Figura 3.1.	Mapa geológico de la Plana de Castelló y su entorno	39
Figura 3.2.	Columna litoestratigráfica general	42
Figura 3.3.	Columna estratigráfica del Cretácico	51
Figura 3.4.	Piezometría de la Plana de Castelló	67
Figura 4.1.	Localización de los puntos de muestreo de la red de observación.....	78
Figura 4.3.	Diagramas de Piper para cada contexto geológico	95
Figura 4.4.	Relación entre el contenido de cloruro y sulfato en la totalidad de las muestras.....	98
Figura 4.5.	Relación entre el contenido de cloruro y calcio en la totalidad de las muestras.....	99
Figura 4.6.	Relación entre el contenido de cloruro y magnesio en la totalidad de las muestras.....	100
Figura 4.7.	Relación entre el contenido de cloruro y sodio en la totalidad de las muestras.....	101
Figura 4.8.	Relación entre el contenido de cloruro y potasio en la totalidad de las muestras.....	102
Figura 4.9.	Relación entre el contenido de cloruro y bicarbonato en la totalidad de las muestras	103

Figura 4.10.	Relación entre el contenido de cloruro y nitrato en la totalidad de las muestras	104
Figura 4.11.	Relación entre las concentraciones de B y Cl ⁻ en la totalidad de las muestras.....	106
Figura 4.12.	Relación entre las concentraciones de Sr y Cl ⁻ en la totalidad de las muestras.....	107
Figura 4.13.	Relación entre el contenido de Li ⁺ y Cl ⁻ en la totalidad de las muestras.....	108
Figura 4.14.	Relación entre el contenido de sulfatos y calcio en la totalidad de las muestras.....	109
Figura 4.15.	Relación entre el contenido de calcio y magnesio en la totalidad de las muestras.....	110
Figura 4.16.	Relación entre el contenido en Ca ²⁺ y la suma SO ₄ ²⁻ + HCO ₃ ⁻	111
Figura 4.17.	Relación entre las sumas Ca ²⁺ + Mg ²⁺ y SO ₄ ²⁻ + HCO ₃ ⁻	112
Figura 4.18.	Correlación entre la relación rCl/rHCO ₃ y la concentración de cloruros...113	
Figura 4.19.	Correlación entre la relación rMg/rCa y la concentración de cloruros	114
Figura 4.20.	Correlación entre la relación rSO ₄ /rCl y la concentración de cloruros.....	115
Figura 4.21.	Correlación entre el IS _{calcita} y la salinidad.....	117
Figura 4.22.	Correlación entre el IS _{dolomita} y la salinidad.....	118
Figura 4.23.	Relación entre IS _{calcita} y IS _{dolomita}	119
Figura 4.24.	Correlación entre el IS _{yeso} y la salinidad.....	120
Figura 4.25.	Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a la facies Buntsandstein.....	121
Figura 4.26.	Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a la facies Muschelkalk	122
Figura 4.27.	Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a los materiales Cuaternarios	123
Figura 4.28.	Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a la facies Buntsandstein.....	125

Figura 4.29.	Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a la facies Muschelkalk.....	125
Figura 4.30.	Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a los materiales Cuaternarios	126
Figura 5.1.	Diagrama de Piper de las muestras del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló.....	131
Figura 5.2.	Localización de los puntos de muestreo del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló.	132
Figura 5.3.	Esquema estructural de la Plana de Castelló y su entorno (las trazas discontinuas indican fracturas supuestas). Fuente: Tuñón, 2000	133
Figura 5.4.	Mapa de isocontenidos de cloruros, en mg/L, en 2007.....	136
Figura 5.5.	Mapa de isocontenidos de sulfatos, en mg/L, en 2007.....	138
Figura 5.6.	Mapa de isocontenidos de bicarbonatos, en mg/L, en 2007.....	139
Figura 5.7.	Mapa de isocontenidos de nitratos, en mg/L, en 2007.....	142
Figura 5.8.	Mapa de isocontenidos de sodio, en mg/L, en 2007.....	143
Figura 5.9.	Mapa de isocontenidos de calcio, en mg/L, en 2007	144
Figura 5.10.	Mapa de isocontenidos de magnesio, en mg/L, en 2007	145
Figura 5.11.	Mapa de isocontenidos de potasio, en mg/L, en 2007.....	146
Figura 5.12.	Mapa de isocontenidos de boro, en mg/L, en 2007	149
Figura 5.13.	Mapa de isocontenidos de estroncio, en mg/L, en 2007	150
Figura 5.14.	Mapa de isocontenidos de litio, en mg/L, en 2007	152
Figura 5.15.	Relación entre el contenido de cloruro y sulfato en el acuífero pliocuaternario	153
Figura 5.16.	Relación entre el contenido de cloruro y calcio en el acuífero pliocuaternario	155
Figura 5.17.	Relación entre el contenido de cloruro y magnesio en el acuífero pliocuaternario	156
Figura 5.18.	Relación entre el contenido de cloruro y sodio en el acuífero pliocuaternario	157

Figura 5.19.	Relación entre el contenido de cloruro y potasio en el acuífero pliocuaternalio.....	158
Figura 5.20.	Relación entre el contenido de cloruro y bicarbonato en el acuífero pliocuaternalio.....	159
Figura 5.21.	Relación entre el contenido de cloruro y nitrato en el acuífero pliocuaternalio.....	160
Figura 5.22.	Relación entre el contenido de cloruro y boro en el acuífero pliocuaternalio.....	161
Figura 5.23.	Relación entre el contenido de cloruro y estroncio en el acuífero pliocuaternalio.....	162
Figura 5.24.	Relación entre el contenido de sulfato y estroncio en el acuífero pliocuaternalio.....	163
Figura 5.25.	Relación entre el contenido de cloruro y litio en el acuífero pliocuaternalio.....	164
Figura 6.1.	Representación de la intrusión marina.....	169
Figura 6.2.	Avance lateral y ascenso vertical de la interfase.....	169
Figura 6.3.	Mapa de distribución de cloruros en el año 1980 en el acuífero pliocuaternalio.....	187
Figura 6.4.	Mapa de distribución de cloruros en el año 1982 en el acuífero pliocuaternalio.....	188
Figura 6.5.	Mapa de distribución de cloruros en el año 1985 en el acuífero pliocuaternalio.....	188
Figura 6.6.	Mapa de distribución de cloruros en el año 1993 en el acuífero pliocuaternalio.....	189
Figura 6.7.	Mapa de distribución de cloruros en el año 1998 en el acuífero pliocuaternalio.....	190
Figura 6.8.	Mapa de distribución de cloruros en el año 2000 en el acuífero pliocuaternalio.....	191
Figura 6.9.	Situación de los puntos de la red de control de intrusión marina en el acuífero de la Plana de Castelló	192

Figura 6.10.	Evolución histórica de cloruros en la zona de Benicàssim.....	193
Figura 6.11.	Evolución histórica de cloruros en la zona Norte.....	194
Figura 6.12.	Evolución histórica de cloruros en la zona Centro.....	194
Figura 6.13.	Evolución histórica de cloruros en la zona Sur.....	195
Figura 6.14.	Relación entre los niveles piezométricos y la concentración de cloruro	196
Figura 6.15.	Situación de los puntos de la red de control de intrusión marina en el acuífero de la Plana de Castelló.....	198
Figura 6.16.	Mapa de isocloruros de valores medios del periodo 1998 - 2001 en la Plana de Castelló. Fuente: IGME-DGA, 2009.....	200
Figura 6.17.	Valores medios de cloruros en la Plana de Castelló.....	205
Figura 6.18.	Variaciones de las concentraciones medias de cloruros en periodos discretos de cuatro años en la Plana de Castelló	206
Figura 6.19.	Evolución de los deltas iónicos en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario	209
Figura 6.20.	Relación entre ΔNa y la suma $\Delta Ca + \Delta Mg$ en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario.....	210
Figura 6.21.	ΔCa en función de ΔNa en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario	211
Figura 6.22.	Relación del ión calcio con los iones bicarbonato y sulfato en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario.....	212
Figura 6.23.	Evolución de los valores de IS_{cal} e IS_{dol} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario.....	213
Figura 6.24.	IS_{cal} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario.....	213
Figura 6.25.	IS_{dol} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario.....	214
Figura 6.26.	Mapa de distribución del índice de saturación de la calcita en la Plana de Castelló, en 2007.....	215
Figura 6.27.	Mapa de distribución del índice de saturación de la dolomita en la Plana de Castelló, en 2007.....	216

Figura 6.28.	Mapa de distribución del índice de saturación del yeso en la Plana de Castelló, en 2007	217
Figura 6.29.	IS_{yeso} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario	218
Figura 6.30.	Evolución de los ΔMg según la línea de mezcla	222
Figura 6.31.	Evolución de los ΔSO_4 y ΔMg según su concentración en la mezcla	221
Figura 7.1.	Mapa de distribución del arsénico en la Plana de Castelló	242
Figura 7.2.	Mapa de distribución de concentración del ión arsénico en la zona meridional del acuífero pliocuaternario.....	243
Figura 7.3.	Corte geológico de los sondeos de la Mallà. Tm1: Dolomitas del Muschelkalk; Tb2: Areniscas de Garbí; Tb3: Lutitas y Areniscas de Serra	250
Figura 7.4.	Evolución temporal de la concentración de As en los pozos Mallà 1 y Mallà 2 de Nules y Pipa de la Vall d'Uixó.....	252
Figura 7.5.	Evolución del nivel dinámico en el pozo Mallà y su relación con el caudal de explotación	253
Figura 7.6.	Estado redox del arsénico en las muestras de agua de acuerdo a las mediciones de pH y Eh.....	254
Figura 7.7.	Mapa de distribución del selenio en la Plana de Castelló, en 2007	257
Figura 7.8.	Cromatograma de la muestra 69 Navarti.....	260
Figura 7.9.	Situación de los puntos de muestreo del Desert de les Palmes	262
Figura 7.10.	Diagrama de Piper de todas las muestras del Desert de les Palmes	264
Figura 7.11.	Diagrama Eh-pH para las muestras del Desert de les Palmes	266
Figura 7.12.	Evolución de la precipitación y los caudales en la Font de Miravet y Sant Josep.....	267
Figura 7.13.	Evolución del caudal y la conductividad eléctrica en la Font de Miravet	267
Figura 7.14.	Evolución del arsénico y selenio en el manantial de Miravet	268
Figura 7.15.	Evolución del boro, estroncio, bario y hierro en el manantial de Miravet.....	269

Figura 7.16.	Evolución del litio, vanadio y manganeso en el manantial de Miravet	270
Figura 7.17.	Cromatogramas del ensayo de bombeo del pozo Bover del día 10/01/08.....	276
Figura 7.18.	Evolución del As (III), As (V) y As total con el tiempo en el pozo Bover	277
Figura 7.19.	Cromatogramas del ensayo de bombeo del pozo Bover del día 15/01/08.....	278
Figura 7.20.	Evolución de las especies de As en ambos bombeos	279
Figura 7.21.	Mapa de distribución del bario en la Plana de Castelló, en 2007	280
Figura 7.22.	Mapa de distribución de concentración del ión bario en la zona meridional del acuífero pliocuaternario	281
Figura 7.23.	Mapa de distribución del mercurio en la Plana de Castelló, en 2007	283
Figura 7.24.	Mapa de distribución de concentración del ión mercurio en la zona meridional del acuífero pliocuaternario	284
Figura 7.25.	Evolución del contenido en mercurio en el pozo Corral Blanch (muestra 4).....	286
Figura 7.26.	Evolución del contenido de mercurio en 1998 en Corral Blanch	286
Figura 7.27.	Evolución del contenido en mercurio en el pozo Montalar (muestra 3)	287
Figura 7.28.	Evolución del contenido de mercurio en 1998 en Montalar	287
Figura 7.29.	Mapa piezométrico, septiembre de 1998. Fuente: Morell y Hernández, 2000.....	289
Figura 7.30.	Evolución del contenido de mercurio en el pozo Unión Agrícola en 1998.....	289
Figura 7.31.	Evolución del contenido de mercurio en el pozo Unión Agrícola (muestra 38)	290
Figura 7.32.	Evolución del contenido de mercurio en el pozo Primitiva en 1998.....	290

Figura 7.33.	Evolución del contenido de mercurio en el pozo Primitiva (muestra 29).....	291
Figura 7.34.	Relación entre el Cl y el Hg en las muestras de la zona meridional del acuífero pliocuaternario.....	293
Figura 7.35.	Mapa de distribución del cromo en la Plana de Castelló, en 2007.....	296
Figura 7.36.	Mapa de distribución de concentración del ión cromo en la zona meridional del acuífero pliocuaternario.....	297
Figura 7.37.	Mapa de distribución del hierro en la Plana de Castelló, en 2007	298
Figura 7.38.	Mapa de distribución de concentración del ión hierro en la zona meridional del acuífero pliocuaternario.....	299
Figura 7.39.	Mapa de distribución del manganeso en la Plana de Castelló, en 2007.....	301
Figura 7.40.	Mapa de distribución del vanadio en la Plana de Castelló, en 2007	302
Figura 7.41.	Distribución espacial de las muestras en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003.....	305
Figura 7.42.	Relación entre la conductividad eléctrica y la relación B/Cl en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003	306
Figura 7.43.	Relación sulfatos - boro en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003	307
Figura 7.44.	Relación isotópica del boro vs. relación B/Cl en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003.....	309

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Técnicas y equipos utilizados para el análisis de las aguas.....	24
Tabla 2.2.	Condiciones de trabajo para la determinación de cationes.....	27
Tabla 2.3.	Condiciones de los métodos cuantitativos para los elementos minoritarios y traza.....	28
Tabla 2.4.	Condiciones de trabajo del HPLC-ICP-MS.....	30
Tabla 2.5.	Errores admisibles según la conductividad del agua.....	31
Tabla 3.1.	Balance hídrico de la Plana de Castelló (CHJ, 2007).....	72
Tabla 3.2.	Balance hídrico de la Plana de Castelló (IGME-DGA, 2009).....	72
Tabla 4.1.	Situación de los puntos de muestreo.....	80
Tabla 4.1.	(Cont.). Situación de los puntos de muestreo.....	81
Tabla 4.2.	Concentración de los iones mayoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà en mg/L y meq/L.....	82
Tabla 4.2.	(Cont.). Concentración de los iones mayoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà en mg/L y meq/L.....	83
Tabla 4.3.	Concentración de los iones minoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà.....	84
Tabla 4.4.	Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà.....	86
Tabla 4.4.	(Cont.). Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà.....	87
Tabla 4.5.	Situación de los puntos de muestreo en el Desert de les Palmes.....	88
Tabla 4.6.	Parámetros físicos de las muestras del Desert de les Palmes.....	89
Tabla 4.7.	Concentración de los iones mayoritarios de las muestras del Desert de les Palmes en mg/L y meq/L.....	90
Tabla 4.8.	Concentración de los iones minoritarios de las muestras del Desert de les Palmes.....	91

Tabla 4.9.	Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras del Desert de les Palmes.....	92
Tabla 6.1.	Información que proporcionan las relaciones iónicas Fuente: Custodio y Llamas, 2001	178
Tabla 6.2.	Síntesis de los diversos procesos modificadores Fuente: Giménez, 1994	185
Tabla 6.3.	Datos utilizados para la elaboración del mapa de isocloruros de la Plana de Castelló.....	199
Tabla 6.4.	Distribución de superficies de los rangos de cloruros diferenciados, referidas a la franja litoral de 10 kilómetros, en la Plana de Castelló	201
Tabla 6.5.	Superficies ocupadas por cada uno de los rangos de cloruros, referido a la franja litoral de 10 Km de anchura, en la Plana de Castelló	202
Tabla 6.6.	Valores medios de cloruros y diferencias con la medias (valores absolutos).....	204
Tabla 6.7.	Variaciones de las concentraciones medias de cloruros en periodos discretos de cuatro años en la Plana de Castelló	206
Tabla 6.8.	Códigos y valores del índice SITE en la Plana de Castelló	207
Tabla 7.1.	Matriz de coeficientes de correlación entre variables en las muestras de la Plana de Castelló	232
Tabla 7.2.	Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Facies Buntsandstein de la Serra d'Espadà	235
Tabla 7.3.	Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Facies Muschelkalk de la serra d'Espadà	236
Tabla 7.4.	Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Desert de les Palmes.....	237
Tabla 7.5.	Resultados de la especiación de As y Se en las muestras de la Plana de Castelló.....	259
Tabla 7.6.	Resultados de la especiación de As y Se en las muestras de la Serra d'Espadà.....	261

Tabla 7.7.	Resultados de la especiación de As y Se en las muestras del Desert de les Palmes	265
Tabla 7.8.	Síntesis litoestratigráfica del sondeo del pozo Bover	272
Tabla 7.9.	Resultados analíticos de la muestra del pozo Bover de las 11 h del 15/01/08	275

Capítulo 1

Introducción

- 1.1. Objetivos y justificación
- 1.2. Situación geográfica
- 1.3. Descripción general del área de estudio
- 1.4. Rasgos geológicos básicos
- 1.5. Situación hidrogeológica
- 1.6. Antecedentes sobre la Plana de Castelló
- 1.7. Estructura de la memoria



1.1. Objetivos y justificación

El acuífero de la Plana de Castelló tiene unos recursos medios del orden de 200 hm³/año, lo que le convierte en una pieza fundamental para la gestión de los recursos hídricos en la provincia de Castelló y, por tanto, en la Comunidad Valenciana y en la propia cuenca hidrográfica del Júcar, a la que pertenece. Más del 60% de la demanda agrícola de la Plana, así como la totalidad de las demandas urbanas e industrial de la misma, se satisface mediante aguas subterráneas. En los periodos secos, frecuentes en la franja costera mediterránea, la escasez o la práctica ausencia de recursos de aguas superficiales (sistema del río Mijares) se compensa mediante el incremento estratégico de la explotación del acuífero en ambas márgenes del río.

La creciente actividad desarrollada en la Plana de Castelló durante el último tercio del siglo XX, que incluye un proceso intensivo de incremento de la superficie de regadío, el desarrollo de la actividad industrial y el crecimiento poblacional tanto vegetativo como estacional, provocó la explotación desordenada del acuífero y la proliferación de focos contaminantes, puntuales y difusos, cuyos efectos negativos sobre la masa de agua comenzaron a ser evidentes en la década de los setenta.

En el sector meridional de la Plana, en el área de Moncofa – Vall d’Uixó, se identificó en 1966, probablemente por primera vez en España, un proceso incipiente de intrusión marina que con notable rapidez se intensificó afectando prácticamente a la totalidad del acuífero en ese sector. También en el extremo septentrional de la Plana, en los alrededores de Benicàssim, la salinización por intrusión marina avanzó con gran rapidez.

Al mismo tiempo, la agricultura intensiva provocó el aumento de las concentraciones de nitratos en las aguas subterráneas del acuífero hasta el punto que en algunos sectores se han llegado a superar valores de 400 mg/L y que la media general del acuífero es del orden de 150 mg/L. En la franja costera, donde la vulnerabilidad del acuífero es mayor debido a la delgadez de la zona no saturada, también se encuentran elevadas concentraciones de residuos de plaguicidas.

Hace aproximadamente 20 años, quizás porque antes no se prestaba la debida atención, se empezó a detectar la presencia de algunos metales pesados en la mitad meridional del acuífero, especialmente mercurio y cromo, que se asoció a la actividad industrial del entorno de Vall d'Uixó, donde se había desarrollado una pujante industria de calzados y curtido de pieles. También el boro, existente en prácticamente todo el acuífero, se asoció con los residuos de la industria azulejera. Más recientemente, se ha detectado la presencia en algunos sectores de concentraciones relativamente elevadas de arsénico, atribuido en principio a causas naturales.

Toda esta problemática configuró un escenario hidrogeoquímico muy complejo, interesante desde el punto de vista académico pero amenazante desde la perspectiva de la gestión de los recursos hídricos, que fue sectorialmente abordado en diversas tesis doctorales realizadas por el Grupo de Investigación de Recursos Hídricos de la Universitat Jaume I. Así, Giménez (1994) se ocupó del problema de la intrusión marina, Esteller (1994) de la gestión de las aguas residuales urbanas, Beltrán (1995) de la presencia de plaguicidas y su movilidad en la zona no saturada, Escrig (1995) de los metales pesados y Tuñón (2000) de los mecanismos de recarga y percolación salina.

La suma de la información aportada por estos trabajos permitió conocer razonablemente bien la situación y el comportamiento hidrogeoquímico del acuífero, si bien, como es natural, quedaron sin resolver numerosas incógnitas, algunas de las cuales han sido tratadas en trabajos más recientes realizados por el propio grupo de investigación y por otros autores.

La presente investigación se justifica plenamente porque pretende conectar algunos de los trabajos que se realizaron de manera relativamente aislada y, sobre todo, porque en los

últimos años se han experimentado en la Plana de Castelló cambios sustanciales que afectan considerablemente a su funcionamiento hidrogeológico y a los procesos hidrogeoquímicos asociados. Sin duda, el cambio más importante ha sido la reconversión, casi finalizada, de los tradicionales sistemas de riego por inundación a los modernos sistemas de riego por goteo; este cambio implica que las dotaciones agrícolas se han reducido prácticamente a la mitad, desde más de 10.000 m³/ha/año a 5.500 m³/ha/año, lo que unido a la progresiva reducción de la superficie de regadío por obras de infraestructuras o por simple abandono de los cultivos, ha conducido a que el grado de explotación del acuífero sea mucho menor que el de hace apenas diez años.

Al mismo tiempo, estos nuevos sistemas de riego de fertirrigación reducen de manera drástica la masa de fertilizantes aplicados y disminuyen o anulan también la fracción de lavado, ahora sólo operado por la lluvia, cuyo efecto conjunto es la práctica eliminación de la entrada de nitratos al acuífero.

La notable mejora de la depuración de las aguas residuales urbanas e industriales, la próxima desalación de agua de mar para abastecer a los núcleos urbanos del sur de la Plana y la posibilidad de realizar recarga artificial con aguas regeneradas para frenar la intrusión marina completan el conjunto de cambios que ya están afectando a las características físico-químicas del agua subterránea.

Para actualizar los conocimientos sobre todas estas cuestiones, esta investigación tiene como objetivo fundamental la caracterización hidrogeoquímica del acuífero costero detrítico de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde, así como estudiar el origen y comportamiento de algunos elementos minoritarios o traza en dichos acuíferos.

En primer lugar, se pretende conocer el estado actual del acuífero con un estudio hidrogeoquímico profundo, con el auxilio del estudio de algunos iones mayoritarios, que permiten conocer los mecanismos físico-químicos inherentes a la mezcla de aguas y los procesos modificadores asociados. Por otro lado, se estudia la presencia y el posible comportamiento de elementos minoritarios y traza en las aguas subterráneas.

1.2. Situación geográfica

El área de estudio comprende La Plana de Castelló, el macizo del Desert de les Palmes y el sector oriental de la Serra d'Espadà (figura 1.1).

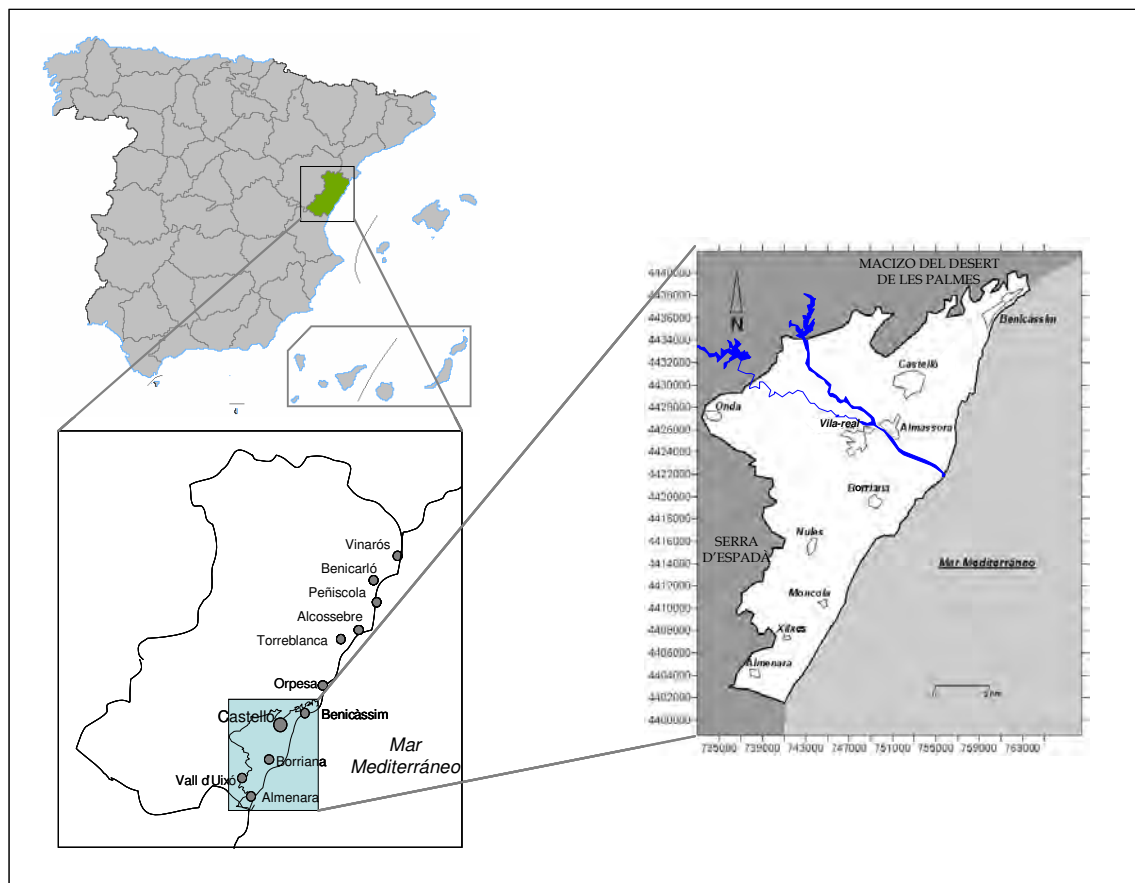


Figura 1.1. Situación del área de estudio

La Plana de Castelló está situada en el extremo meridional de la provincia de Castelló, localizada en la costa oriental de la Península Ibérica. Es una llanura de forma aproximadamente triangular que tiene una superficie de 464 km², con cotas comprendidas entre 0 y 130 m.s.n.m. en el límite costero y los bordes montañosos, respectivamente. Esta comarca histórica actualmente se encuentra dividida en dos comarcas administrativas,

separadas por el río Mijares, que son la Plana Alta, situada al norte del río, y la Plana Baixa al sur (Piqueras *et al.*, 1995).

La zona de estudio está limitada al norte por las sierras litorales y prelitorales que constituyen el Macizo del Desert de les Palmes, constituyendo un límite bien definido con la Plana de Orpesa; al oeste entra en contacto con los materiales de la Cubeta de Ribesalbes-Onda. Hacia el sur esta llanura costera contacta con la Serra d'Espadà cuyos relieves más meridionales permiten diferenciar esta unidad de la Plana de Sagunto, ya en la provincia de Valencia. Finalmente, hacia el este, la Plana de Castelló limita con el mar Mediterráneo.

La red hidrográfica es relativamente importante; el único río de régimen permanente es el río Mijares, en el área más septentrional de la Plana, que desemboca en el término municipal de Almassora. Los cauces del río Mijares y de su principal afluente, la Rambla de la Viuda, son regulados por los embalses de Sitjar y M^a Cristina, respectivamente. Otros cauces superficiales, de régimen intermitente son el río Seco, en el norte de la Plana, y los ríos Veo y Belcaire, en el sector meridional. En la franja costera existen dos zonas húmedas en deficiente estado de conservación: la marjalería de Castelló, también denominada Cuadro de Castelló, en el extremo septentrional, y el marjal de Xilxes-Almenara, en el extremo meridional (figura 1.2).

El macizo del Desert de les Palmes, declarado Paraje Natural en 1989, es una serranía litoral paralela a la costa situada entre los términos municipales de Benicàssim, Cabanes, la Pobla Tornesa, Borriol y Castelló, con una extensión de área protegida de 3.293 hectáreas. Pertenece al macizo del Maestrazgo y se encuentra en la comarca de la Plana Alta. El límite sur lo constituye la Plana de Castelló, al norte limita con el barranco Chinchilla, al oeste con la Serra de Les Santes y al este con la Serra de Orpesa. El relieve es relativamente accidentado, variando entre unos 200 m de altitud del barranco de Miravet y los 729 m de la cumbre del Bartolo, la cota más elevada.

La Serra d'Espadà fue declarada Parque Natural en 1998, por el Decreto 161/1998, de 29 de septiembre, del Govern Valencià. Este paraje de 31.182 hectáreas pertenece a la provincia de Castelló y forma parte de una sierra en las estribaciones del Sistema Ibérico que separa las cuencas de los ríos Palancia al sur y Mijares al norte. El límite oriental lo

forma la llanura litoral de la Plana de Castelló y el occidental es irregular y viene definido por los límites entre afloramientos triásicos y jurásicos, aunque más al norte penetra por la Sierra de Pina hasta la localidad turolense de San Agustín. La sierra se encuentra localizada entre las comarcas del Alto Palancia, Alto Mijares y la Plana Baixa. El único río de cierta importancia que surca el parque es el río Veo. Existen, además, diversos arroyos, ramblas o barrancos que desembocan en los ríos Palancia o Mijares.

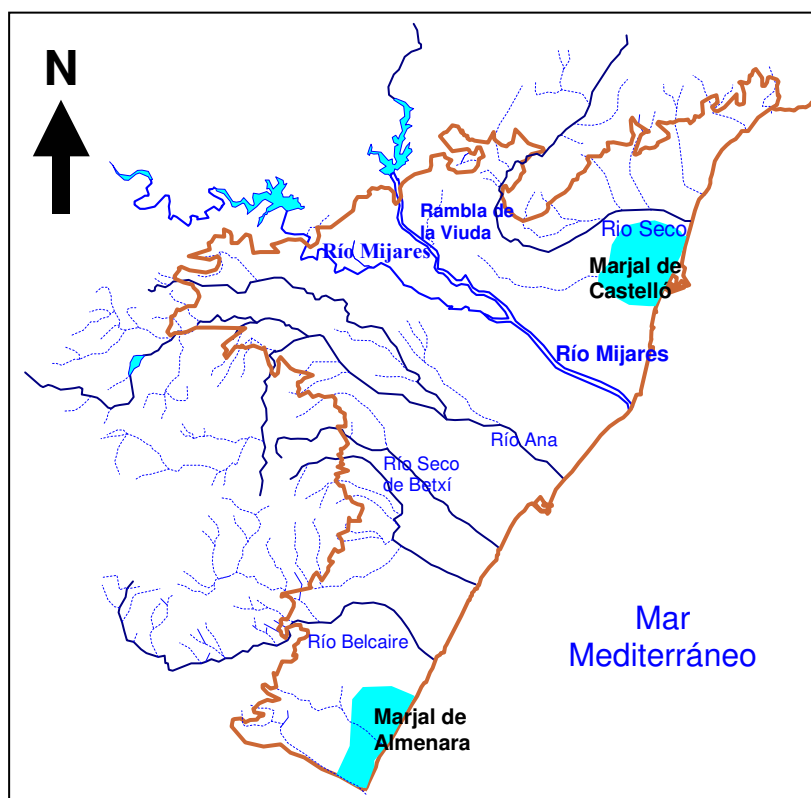


Figura 1.2. Red de drenaje de la Plana de Castelló y zonas húmedas de las marjales de Castelló y Almenara

Toda la zona de estudio queda comprendida en las hojas topográficas a escala 1:50.000 de Vilafamés (616), Castelló de la Plana (641), Moncofa (669), Segorbe (640) y Sagunto (668) (ICV, 1998). Las hojas a escala 1:200.000 que incluyen la zona de estudio son las de Vinarós (48/8-6) y Valencia (56/8-7). Para alcanzar mayor detalle, también se han utilizado algunas hojas topográficas a escala 1:10.000 (ICV, 2006/2008).

1.3. Descripción general del área de estudio

Las principales núcleos urbanos que se asientan sobre la Plana de Castelló son: Castelló de la Plana, Benicàssim, Almassora, Borriana, Vila-real, Onda, Betxí, Nules, Xilxes, La Llosa, Moncofa, Almenara y La Vall d'Uixó. Tienen una población del orden de 397.000 habitantes (cifras de población referidas al 01/01/2008. Real Decreto 2124/2008, de 26 de diciembre. Fuente: Instituto Nacional de Estadística), que representa alrededor del 67% de la población de toda la provincia y con un incremento estival próximo a 90.000 habitantes. Los abastecimientos a todas estas poblaciones se realiza con aguas subterráneas.

Los fundamentos de la economía local están constituidos por la agricultura, el turismo y diversas actividades industriales. Más del 80% de la superficie de la llanura litoral está dedicada a la agricultura de regadío, esencialmente de cítricos (80% de la agricultura total) seguida de productos hortícolas (13%) y cultivos de secano (7%). La agricultura de regadío tiene una extensión aproximada de 50.000 ha, de las cuales 24.000 se riegan con agua subterránea, 16.000 con agua del río Mijares y la Rambla de la Viuda, 8.000 con aguas del río Palancia y 2.000 con las aportaciones de los manantiales del Molí, Quart y La Llosa.

La actividad industrial de la Plana es muy intensa, especialmente centrada en la industria cerámica, desarrollada principalmente en los términos de Onda, Vila-real, Nules y Castelló. Asimismo, existen numerosas industrias pertenecientes al sector químico, dedicadas a la producción de abonos, pinturas y actividades petroquímicas, así como a los sectores de alimentación, textil y curtidos.

El esquema económico descrito necesita la explotación de los recursos hídricos subterráneos. Así, los bombeos realizados en el acuífero de la Plana de Castelló, si bien parecen haber descendido en los últimos años con la implantación de sistemas de riego localizado, alcanzan un volumen próximo a los 130 hm³/año, de los cuales 53,7 hm³/año se destinan a abastecimiento urbano, 56,4 hm³/año a uso agrícola y 19,9 hm³/año a uso industrial (CHJ, 2007). Según estos datos de extracciones y el de los recursos disponibles (84 hm³/año), el acuífero de la Plana de Castelló puede considerarse sobreexplotado, con un grado de explotación muy alto, según la Confederación Hidrográfica del Júcar (2007).

La provincia de Castelló posee un típico clima mediterráneo, con inviernos templados y veranos cálidos y secos. La temperatura media anual oscila entre 16.5 °C y 17.5 °C.

La precipitación media anual es de 490 mm, con una distribución muy irregular a lo largo del año. La época de sequía coincide con la estación estival, pudiendo tener una duración media de 3 a 6 meses, y los máximos de precipitación se dan en otoño, siendo el mes de octubre el más húmedo (Tuñón, 2000).

1.4. Rasgos geológicos básicos

La provincia de Castelló está situada en las estribaciones orientales de la Cordillera Ibérica. Esta cordillera está formada por una serie de macizos mesozoicos con núcleos paleozoicos aislados que, en general, quedan individualizados por cubetas rellenas de materiales terciarios o cuaternarios. La depresión de Calatayud-Teruel permite diferenciar dos grandes sectores en el sistema Ibérico: la Rama Castellana y la Rama Aragonesa (figura 1.3).

La provincia de Castelló se enmarca en el borde más oriental de la Rama Aragonesa y en el sector meridional de la Cordillera Costero Catalana, configurando la transición entre ambas. Los sectores oriental y nororiental presentan mayor influencia de la Cordillera Costero Catalana, con direcciones de plegamiento NNE-SSW, que condicionan la actual forma de la línea de costa, aunque frecuentemente interfieren con estructuras de directriz Ibérica NW-SE, que provocan compartimentación de los bloques y desfiguración de las formas plegadas (Giménez, 1994).

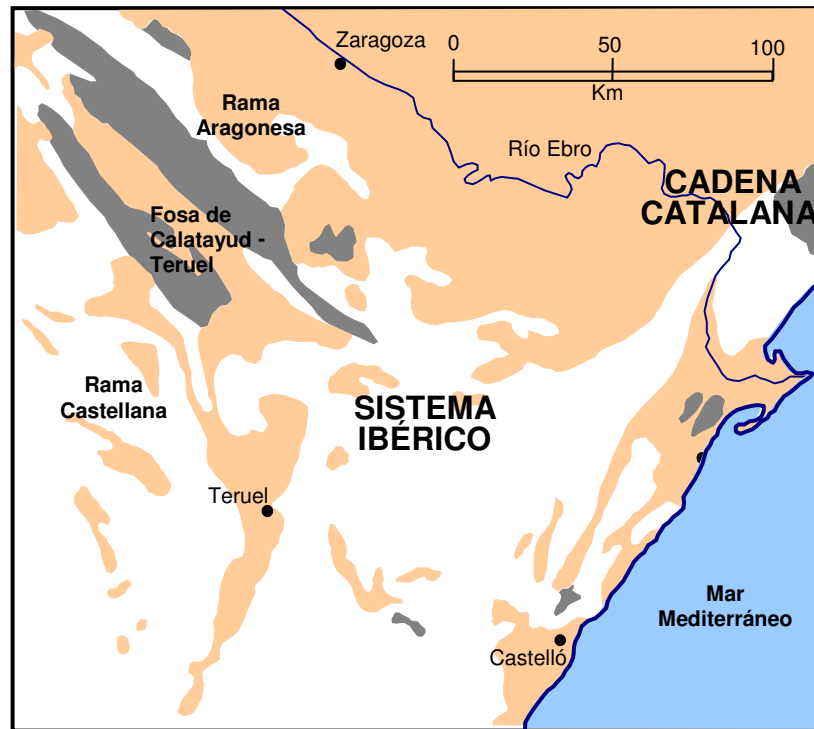


Figura 1.3. Localización geológica del área de estudio (Canerot, 1974)

Varios autores han diferenciado cinco dominios (figura 1.4) en esta parte del Sistema Ibérico (Sanchis et al, 1989; Morell, 1992), basados en las descritas por Canerot (1974).

- *Pliegues septentrionales*. Se trata de materiales jurásicos y cretácicos, ocasionalmente cubiertos por depósitos terciarios. Se caracterizan por un estilo de plegamiento que, básicamente, es una sucesión de antiformes y sinformes.
- *Zona tabular del Maestrazgo*. Ocupa la parte interior central de la provincia, con un claro predominio de los materiales cretácicos desarrollando buenas secuencias, siendo su característica estructural los pliegues de gran radio, conformando estructuras claramente tubulares.
- *Alineaciones costeras*. Conforman la parte oriental de la provincia, que corresponde a la Cordillera Costero Catalana en su parte meridional. Un enrejado de fracturas provoca la sucesión de fosas y elevaciones alargadas.

▪ *Dominio Triásico del Espadà.* Se encuentra en el sector meridional de la provincia, donde, aparte del predominio de materiales triásicos, afloran esporádicamente materiales del paleozoico. La Serra d'Espadà es su núcleo principal.

▪ *Llanuras costeras.* Bajo esta denominación se engloban las depresiones que aparecen a lo largo de todo el litoral castellonense, diferenciadas geomorfológicamente en las llamadas: Plana de Vinaròs, Plana de Orpesa y Plana de Castelló, en las que predominan los materiales sedimentarios continentales, aunque aparecen también materiales mixtos y marinos.

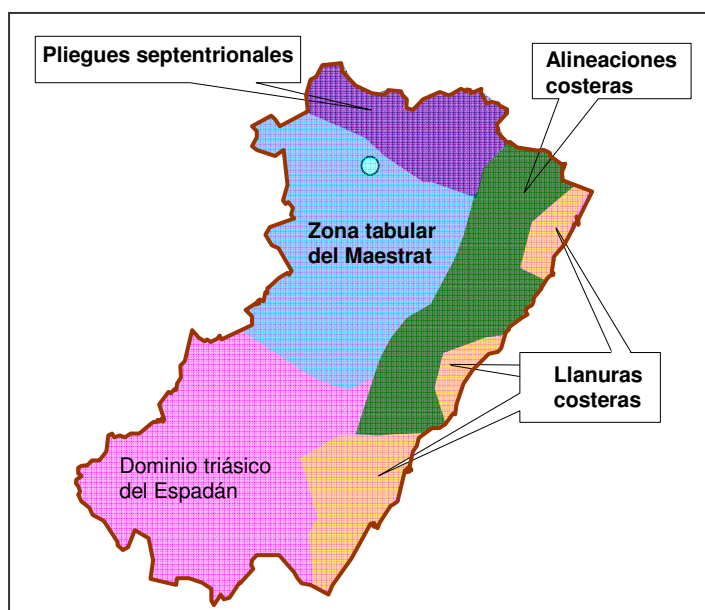


Figura 1.4. Unidades estructurales de la provincia de Castelló

Litológicamente, el paisaje es, sobre todo, carbonatado. Las calizas y dolomías son las rocas más abundantes (más del 70% de la superficie provincial) y sólo dejan de aparecer ocultas bajo los materiales de relleno o en los paisajes areniscosos triásicos o paleozoicos.

La *Plana de Castelló* es una de estas depresiones costeras, limitada al norte por las alineaciones costeras, y al sur y suroeste por el Dominio Triásico de la Serra d'Espadà.

Desde el punto de vista geomorfológico la Plana de Castelló puede definirse como una unidad de relieve suave, con altitudes comprendidas entre el mar y la cota 130 m, que queda enmarcada por dos importantes macizos: la Serra d’Espadà al sur y el Macizo del Desert de les Palmes al norte. En el ángulo noroeste entra en contacto con los depósitos terciarios de la Cubeta de Ribesalbes-Onda, que constituyen la barrera de separación entre ambos macizos estructurales.

Según Simón (1982), el contacto con los sistemas montañosos viene marcado por sendas líneas de fractura de importante salto: unos 800 m en el Desert de les Palmes y 400-500 m en la Serra d’Espadà.

La Serra d’Espadà está constituida por dos estructuras anticlinales entre las que se intercala un sinclinal roto por falla inversa. El anticlinal septentrional queda fosilizado hacia el este por el relleno de la Plana de Castelló. El conjunto de fallas de directriz catalana desfigura la gran estructura anticlinal y provoca la formación de una red de bloques que pierden altura hacia el mar. En ella dominan los materiales del Triásico inferior y medio, en facies Buntsandstein y Muschelkalk. Existe algún afloramiento paleozoico local que representa el núcleo de la estructura anticlinal. Los sedimentos jurásicos y cretácicos se localizan en afloramientos aislados, en secuencias poco desarrolladas (Giménez, 1994). La figura 1.5 muestra la estructura anticlinal de la Serra d’Espadà.

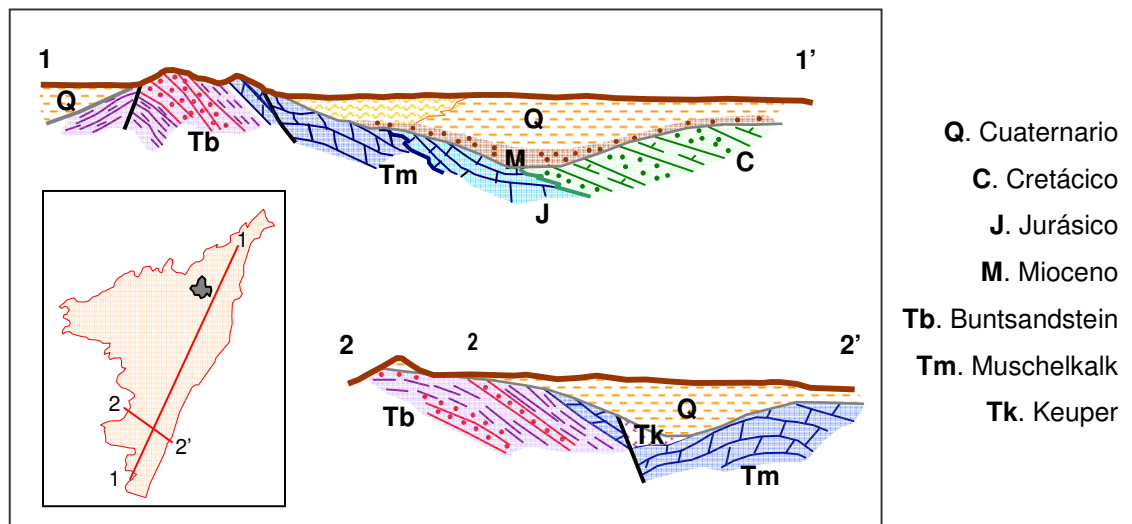


Figura 1.5. Estructura de la Serra d’Espadà (Simón, 1982)

El Macizo del Desert de les Palmes incluye las Sierras del Desert de les Palmes, Les Santes, Orpesa, Borriol y Monegre. Una visión general permite identificar un gran pliegue anticlinal de dirección ibérica, en el que los materiales paleozoicos constituyen el núcleo de la estructura, recubierto en discordancia angular por una serie triásica poco potente donde la frecuente ausencia del Triásico superior y a veces del Triásico medio puede atribuirse a causas mecánicas (Canerot, 1974). Los materiales jurásicos y cretácicos aparecen sobre el Triásico con un contacto a menudo señalado por la presencia de una brecha tectónica en la base de la serie. Esta gran estructura ibérica está profundamente afectada por el conjunto de fallas NNE, que generan un conjunto de bloques en los que se identifica parcialmente la estructura anticlinal (figura 1.6).

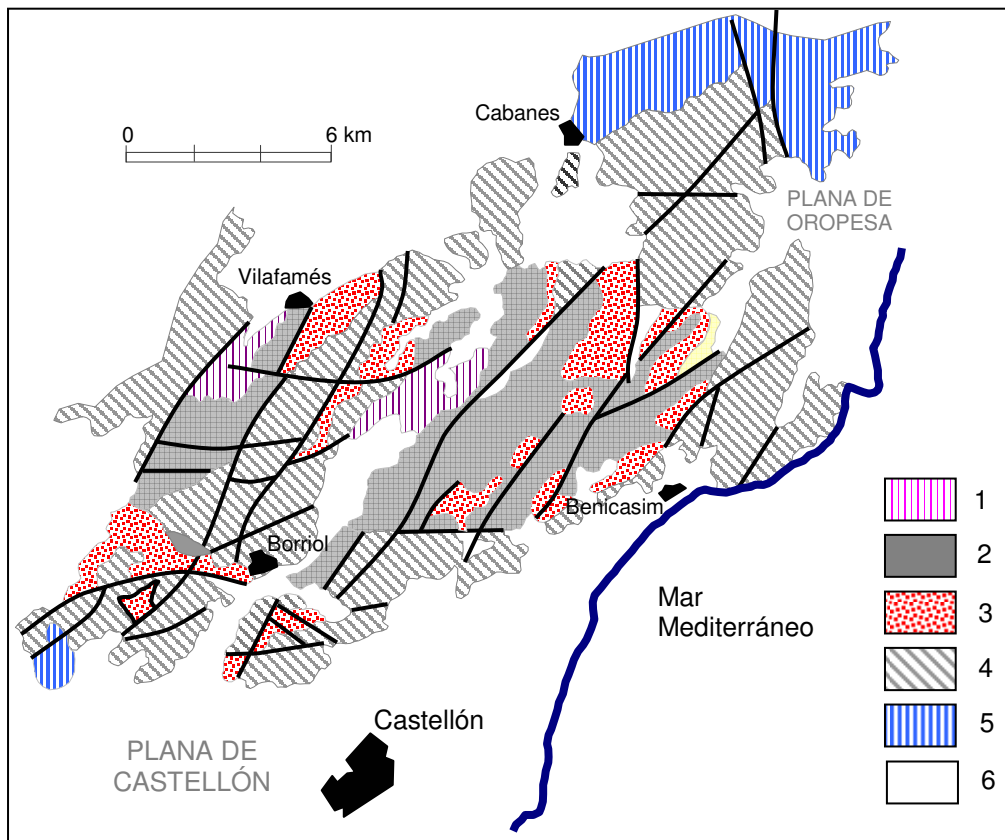


Figura 1.6. Estructura general del Desert de les Palmes (Canerot et al., 1985)

1. Paleozoico; 2. Triásico; 3. Jurásico; 4. Cretácico inferior; 5. Cretácico medio y superior; 6. Terciario y Cuaternario

1.5. Situación hidrogeológica

Desde el punto de vista hidrogeológico, la provincia de Castelló participa de tres grandes Sistemas de Explotación denominados Cenia - Maestrazgo, Mijares - Plana de Castellón y Palencia - Los Valles (figura 1.7). El área estudiada pertenece a los dos primeros y corresponde esencialmente a las masas de agua subterránea Plana de Castellón y Onda - Espadà (figura 1.8).

El acuífero de la Plana de Castelló corresponde al nivel superficial de la masa de agua subterránea del mismo nombre (nº 080.021) y pertenece al sistema Mijares - Plana de Castellón. Tiene una extensión aproximada de 489 km² y está comprendida entre las localidades de Benicàssim al noreste, y Almenara (fuera de la masa), al suroeste, en la provincia de Castelló. Al noroeste limita con los embalses de María Cristina y de Sitjar, y al este con el mar Mediterráneo. El límite occidental, con la Serra d'Espadà, se traza por las localidades de Onda y Vilavella.

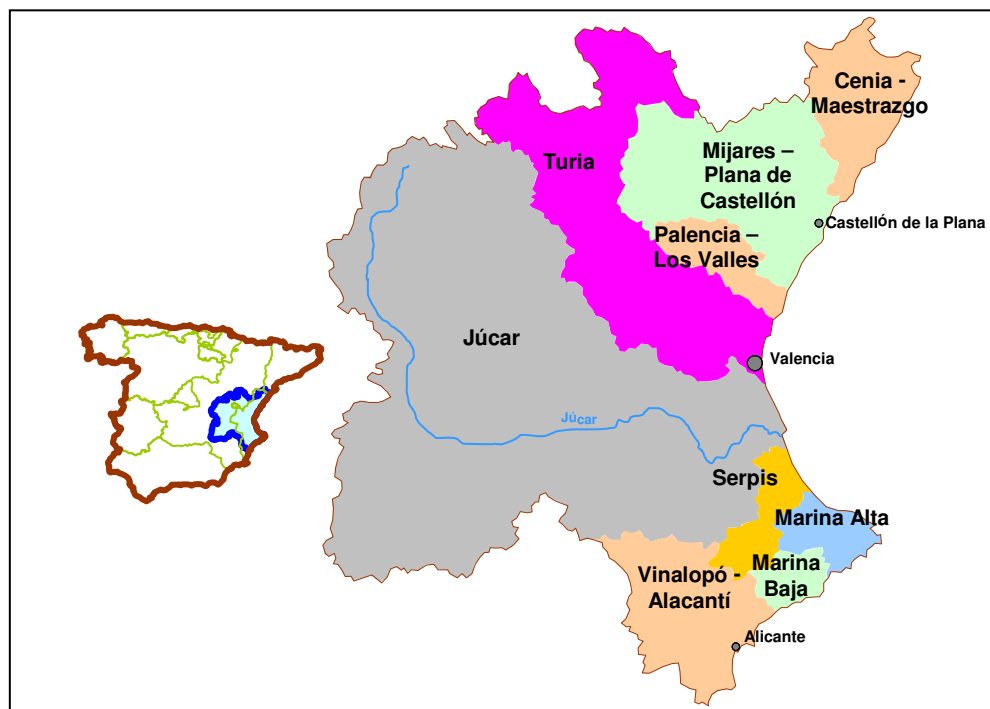


Figura 1.7. Sistemas de explotación en la cuenca del Júcar (Cabezas et al., 2008)

Desde el punto de vista hidrogeológico, el límite occidental se localiza en el contacto de los materiales pliocuaternarios con las dolomías y calizas del Muschelkalk y, en menor medida, del Jurásico inferior de las masas Onda-Espadà y Medio Palancia. Al noroeste limita con los materiales carbonatados mesozoicos de Lucena-Alcora, mediante una línea convencional a través de las presas de Sitjar y María Cristina. Al norte limita con las calizas y dolomías del Jurásico y Cretácico del Maestrazgo oriental, siguiendo una envolvente que deja fuera los materiales terciarios y paleozoicos. El límite oriental se identifica con el mar Mediterráneo.

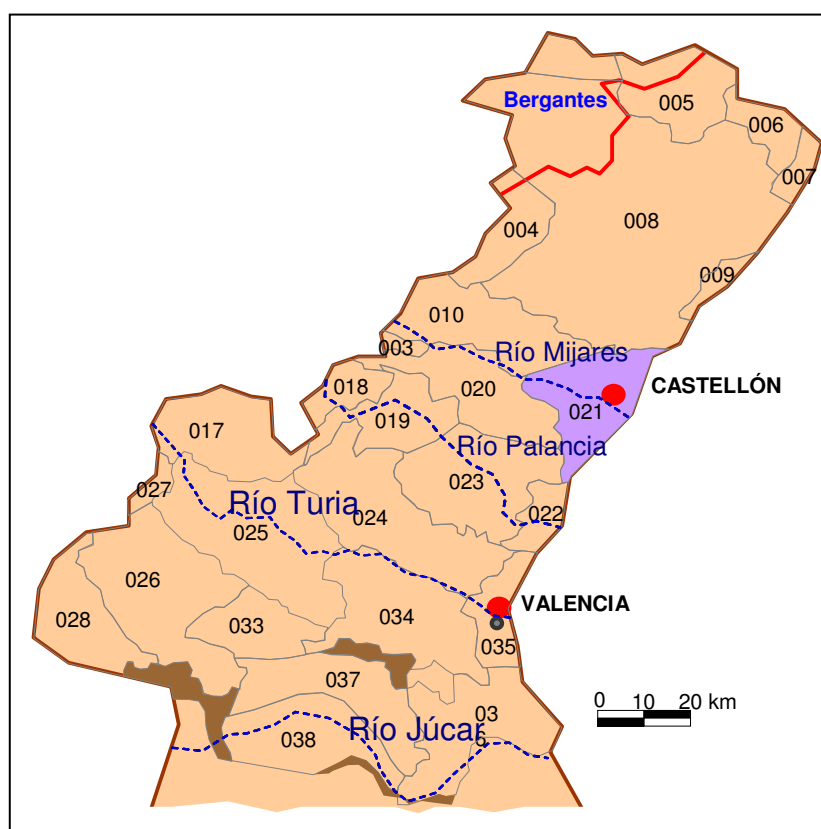


Figura 1.8. Masas de agua subterránea en la provincia de Castelló (Cabezas et al., 2008)

El acuífero está constituido por gravas, arenas, y conglomerados pliocuaternarios de potencias entre 50 y 200 m. El acuífero profundo está formado por calizas, margas, areniscas y calizas margosas del Cretácico, y carniolas y dolomías del Lías, y carbonatos de

facies Muschelkalk que en conjunto presentan un espesor máximo de 470 m. La recarga tiene lugar a través de los retornos de riego, por recargas procedentes de la infiltración de la lluvia, infiltración de los embalses y del río Mijares. Existe además cierto aporte lateral. La descarga natural es hacia el mar y a través de la Fuente del Molino.

El Desert de les Palmes es un enclave geológico situado en el extremo meridional del Sistema de Explotación denominado Maestrazgo Oriental, aunque realmente se comporta de manera aislada ya que no se identifican acuíferos de interés sino niveles más o menos permeables, recargados por agua de lluvia y descargados a través de numerosos manantiales de muy pequeña entidad. No se tiene constancia de la existencia de conexión hidráulica eficiente con el acuífero de la Plana de Castelló.

Al oeste de la Plana de Castelló se encuentra la masa de agua subterránea denominada Lucena -Alcora (nº 080.010) que tiene una extensión aproximada de 1106 km² y pertenece también al sistema de explotación Mijares - Plana de Castellón. Se extiende entre las provincias de Teruel y Castelló. Está limitada al N por las Sierras de Gúdar y al SE por los embalses de María Cristina y de Sitjar. El límite meridional, con los sistemas de Onda, Espadà y Javalambre, sigue aproximadamente la dirección del río Mijares. Al NO limita con la población de Cedrillas.

El límite noreste, con la masa Maestrazgo Occidental, se define siguiendo una alineación tectónica de dirección NO-SE, en cuyos extremos afloran formaciones arcillosas del Keuper. El límite sureste con la Plana de Castelló, se establece a través de una línea convencional trazada entre los embalses de Sitjar y María Cristina. El límite meridional corresponde al contacto con los materiales triásicos del Keuper y Muschelkalk. Al oeste limita con los depósitos pliocenos y miocenos de Javalambre y al noroeste según el contacto Cretácico-Jurásico.

La masa incluye, de NO a SE: calizas, dolomías, areniscas y margas (Cretácico inferior); calizas arenosas, dolomías, arenas, areniscas, margas y lutitas (Cretácico superior); calizas y dolomías con niveles detríticos margosos y arenosos (Jurásico); y conglomerados, calizas, dolomías, brechas y lutitas (Mioceno). Incluyen además algunos afloramientos al norte y al noreste de calizas y dolomías del Muschelkalk; y al sur depósitos aluviales y coluviales

cuaternarios. Estos materiales configuran un sinclinal muy desdibujado y afectado por una intensa fracturación, lo que permite la conexión hidráulica de los materiales.

La recarga procede fundamentalmente de la infiltración del agua de lluvia, y una parte mediante la recarga lateral procedente del Maestrazgo occidental. La descarga natural tiene lugar hacia el río Mijares, a través de su cauce y mediante manantiales, y por descargas laterales hacia la mitad septentrional de la Plana de Castelló.

También al oeste de la Plana de Castelló e inmediatamente al sur de la anterior se encuentra la masa de agua subterránea denominada Onda - Espadà (nº 080.020), con una extensión aproximada de 515 km² y también perteneciente al sistema de explotación Mijares - Plana de Castellón. En su práctica totalidad, pertenece a la provincia de Castelló, excepto su extremo occidental, que alcanza Teruel. Se sitúa al oeste de la Plana de Castelló. El límite septentrional discurre próximo a los cauces de los ríos Mijares y Maimona, entre San Agustín, en Teruel, y el Embalse de Sitjar, en Castelló. El límite meridional se extiende para incluir los relieves de la Serra d'Espadà y Sierra de Espina, pasando por las poblaciones de Pina de Montalgrao, Almedíjar y Alфондеguilla. Al oeste limita con la Plana de Castelló en las proximidades de las localidades de Onda y Vilavella.

Desde el punto de vista geológico, el límite norte se sitúa en el contacto con los materiales jurásicos y cretácicos de Lucena- Alcora, y más al oeste, en el contacto con las lutitas, areniscas y conglomerados miopliocenos de Javalambre. Al sureste limita con los materiales cuaternarios de la Plana de Castelló. El límite occidental se establece según el contacto del Muschelkalk con los afloramientos del Keuper y del Jurásico de las masas Sierra del Toro, Jérica y Medio Palancia. El límite S con la masa Medio Palancia se define por el contacto Buntsandstein-Muschelkalk a la altura de la localidad de Alфондеguilla.

Los niveles acuíferos están instalados en materiales calizo-dolomíticos del Muschelkalk, dolomías y calizas del Jurásico; calizas, margas, arcillas, arenas y lutitas del Cretácico inferior; y conglomerados, areniscas y lutitas miocenos.

La unidad está constituida principalmente por materiales calizo-dolomíticos del Muschelkalk, de 50 - 60 m de espesor para el tramo superior y 100 m para el inferior, que

afloran al N de los anticlinorios de la Serra d'Espadà y Pina. Se caracteriza por una elevada compartimentación y complejidad del funcionamiento hidráulico, debido a la tectónica y a la aparición de domos impermeables de arcillas del Keuper que impiden la continuidad del acuífero. Las areniscas del Buntsandstein se comportan como acuífero debido a su intensa fracturación. Al norte de la masa aparecen afloramientos constituidos por dolomías y calizas del Jurásico; calizas, margas, arcillas, arenas y lutitas del Cretácico inferior; y conglomerados, areniscas y lutitas miocenos.

La recarga tiene lugar por infiltración del agua de lluvia principalmente. La descarga natural se efectúa hacia el río Mijares, por surgencias naturales y por transferencias laterales hacia la Plana de Castelló.

1.6. Antecedentes sobre la Plana de Castelló

Son numerosos los estudios realizados en la Plana de Castelló, tanto de índole geológica como hidrogeológica o hidrogeoquímica que han contribuido de manera más o menos significativa al conocimiento del área de estudio y sus alrededores.

El sector septentrional de la Comunidad Valenciana ha sido estudiado en numerosas ocasiones por el IGME-ITGE (Instituto Geológico y Minero de España- Instituto Tecnológico Geominero de España) y el SGOP (Servicio Geológico de Obras Públicas), sobre todo en los años 70 y 80.

Entre los trabajos de carácter geológico, Canerot (1974), en su tesis doctoral, profundiza en la geología de la provincia y sienta las bases para estudios posteriores.

Entre los estudios generales sobre la hidrogeología de la Plana de Castelló destacan los estudios realizados por Álvarez et al. (1976), Domingo y Piñero (1976), Sahuquillo (1976), Sanchis et al. (1988), Heredia et al. (1987), Giménez y Morell (1988), Navarrete et al. (1988) y Giménez et al. (1989). Todas estas contribuciones han permitido un grado de conocimiento de las características hidrogeológicas del acuífero de la Plana de Castelló razonablemente bueno.

También se han estudiado aspectos más específicos del acuífero, abordando temas de contaminación o explotación como los realizados por Fabregat y Navarrete (1987), Esteller (1989), Samper et al. (1989), Esteller et al. (1989a) y Esteller y Morell (1991, 1993); estudios sobre la problemática de la salinización como los realizados por Morell et al. (1987), Morell (1988), Morell et al. (1988), Giménez (1988), Giménez y Morell (1990, 1991, 1992), Fidelibus et al. (1992), Escrig et al. (1993), Giménez (1994), Giménez et al. (2004); sobre reutilización de aguas residuales para riego y recarga artificial (Esteller et al., 1989b, 1993, 1994), contaminación por plaguicidas (Beltrán, 1995) y contaminación por metales pesados (Escrig, 1995).

Más recientemente, se han estudiado aspectos relativos a la recarga artificial en la Plana de Castelló como los realizados por Boi (2003) y Morell et al. (2010).

En lo concerniente a la contaminación por metales pesados en el acuífero de la Plana de Castelló, la tesis doctoral de Escrig (1995) hizo énfasis en los procesos de adsorción de algunos metales y proporcionó una primera visión sobre la distribución de estos metales en el acuífero. Posteriormente, otros estudios fueron realizados por la Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ, 1998), y por el grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales del departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I de Castelló (Morell et al., 1999). En 2006, el grupo de investigación de Gestión de Recursos Hídricos del Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas de la Universitat Jaume I, realizó un estudio hidrogeoquímico sobre la presencia de arsénico en pozos de Castelló (Morell et al., 2006).

Sobre el acuífero de borde de la Serra d'Espadà, quizás las primeras citas que dan una asignación del Triásico a los materiales de esta área son las de Vilanova y Piera (1859), que describe con cierto detalle y delimita cartográficamente, aunque a muy pequeña escala, estos afloramientos triásicos. Durante principios del siglo XX son numerosos los estudios y referencias geológicas al área del Espadà, destacando los trabajos de Royo (1926), Lotze (1929) y Sos Baynat (1929) siendo este el primer artículo monográfico sobre la geología del Triásico de la Serra d'Espadà. En los años 80, las tesis doctorales de Simón (1984) y Pérez Cueva (1988) constituyen sendos estudios fundamentales sobre los aspectos tectónicos y

geomorfológicos de la Serra d'Espadà. Por último, la tesis doctoral de Garay (2000) ha aportado grandes conocimientos geológicos e hidrogeológicos del dominio triásico del Macizo de la Serra d'Espadà.

Respecto al macizo del Desert de les Palmes, se han publicado varios textos de divulgación sobre espeleología, rutas de senderismo, itinerarios didácticos y su clima (Albuixech, 1986 y Generalitat Valenciana, 1990). Aunque no hay grandes aportaciones científicas en temas geológicos e hidrogeológicos, cabe destacar los trabajos realizados por Canerot et al. (1985a y 1985b) y más recientemente los trabajos sobre la geología del Desert de les Palmes de Martín (1998).

1.7. Estructura de la memoria

El presente trabajo se ha estructurado en 8 capítulos y 2 anexos.

En el Capítulo 1 (Introducción) se tratan los aspectos generales más importantes relacionados con el área de estudio: descripción general de la zona, situación geológica e hidrogeológica de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde de la Serra d'Espadà, así como los principales antecedentes relacionados con la geología, hidrogeología e hidrogeoquímica del área de estudio.

En el Capítulo 2 se expone la Metodología general utilizada para la elaboración de este trabajo de investigación, desde las actividades preliminares hasta el tratamiento de datos hidroquímicos, pasando por el trabajo de campo y de laboratorio. El trabajo experimental se explica con mayor detalle: equipamiento instrumental utilizado, procedimientos analíticos, tanto la preparación de reactivos y disoluciones como las condiciones experimentales para cada uno de los iones analizados. En el apartado de tratamiento de datos hidroquímicos se explican las técnicas estadísticas utilizadas y procedimientos auxiliares, como el cálculo de los índices de saturación, entre otros.

En el Capítulo 3 se exponen los rasgos geológicos básicos del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló y los acuíferos triásicos de borde de la Serra d'Espadà y del Desert

de les Palmes, ofreciendo una síntesis de los conocimientos previos que abordan el estudio de la geología del área de estudio desde diversos puntos de vista. Se detallan las características hidrogeológicas e hidrodinámicas del acuífero de la Plana de Castelló, así como el estudio piezométrico y balance hídrico.

El Capítulo 4 trata sobre Hidroquímica general. En la primera parte del capítulo se describen las redes de muestreo, las características de los puntos de observación y los resultados de los análisis físico-químicos efectuados. En la segunda parte se esbozan las principales características de las aguas analizadas, se diferencian tipos de aguas, se relacionan con la litología de cada acuífero estudiado y se apuntan los principales rasgos hidrogeoquímicos diferenciadores.

El Capítulo 5 aborda con más detalle las características hidrogeoquímicas del acuífero de la Plana de Castelló. Se distinguen cinco tipos de aguas que se identifican por los iones mayoritarios y minoritarios.

El Capítulo 6 se dedica al estudio de los procesos de salinización que afectan al acuífero de la Plana de Castelló, con especial énfasis en los procesos modificadores asociados, que se estudian con la ayuda de algunos iones minoritarios e isótopos.

El Capítulo 7 trata sobre elementos minoritarios y traza. Se estudian por separado los tres ámbitos geológicos estudiados: Plana de Castelló, Desert de les Palmes y Serra d'Espadà, así como las interrelaciones existentes entre ellos. Por su interés, se estudia de manera más específica el origen y comportamiento del mercurio.

El Capítulo 8 recoge las principales conclusiones que se pueden extraer de la investigación realizada.

El Anexo I (Aspectos hidrogeoquímicos de los elementos minoritarios y traza) es prácticamente un trabajo bibliográfico resultante del proceso de recopilación de información realizado durante la ejecución de este trabajo. Contiene información básica sobre los elementos traza estudiados, que puede ser de interés para futuras investigaciones o, simplemente, como información general.

El Anexo II es el mapa geológico de la Plana de Castelló con los puntos de muestreo.

Capítulo 2 Metodología general

2.1. Introducción

2.1.1. Actividades preliminares

2.1.2. Trabajo de campo

2.1.3. Trabajo de laboratorio

Equipamiento Instrumental

Procedimiento analítico

Reactivos y preparación de disoluciones

- FAAS
- Cromatografía iónica
- ICP-MS

Condiciones experimentales

- FAAS
- Cromatografía iónica
- ICP-MS

2.1.4. Tratamiento de datos hidroquímicos

Evaluación de errores analíticos

Cálculo de los deltas iónicos

Representaciones gráficas

Mapas hidrogeoquímicos

Técnicas estadísticas

Cálculo Índices de Saturación



2.1. Introducción

Se recogen en este epígrafe los métodos generales de trabajo que se han utilizado. Se mencionan simplemente los métodos más usuales y se describen con más detalle los más relevantes o específicos de esta investigación.

2.1.1. Actividades preliminares

- Revisión bibliográfica de antecedentes sobre el funcionamiento hidrogeológico y comportamiento hidrogeoquímico de la Plana de Castelló y de acuíferos similares.
- Revisión bibliográfica sobre la geoquímica de los elementos minoritarios y traza.
- Diseño inicial de la red de observación.
- Recopilación y tratamiento de datos pluviométricos de la estación meteorológica situada en el Desert de les Palmes, a una altitud de 708 m. Esta información se ha obtenido de la red de torres meteorológicas y colectores de niebla de la Fundación CEAM (Fundación Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo).

2.1.2. Trabajo de campo

Las principales actividades de campo realizadas en esta investigación han sido las siguientes: diseño y optimización de la red de muestreo, toma de muestras y

reconocimiento geológico de los materiales triásicos del Desert de Les Palmes y la Serra d'Espadà.

Inicialmente, se diseñó una red de muestreo en la mitad meridional del acuífero de la Plana de Castelló que incluía puntos situados en los acuíferos de borde, esencialmente triásicos. Esta red tenía la pretensión de proporcionar información necesaria para caracterizar los procesos hidrogeoquímicos relativos a la salinización y a ciertos elementos minoritarios y traza de cuya presencia existían antecedentes (Escrig, 1995; Morell et al., 1999; Morell et al., 2006). Más adelante la red se extendió a todo el acuífero, aunque con menor densidad, así como al dominio triásico del Desert de les Palmes. El objetivo era discriminar mejor los comportamientos hidrogeoquímicos generales en el acuífero y obtener mayor información sobre la hipotética relación existente entre los materiales triásicos y la presencia de algunos elementos traza, como el arsénico y el selenio.

La toma de muestras en los pozos de observación se realizó entre octubre de 2007 y octubre de 2008. La campaña principal, en la mitad meridional del acuífero, se realizó entre octubre y diciembre de 2007. En enero y febrero de 2008 se muestreó la ampliación de la red en la mitad septentrional, que se completó con algunos puntos adicionales en octubre de 2008.

Por otra parte, los manantiales de Sant Josep y Miravet, en el Desert de les Palmes, se muestrearon desde octubre de 2007 a finales de 2008 con periodicidad quincenal. Esporádicamente, se han muestreado otros manantiales, de carácter efímero, en el Desert de les Palmes.

En todos los casos, se determinaron in situ la conductividad eléctrica, temperatura, pH y potencial redox. En los manantiales, además, se midió el caudal de surgencia.

En cada punto de muestreo se tomaron muestras por duplicado, en botella de polietileno de 250 mL, una de ellas acidificada con ácido nítrico al 1%, calidad para análisis, para evitar problemas de adsorción y/o precipitación química que pudieran afectar a los resultados analíticos.

En todos los casos, las muestras han sido almacenadas en nevera a 4 °C hasta el momento de su análisis.

2.1.3. Trabajo de laboratorio

En todas las muestras se han determinado los iones mayoritarios (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+) y algunos minoritarios (B, Sr, Li, PO_4^{3-} , NO_2^-), así como otros elementos traza (Mn, Fe, Ba, Hg, Cr, As, Se, V, F). También se ha determinado la concentración de sílice, además de las especies de arsénico As(III), ácido monometilarsónico (MMA), ácido dimetilarsínico (DMA) y As(V), y de selenio Se(IV) y Se(VI).

Todas las determinaciones analíticas han sido realizadas en los laboratorios del Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas (IUPA), utilizándose en algunos casos equipamiento instrumental del Servicio Central de Instrumentación Científica (SCIC) y del laboratorio de Fisiología Vegetal del Departamento de Ciencias Agrarias y del Medio Natural de la Universitat Jaume I.

En la tabla 2.1 se sintetizan las técnicas y los equipos utilizados para las determinaciones analíticas.

Tabla 2.1. Técnicas y equipos utilizados para el análisis de las aguas

Parámetro	Técnica	Equipo
Conductividad	Conductimetría	Crison, modelo 524
pH, Eh	Potenciometría	Crison, modelo 507, con electrodo de vidrio (código 52-02) y de Pt (código 52-61), respectivamente
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻	Cromatografía iónica	Dionex DX 120
HCO ₃ ⁻	Volumetría	
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , SiO ₂	FAAS	Varian, modelo SpectrAA 640
As, Ba, B, Cr, Sr, Fe, Li, Mn, Hg, Se, V	ICP-MS	Agilent 4500
As(III), As(V), MMA, DMA, Se(IV), Se(VI)	HPLC-ICP-MS	HP 1100-Agilent 4500

Equipamiento Instrumental

Para la determinación de los cationes mayoritarios se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción atómica de llama (FAAS) Varian, modelo SpectrAA 640, equipado con SIPS (Sample Introduction Pump System), que permite la calibración automática a partir de una única disolución patrón y la adición de modificador en línea, y dotado de un muestreador automático SPS-5. La concentración de sílice (SiO₂) se ha estimado midiendo el silicio en el agua. Para todos los cationes mayoritarios se ha utilizado la llama aire-acetileno. Sólo en el caso del análisis del silicio la llama utilizada ha sido acetileno-protóxido de nitrógeno.

La técnica empleada para la determinación de los aniones Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₂⁻ y F⁻ ha sido la cromatografía iónica con supresión química de la conductividad del eluyente y detección por conductividad. El equipo empleado ha sido un sistema de cromatografía iónica DIONEX DX-120, equipado con una precolumna de PEEK IonPac AG9-HC (4x50 mm, 1 µm de diámetro de partícula), una columna analítica de PEEK IonPac AS9-HC (4x250mm, 1 µm de diámetro de partícula) y una columna supresora Anion Self-Regenerating Supresor-II. El volumen de muestra inyectado (loop) es de 25 µL.

Los elementos minoritarios y traza de todas las muestras se han determinado con un equipo de espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas, ICP-MS modelo 4500 de Agilent (Yokogawa Analytical System, Tokio, Japan), equipado con un nebulizador tipo Babington.

La determinación de las diferentes especies de arsénico se ha realizado acoplando un sistema de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), donde se ha llevado a cabo la separación de las especies, a un ICP-MS. El sistema HPLC consiste en una bomba cuaternaria HP 1100 (Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany) y un autoinyector equipado con loop de muestra de 100 μ L. La separación de las especies se ha llevado a cabo en una columna de intercambio iónico Hamilton PRP-X100 (Hamilton, Reno, NV, USA) de 250x4.1mm y 10 μ m de diámetro de partícula. La columna del HPLC se conecta con un capilar (30 cm, 0.178 mm, I.D.) al nebulizador Babington del ICP-MS.

Procedimiento analítico

Reactivos y preparación de disoluciones

– FAAS

Los patrones de cada uno de los cationes mayoritarios se han preparado a partir de disoluciones madre monoelementales de 1000 mg/L. Los patrones de Mg y K son de calidad “para espectrofotometría” de Panreac (Barcelona, España), mientras que los de Na y Ca son calidad “Atomic Absorption Standard” de Baker (Deventer, Holland).

Los modificadores utilizados han sido, La(III) al 1%, preparado a partir de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para análisis de Panreac, que evita las interferencias químicas en la determinación de calcio y magnesio y Cs^+ al 1%, preparado a partir de CsCl para análisis de Panreac, que minimiza los problemas de ionización en la determinación de potasio y sodio.

– Cromatografía iónica

Los patrones de los aniones han sido preparados a partir de las siguientes sales de calidad para análisis de Scharlau (Barcelona, España): NaCl para el análisis de los cloruros,

Na_2SO_4 para los sulfatos, NaNO_3 para los nitratos, NaNO_2 para los nitritos, KH_2PO_4 para los fosfatos y NaF para los fluoruros. Se han preparado como disoluciones madre un patrón de cada anión, siendo las concentraciones de 1000 mg/L para cloruro, sulfato y nitrato, 100 mg/L para nitrito y fosfato, y 10 mg/L para fluoruro. A partir de estos patrones se prepara el multipatrón, siendo las curvas de calibrado las siguientes:

Para cloruros, sulfatos y nitratos: 100-60-40-20-10 mg/L

Para nitritos y fosfatos: 5-3-2-1-0.5 mg/L

Para fluoruros: 0.5-0.3-0.2-0.1-0.05 mg/L

El eluyente utilizado ha sido carbonato de sodio (Na_2CO_3) 9mM, preparado a partir de Na_2CO_3 para análisis de Scharlau. Tanto las muestras como los patrones se pasan previamente por un filtro de jeringa de celulosa regenerada de 0.22 μm de diámetro de poro.

– ICP-MS

A partir de disoluciones madre monoelementales de 1000 mg/L de calidad ICP Standard, CertiPUR (Merck, Darmstadt, Alemania) se preparan disoluciones de 100 mg/L en HNO_3 al 5%. Por diluciones sucesivas se preparan diariamente las disoluciones patrón multielementales para las curvas de calibrado.

Respecto al análisis de las especies de arsénico y selenio, se preparan mensualmente patrones de 100 mg/L de cada especie a partir de los siguientes reactivos; NaAsO_2 (analytical reagent, a.r.) para la especie As(III), $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (a.r.) para el As(V), $\text{Na}(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Biochemika) para el DMA, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Chemika) para el Se(IV) y Na_2SeO_4 (Chemika) para el Se(VI) de Fluka (Buchs, Switzerland) y $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{AsO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a.r.) para el MMA de Carlo Erba (Milano, Italy). A partir de los patrones de 100 mg/L de cada especie se prepara, cada día de análisis, un patrón multielemental de 1 mg/L de concentración. A partir de este, por diluciones sucesivas, se preparan las disoluciones de las curvas de calibrado. El intervalo de concentraciones varía desde 0,1 a 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ de cada una de las especies.

Las fases móviles han sido preparadas con nitrato amónico, NH_4NO_3 (a.r.) de Scharlau. El pH se ajusta a 8.5 por la adición de NH_4OH diluido de calidad para análisis, de la casa Baker. Estas disoluciones son filtradas a través de una membrana de $0.45\ \mu\text{m}$ de diámetro de poro antes del análisis.

Tanto las muestras como los patrones y las fases móviles han sido diluidos/preparados con agua doble-desionizada mediante un equipo milli-Q gradient A10 (Resistividad $18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$) y filtradas posteriormente al vacío a través de un filtro de celulosa de $0.45\ \mu\text{m}$ de diámetro de poro.

Condiciones experimentales

– FAAS

En la tabla 2.2 se especifican las concentraciones de los patrones utilizados para el calibrado, la longitud de onda a la que se mide la absorbancia, el modificador necesario para evitar interferencias y el límite de detección (LOD) instrumental de la técnica, para los cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y la sílice determinadas mediante esta técnica.

Tabla 2.2. Condiciones de trabajo para la determinación de cationes.

Catión	Patrón (mg/L)	Longitud de onda (nm)	Modificador	LOD (mg/L)
Na^+	25	589.0	CsCl	0.002
K^+	30	766.5	CsCl	0.030
Ca^{2+}	30	422.7	LaCl_3	0.010
Mg^{2+}	10	285.2	LaCl_3	0.003
$\text{Si}^{(a)}$	30	251.6	-	3.000

(a) Para obtener la concentración de sílice se multiplica el resultado obtenido para el silicio por 2.14 (peso molecular de la sílice dividido entre el peso atómico del silicio).

– Cromatografía iónica

La técnica se basa en la separación isocrática de los aniones en función de la retención selectiva que sufre cada uno de ellos al pasar a través de la columna analítica. Se ha utilizado un flujo de fase móvil de $1\ \text{mL}/\text{min}$. La detección de los iones es conductimétrica, una vez suprimida la conductividad debida a la fase móvil o eluyente, lo que se logra a

través de la supresión química. La cuantificación se realiza mediante el programa PeakNet, que mide el área de los picos cromatográficos, los compara con los patrones previamente inyectados y calcula la concentración de cada anión.

Los límites de cuantificación (LOQ) para cada anión se han tomado como el punto más bajo de la recta de calibrado y son los siguientes: 5 mg/L para cloruros, sulfatos y nitratos; 0.5 mg/L para nitritos y fosfatos; y 0.05 mg/L para fluoruros.

– ICP-MS

Para la determinación de los elementos minoritarios y traza mediante ICP-MS se ha utilizado los isótopos de cada elemento que no están interferidos. El isótopo elegido, los límites de detección (LOD) de cada elemento y el intervalo del calibrado se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones de los métodos cuantitativos para los elementos minoritarios y traza

ELEMENTO	MASA ISOTOPO	LOD ^(a) , µg/L	CALIBRADO (µg/L)
Arsénico	75	0.029	0-10
Bario	137	0.124	0-500
Boro	11	0.159	0-500
Cromo	53	0.020	0-50
Estroncio	88	0.037	0-5000
Hierro ^(b)	56	0.290	0-500
Litio	7	0.006	0-500
Manganeso	55	0.056	0-100
Mercurio	202	0.077	0-10
Selenio	82	0.224	0-10
Vanadio	51	0.006	0-10

(a) La determinación del LOD se ha estimado a partir de "3*SD del blanco"

(b) El Fe ha sido determinado mediante la técnica de plasma frío y con apantallamiento de la antorcha (cool plasma and shield torch)

En el caso de la especiación química de arsénico y selenio, las muestras (sin acidificar) son filtradas a través de una membrana de jeringa de nylon de 0.45 µm de diámetro de poro, y analizadas en las siguientes 24 horas después del muestreo para evitar la interconversión de As(III) y As(V) (Roig-Navarro et al, 2001).

Antes de cada secuencia, se optimiza la señal del ICP-MS con una disolución de 50 µg/L de As y Se.

El arsénico es mono-isotópico y se mide a m/z 75 u.m.a. En el caso del selenio existen seis isótopos, aunque debido a numerosas interferencias el isótopo ^{77}Se es el elegido para la detección de selenio con ICP-MS. Las altas concentraciones de cloruro pueden reaccionar con el plasma de argón y formar especies $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, con m/z 75 y también, especies $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ con m/z 77. En nuestro caso al analizar las dos masas (m/z 75 y 77) se observa el pico del cloruro en ambos cromatogramas, a un tiempo de retención diferente al de todas las especies de interés.

La separación de las especies de arsénico y selenio se consigue con un gradiente de fase móvil a pH 8.5 y un flujo de 1 mL/min. La cuantificación se realiza por calibrado externo.

Las condiciones de trabajo del HPLC-ICP-MS se muestran en la tabla 2.4 (Martínez-Bravo et al, 2001, modificado).

Tabla 2.4. Condiciones de trabajo del HPLC-ICP-MS

ICP-MS		HP 4500						
Flujo gas plasma		Ar, 15	L/min					
Flujo gas auxiliar		Ar, 1	L/min					
Flujo gas nebulizador		Ar, 1.01	L/min					
Flujo gas Blend		Ar, 0.11	L/min					
Masas monitorizadas		m/z 75, 77						
Detección		Multiplicador de electrones (voltaje - 1850V)						
Flujo introducción de muestra		1 mL/min						
Cámara nebulización		2°C						
HPLC		HP 1100						
Columna		Hamilton PRP-X100 (250x4 mm, 10 µm)						
Velocidad de flujo		1 mL/min						
Volumen de inyección		100 µL						
Fases móviles		A: 20 mM NH ₄ NO ₃ , pH 8.5 con NH ₄ OH _{dil} B: 60 mM NH ₄ NO ₃ , pH 8.5 con NH ₄ OH _{dil}						
Gradiente fases móviles								
	Tiempo (min)							
	0	1	1.5	3	3.5	8.5	8.6	11
%A	100	100	50	50	0	0	100	100
%B	0	0	50	50	100	100	0	0

2.1.4. Tratamiento de datos hidroquímicos

El manejo de la base de datos hidroquímicos generados durante la investigación se ha realizado con la ayuda de muy diversas herramientas informáticas. El tratamiento básico se ha realizado con el programa Microsoft Excel; los gráficos se han obtenido con los programas SigmaPlot 10.0 y Grapher 3.0; los mapas se han elaborado con los programas Surfer 8,0, ArcView GIS 3.2 y autoCAD 2007; los tratamientos estadísticos con el programa Statgraphics Plus 4.1 y los trabajos estrictamente hidroquímicos con el programa AquaChem 5.1.

Evaluación de errores analíticos

Una vez realizadas las determinaciones analíticas, se procede al cálculo del balance iónico de los iones mayoritarios, con el objetivo de evaluar la existencia de posibles errores sistemáticos.

El cálculo del porcentaje de error en el balance iónico se ha llevado a cabo mediante la fórmula:

$$Error(\%) = \left[\frac{\sum an - \sum cat}{\sum an + \sum cat} \right] * 100$$

donde $\sum an$ y $\sum cat$ son la suma en meq/L de aniones y cationes respectivamente.

El error admisible depende del grado de mineralización, según se indica en la tabla 2.5 (Custodio y Llamas, 2001).

Tabla 2.5. Errores admisibles según la conductividad del agua

Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	50	200	500	2000	>2000
Error admisible (%)	15	5	4	2	2

Cálculo de los deltas iónicos

Para la caracterización de los procesos de salinización se han utilizado los deltas iónicos ($\Delta_{\text{iónicos}}$), que permiten reconocer cuantitativamente las diferencias entre las concentraciones teóricas (concentración de un ión que la muestra debería tener si su composición química fuera resultado únicamente de la mezcla entre agua dulce y agua de mar) y la concentración real de la muestra.

Los deltas iónicos se utilizan para cuantificar las variaciones iónicas (expresadas en meq/L) debidas a procesos modificadores. Se basan en el carácter conservativo del ión cloruro. A partir de su concentración en el agua de mar y en el agua dulce seleccionada, se calcula el porcentaje de agua de mar de cada muestra, según la ecuación:

$$[\text{Cl}]_{\text{md}} = [\text{Cl}]_{\text{am}} x + [\text{Cl}]_{\text{ad}} (1-x)$$

donde $[\text{Cl}]_{\text{md}}$, $[\text{Cl}]_{\text{am}}$ y $[\text{Cl}]_{\text{ad}}$ son la concentración del ión cloruro en el agua de mezcla, agua de mar y agua dulce, respectivamente, y x es la proporción de agua de mar en cada muestra.

Una vez tenemos el porcentaje de agua de mar para cada muestra, se calcula la concentración teórica para cada uno de los iones, aplicando la expresión:

$$[\text{Y}]_{\text{T}} = [\text{Y}]_{\text{am}} x + [\text{Y}]_{\text{ad}} (1-x)$$

donde $[\text{Y}]_{\text{T}}$ es la concentración teórica de cualquier ión en la mezcla, $[\text{Y}]_{\text{am}}$ es la concentración de ese mismo ión en el agua de mar y $[\text{Y}]_{\text{ad}}$ su concentración en el agua dulce.

La diferencia entre las concentraciones reales $[\text{Y}]_{\text{R}}$ y las teóricas $[\text{Y}]_{\text{T}}$, nos da el valor de los deltas iónicos,

$$\Delta\text{Y} = [\text{Y}]_{\text{R}} - [\text{Y}]_{\text{T}}$$

Si el delta iónico es positivo, el agua de mezcla se ha enriquecido en dicho ión; por el contrario, si es negativo, el agua de mezcla se ha empobrecido en dicho ión. Si el delta iónico es igual a cero, el ión se ha mostrado conservativo en los procesos de interacción agua-roca, o los diversos procesos que le puedan afectar se neutralizan.

Representaciones gráficas

El manejo y estudio de los resultados de los análisis químicos puede simplificarse con el empleo de gráficos y diagramas. Los gráficos permiten una visualización de los datos, dando de una manera rápida y completa una mayor información que una tabla numérica, poniendo de relieve posibles relaciones de interés y así poder elegir la mejor técnica de estudio a seguir.

Existe un gran número de representaciones gráficas de datos disponible. Las herramientas a utilizar varían de un caso a otro. En este trabajo se han utilizado las gráficas bidimensionales de dispersión entre dos variables, una de las herramientas más sencillas y útiles en el reconocimiento del comportamiento de las aguas. Su utilización permite comparar las muestras con respecto a dos aguas extremas que participan en una mezcla, representada por una línea. La situación de las aguas respecto a esta línea puede indicar enriquecimiento preferencial o pérdida de un ión, respecto al otro, pudiendo interpretarse como debido al control de determinados procesos químicos (Pascual y Custodio, 1990). El reconocimiento del ión cloruro como elemento indicador de intrusión de agua de mar permite su uso en la determinación de la proporción de la mezcla.

Los diagramas triangulares permiten representar y evaluar muchos datos al mismo tiempo. Esta es una de sus mayores ventajas. Las aguas geoquímicamente similares quedan agrupadas en áreas bien diferenciadas (Custodio y Llamas, 2001). El más empleado es el de Piper (1944), que aplicó los diagramas triangulares separados para los aniones y cationes y un campo central romboidal para el conjunto de ellos, facilitando la comparación, la clasificación por familias con características químicas similares, la identificación de mezclas de aguas, etc.

En el estudio de los manantiales del Desert de les Palmes también se han utilizado gráficos de evolución temporal, representando la variación de los diferentes parámetros con el tiempo en un punto determinado. Este gráfico permite manifestar tendencias y detectar variaciones estacionales. Si la evolución se compara con otro parámetro (por ejemplo, lluvia, caudal,...) se pueden apreciar relaciones de dependencia.

Mapas hidrogeoquímicos

Estos mapas consisten en la representación de la distribución espacial de los diferentes parámetros físico-químicos, formados por isolíneas o líneas de igual concentración. A partir de los datos obtenidos en los pozos, se han elaborado diferentes mapas representando las líneas de igual contenido mediante los programas informáticos Surfer 8.0, ArcView GIS 3.2 y autoCAD 2007. Los mapas permiten visualizar la distribución de los parámetros y obtener información sobre su evolución espacial, así como reconocer áreas con comportamiento hidroquímico distinto.

En el presente estudio, los mapas de distribución de diversos parámetros químicos han sido de gran ayuda, puesto que han proporcionado una visualización general de los diferentes iones en la Plana de Castelló, además de poderlos comparar con mapas de distribución de la misma zona de estudio realizados con anterioridad.

Técnicas estadísticas

Las técnicas estadísticas cada vez son más utilizadas en hidrogeoquímica, ya que en ocasiones pueden constituir una buena herramienta en la diferenciación de agrupaciones significativas y como base para contrastar hipótesis hidrogeoquímicas. Las técnicas más utilizadas en estudios hidrogeológicos son los análisis multivariantes, cuyo objetivo es identificar los factores más importantes que expliquen la variabilidad en los datos.

Los dos métodos aplicados en este estudio han sido el Análisis de Componentes Principales (ACP) y el Análisis Cluster. Cada uno de ellos tiene objetivos diferentes. El Análisis de Componentes Principales estudia las relaciones de interdependencia, mientras que el Análisis Cluster sirve para clasificar y agrupar aguas de la misma procedencia.

El Análisis de Componentes Principales es un procedimiento estadístico multivariante diseñado para estudiar las relaciones entre las diferentes variables. De este modo, las concentraciones de los diferentes elementos en el agua subterránea pueden estar relacionadas en función de diversos procesos físico-químicos subyacentes como, reacciones de disolución-precipitación de carbonatos, procesos de intercambio iónico y meteorización

de silicatos. Por tanto, el objetivo del ACP consiste en integrar un gran número de variables estudiadas en un número reducido de factores (componentes) que pueden ser interpretados más fácilmente en términos de los citados procesos (Mathes and Rasmussen, 2006).

El Análisis Cluster permite la estructuración de un conjunto de unidades en grupos, a partir de una matriz de similitud, permitiendo clasificar cualquier conjunto de variables y de observaciones. La matriz de similitud se construye utilizando parámetros que relacionen las unidades; generalmente se utilizan las distancias o los coeficientes de correlación. Finalmente, los distintos grupos de variables u observaciones creados se representan en gráficos llamados dendogramas, que permiten visualizar qué grupos están más relacionados entre sí y cuales tienen muy poca o ninguna relación.

Con el objetivo de confirmar las tendencias evolutivas identificadas por otros métodos, se han aplicado el ACP y el Análisis Cluster a las variables mediante el paquete de programas Statgraphics Plus 4.1.

Cálculo Índices de Saturación

La evaluación del estado de saturación del agua respecto a diferentes minerales es un proceso complicado, pues se deben tener en cuenta todos los factores que afectan a la actividad de los iones implicados en los equilibrios de disolución.

El índice de saturación (IS) es habitualmente utilizado para indicar el estado de saturación del agua respecto a un determinado mineral. Corresponde a la relación entre el producto de la actividad iónica de los iones involucrados y el producto de solubilidad del mineral. Las aguas con $IS=0$ son aguas en equilibrio. Un IS negativo indica que las aguas están teóricamente subsaturadas respecto a ese mineral y, por tanto, el agua tenderá a disolverlo. Un IS positivo es indicativo de sobresaturación, con tendencia a la precipitación de dicho mineral.

Los programas utilizados para el cálculo de los índice de saturación de las aguas respecto a las diferentes especies minerales (calcita, dolomita y yeso) emplean un procedimiento iterativo que mantiene el equilibrio entre todas las especies disueltas y conserva la masa y carga de la fase acuosa (Plummer, 1977). Existen diversos programas, pero los resultados dependen de un modelo teórico y de los datos termodinámicos seleccionados. En nuestro caso se ha utilizado el programa de modelización geoquímica PHREEQC, incorporado en el paquete informático del programa AquaChem 5.1. de Schlumberger Water Services (Waterloo Hydrogeologic, Inc., 2006).

Capítulo 3. Geología e hidrogeología

- 3.1. Introducción
- 3.2. Geología de la Plana de Castelló y alrededores
- 3.3. Los materiales de relleno de la Plana de Castelló
 - 3.3.1. Descripción de los materiales
- 3.4. Hidrogeología de la zona
 - 3.4.1. Acuíferos de borde de la Plana de Castelló
 - 3.4.2. El Acuífero de la Plana de Castelló



3.1. Introducción

El medio geológico constituye el soporte físico que permite definir y caracterizar las distintas formaciones que integran el sistema, determinando la capacidad de los diversos materiales para almacenar, transmitir y facilitar o impedir la circulación de agua. Además se considera al medio geológico como un elemento dinámico capaz de interactuar con el agua que alberga y por tanto, influir en sus características hidroquímicas.

La Plana de Castelló es una unidad geomorfológica e hidrogeológica definida, aunque integrada en un conjunto geológico más amplio, al que está estrechamente vinculada. El estudio de los materiales de borde, que limitan la Plana de Castelló, puede proporcionar datos de gran interés respecto al funcionamiento hidrogeológico del entorno más inmediato, siendo especialmente útiles en la determinación de las características de los materiales que interactúan con las aguas que alimentan lateralmente el acuífero pliocuaternario. Asimismo, permite un acercamiento a la configuración del sustrato sobre el que reposan los sedimentos de la Plana.

En este capítulo se exponen los rasgos geológicos e hidrogeológicos básicos del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde, ofreciendo una síntesis de los conocimientos previos que abordan el estudio de la geología del sector desde diversos puntos de vista.

3.2. Geología de la Plana de Castelló y alrededores

Los límites de la Plana de Castelló están formados por la Serra d'Espadà en el sector meridional y el Macizo del Desert de les Palmes en el borde septentrional, separados por la cubeta de Ribesalbes-Onda (figura 3.1 y mapa geológico Anexo II)

La compleja fracturación existente hace difícil encontrar un desarrollo más o menos completo de las series en los relieves que limitan la Plana, por lo que la descripción se realiza de acuerdo a referencias litoestratigráficas de áreas próximas al entorno.

Materiales paleozoicos

Los materiales paleozoicos afloran escasamente en la provincia de Castelló constituyendo el zócalo regional sobre el que se asientan el resto de materiales.

Existen dos afloramientos paleozoicos en la provincia, coincidiendo con los dos límites de la Plana: la Serra d'Espadà y el Macizo del Desert de les Palmes.

Estos materiales se disponen como núcleo de una estructura antiformal de dirección WNW-ESE afectado por una multitud de fallas que serían la causa de la distribución de los materiales paleozoicos en tres áreas separadas.

En general se diferencian dos tramos, uno de areniscas compactas de color verdoso u ocre, y otro de pizarras y areniscas alternando en proporción variable.

Existe también un núcleo paleozoico en la Serra d'Espadà, entre las poblaciones de Higuera y Alcuja de Veo, donde aflora una franja discontinua de unos 17 Km de longitud, de dirección WNW-ESE.

Materiales mesozoicos

Los materiales mesozoicos constituyen los bordes y el sustrato del relleno detrítico de la Plana de Castelló. Aflora en el Macizo del Desert de les Palmes y en la Serra d'Espadà.

El mesozoico en esta parte de la Cordillera Ibérica se puede dividir en cuatro secuencias deposicionales limitadas por cuatro discontinuidades importantes y reconocibles:

- Triásico. Buntsandstein-Hettangiense.
- Jurásico. Sinemuriense-Valanginiense inferior.
- Cretácico inferior. Valanginiense superior-Albiense medio.
- Cretácico superior. Albiense superior-Senoniense.

Triásico

Los materiales triásicos son dominantes tanto en el Macizo del Desert de les Palmes como en la Serra d'Espadà aflorando en alineación NW-SE (IGME, 1985a). Estos materiales se extienden bajo los depósitos miocenos y pliocuaternarios de la Plana, constituyendo la base de éstos en el sector meridional y en el límite septentrional de la Plana.

Se presenta en tres facies que se pueden asimilar al tipo germánico: Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper, pero con grandes cambios laterales de litología y espesor (López-Gómez y Arche, 1992).

En la figura 3.2, que muestra las secuencias litoestratigráfica tipo del área, se puede observar la columna estratigráfica tipo del Triásico.

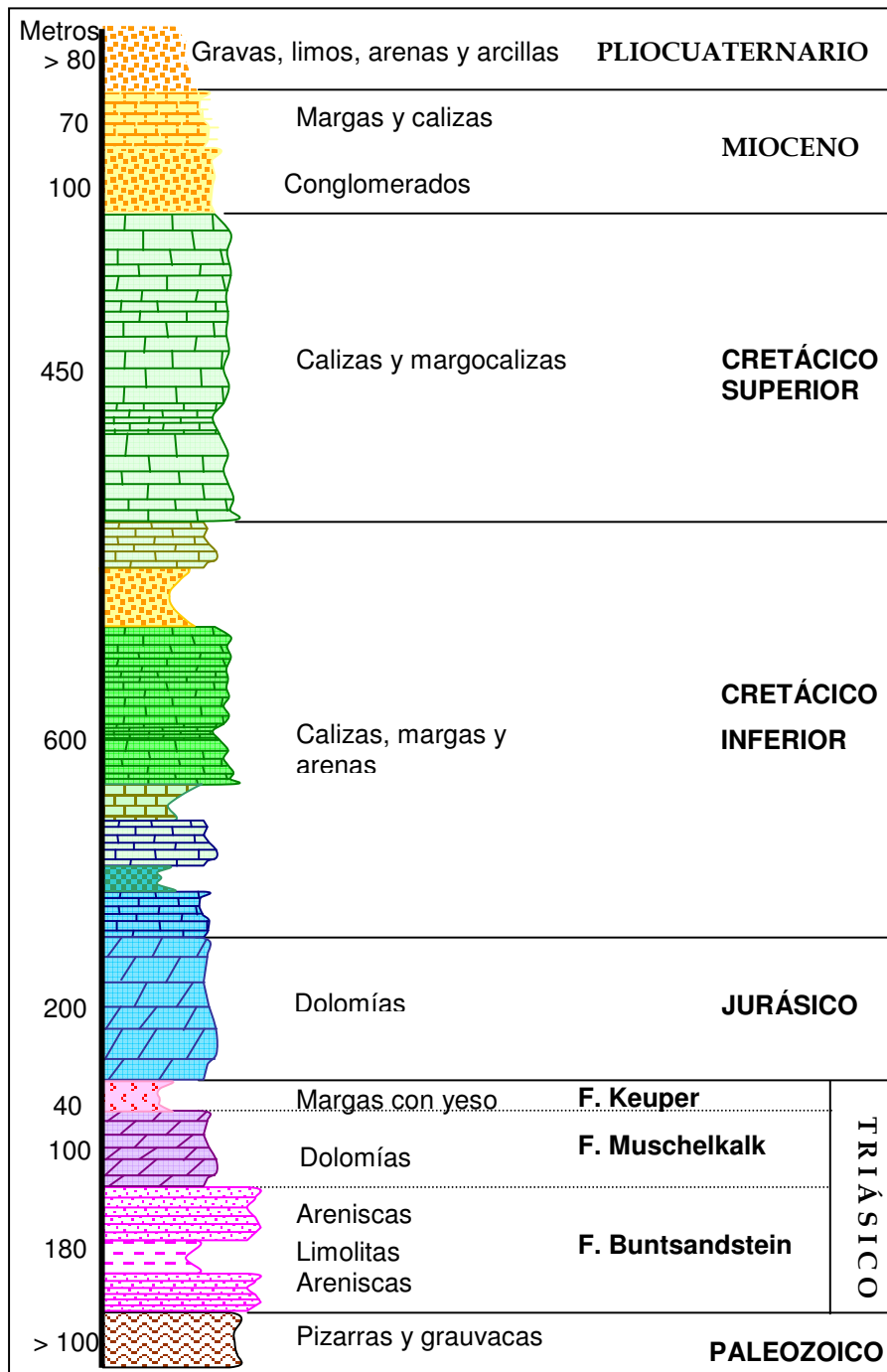


Figura 3.2. Columna litoestratigráfica general

Facies Buntsandstein (Tb)

Aflora en los bordes de la Plana, Serra d'Espadà y entorno del Desert de les Palmes. Presenta grandes variaciones de potencia en función de la morfología del zócalo.

Se distinguen cinco niveles bien definidos, que de base a techo son:

- *Unidad Conglomerados de Boniches*. Conglomerados de base.
- *Unidad Limos y Areniscas de Alcotas*. Arcillas con intercalaciones de areniscas.
- *Unidad Areniscas del Cañizar*. Areniscas blancas y rosadas.
- *Unidad de Limos y Areniscas de Eslida*. Argilitas, Areniscas micáceas y lutitas.
- *Unidad Arcillas, Limos y Margas de Marines*. Arcillas y margas versicolores.

Facies Muschelkalk (Tm)

En ella se diferencian tres formaciones, dos carbonatadas y una de carácter siliciclástico-evaporítico (Arche y López-Gómez, 1992; López-Gómez y Arche, 1992):

- *Unidad Dolomías de Landete*. Dolomías cristalinas grises o amarillentas de grano fino.
- *Unidad Areniscas, Margas y Yesos del Mas*. Areniscas y arcillas de color rojo y rosa.
- *Unidad Dolomías y Calizas de Cañete*. Litológicamente, predominan las dolomías frente a las calizas y margas.

Facies Keuper

La facies Keuper es muy característica en todo el ámbito regional. Su facies de arcillas y margas versicolores con intercalaciones de yesos a menudo se confunden con el tramo medio del Muschelkalk.

Supone un nivel de suma importancia para el funcionamiento hidrogeológico, ya que es el sustrato impermeable que permite la circulación de agua subterránea por los materiales acuíferos que se le superponen.

Desde el punto de vista tectónico, el Keuper juega un papel muy importante, ya que supone la unidad de despegue que independiza los materiales dispuestos tanto de forma suprayacente, como los subyacentes.

En el Macizo del Desert de les Palmes los materiales en facies lagunar del Triásico superior (Keuper), llegan en ocasiones a faltar por completo como consecuencia de procesos tectónicos.

Asociados a esta facies es frecuente encontrar afloramientos subvolcánicos relacionados con una notable actividad volcánica que tuvo lugar durante el Triásico superior. Dicha actividad se identifica por la presencia de rocas ofíticas localizadas sobre una franja de dirección NW-SE, llamada *franja ígnea del Palencia*. Esta actividad se repite en el Jurásico (IGME, 1985b).

Según Ortí (1974), se pueden diferenciar cinco unidades litoestratigráficas, con una potencia variable de 200-400 m. De la síntesis del IGME (1985b) se describen, de base a techo, como:

- *Formación Arcillas y Yesos de Jarafuel*. Arcillas con intercalaciones de capas de yesos, siendo poco frecuentes los niveles carbonatados. Las arcillas tienen un elevado contenido en Mg.
- *Formación Arcillas de Manuel*. Paquetes potentes de areniscas en tramos de hasta 40 m que podrían relacionarse con un origen tectosedimentario.
- *Formación Arcillas rojas de Cofrentes*. Sedimentos correspondientes a una llanura de inundación distal de marcada influencia marina. Se reconoce un nivel intercalado de carácter carbonatado dolomítico, con moldes de yeso lenticular.

- *Formación Arcillas yesíferas de Quesa.* Se inicia con la instauración de una *sabkha* costera con importante formación de anhidrita diagenética. En el campo se reconocen niveles de yeso blanco fibroso, de origen secundario.
- *Formación Yesos de Ayora.* Corresponden a yesos laminares propios de depósitos evaporíticos de tipo *lagoon*.

Estas cinco unidades no pueden identificarse en su totalidad en el área estudiada; por ejemplo, al norte de la Serra d'Espadà, se identifican solamente los cuatro primeros niveles.

Jurásico

Los materiales jurásicos afloran de forma muy dispersa en la Serra d'Espadà, en las inmediaciones de Onda y en el Macizo del Desert de les Palmes, donde Canerot y otros (1985b) describe la serie jurásica con unos 400 m de potencia.

Los materiales jurásicos son fundamentalmente carbonatados. Cabe mencionar que estos materiales aparecen bajo el Mioceno en el sustrato de la Plana de Castelló, tal como ponen de manifiesto diversas columnas litológicas de sondeos realizados por el ITGE (1989-90).

Giner, en su tesis doctoral (1980) hace una descripción completa de la serie jurásica en esta parte del Sistema Ibérico. De acuerdo a este estudio y a las modificaciones del IGME (1985a), la serie jurásica es la siguiente:

Lías

En el jurásico inferior se distinguen las siguientes formaciones:

- *Formación Dolomías Tableadas de Imón.* Constituida por dolomías bien estratificadas, cuya base representa un paso gradual a los niveles arcillosos de la facies Keuper.

- *Formación Carniolas de Cortes de Tajuña*. Brechas calcáreo-dolomíticas de aspecto masivo.
- *Formación Calizas y Dolomías Tableadas de Cuevas Labradas*. Se reconocen tres tramos:
 - basal, constituido por calizas y dolomías de colores claros,
 - tramo medio, constituido por calizas bioclásticas, y
 - tramo superior, de calizas micríticas tableadas.
- *Formación Margas y Calizas de Cerro del Pez*. Constituida por una alternancia de calizas bioclásticas grises y margas.
- *Formación Calizas bioclásticas de Barahona*. Formada por calizas bioclásticas de color gris pardo a verdoso.
- *Formación Alternancia de Margas y Calizas de Turmiel*. Margas, arcillas y margocalizas, donde pueden diferenciarse tres tramos:
 - tramo inferior, de margas y arcillas pardo-rojizas,
 - tramo medio, de alternancia de margocalizas y arcillas verdes, y
 - tramo superior, con margas pardas que alternan con niveles calizos.El techo de esta secuencia coincide con el tránsito Lías-Dogger.

En conjunto, la secuencia del Lías muestra una clara transgresión desde la base a techo, iniciándose con depósitos de plataforma interna restringida, para finalizar con sedimentos de plataforma externa. La presencia de discontinuidades menores sugiere que la transgresión no es continua (IGME, 1985a).

Dogger

Está constituida por una única formación:

- *Formación Carbonatada de Chelva*. Posee tres miembros:
 - inferior, con calizas nodulosas de Casinos,
 - medio, parte media, y
 - superior, de calizas con esponjas de Yátova.

En general la secuencia presenta gran variedad de facies. Todos los datos sugieren la existencia de dos claras discontinuidades en la sedimentación, por más que se trate de sedimentos carbonatados marinos.

Antes de finalizar la secuencia correspondiente al tránsito Dogger-Malm se identifica una unidad constituida por margocalizas nodulosas con abundantes ammonites, que corresponden a una etapa transgresiva.

Malm

La base de la secuencia viene definida por la presencia de calizas micríticas en la parte más profunda de la cuenca, mientras que en la menos profunda se depositan brechas y dolomías.

Incluye las siguientes formaciones:

- *Formación Sot de Chera*. Margas y arcillas negro-azuladas con influencias detríticas y calcáreas.
- *Formación Rítmica de Loriguilla*. Alternancia rítmica de margas y calizas. Se reconocen también intercalaciones de areniscas con abundante mica.
- *Formación Calizas Oncolíticas de Higuera*. Calizas micríticas, oolíticas y bioclásticas de color beige.

- *Formación Dolomías del Morrot Blanc*. Definidas por Giner (1980) como Unidad Informal, corresponde a lo que en la bibliografía regional se conoce como Dolomías del tránsito Jurásico-Cretácico.

En el Macizo del Desert de les Palmes, en el barranco de las Ermitas, Canerot y otros (1985b) describen la serie jurásica siguiente:

- Brechas dolomíticas (*Formación Cortes de Tajuña*). 100 m.
- Calizas del Sinemuriense (*Formación Cuevas labradas*). 20 m.
- Dolomías del Dogger (*Formación Chelva*). 25 m.
- Micritas grises (*Formación Yátova*). Oxfordiense superior. 15 m.
- Micritas azuladas (*Formación Loriguilla*). Kimmeridgiense inferior. 150-200 m.
- Micritas grises (*Formación Higuieruelas*). Kimmeridgiense superior. 50 m.
- Biomicritas del Portlandiense. 20 m.

En la Serra d'Espadà se identifican afloramientos jurásicos entre Onda y Betxí, Eslida y Artana, y en los alrededores de Azuébar. Hacia el interior existe un importante núcleo jurásico, al norte de Villamalur.

Asimismo, se conoce la presencia de pequeños afloramientos jurásicos en la Plana de Castelló. A continuación se detalla la serie jurásica representada en el cerro de la Punta, siguiendo la descripción del IGME (1979).

- El Lías se muestra como una sucesión de calizas grises o amarillentas, oquerosas y brechoides en la base, con intercalaciones de algunos niveles dolomíticos, margosos y margocalizos. A techo aparecen biomicritas en capas gruesas con nódulos de sílex interestratificados. La potencia total es de unos 150 m.

- El Dogger no está bien definido, siendo una serie tránsito entre el Lías y el Malm compuesta por 35 m de calizas bioclásticas gris rojizas, masivas y tableadas, con nódulos de sílex interestratificados en la base. Hacia techo se identifican calizas rojizas con oolitos ferruginosos y abundante fauna de ammonites.
- El Malm abarca una potente serie carbonatada de 170 m, correspondiente al Oxfordiense-Kimmeridgiense, donde alternan niveles de micritas, margas y calizas bioclásticas, y se reconocen intercalaciones arenosas más frecuentes hacia techo.

Cretácico

Son numerosos y extensos los afloramientos cretácicos en la provincia de Castelló, especialmente en la parte septentrional y occidental (Pliegues Septentrionales y Zona Tabular del Maestrazgo). En el resto de los sectores geológicos definidos dentro de la provincia, los afloramientos cretácicos son escasos y poco representativos.

En la zona de estudio aparecen retazos aislados de materiales cretácicos, pero no es posible encontrar una serie completa. Los materiales cretácicos predominan en el borde centro-norte de la Plana de Castelló, siendo escasos en el sector meridional. En el Macizo del Desert de les Palmes se reconocen buenos afloramientos calcáreos del Aptiense, mientras que en la Serra d'Espadà son mucho más limitados, siendo por esto los únicos que se van a describir.

Aptiense

- El *Bedouliense inferior*, se caracteriza por la presencia de calizas dolomíticas, micríticas, arcillosas con intercalaciones de margas.
- El *Bedouliense superior*, está formado por unas margas negras que presentan fractura concoidea.
- El *Gargasiense*, se inicia con un nivel de calizas rojas ricas en orbitolinas sobre el que se deposita un tramo de margas con intercalaciones carbonatadas. A techo se reconocen unas calizas de color ocre.

En la figura 3.3 se representa la columna estratigráfica tipo del Cretácico.

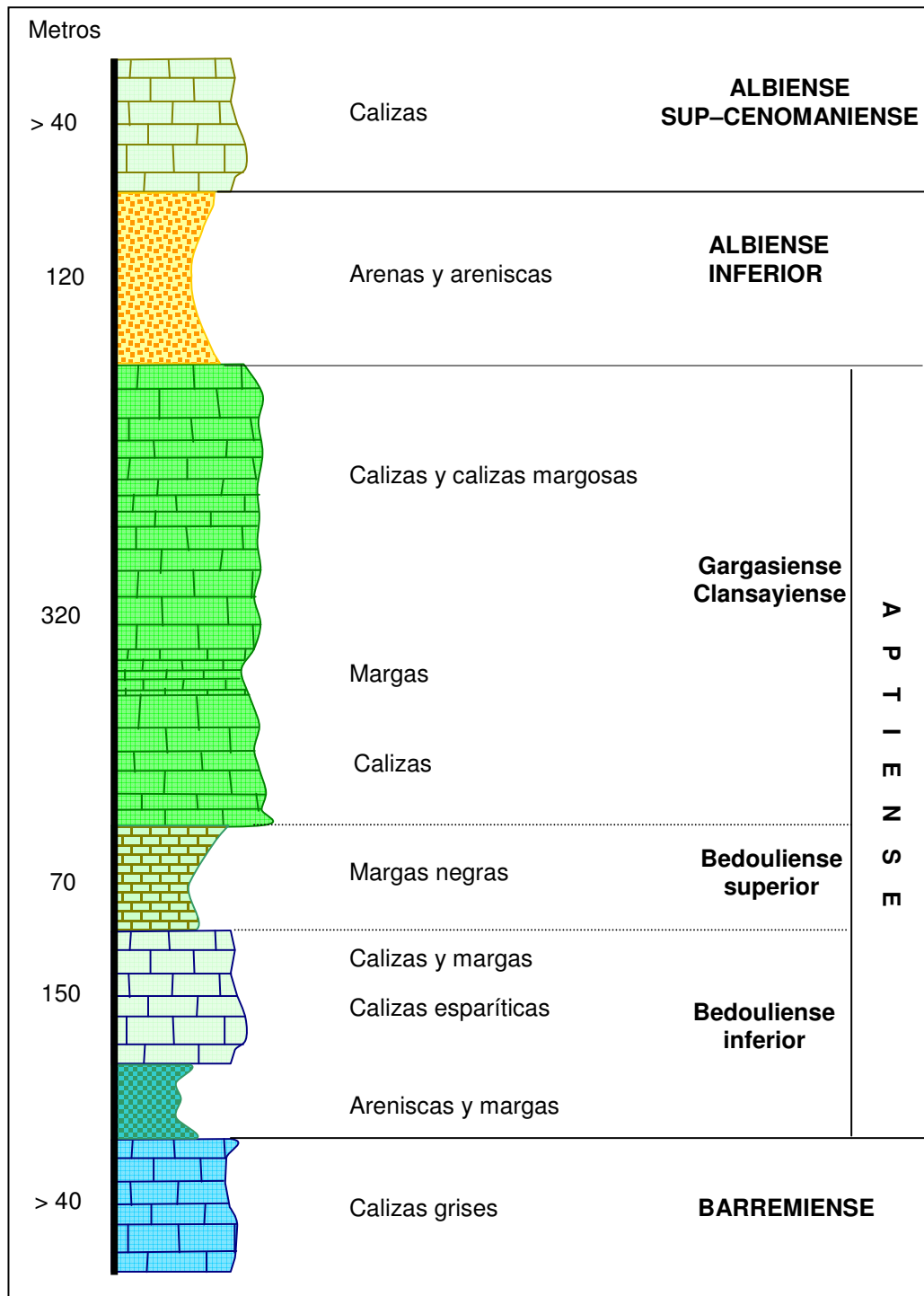


Figura 3.3. Columna estratigráfica del Cretácico

Materiales Terciarios

En general, los materiales neógenos aparecen ligados al sistema de fosas mediterráneas. El afloramiento Terciario más importante de la zona de estudio se localiza en el sector comprendido entre Alcora, Ribesalbes y Onda. La edad de todos los sedimentos terciarios corresponde al Mioceno y sirven de base al relleno cuaternario de la Plana de Castelló en algunos sectores muy limitados (Geoscan, 1994).

Seguidamente se dan algunas notas sobre estos depósitos:

Mioceno Inferior

Se trata de materiales de relleno de la cubeta de Ribesalbes, que han sido objeto de diversos trabajos. Entre ellos destacamos los estudios realizados por Guimerá (1987) que distingue dos unidades:

- Unidad Inferior. (Aquitaniense o Mioceno Inferior) constituida por brechas, calizas y lutitas de Ribesalbes-Araya. Esta unidad se presenta extensamente entre Ribesalbes y Araya, aunque los afloramientos no son de buena calidad. En la zona de Araya se encuentran muy fracturados.
- Unidad Superior. Formada por conglomerados, areniscas y lutitas rojas o amarillentas con importantes cambios laterales de facies.

Mioceno Medio

Aflora al sur de la franja triásica de Lucena, hasta las inmediaciones de Onda. Está constituida por conglomerados, areniscas y lutitas rojas o pardo-amarillentas que se presentan con un buzamiento de 30° por basculación. En muchos casos se presenta discordante sobre el Mesozoico.

Este afloramiento conglomerático presenta una potencia variable, aunque se han medido 200 m en la zona de Torremundo. Hacia el sur-este, entre Alcora, San Joan de Moró

y Onda, los sedimentos se hacen más lutíticos, de colores rojizos, con intercalaciones de areniscas y conglomerados.

Los niveles conglomeráticos son heterométricos, con cantos calizos subredondeados o subangulosos. Estos niveles alternan con otros de lutitas rojas, pudiendo constituir en determinados puntos un soporte de matriz. Estas facies pueden haberse depositado en ambientes de abanico aluvial de tipo árido. Hacia el este y sur-este, estos niveles de conglomerados pasan a una alternancia de lutitas, areniscas y conglomerados y, en zonas más distales, a un predominio claro de niveles lutíticos rojos (IGME, 1985a).

Materiales cuaternarios

En las áreas de borde los depósitos cuaternarios ocupan los márgenes de ríos, arroyos y barrancos. Su litología depende de los materiales que forman el área madre, aunque normalmente son cantos carbonatados, generalmente de calizas heterométricas, inmersos en una matriz limo-arcillosa.

Se distinguen también los sedimentos correspondientes a los fondos de las ramblas, formados por materiales mal clasificados y con matriz prácticamente ausente.

Asimismo, se incluyen en este apartado los depósitos asociados al sistema fluvial actual, las terrazas fluviales que afloran en los márgenes del río Seco y la Rambla de la Viuda, litológicamente constituidos por niveles de cantos en matriz areno-limosa.

3.3. Los materiales de relleno de la Plana de Castelló

La Plana de Castelló, al igual que las otras llanuras costeras de la provincia, es una depresión de origen tectónico formada durante el Terciario. Se puede decir que las depresiones costeras son fruto de la distensión neógena que determina la estructura actual de toda la franja costera, formando parte de un complejo de horst y grabens que continúan bajo el mar. Los primeros sedimentos que se depositan en buena parte de las fosas son de edad miocena.

Al comienzo del Plioceno Superior se produce un nuevo impulso tectónico que deforma esta superficie y genera las grandes morfoestructuras de la región. En las fosas tiene lugar un proceso de acumulación de material detrítico que finaliza con el depósito del sistema de Glacis Villafranquiense.

En el Pleistoceno, una nueva etapa tectónica logra modificar la antigua estructura, sobre todo en el sector litoral, reactivando antiguas fosas o generando otras nuevas como la Plana de Orpesa (Simón, 1982).

Los procesos de fracturación que originaron la Plana de Castelló y retocaron posteriormente su morfoestructura, debieron prolongarse a lo largo del Plioceno Superior. Y pese a que ninguno de los sedimentos presenta síntomas claros de una tectónica reciente, hay que señalar la disparidad entre los cinco niveles escalonados de la red fluvial y la casi inexistencia de terrazas marinas levantadas.

Esto induce a pensar en una flexura continental que levanta los materiales hacia el continente y que los hunde hacia la costa actual. Destaca un movimiento positivo del continente que colmata las albuferas y provoca la formación del cordón dunar subfósil y la elevación del cordón litoral, cortado actualmente por el mar en forma de pequeño acantilado (IGME, 1974).

3.3.1. Descripción de los materiales

La Plana de Castelló está constituida en su mayor parte por depósitos pliocuaternarios de diferente naturaleza, los cuales forman en su conjunto un suave glacis que se prolonga hasta la línea de costa actual.

Desde el punto de vista geomorfológico en la Plana de Castelló se distinguen dos zonas diferentes (ITGE, 1989-90):

- Una llanura adyacente a la costa que se extiende entre el nivel del mar y la cota 130 m.

- Una rampa de erosión que se prolonga hasta la base de los relieves montañosos circundantes o penetra en ellos formando *golfs erosivos*.

Para Simón (1982), al igual que las demás llanuras costeras, la Plana se ha mantenido durante toda su historia como un ambiente neto de acumulación. Una orla de depósitos de piedemonte la rodea, con abanicos bien diferenciados al pie del Desert de les Palmes y morfología más uniforme en la base de la Serra d'Espadà. Aguas abajo estos depósitos pasan a ser fluviales y de manto de arroyada, con predominio de litologías lutíticas. Finalmente, separadas del mar por un cordón litoral, se extienden, aunque bastante restringidas, las áreas de marismas.

La Plana de Castelló constituye una unidad de acumulación, donde los depósitos continentales son los que alcanzan mayor extensión, frente a la escasez de sedimentos propios de ambientes marinos o costeros. También abundan depósitos de ambiente mixto marino-continentales.

A continuación se describen estos materiales atendiendo a la división morfogenética establecida por el estudio del IGME (1974).

Depósitos Continentales

Se pueden distinguir seis tipos de depósitos genéticamente diferenciables por las condiciones de deposición (Pérez, 1979):

- *Mantos aluviales encostrados*. Descienden en suave pendiente desde la cota 100 hasta aproximadamente la cota 30-40 m.s.n.m. (línea Castelló, Almassora, Vila-real). Están formados por conglomerados de cantos redondeados de calizas y areniscas con matriz arcillosa y cemento calcáreo, constituyendo un depósito fuertemente encostrado. En el barranco dels Ràtils (Onda) se observa una potencia de 20 m. Constituye la base del cuaternario visible en la zona, desapareciendo bajo unas arcillas rojas que forman la llanura prelitoral.

- *Depósitos de Piedemonte.* Forman una orla rodeando los relieves preexistentes, introduciéndose en ellos a modo de golfos. Litológicamente están constituidos por brechas heterométricas y polimicríticas, con tamaño de canto variable entre 5-15 cm., englobados en una matriz arcillosa o arenosa rojiza y con cemento calcáreo. Parece tratarse de un antiguo glacis originado sobre los mantos aluviales, constituyendo los sedimentos de piedemonte de cobertura de dicho glacis que, al encontrarse posteriormente, han quedado preservados de la erosión (segunda fase de encostramiento).
- *Mantos de Arroyada.* Son depósitos de tipo laminar situados encima de los mantos aluviales, de forma que ocultan el contacto entre estos y los depósitos de piedemonte. Litológicamente están constituidos por arcillas rojas con cantos procedentes de los mantos aluviales y de costras zonales, aunque presentan todos los tamaños desde arcillas hasta gravas. Presentan, normalmente, una estratificación planar observable en los contactos entre las arcillas dominantes y los lechos interiores de detritos más gruesos, y granoselección positiva en determinados puntos. Las gravas que aparecen se presentan depositadas de forma suelta o bien en niveles continuos, que en algunos casos puede llegar a ser lenticular, aunque el contacto no es neto sino que se observa una cierta gradación. Su depósito parece realizarse en forma de manto, que por falta de viscosidad no llega a ser un verdadero *mud-flow*, ni permite el desarrollo de cauces de importancia.
- *Depósitos Anastomosados.* Se observan tres subfacies:
 1. *Channel Bar.* Subfacies conglomerática arenosa de barra. Predominan los cuerpos de grava media y gruesa, de clastos redondeados con buena o media clasificación y matriz predominantemente arenosa, aunque localmente sea arcillosa. Existen laminaciones y estratificaciones cruzadas a escalas

incluso decamétricas, que hacia las partes altas se convierten en estratificación y laminación planar.

2. *Flood-Plain*. Subfacies arcillosa de llanura de inundación, que a veces puede ser arenosa. Pero a diferencia de los mantos de arroyada no presentan cantos ni se observan estructuras sedimentarias.
3. *Channel-Fill*. Subfacies detrítica fina de relleno de canal, donde tenemos desde arcilla hasta arena media, de cualquier tamaño de grano. La geometría de los depósitos es siempre lenticular, donde en ocasiones es una masa uniforme sin estructuras y, en otras, presenta una perfecta gradación de estructuras de energía decreciente acompañada de una gradación positiva.

Sin embargo, estas facies no aparecen completas en la Plana de Castelló, sino que existe una degradación de facies. En el barranco de Almassora solo se observa la subfacies de *channel bar*, con pérdida de estructuras típicas. Y en la última fase de evolución de estos depósitos no existe la llanura de inundación (*flood-plain*), y hay poca presencia de relleno de canal (*channel-fill*).

- *Depósitos de Aguas Torrenciales*. Se trata de materiales con tamaños de grano desde gravas medias hasta cantos de considerables dimensiones. La matriz es más bien arenosa, llegando a desaparecer en algunos puntos, dando lugar a unos depósitos de alta porosidad. No se observan cantos redondeados y salvo casos aislados no presentan selección. Además, son depósitos masivos, por lo que se puede deducir que son de carácter caótico. La clasificación será mayor o menor en función de la torrencialidad que los originó.
- *Terrazas Fluviales*. Según IGME (1974), se distinguen cinco niveles de terraza, correspondientes a cinco épocas de excavación. La mayor parte son

erosivas, aunque existen casos en que se pasa de terraza erosiva a terraza de sedimentación. Las alturas medias, desde las más antiguas a las más modernas, son: 25-30 m, 18-20 m, 11 m, 7-5 m, 3-2 m.

Depósitos Marinos

Son los sedimentos que constituyen los cordones litorales y quedan reducidos a una franja de carácter discontinuo a lo largo de la costa. En los estudios realizados por el IGME (1974), se identifica un cordón litoral que se extiende desde la desembocadura del río Mijares hasta el sur de la Plana, y que se atribuye al máximo avance de la transgresión Flandriense (Dunkerquiense). Normalmente, están formados por cantos conglomeráticos, aunque en ocasiones arenas cuarcíticas y fragmentos de conchas pueden constituir este tipo de depósitos, como ocurre en la zona húmeda del Cuadro de Castelló (IGME, 1985a).

En esta área, a veces, la playa queda coronada por un cordón de dunas parcialmente fijadas por vegetación. Estas dunas, bastante recientes, pero no actuales, se atribuyen a un movimiento regresivo del mar que, al abandonar los sedimentos aún no consolidados a la acción del viento permitiría una selección eólica y una acumulación en zonas próximas (IGME, 1974).

Depósitos Mixtos

- *Deltas*. En la zona existen dos abanicos aluviales de tipo deltaico que coinciden con las desembocaduras de los ríos Mijares y Veo; el primero, bien desarrollado, da lugar a un saliente en la línea de costa. En la desembocadura del río Mijares se obtiene una potencia de 150 m en los depósitos deltaicos, reflejando la fuerte subsidencia en la zona, así como la presencia de un régimen local de movimientos marinos sin corrientes litorales paralelas a la costa (Roselló, 1963).
- *Limos Pardos*. Constituyen una corona que rodea las albuferas colmatadas, cuyo origen debe relacionarse con el lavado de las arcillas rojas. La presencia de cantos marinos afectados por litófagos hace pensar en el origen

mixto de los mismos. Alrededor de ellos se encuentra una segunda orla de limos pardos ya sin cantos marinos.

- *Dunas Litorales.* Un cordón marino formado por las arenas, parcialmente fijadas por la vegetación, cierra la albufera situada al norte del Mijares. Estas dunas recientes (pero no actuales), se deberían a un movimiento negativo del mar, que abandona los sedimentos aún no consolidados permitiendo la acción del viento.

3.4. Hidrogeología de la zona

3.4.1. Acuíferos de borde de la Plana de Castelló

Los acuíferos de borde de la Plana de Castelló corresponden a materiales mesozoicos y todos ellos, en mayor o menor medida, descargan en el acuífero de la Plana de Castelló.

Las características hidrodinámicas de cada uno de ellos se documentan en varios informes del IGME (1986) e ITGE (1989-90); estudios hidrogeológicos e hidrogeoquímicos más detallados (Morell, 1992; Giménez, 1994; Esteller, 1994; Escrig, 1995; Tuñón, 2000; Morell, 2000) sirven de base para definir dichos acuíferos.

Unidad Acuífera del Buntsandstein

La facies detrítica del Buntsandstein se dispone sobre los materiales impermeables del Paleozoico. Los niveles de areniscas pueden constituir localmente buenos acuíferos, aunque a escala regional su interés hidrogeológico es bajo dada la escasa extensión y condiciones de los afloramientos (IGME, 1983).

El único nivel permeable es el intermedio, formado por areniscas ortocuarcíticas, cuyo espesor medio es de unos 150 m. Los tramos superior e inferior, formados por limolitas y margas con intercalaciones de areniscas, se consideran niveles impermeables; el nivel inferior constituye el muro impermeable del acuífero del Buntsandstein, mientras que el

nivel superior se considera como la barrera impermeable que separa este acuífero del acuífero del Muschelkalk (IGME, 1987).

Las areniscas cuarcíticas del tramo medio, aunque pueden presentar porosidad intergranular, deben su permeabilidad a la intensa fisuración que les afecta. Además, es muy probable que se encuentre compartimentado en grandes bloques que pueden estar conectados hidráulicamente o no.

Los caudales específicos oscilan entre 1 y 5 L/s/m, y la transmisividad es de unos 1000 ó 150 m²/día, según se analicen datos de descensos o recuperaciones, respectivamente (IGME, 1984). Además, los valores descienden bruscamente con el tiempo de bombeo, que parece manifestar la gradación de la permeabilidad propia de acuíferos fisurados.

Sanchis y Morell (1982) han estudiado las características de estos niveles y han argumentado que pueden constituir buenos acuíferos, si bien de limitada capacidad y escasa recarga. Estas circunstancias no propician su explotación intensiva si se tiene en cuenta que el agua procede en su mayor parte del vaciado de las fisuras.

Hidrogeoquímicamente, son aguas poco mineralizadas y con facies bicarbonatada-cálcica o cálcico-magnésica (IGME, 1986), aunque en algunos casos se ha definido como sulfatada cálcica.

Unidad Acuífera del Muschelkalk

Está formada por dos paquetes calizo-dolomíticos situados a muro y techo, con potencias medias de 80-100 m, siendo el nivel inferior el que presenta mayor permeabilidad, tanto por fracturación como por karstificación. Ambos paquetes se hallan separados por una unidad margosa, de carácter impermeable, sin embargo a escala de trabajo se considera que el conjunto constituye un único acuífero, ya que la intensa compartimentación de la zona favorece la conexión hidráulica entre bloques (IGME, 1984). El muro del acuífero está definido por margas y arcillas de la facies Röt, mientras que el techo queda determinado por las margas del Keuper, cuyos materiales constituyen una barrera para la circulación del agua subterránea (IGME, 1983).

Algunos estudios realizados por el IGME (1983) dan un escaso interés a este acuífero, sin embargo en el entorno estudiado el acuífero dolomítico del Muschelkalk, llega a alcanzar una gran importancia, ya que la descarga principal de esta unidad se realiza mayoritariamente de forma subterránea al acuífero de la Plana de Castelló.

Los caudales específicos oscilan entre 1 y 15 L/s/m, aunque los más frecuentes están comprendidos entre 1 y 5 L/s/m. La transmisividad oscila entre 50 y 250 m²/día (IGME, 1984), aunque se han dado valores cercanos a los 3000 m²/día.

Las características hidrogeoquímicas indican aguas, predominantemente, de facies sulfatadas cálcicas o cálcico-magnésicas. La mineralización aumenta con la presencia de materiales yesíferos del Keuper, pues se ha constatado por varios sondeos la notable influencia que tiene el contacto con la formación evaporítica del Muschelkalk medio o del Keuper, sobre la composición de las aguas.

Unidades Acuíferas Jurásicas

Los acuíferos jurásicos se caracterizan por su intensa fracturación y karstificación. Los materiales del Lías y Dogger son los acuíferos de mayor interés hidrogeológico, siendo los más permeables los correspondientes al tramo inferior y medio del Lías. Los materiales del Malm presentan permeabilidad variable, según la litología de sus tramos.

Todas las formaciones se hallan conectadas hidráulicamente, por lo que forman un único acuífero. El muro impermeable del conjunto acuífero jurásico, lo constituyen los materiales margoarcillosos del Triásico superior, en facies Keuper.

Las transmisividades tienen valores cercanos a 1000 m²/día, aunque estudios de IGME (1981) proponen un rango más amplio, de entre 1000 y 4000 m²/día.

Las características hidroquímicas de las aguas asociadas a estos materiales son similares a las del acuífero del Muschelkalk, si bien menos mineralizadas y con facies básicamente bicarbonatada cálcica. Esta composición puede evolucionar hacia facies algo más magnésicas, y el contenido iónico puede tender en ocasiones hacia tipos más sulfatados, seguramente por la influencia de materiales yesíferos del Keuper.

Unidades Acuíferas Cretácicas

Los acuíferos cretácicos son predominantemente carbonatados, aunque presentan un nivel margoso en el Bedouliense Superior y otro arenoso en el Albiense Superior.

Las principales unidades acuíferas cretácicas corresponden a las calizas del Gargasiense y a las calizas y dolomías del Cenomaniense-Turoniense (IGME, 1981). Los materiales del tránsito Jurásico-Cretácico se pueden considerar como una unidad permeable por fracturación y karstificación, a excepción del nivel margoso intermedio que es de permeabilidad media-baja. El Cretácico basal está considerado en conjunto como un nivel impermeable, excepto el Hauteriviense-Barremiense que pueden dar lugar a algún acuífero de carácter local, aunque de baja permeabilidad. Las margas del Bedouliense constituyen un tramo impermeable y un buen nivel guía para localizar el acuífero gargasiense. El conjunto albiense constituye la base impermeable sobre la que descansa el acuífero cenomaniense del Cretácico Superior (IGME, 1983).

La transmisividad del conjunto cretácico se estima que oscila entre 1000 y 2000 m²/día, aunque se pueden medir valores inferiores debido al carácter kárstico del mismo (Morell, 1985).

Las características hidrogeoquímicas de los manantiales indican una baja mineralización, poca diversidad de facies y un carácter químico bicarbonatado cálcico, propio del ambiente carbonatado.

Unidad Acuífera del Mioceno

El Mioceno está constituido por depósitos de arcillas, margas, conglomerados y arenas que configuran en conjunto un nivel semipermeable, donde pueden individualizarse niveles de areniscas y calizas distribuidos irregularmente, constituyendo en ocasiones buenos acuíferos dentro del conjunto.

A pesar de la gran semejanza litológica entre estos materiales y los del cuaternario, que hace difícil su individualización, se ha podido reconocer en algunos puntos la formación terciaria bajo el relleno pliocuaternario. Así en el extremo más occidental de la Plana de

Castelló, existe un conjunto de afloramientos terciarios miocenos que alimentan lateralmente el acuífero, aunque son de escasa entidad.

No se conocen valores de transmisividad para estos materiales, ya que no existen estudios que traten su funcionamiento independientemente del acuífero pliocuaternario.

Sobre las características hidrogeoquímicas de estas aguas existen pocos datos y son de carácter puntual. Algunos sondeos indican aguas con facies de tipo bicarbonatado cálcico, con cierta tendencia a facies sulfatada.

3.4.2. El Acuífero de la Plana de Castelló

Características Hidrogeológicas

Los depósitos pliocuaternarios de la Plana de Castelló dan lugar a un importante acuífero detrítico libre, permeable y con porosidad intergranular: el Subsistema Plana de Castelló. Ocupa un área aproximada de 490 km² (CHJ, 2007) y su geometría es semejante a un triángulo, cuyo lado mayor coincide con el litoral y los dos lados restantes con la Serra d'Espadà al Suroeste y El Maestrazgo al Norte.

La formación acuífera esta constituida por niveles y lentejones de conglomerados, arenas y gravas, que se intercalan y engloban dentro de un conjunto limo-arcilloso, conformando una única unidad acuífera de edad pliocuaternaria.

Desde el punto de vista hidrogeológico, pueden reconocerse, sin embargo, dos formaciones: una superior constituida por conglomerados, arenas y gravas y una proporción de materiales finos muy importante, y otra inferior donde aumenta la proporción de arcillas. La permeabilidad de la formación superior es bastante elevada, mientras que los niveles inferiores son prácticamente impermeables (IGME, 1983).

El conjunto descansa indistintamente sobre materiales mesozoicos que constituyen un segundo acuífero o sobre sedimentos terciarios de permeabilidad variable (ITGE, 1989-90). Muchas veces el impermeable de base, que constituye el muro del acuífero, está definido por materiales limosos y arcillosos de edad miocena (IGME, 1984, 1986). También se ha

establecido la presencia de un acuífero detrítico cautivo, inmediatamente inferior al nivel impermeable margoso de probable edad miocena (ITGE-GIMARN, 1992).

La gran heterogeneidad de los materiales que constituyen el acuífero de la Plana de Castelló hace difícil establecer una continuidad litológica. Son muy frecuentes los cambios laterales de facies y los depósitos de geometría lenticular. De hecho, el conjunto constituye un acuífero multicapa donde alternan niveles de distinta permeabilidad, por lo que puede suponerse al Subsistema de la Plana de Castelló como una formación constituida por varios niveles acuíferos superpuestos. Sin embargo, la presunta conexión hidráulica entre los diferentes niveles acuíferos hace que se trate al conjunto pliocuaternario como una única unidad acuífera, de permeabilidad elevada, aunque variable en función del contenido de materiales finos y de la estructura sedimentaria.

El espesor de la formación detrítica es muy variable como consecuencia de las características geométricas del sustrato (ITGE-GIMARN, 1992). Mediante campañas de prospección geofísica se han podido determinar las características básicas de la geometría del acuífero en profundidad, comprobando que en sentido longitudinal se puede definir, a grandes rasgos, una zona central con espesores máximos y dos áreas, en los extremos septentrional y meridional (Benicàssim y Xilxes-Almenara) de menor potencia.

En general, el espesor disminuye hacia los bordes montañosos y aumenta hacia el mar. Sin embargo, esta tendencia se ve alterada por la presencia de un horst tectónico, que aunque no llega a aflorar en superficie, levanta el sustrato mesozoico disminuyendo el espesor de materiales detríticos para continuar aumentando hacia la costa.

Los espesores más frecuentes están comprendidos entre 50 y 200 m, estableciéndose el valor medio en 70 m (IGME, 1984). Longitudinalmente, los espesores máximos se localizan junto al río Mijares y entre las poblaciones de Nules y Moncofa, llegando a alcanzar los 270 m, por otro lado, los menores espesores de relleno corresponden al borde oeste y a los sectores de Benicàssim y Xilxes-Almenara, donde tan solo llegan a los 4 m (ITGE, 1989-90).

El análisis de las columnas de varios sondeos realizados por el SGOP (1978) en la Plana de Castelló permite extraer algunas conclusiones más. Por ejemplo, en el entorno de Xilxes

el espesor es mínimo, aumentando progresivamente en dirección norte, hasta Nules, donde alcanza los máximos valores.

En los alrededores de Xilxes los sedimentos pliocuaternarios son atravesados en los primeros metros (4 m), reconociéndose la presencia de dolomías triásicas inmediatamente después. Un poco más al norte, en el cauce del río Belcaire, se reconoce un incremento del espesor del acuífero detrítico, que alcanza una potencia de 60 m. En el sector comprendido entre Vall d'Uixó y Moncofa, el espesor del acuífero detrítico es ligeramente superior a los 100 m; se detecta asimismo la presencia de materiales del Buntsandstein en los tramos más profundos. En el entorno de Nules se identifica un espesor máximo del acuífero pliocuaternario (210 m), mientras que en Borriana, un poco más al norte, vuelve a ser menor, en torno a 100-150 m. En las inmediaciones de la población de Castelló, un sondeo determina que la formación pliocuaternaria ocupa los primeros 60 metros, descansando directamente sobre terrenos cretácicos y jurásicos. Finalmente, en el extremo occidental de la Plana, entre Onda y Betxi, se identifica un conjunto mio-cuaternario de una potencia máxima de 70 m, pese a que en algunos puntos de este sector no supera los 10 m (Giménez, 1994).

Características Hidrodinámicas

La heterogeneidad litológica de los materiales que constituyen el acuífero detrítico de la Plana de Castelló, junto a la irregular geometría de los depósitos, hace que los parámetros hidrodinámicos sean extraordinariamente variables.

Las propiedades hidráulicas de un acuífero dependen, fundamentalmente, de su transmisividad y coeficiente de almacenamiento. La determinación de ambos parámetros se realiza normalmente mediante ensayos de bombeo, aunque la transmisividad puede estimarse a partir de caudales específicos. La utilización de cualquiera de estos procedimientos en un caso tan complejo como el acuífero de la Plana de Castelló, debido a la fuerte heterogeneidad de los materiales que la forman, hacen que los valores medios sean significativos sólo para el entorno del punto de medida, y nunca se deben extrapolar a

áreas más extensas, ni mucho menos al acuífero en general. Para este caso son aceptables los valores obtenidos a partir de modelos de funcionamiento hidráulico (IGME, 1982).

En general, los autores consultados coinciden en admitir que existen áreas de transmisividad diferente (SGOP, 1977; IGME, 1984; ITGE, 1989-90; ITGE-GIMARN, 1992). Según el estudio del ITGE (1989-90) las transmisividades del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló están comprendidas entre valores inferiores a 500 m²/día y 6000 m²/día, con valores máximos en la zona costera y el área comprendida entre Almassora, Vila-real y Vall d'Uixó. Los valores más bajos, inferiores a 500 m²/día, corresponden a una franja al oeste de Castelló de la Plana y al norte de Onda. Longitudinalmente, en la zona nororiental se determinan transmisividades comprendidas entre 600 y 1200 m²/día, y en el sector situado entre Nules y Almenara se establecen valores superiores a 2300 m²/día. Esta zonación coincide a grandes rasgos con la establecida en otros estudios del ITGE-IGME (IGME, 1984; IGME, 1986; IGME, 1987; ITGE, 1989-90).

En relación a otros parámetros hidráulicos, los valores del coeficiente de almacenamiento se sitúan entre 5 y 15 %, propios de un acuífero detrítico libre, localizándose los máximos en el entorno del río Mijares.

Los caudales específicos oscilan entre 1 y 20 L/s/m, aunque normalmente están comprendidos entre 10 y 20 L/s/m. La permeabilidad del acuífero varía habitualmente entre 30-50 y 100-120 m/día (IGME, 1987; ITGE, 1989-90).

Piezometría

En general, las cotas piezométricas del acuífero decrecen de oeste a este, de las zonas de mayor cota topográfica hacia el mar Mediterráneo. Según esta disposición general la circulación del agua subterránea de la Plana de Castelló sigue una dirección W-E, desde el interior hacia la costa (figura 3.4)

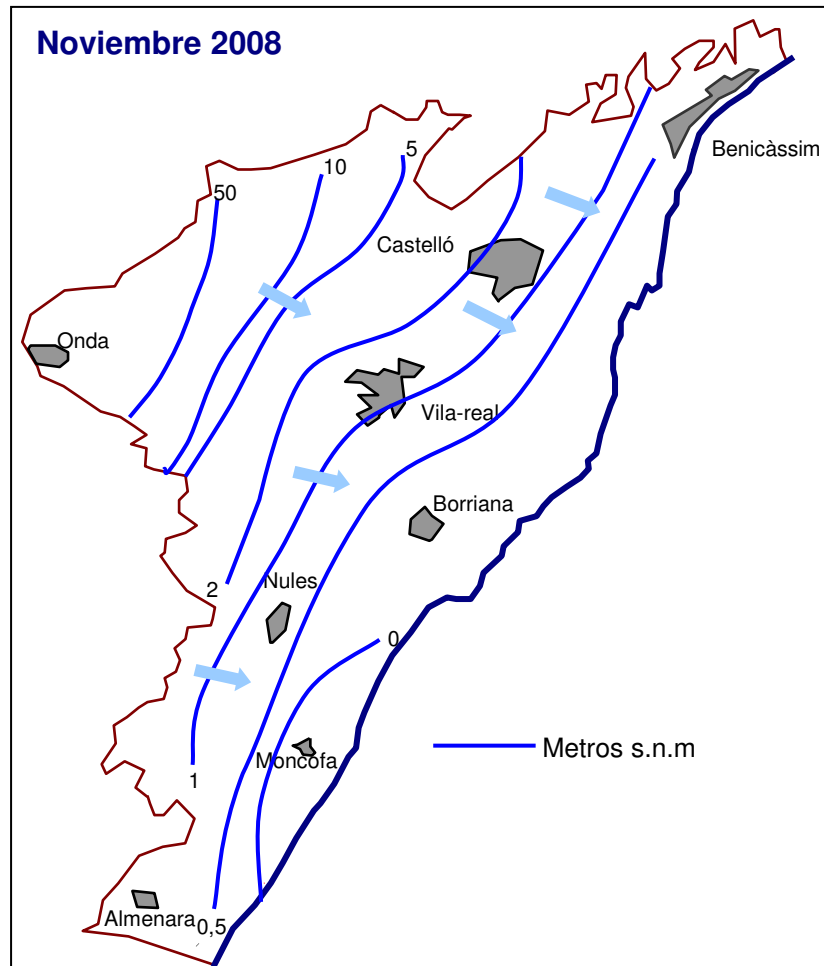


Figura 3. 4. Piezometría de la Plana de Castelló

En el área costera las cotas piezométricas oscilan entre 10 y 0 m.s.n.m., mientras que en los sectores más interiores y en los cursos altos de los ríos Seco y Mijares los valores son significativamente más elevados, alcanzándose cotas de 60 m.s.n.m. A pesar de esta

disposición general, en algunos sectores del acuífero, existen niveles piezométricos por debajo del nivel del mar, circunstancia que habitualmente se atribuye a la fuerte sobreexplotación que soportan estos sectores (Benicàssim y Moncofa) (ITGE, 1989-90). Existen, además otros puntos que sitúan eventualmente su cota piezométrica bajo el nivel del mar, como ocurre al sur de la población de Vila-real (2 m.b.n.m.) y en dos sectores litorales, a ambos márgenes del río Mijares, donde el nivel piezométrico se sitúa próximo a 0 m.s.n.m. Igualmente, se localizan zonas donde el flujo parece ir en sentido opuesto al flujo general (Morell et al., 1996a).

De acuerdo a los datos históricos, los niveles más bajos corresponden al año 1978, donde en el sector de Moncofa, marcadamente deficitario, las cotas llegaron a los 4 m.b.n.m. Además, el acuífero responde a los periodos de recarga, según evidencian los ascensos del nivel piezométrico en las etapas húmedas.

Los datos más recientes apuntan hacia una clara recuperación de los niveles. El descenso de los bombeos en los últimos años y el incremento de las precipitaciones son las principales causas de esta tendencia a la recuperación.

En general, la superficie piezométrica de la Plana de Castelló no ha variado sustancialmente si se exceptúan las zonas que acusan mayores descensos. Sin embargo, a lo largo de los años se producen oscilaciones en el nivel piezométrico que reflejan la alternancia de periodos secos y húmedos y que coinciden, a su vez, con el incremento y descenso de los caudales bombeados en los pozos. Existe una recuperación de los niveles después de las lluvias de otoño, aunque variando la respuesta según sectores, siendo más importante en el límite occidental, donde se acusa más el efecto de la alimentación lateral (Giménez, 1994). Las máximas variaciones anuales son de unos 10 m para los pozos más alejados de la costa, y de 1 m en los pozos más próximos a la costa.

Estudiando la evolución de los niveles piezométricos de la Plana de Castelló por sectores, tenemos;

- *Sector de Benicàssim.* El nivel piezométrico oscila entre 1 m.b.n.m. y 4 m.s.n.m., y los máximos descensos se identifican en los años 70 y en la

primera mitad de los 80. A partir de esta época puede reconocerse una tendencia hacia la recuperación de niveles.

- *Sector central.* Las máximas cotas piezométricas se sitúan entorno a los 50-70 m.s.n.m. en el sector más occidental, disminuyendo hacia cotas más bajas, en las áreas más litorales. Habitualmente no se reconocen cotas bajo el nivel del mar, exceptuando las inmediaciones de Nules, donde se registró una cota piezométrica de 3 m.b.n.m. en octubre de 1981 (coincidiendo con el periodo de sequía 1978-1982). En los años sucesivos se identifica una etapa de estabilidad con ligera tendencia a la recuperación.
- *Sector de Moncofa.* Las oscilaciones piezométricas son del orden de varios metros, identificándose los máximos descensos al sur de la población de Moncofa, donde las cotas piezométricas están habitualmente por debajo del nivel del mar (con valores que alcanzaron los 7 m.b.n.m. en octubre de 1979). En un sondeo situado más al sur, cerca de Almenara, la evolución es similar pero las oscilaciones del nivel son menos acentuadas, variando entre 1 m.s.n.m. y 1 m.b.n.m. Estos descensos menos pronunciados se debe a que este último pozo se localiza en el sector más meridional, donde la transmisividad inferior a 1000 m²/día condiciona menores caudales y descensos menos significativos.

Como conclusión general sobre la evolución de los niveles, podemos decir que las variaciones piezométricas dependen en gran medida de las precipitaciones anuales. El descenso de las precipitaciones y aumento paralelo de las extracciones (periodo comprendido entre 1978-1985), provoca un descenso generalizado de los niveles piezométricos en todo el acuífero. A partir de entonces se reconoce una recuperación generalizada de los niveles que se mantiene hasta la actualidad. Las áreas que más acusan las épocas secas y presentan cotas por debajo del nivel del mar se localizan en los extremos norte y sur de la Plana de Castelló, especialmente en el sector comprendido entre Nules, Moncofa y Vall d'Uixó (Giménez, 1994).

Balance hídrico del acuífero

La recarga del acuífero se produce por infiltración de agua de lluvia, retorno de regadíos, infiltración de embalses y ríos y alimentación lateral. Por su lado, las descargas se deben tanto al bombeo directo de aguas subterráneas como a las surgencias naturales por manantiales, zonas de marjalería o salidas directas al mar.

Los componentes considerados en el balance son:

- *Infiltración de lluvia.* La precipitación media anual de la Plana de Castelló se establece en 498 mm, con una distribución muy irregular a lo largo del año, máxima en otoño y mínima en verano. Los valores más altos de evapotranspiración anual se registran en el litoral, superando los 900 mm. En general, se considera que la infiltración eficaz de agua de lluvia en la Plana de Castelló corresponde a un 20 % de la precipitación media anual.
- *Retorno de agua de riego.* La principal finalidad de la explotación de los recursos hídricos en la Plana de Castelló es cubrir las necesidades agrícolas. Actualmente, la mayoría del agua que se emplea para riego proviene del agua subterránea.
- *Infiltración desde cauces o embalses.* El cauce del río Mijares, único con caudal continuo a lo largo del año, presenta una elevada permeabilidad que permite una entrada importante al acuífero. Los embalses de Sitjar y M^a Cristina, con importantes fugas, aportan un volumen de agua considerable al acuífero, alimentando a los acuíferos carbonatados mesozoicos, que a su vez alimentan al acuífero detrítico de la Plana de Castelló.
- *Entradas laterales.* La alimentación lateral proviene de los acuíferos de borde. En el área NW el acuífero recibe alimentación desde las unidades acuíferas cretácicas del Sistema 55, siendo la principal área de alimentación la situada entre Onda y Borriol. En la parte más meridional, la alimentación tiene lugar a través de los materiales triásicos del acuífero de la Serra d'Espadà, llegando a suponer hasta un 70 % del total de los recursos de la Plana.

- *Extracciones por bombeos.* El consumo neto de agua subterránea es elevado debido a la alta demanda agrícola; a ello hay que añadir el agua destinada al abastecimiento urbano e industrial. Según un informe de la CHJ (2007), el 41.3 % de los bombeos son para uso urbano, el 43.4 % de uso agrícola y el 15.3 % de uso industrial.
- *Manantiales.* La Font del Molí (Molí la Font o Fuente de la Reina), al norte de la ciudad de Castelló, es el único manantial que descarga del acuífero detrítico de la Plana. La Font del Molí surge en los materiales detríticos de la Plana cuando la subunidad hidrogeológica de Javalambre se pone en contacto con los materiales detríticos de la Plana y la circulación del agua se ve impedida por la existencia de materiales arcillosos de baja permeabilidad (IGME, 1982).
- *Salidas al mar.* Las salidas del acuífero al mar se centran en la desembocadura del río Mijares y en la vertical de Nules, las áreas donde se reconoce un máximo espesor del relleno pliocuaternario. Por el contrario, existen zonas de escasas o nulas salidas que coinciden con las áreas más salinizadas (Moncofa-Xilxes y Benicàssim).
- *Drenaje de marjalerías.* En las áreas de marjalería existe un fuerte bombeo con la finalidad de drenar los terrenos parcialmente inundados, para ser utilizados como tierra de cultivo.

De la consulta de varios estudios que tratan el balance hídrico en el acuífero de la Plana, se extrae la conclusión de que existen diferencias importantes en cuanto a la cuantificación de las distintas partidas que componen el balance. Según la CHJ (2007), las entradas al acuífero tiene lugar por recarga de lluvia e infiltración desde ríos (30,31 hm³/año), retorno de riegos (53,66 hm³/año) y entradas laterales subterráneas (74,86 hm³/año), mientras, en las salidas podemos diferenciar, las salidas al mar y zonas húmedas (74 hm³/año) y los bombeos (129,99 hm³/año), de los que 53,71 son para uso urbano, 56,39 para uso agrícola y 19,89 para usos industriales.

En la tabla 3.1 se sintetiza el balance hídrico de la CHJ (2007).

Tabla 3. 1. Balance hídrico de la Plana de Castelló (CHJ, 2007)

Entradas (hm ³ /año)		Salidas (hm ³ /año)	
Infiltración de lluvia	30,31	Bombeos	129,99
Retorno de riegos	53,66	Descarga lateral	0,00
Alimentación lateral	93,58	Salidas al mar	74,00
Total	177,55	Total	203,99

Más recientemente, el grupo de investigación de recursos hídricos del Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas de la Universitat Jaume I, junto con el IGME han estudiado el balance hídrico de la Plana de Castelló utilizando como herramienta un modelo matemático (Visual Modflow, 3.1.), donde se considera el almacenamiento constante (IGME-DGA, 2009). Los resultados de este estudio se sintetizan en la tabla 3.2.

Tabla 3. 2. Balance hídrico de la Plana de Castelló (IGME-DGA, 2009)

Entradas (hm ³ /año)		Salidas (hm ³ /año)	
Infiltración	51,3	Bombeos	114,4
Intrusión	14,5	Zona húmeda	19,3
Entradas laterales	79,0	Salidas al mar	11,1
Total	144,8	Total	144,8

En conclusión, el acuífero de la Plana de Castelló, demuestra estar, actualmente, en equilibrio, con un volumen de salidas equivalente al de entradas. A pesar de ello, destaca la presencia de dos áreas que acusan un cierto déficit que se manifiesta por la salinización de sus aguas. Estas áreas corresponden a los sectores septentrional (Benicàssim) y meridional (Xilxes-Moncofa) del acuífero.

Capítulo 4

Hidrogeoquímica general

4.1. Introducción

4.1.1. Objetivos

4.1.2. Red de observación y campañas de muestreo

4.1.3. Base de datos hidroquímicos

4.2. Hidroquímica general

4.2.1. Facies hidroquímicas

4.2.2. Relaciones iónicas

4.2.3. Índices de saturación

4.2.4. Análisis Multivariante

4.2.5. Conclusiones sobre hidrogeoquímica general



4.1. Introducción

4.1.1. Objetivos

El objetivo general de este capítulo es el estudio de las principales características hidrogeoquímicas del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde, así como caracterizar los diferentes tipos de aguas: dulces, sulfatadas y algunas afectadas por procesos de mezcla con agua de mar. También se tratan los procesos modificadores que influyen en la composición química del agua (intercambio iónico, disolución-precipitación, oxidación-reducción).

Por otra parte, se estudian los posibles orígenes y la previsión del comportamiento de los elementos minoritarios y traza.

El estudio de la hidrogeoquímica del agua tiene como objetivos principales los siguientes: diferenciar familias hidroquímicas caracterizadas por rasgos comunes, intentar establecer conexiones fisico-químicas entre las familias hidroquímicas diferenciadas, así como determinar la naturaleza y la importancia de los procesos que modifican la norma hidroquímica (Morell, 1985). Para ello, el tratamiento de datos engloba la realización de representaciones gráficas, cálculo de índices hidrogeoquímicos y tratamiento estadístico.

El manejo y el estudio de los análisis químicos se simplifican con el empleo de gráficos y diagramas, en especial para tratar de diferenciar unas aguas de otras. El diagrama hidroquímico utilizado en este trabajo ha sido el diagrama de Piper, donde las aguas geoquímicamente similares quedan agrupadas en áreas bien definidas (Custodio y Llamas, 2001).

Los índices hidrogeoquímicos constituyen relaciones entre iones disueltos en las aguas subterráneas, que guardan relación con el terreno por el cual circulan o permiten identificar la acción de fenómenos modificadores o alguna característica específica del agua considerada (Custodio y Llamas, 2001; Guerequiz, et al, 2005). Para el cálculo de los índices hidrogeoquímicos las concentraciones de los diferentes iones se suelen expresar en meq/L.

Las técnicas estadísticas más utilizadas en los estudios hidrogeoquímicos son los métodos multivariantes, principalmente Análisis de Componentes Principales (ACP) y Análisis Cluster. El objetivo que se pretende alcanzar con estas técnicas es establecer relaciones de interdependencia entre las distintas variables consideradas.

4.1.2. Red de observación y campañas de muestreo

Para conocer la composición química de un acuífero se debe tener la completa seguridad de que el agua que se va a analizar representa realmente el agua del acuífero (Coletto y Maestro, 1988) y que los datos sobre los que se fundamenta el estudio hidroquímico adquieren la máxima fiabilidad. El establecimiento de la red de observación está supeditada a las limitaciones impuestas por el medio: condiciones del terreno, existencia o no de perforaciones, características del sondeo, equipamiento, accesibilidad a toma de muestra y medidas *in situ*, etc.

Los puntos de observación están ubicados principalmente en la mitad meridional del acuífero de la Plana de Castelló, ya que es la zona que soporta mayor explotación, principalmente para uso agrícola, y donde se concentra la mayoría de los pozos afectados por intrusión de agua de mar. Además se han incluido puntos situados en los acuíferos de borde, esencialmente triásicos. El objetivo de la red de muestreo en esta zona es proporcionar la información necesaria para caracterizar los procesos hidrogeoquímicos relativos a la salinización, así como el estudio de ciertos metales pesados de cuya existencia se tienen antecedentes (Escrig, 1995, Morell et al., 1999). Posteriormente, la red de observación se extendió a todo el acuífero.

La toma de muestras en la mitad meridional se llevó a cabo entre octubre y diciembre de 2007; posteriormente, entre enero y febrero de 2008 se muestrearon los puntos localizados en la mitad norte, ampliándose con algunos puntos durante el mes de octubre del mismo año, con el fin de discriminar mejor los comportamientos hidrogeoquímicos generales en el acuífero.

Por otra parte, al norte de la Plana de Castelló, en el dominio triásico del Desert de les Palmes, se llevó a cabo el seguimiento de los manantiales de Sant Josep y Miravet desde octubre de 2007 hasta finales de 2008 con periodicidad quincenal. Esporádicamente, se han muestreado otros manantiales, de carácter efímero, en el mismo sector. El objetivo es obtener mayor información sobre la hipotética relación existente entre los materiales triásicos y la presencia de algunos elementos traza, como el arsénico y el selenio (Morell et al, 2006), así como estudiar la evolución de los diferentes parámetros con el tiempo.

En la figura 4.1 se puede observar la localización de los puntos de muestreo (junto a su número de referencia), tanto en el acuífero de la Plana de Castelló como en los acuíferos de borde (principalmente en la Serra d'Espadà). Se han diferenciado tres grupos de aguas según las características geológicas de la zona: 24 puntos localizados en los materiales triásicos de facies Muschelkalk, 7 puntos en facies Buntsandstein y 42 puntos en el acuífero Cuaternario. En esta misma figura también se han incluido los puntos situados en el dominio del Desert de les Palmes para facilitar una visión conjunta de todos los puntos muestreados.

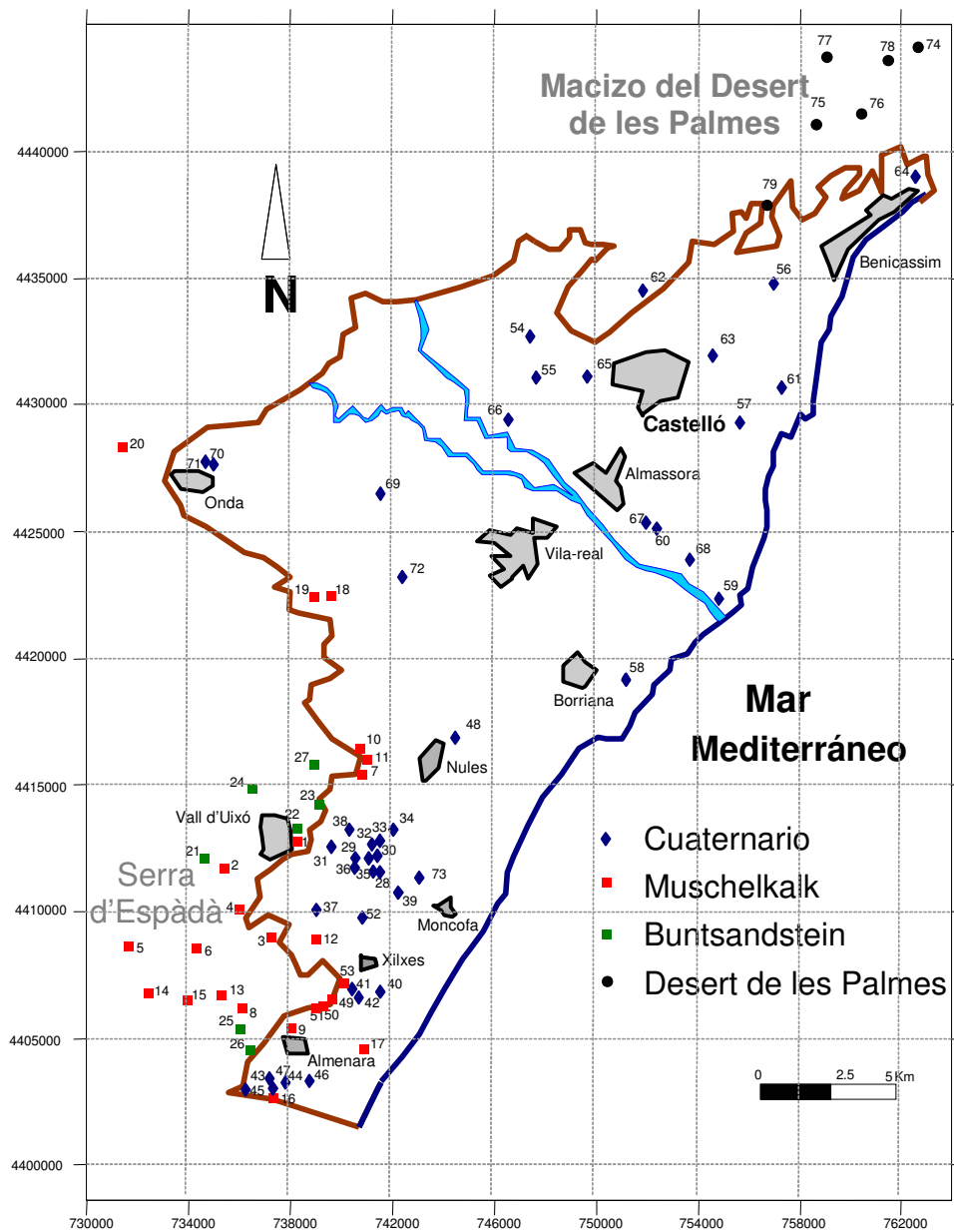


Figura 4.1. Localización de los puntos de muestreo de la red de observación

4.1.3. Base de datos hidroquímicos

Para estudiar la caracterización hidrogeoquímica del área de estudio, se han tomado 73 muestras de agua en el acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló y los acuíferos triásicos de borde de la Serra d'Espadà, entre octubre de 2007 y febrero de 2008. En la tabla 4.1 se muestra el número de referencia, el nombre de la muestra, las coordenadas UTM, el contexto geológico al cual se asocia según su ubicación y el término municipal al cual pertenece cada muestra.

La determinación de la concentración de los iones mayoritarios en el agua constituye una valiosa herramienta para la caracterización del origen de los mismos, así como para la descripción de la evolución de la composición química del agua subterránea como consecuencia de las interacciones agua-roca (Edmunds and Smedley, 2000; Herczeg and Edmunds, 2000). En la tabla 4.2 se muestran los resultados de los análisis de los iones mayoritarios (expresados en mg/L y meq/L) además de la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$), el pH y el error analítico, de las muestras pertenecientes al acuífero de la Plana de Castelló y a los acuíferos de borde de la Serra d'Espadà. Con muy ligeras excepciones, la mayoría de las muestras tienen errores analíticos menores del 5%, e incluso el 35% de las muestras tienen errores menores del 2%.

La tabla 4.3 muestra los resultados de los iones minoritarios y traza de las muestras del acuífero de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà; estos son boro, estroncio, arsénico, selenio, litio, vanadio, hierro, manganeso, bario, cromo, mercurio, flúor, fosfato, nitrito y sílice.

Los valores de las relaciones iónicas utilizadas en este trabajo junto con los índices de saturación calculados para las muestras del acuífero de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.1. Situación de los puntos de muestreo

Nº Ref.	MUESTRA	UTM X	UTM Y	GEOLOGIA	TÉRMINO MUNICIPAL
1	La Zorra	738197	4413041	Muschelkalk	Vall d'Uixó
2	Grutas S. Josep	735346	4411928	Muschelkalk	Vall d'Uixó
3	Montalar 1	737231	4408920	Muschelkalk	Vall d'Uixó
4	Corral Blanch	736023	4410245	Muschelkalk	Vall d'Uixó
5	Cerverola 3	731699	4408636	Muschelkalk	Vall d'Uixó
6	Pla Llobet 2	734412	4408534	Muschelkalk	Vall d'Uixó
7	Font Calda	740857	4415838	Muschelkalk	Vilavella
8	Sant Josep	736158	4406065	Muschelkalk	Almenara
9	Pozo Talavera	738068	4405363	Muschelkalk	Almenara
10	Balneario Vilavella	740865	4416177	Muschelkalk	Vilavella
11	Casa Vilavella	740906	4416071	Muschelkalk	Vilavella
12	Miranda	739075	4408933	Muschelkalk	Vall d'Uixó
13	Casaña	735344	4406686	Muschelkalk	Vall d'Uixó
14	Cerverola 2	732440	4406880	Muschelkalk	Vall d'Uixó
15	Pla Pinar 3	733893	4406621	Muschelkalk	Vall d'Uixó
16	Camut	737363	4402727	Muschelkalk	Almenara
17	L'Ullal	740803	4404608	Muschelkalk	Almenara
18	Ayuntamiento Betxi	739502	4422689	Muschelkalk	Betxi
19	Pozo Espiritualidad	738943	4422399	Muschelkalk	Betxi
20	Navarro	731378	4428531	Muschelkalk	Onda
21	Pipa	734782	4412185	Buntsandstein	Vall d'Uixó
22	Miramar	738235	4413232	Buntsandstein	Vall d'Uixó
23	Miramar (D)	739238	4414103	Buntsandstein	Vall d'Uixó
24	L'Anogueret	736488	4414829	Buntsandstein	Vall d'Uixó
25	Sant Salvador	736089	4405433	Buntsandstein	Almenara
26	Sant Pere	736445	4404547	Buntsandstein	Almenara
27	Mallà	738947	4415897	Buntsandstein	Vall d'Uixó
28	Uxó	741346	4411448	Cuaternario	Vall d'Uixó
29	Primitiva	740570	4412159	Cuaternario	Vall d'Uixó
30	Asunción	741285	4412176	Cuaternario	Vall d'Uixó
31	Randero III	739685	4412547	Cuaternario	Vall d'Uixó
32	Rambleta 2	741108	4412727	Cuaternario	Vall d'Uixó
33	Rambleta 7	741368	4412869	Cuaternario	Vall d'Uixó
34	Rambleta 1	741930	4413250	Cuaternario	Nules
35	Pozo Camino	740952	4412021	Cuaternario	Vall d'Uixó
36	Pozo Patio	740575	4411994	Cuaternario	Vall d'Uixó
37	Belcaire	738983	4409958	Cuaternario	Vall d'Uixó

Tabla 4.1. (Cont.). Situación de los puntos de muestreo

Nº Ref.	MUESTRA	UTM X	UTM Y	GEOLOGIA	TÉRMINO MUNICIPAL
38	Unión agrícola	740422	4413192	Cuaternario	Vall d'Uixó
39	Regeneración agrícola	742152	4410821	Cuaternario	Vall d'Uixó
40	Sociedad Cristo	741450	4406941	Cuaternario	Xilxes
41	Regants sequia horta A	740273	4406893	Cuaternario	Xilxes
42	Regants sequia horta B	740282	4406932	Cuaternario	Xilxes
43	Caudal	736237	4402992	Cuaternario	Almenara
44	El Blau	737562	4403070	Cuaternario	Almenara
45	La Sort	737405	4402900	Cuaternario	Almenara
46	Consuelo	738691	4403571	Cuaternario	Almenara
47	La Rambleta	737043	4403297	Cuaternario	Almenara
48	Planta osmosis 2	744539	4416875	Cuaternario	Nules
49	Font Redona	739698	4406461	Muschelkalk	La Llosa
50	Caixa Oberta	739258	4406222	Muschelkalk	Xilxes
51	Perforació	739188	4406217	Muschelkalk	Xilxes
52	Punta 2	740740	4409665	Cuaternario	Vall d'Uixó
53	Castellàs	740095	4407028	Muschelkalk	Xilxes
54	Pozo 5010	747400	4432720	Cuaternario	Castelló
55	Benadressa	747530	4431000	Cuaternario	Castelló
56	Pozo Santiago	756780	4435060	Cuaternario	Castelló
57	Sensal	755640	4429380	Cuaternario	Castelló
58	Clot	751140	4419210	Cuaternario	Borriana
59	Palaciet	754710	4422400	Cuaternario	Borriana
60	Almassora Ctra mar	752210	4425000	Cuaternario	Almassora
61	Alqueria Ari	757220	4430620	Cuaternario	Castelló
62	Golf Coma	751800	4434400	Cuaternario	Castelló
63	Pozo Lledó	754551	4432008	Cuaternario	Castelló
64	Resi Beni	762488	4438880	Cuaternario	Benicàssim
65	TAU	749712	4430839	Cuaternario	Castelló
66	Pla Museros	746488	4429425	Cuaternario	Almassora
67	Pou Batà	752060	4425367	Cuaternario	Almassora
68	Sta Quiteria	753525	4423922	Cuaternario	Almassora
69	Navarti	741500	4426500	Cuaternario	Onda
70	Azulindus-Marti	734800	4427859	Cuaternario	Onda
71	Cerypsa	734803	4427830	Cuaternario	Onda
72	Isidro	742348	4423188	Cuaternario	Vila-real
73	Moncofal	743232	4411283	Cuaternario	Moncofa

Tabla 4.2. Concentración de los iones mayoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà en mg/L y meq/L

N°	MUESTRA	Cond µS/cm	pH	Cl		SO ₄		HCO ₃		NO ₃		Na		Mg		Ca		K		Error %
				mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	
1	La zorra	879	7.88	93.1	2.63	152.8	3.18	249.2	4.08	71.5	1.15	41.1	1.79	39.5	3.25	124.2	6.20	2.8	0.07	-1.2
2	Grutas S. Josep	348	8.00	24.1	0.68	20.7	0.43	161.1	2.64	6.3	0.10	7.3	0.32	15.8	1.30	41.9	2.09	1.5	0.04	1.4
3	Montàlar 1	1714	7.44	369.7	10.43	208.8	4.35	291.2	4.77	167.3	2.70	87.9	3.82	92.1	7.58	208.3	10.40	2.8	0.07	0.8
4	Corral Blanch	2330	7.32	488.3	13.77	374.1	7.79	267.2	4.38	268.3	4.33	139.6	6.07	106.0	8.73	299.5	14.95	2.5	0.06	0.8
5	Cerverola 3	706	7.78	60.7	1.71	16.7	0.35	456.3	7.48	5.4	0.09	31.5	1.37	67.5	5.56	41.9	2.09	2.9	0.08	2.8
6	Pla Llobet 2	1472	7.43	85.0	2.40	761.3	15.85	195.1	3.20	18.0	0.29	39.6	1.72	79.8	6.56	273.4	13.64	2.9	0.07	-0.6
7	Font Calda	605	6.99	79.1	2.23	20.0	0.42	267.2	4.38	10.3	0.17	31.1	1.35	34.7	2.85	62.6	3.12	1.5	0.04	-1.2
8	Sant Josep	1020	8.07	39.9	1.12	429.6	8.95	132.6	2.17	30.2	0.49	27.9	1.22	48.2	3.96	174.1	8.69	2.5	0.06	-4.5
9	Pozo Talavera	1136	7.92	70.6	1.99	323.1	6.73	208.4	3.42	65.6	1.06	37.0	1.61	58.9	4.84	155.6	7.77	2.2	0.06	-3.9
10	Balneario Vilavella	1415	7.37	67.2	1.90	575.2	11.98	208.4	3.42	32.1	0.52	35.2	1.53	46.1	3.79	219.2	10.94	10.1	0.26	3.7
11	Casa Vilavella	1866	7.78	81.0	2.29	968.9	20.17	199.0	3.26	10.5	0.17	50.2	2.18	63.3	5.20	343.3	17.13	9.4	0.24	2.2
12	Miranda	1495	7.69	275.9	7.78	262.1	5.46	468.3	7.68	30.1	0.49	64.2	2.79	168.1	13.83	106.2	5.30	4.8	0.12	-1.5
13	Casaña	1640	7.11	145.7	4.11	804.3	16.75	267.2	4.38	20.2	0.33	40.3	1.75	82.4	6.78	307.7	15.35	3.0	0.08	3.2
14	Cerverola 2	1003	7.44	43.7	1.23	411.0	8.56	270.2	4.43	41.5	0.67	22.8	0.99	43.6	3.58	213.2	10.64	1.1	0.03	-1.2
15	Pla Pinar 3	788	7.87	29.6	0.83	297.8	6.20	207.1	3.39	19.1	0.31	25.1	1.09	39.2	3.22	132.1	6.59	3.0	0.08	-1.1
16	Camut	1107	8.00	42.7	1.20	394.3	8.21	170.5	2.80	71.6	1.16	28.2	1.22	59.8	4.92	130.9	6.53	2.3	0.06	2.4
17	L'Ullal	2160	6.84	553.2	15.60	467.8	9.74	315.2	5.17	64.1	1.03	249.3	10.84	87.3	7.19	265.7	13.26	20.7	0.53	-0.4
18	Ayuntamiento Betxi	1350	7.44	70.0	1.97	410.4	8.54	249.2	4.08	145.3	2.34	34.9	1.52	67.5	5.56	195.0	9.73	69.0	1.77	-4.6
19	Pozo Espiritualidad	834	7.91	33.4	0.94	104.2	2.17	131.7	2.16	51.3	0.83	24.8	1.08	18.8	1.54	75.4	3.76	78.0	2.00	-15.8
20	Navarro	1076	7.25	38.1	1.07	530.4	11.04	269.4	4.42	104.0	1.68	15.9	0.69	67.6	5.56	263.2	13.14	0.8	0.02	-3.2
21	Pipa	545	8.25	31.0	0.87	40.9	0.85	354.2	5.81	4.5	0.07	16.5	0.72	49.9	4.11	55.8	2.78	2.5	0.06	-0.5
22	Miramar	870	7.94	116.5	3.29	91.1	1.90	192.1	3.15	58.7	0.95	35.5	1.55	38.7	3.19	105.5	5.26	1.3	0.03	-3.9
23	Miramar (D)	1241	7.46	109.2	3.08	136.2	2.84	540.4	8.86	22.3	0.36	45.2	1.97	91.9	7.56	90.6	4.52	3.2	0.08	3.4
24	L'Anoqueret	341	7.91	12.3	0.35	24.8	0.52	207.1	3.39	8.1	0.13	11.9	0.52	9.3	0.77	60.6	3.03	0.4	0.01	0.8
25	Sant Salvador	874	8.10	36.3	1.02	292.0	6.08	129.5	2.12	27.3	0.44	20.2	0.88	40.3	3.32	132.0	6.59	2.3	0.06	-5.7
26	Sant Pere	1194	7.78	44.6	1.26	469.1	9.77	224.2	3.67	66.7	1.08	32.7	1.42	66.4	5.47	201.0	10.03	2.3	0.06	-3.7
27	Mallà	569	8.28	54.2	1.53	7.8	0.16	347.4	5.69	4.5	0.07	12.0	0.52	45.5	3.74	38.8	1.94	1.4	0.04	8.9
28	Uxó	2690	7.54	580.7	16.38	433.7	9.03	411.3	6.74	167.7	2.70	285.7	12.43	99.3	8.17	224.1	11.18	5.8	0.15	4.4
29	Primitiva	2870	7.38	684.8	19.31	360.8	7.51	234.2	3.84	319.3	5.15	124.7	5.43	116.2	9.56	396.6	19.79	5.3	0.14	1.3
30	Asunción	1822	7.25	357.6	10.09	283.6	5.91	150.1	2.46	159.4	2.57	83.2	3.62	75.0	6.17	220.2	10.99	2.3	0.06	0.4
31	Randero III	2190	7.50	410.4	11.58	268.1	5.58	249.2	4.08	227.4	3.67	98.9	4.30	90.0	7.40	277.3	13.84	4.2	0.11	-1.5
32	Rambleta 2	868	8.03	118.1	3.33	97.6	2.03	207.1	3.39	86.0	1.39	27.1	1.18	43.1	3.55	125.0	6.24	1.9	0.05	-4.1
33	Rambleta 7	2680	7.23	615.8	17.37	390.5	8.13	237.2	3.89	397.5	6.41	109.3	4.76	115.9	9.54	419.7	20.94	2.6	0.07	0.7
34	Rambleta 1	3240	7.47	501.9	14.16	468.1	9.75	273.2	4.48	411.2	6.63	103.1	4.48	114.6	9.43	394.1	19.67	67.1	1.72	-0.4
35	Pozo Camino	2550	7.09	540.2	15.24	383.9	7.99	315.8	5.18	277.2	4.47	190.0	8.26	116.5	9.59	260.8	13.01	4.1	0.11	3.0
36	Pozo Patio	2520	7.14	531.1	14.98	356.2	7.42	293.7	4.81	281.9	4.55	159.5	6.94	115.1	9.47	265.4	13.25	4.2	0.11	3.2
37	Belcaire	1544	7.71	275.8	7.78	261.5	5.44	270.2	4.43	118.8	1.92	86.5	3.76	72.8	5.99	215.6	10.76	2.0	0.05	-2.5

Tabla 4.2. (Cont.). Concentración de los iones mayoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà en mg/L y meq/L

N°	MUESTRA	Cond µS/cm	pH	Cl		SO ₄		HCO ₃		NO ₃		Na		Mg		Ca		K		Error %
				mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	
38	Unión agrícola	2750	7.8	698.48	19.70	943.7	7.16	219.15	3.59	364.31	5.88	92.246	4.01	120.89	9.95	467.9	23.35	2.68	0.07	-1.4
39	Regeneración agrícola	2690	7.26	442.13	12.47	503.65	10.49	285.197	4.67	373.22	6.02	34.89	1.52	153.45	12.63	377.52	18.84	3.16	0.08	0.9
40	Sociedad Cristo	2510	7.26	470.9	13.28	466.6	9.72	176.86	2.90	172.2	2.78	179.52	7.81	88.11	7.25	270.1	13.48	11.14	0.28	-0.3
41	Regants sequia horta A	2680	7.18	662.7	18.69	406.4	8.46	167.39	2.74	132.98	2.14	269.4	11.72	90.0	7.40	264.6	13.20	11.59	0.30	-0.9
42	Regants sequia horta B	2700	7.25	657.22	18.54	488.8	10.18	303.19	4.97	130.4	2.10	259.05	11.27	86.68	7.13	315.7	15.75	11.53	0.29	1.9
43	Caudal	1089	8.15	44.91	1.27	363.5	7.57	151.59	2.48	62.33	1.01	27.61	1.20	54.34	4.47	153.1	7.64	3.18	0.08	-4.1
44	El Blau	1364	7.6	77.74	2.19	491.96	10.24	202.13	3.31	154.78	2.50	34.76	1.51	71.5	5.88	219.78	10.97	2.63	0.07	-0.5
45	La sort	1202	8.14	63.29	1.79	453.7	9.45	258.97	4.24	24.76	0.40	33.88	1.47	65.78	5.41	161.8	8.07	2.82	0.07	2.7
46	Consuelo	1506	8.35	77.94	2.20	542.49	11.30	189.49	3.11	162.15	2.62	33.88	1.47	76.45	6.29	258.9	12.92	2.29	0.06	-3.8
47	La Rambleta	1209	8.14	53.95	1.52	419.4	8.73	142.12	2.33	104.75	1.69	33.66	1.46	59.07	4.86	176.0	8.78	2.10	0.05	-3.0
48	Planta osmosis 2	1982	7.5	127.4	3.59	474.4	9.88	291.20	4.77	222.1	3.58	69.96	3.04	96.91	7.97	203.3	10.14	65.84	1.68	-2.3
49	Font Redona	1014	7.53	65.3	1.84	357.009	7.43	261.18	4.28	43.43	0.70	39.71	1.73	52.7	4.34	190.2	9.49	2.51	0.06	-4.6
50	Caixa Oberta	999	7.39	70.9	2.00	298.2	6.21	249.50	4.09	54.76	0.88	38.61	1.68	50.05	4.12	129.8	6.48	2.91	0.07	3.3
51	Perforació	1051	8.04	75.58	2.13	293.5	6.11	173.70	2.85	58.74	0.95	38.17	1.66	51.81	4.26	127.4	6.36	2.65	0.07	-1.3
52	Punta 2	1955	7.44	364.59	10.28	301.4	6.28	276.19	4.53	121.33	1.96	150.37	6.54	67.32	5.54	220.7	11.01	5.49	0.14	-0.4
53	Castellàs	1101	7.45	105.84	2.99	323.0	6.72	274.76	4.50	56.8	0.92	54.89	2.39	55.22	4.54	186.45	9.30	3.55	0.09	-3.8
54	Pozo 5010	787	7.65	89.0	2.51	219.5	4.57	205.14	3.36	17.32	0.28	28.7	1.25	25.72	2.12	117.2	5.85	1.94	0.05	7.3
55	Benadresa	809	7.59	52.51	1.48	217.48	4.53	221.08	3.62	26.08	0.42	32.24	1.40	28.76	2.37	120.0	5.99	1.76	0.05	1.3
56	Pozo Santiago	947	7.25	207.48	5.85	247.6	5.15	246.34	4.04	47.44	0.77	138.48	6.02	36.36	2.99	151.36	7.55	3.35	0.09	-2.6
57	Sensal	1054	7.15	87.07	2.46	380.0	7.91	337.93	5.54	98.9	1.60	63.66	2.77	50.82	4.18	244.7	12.21	3.83	0.10	-4.8
58	Clot	1119	7.06	86.4	2.44	412.96	8.60	366.35	6.00	111.83	1.80	63.24	2.75	54.54	4.49	247.5	12.35	5.04	0.13	-2.3
59	Palaciet	772	7.51	69.7	1.97	242.67	5.05	265.29	4.35	13.42	0.22	69.32	3.02	28.56	2.35	142.0	7.09	6.79	0.17	-4.3
60	Almassora Ctra mar	852	7.33	58.0	1.64	304.5	6.34	306.35	5.02	39.48	0.64	45.36	1.97	41.41	3.41	177.6	8.86	1.54	0.04	-2.3
61	Alqueria Ari	905	7.26	90.1	2.54	299.52	6.24	315.82	5.18	72.77	1.17	96.66	4.20	43.98	3.62	188.22	9.39	3.70	0.09	-6.7
62	Golf Coma	648	7.87	53.66	1.51	210.5	4.38	233.71	3.83	19.48	0.31	30.83	1.34	27.76	2.28	120.6	6.02	1.94	0.05	1.8
63	Pozo Lleó	959	7.1	66.78	1.88	315.2	6.56	309.51	5.07	88.18	1.42	47.76	2.08	36.8	3.03	202.3	10.09	3.01	0.08	-1.1
64	Resi Beni	1742	6.97	257.28	7.26	323.45	6.73	330.68	5.42	79.47	1.28	168.41	7.33	70	5.76	178.86	8.93	3.91	0.10	-3.3
65	TAU	746	7.78	51.7	1.46	255.8	5.33	146.97	2.41	93.0	1.50	53.8	2.34	37.15	3.06	130.6	6.51	1.37	0.04	-5.5
66	Pla Musertos	723	7.28	51.9	1.46	205.9	4.29	238.82	3.91	124.08	2.00	34.3	1.49	37.3	3.07	164.8	8.22	2.27	0.06	-4.8
67	Pou Batà	687	7.26	48.1	1.36	273.1	5.69	208.21	3.41	31.6	0.51	32.4	1.41	29.58	2.43	136.9	6.83	5.89	0.15	0.6
68	Sa Quiteria	988	7.44	89.5	2.52	322.4	6.71	251.07	4.11	47.9	0.77	68.52	2.98	45.078	3.71	179.4	8.95	6.71	0.17	-5.6
69	Navarti	315	7.97	20.2	0.57	122.977	2.56	97.98	1.61	11.8485	0.19	15.228	0.66	14.535	1.20	54.6	2.72	2.81	0.06	2.8
70	Azulindus-Marti	1022	7.56	43.0	1.21	554.2	11.54	293.94	4.82	103.8	1.67	30.7	1.34	71.4	5.87	224.4	11.20	2.5	0.07	2.1
71	Cerypsa	1013	7.73	43.0	1.21	492.322	10.25	263.32	4.32	94.2	1.52	33.8	1.47	77.9	6.41	189.6	9.46	2.5	0.06	-0.3
72	Isidro	1116	7.32	56.9	1.60	474.0	9.87	232.70	3.81	250.923	4.05	23.1	1.00	68.3	5.62	233.3	11.64	1.29	0.03	2.7
73	Moncofari	1485	8.09	117.8	3.32	483.0	10.06	284.75	4.67	173.1	2.79	85.602	3.72	84.3	6.94	198.2	9.89	6.83	0.17	0.3

Tabla 4.3. Concentración de los iones minoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà

N°	MUESTRA	B		Sr	SiO ₂	As	Se	Li	V	Fe	Mn	Ba	Cr	Hg	F	PO ₄	NO ₂
		µg/L	mg/L														
1	La zorra	95.5	0.026	468	0.011	10.8	1.70	0.90	7.5	0.56	168	1.00	92.6	2.80	0.9	0.50	nd
2	Grutas S. Josep	27.2	0.008	116	0.003	9.2	0.58	nd	1.7	0.23	6	nd	65.1	0.14	nd	0.11	0.27
3	Montalar 1	60.1	0.017	562	0.013	19.3	0.20	0.60	19.0	0.29	145	5.10	69.9	2.00	4.6	nd	1.22
4	Corral Blanch	95.7	0.026	977	0.022	23.9	6.30	1.60	29.8	1.11	167	178.60	82.0	9.80	4.7	nd	2.44
5	Cerverola 3	114.3	0.032	205	0.005	21.0	2.00	1.30	20.2	0.27	62	1.90	329.0	2.30	1.4	nd	0.16
6	Pla Llobet 2	12.5	0.003	3914	0.089	22.2	0.10	0.60	4.7	0.14	144	0.20	102.7	0.90	0.3	nd	0.36
7	Font Calda	93.4	0.026	298	0.007	22.3	2.20	3.90	10.7	0.30	158	0.10	268.7	1.60	0.3	0.10	0.25
8	Sant Josep	57.9	0.016	2695	0.062	19.0	nd	0.35	20.1	0.16	122	5.00	28.9	0.70	0.7	0.27	0.98
9	Pozo Talavera	94.9	0.026	1661	0.038	20.1	nd	0.60	11.7	0.17	169	7.00	27.2	0.80	0.3	0.19	0.63
10	Balneario Vilavella	26.9	0.007	2830	0.065	35.6	0.14	nd	27.6	0.14	161	0.23	22.5	0.02	nd	0.39	5.72
11	Casa Vilavella	26.5	0.007	3852	0.088	39.4	0.86	nd	31.9	0.27	152	0.18	16.1	0.04	nd	0.43	6.30
12	Miranda	49.7	0.014	860	0.020	22.1	0.10	1.40	50.5	0.30	84	126.30	40.2	1.70	1.7	nd	0.89
13	Casaña	49.6	0.014	4835	0.110	24.2	0.37	0.46	24.5	0.07	349	4.80	19.3	0.60	0.1	0.12	0.44
14	Cerverola 2	80.0	0.022	2484	0.057	21.8	0.10	1.20	11.7	0.39	316	1.50	41.4	1.40	0.8	nd	nd
15	Pla Pinar 3	65.2	0.018	1356	0.031	18.6	1.70	2.10	10.8	0.59	195	3.60	25.5	3.40	1.5	0.26	nd
16	Camut	146.4	0.040	5528	0.126	19.6	0.30	3.50	29.0	0.27	123	10.10	52.8	3.50	0.4	0.16	0.82
17	L'Ullal	156.2	0.043	3084	0.070	22.9	2.00	4.10	285.5	0.55	123	1.50	32.4	1.50	0.1	nd	0.97
18	Ayuntamiento Betxi	59.1	0.016	1359	0.031	19.9	0.70	2.20	8.8	0.25	231	0.80	40.2	2.50	2.1	nd	0.31
19	Pozo Espiritualidad	64.1	0.018	663	0.015	13.3	0.90	1.00	10.4	3.97	159	14.30	48.3	8.60	3.1	nd	0.38
20	Navarro	18.3	0.005	1773	0.040	16.0	0.11	0.36	7.2	0.55	29	nd	26.2	0.28	nd	0.11	27.45
21	Pipa	57.7	0.016	345	0.008	9.4	5.10	0.40	12.6	0.11	156	19.40	105.0	1.60	0.8	0.18	0.44
22	Miramar	17.5	0.005	534	0.012	5.2	0.30	1.10	4.1	0.18	111	0.50	81.1	1.30	0.5	nd	0.34
23	Miramar (D)	19.1	0.005	1781	0.041	8.3	0.39	1.05	7.7	0.14	133	118.70	49.2	1.00	0.5	nd	0.64
24	L'Anoqueret	14.3	0.004	233	0.005	6.6	0.40	nd	1.5	0.61	220	0.20	20.1	1.30	0.7	nd	nd
25	Sant Salvador	85.5	0.024	1948	0.044	10.3	0.30	0.60	11.7	0.29	177	3.10	24.9	0.90	0.2	0.21	nd
26	Sant Pere	112.5	0.031	2311	0.053	22.0	0.10	0.70	12.2	0.28	159	6.60	20.1	0.80	0.2	0.19	0.84
27	Malla	22.9	0.006	80	0.002	13.5	4.99	3.9	5.6	0.23	7	0.77	27.9	0.15	nd	0.14	nd
28	Uxó	228.7	0.063	1681	0.038	15.7	0.70	1.20	87.3	0.45	63	1.90	44.5	14.30	1.7	nd	1.68
29	Primitiva	73.1	0.020	1637	0.037	17.7	nd	1.20	10.7	0.49	195	0.50	65.1	2.10	2.9	nd	1.87
30	Asunción	11.5	0.003	851	0.019	12.6	0.12	0.40	10.9	0.29	142	0.20	30.6	1.50	0.2	nd	0.61
31	Randero III	27.1	0.007	727	0.017	15.9	0.40	1.10	3.3	0.39	184	0.50	54.8	2.10	2.2	nd	0.65
32	Rambleta 2	60.5	0.017	428	0.010	15.6	0.70	0.50	4.1	0.45	148	0.60	92.9	1.60	1.1	nd	0.25
33	Rambleta 7	55.4	0.015	671	0.015	20.0	0.20	0.50	7.2	0.44	225	1.10	28.1	2.40	0.9	nd	1.66
34	Rambleta 1	127.0	0.035	1459	0.033	22.4	0.60	2.20	26.0	0.51	122	0.80	41.1	270.6	2.0	nd	1.69
35	Pozo Camino	55.0	0.015	726	0.017	21.4	0.26	nd	18.7	0.34	49	0.06	36.3	3.68	nd	nd	nd
36	Pozo Patis	47.3	0.013	863	0.020	23.8	0.20	nd	8.8	0.31	50	0.06	47.5	2.03	nd	nd	nd
37	Belcaire	73.3	0.020	1220	0.028	18.4	0.20	1.00	10.9	0.39	203	27.10	82.8	6.70	1.1	nd	1.30

Tabla 4.3. (Cont.). Concentración de los iones minoritarios de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà

Nº	MUESTRA	B		Sr	SiO ₂	As	Se	Li	V	Fe	Mn	Ba	Cr	Hg	F	PO ₄	NO ₂
		µg/L	meq/L														
38	Unión agrícola	115.9	0.032	2429	19.3	1.40	4.60	17.4	0.48	157	2.20	122.3	4.50	8.9	nd	2.82	nd
39	Regeneración agrícola	311.7	0.086	4809	0.110	0.80	3.70	134.6	0.47	109	2.30	137.3	8.50	1.9	nd	1.80	nd
40	Sociedad Cristo	383.3	0.106	13054	0.298	0.50	4.60	755.5	0.34	129	33.20	94.7	4.30	0.5	nd	nd	nd
41	Regants sequia horta A	599.9	0.165	9352	0.213	7.40	3.40	1412	0.41	73	8.90	103.7	11.50	2.6	nd	nd	nd
42	Regants sequia horta B	463.4	0.128	7475	0.171	7.90	2.50	1029	0.46	69	18.10	106.5	13.30	8.1	nd	nd	nd
43	Caudal	62.2	0.017	1768	0.040	17.8	0.40	0.80	9.7	2.25	1.80	20.6	0.50	0.2	0.17	0.59	nd
44	El Blau	138.7	0.038	6229	0.142	18.9	0.20	3.50	27.8	2.27	1.90	68.9	2.90	0.4	0.16	1.48	nd
45	La sort	88.3	0.024	2506	0.057	18.8	0.30	nd	11.9	0.18	1.90	15.8	1.20	0.2	0.11	1.67	nd
46	Consuelo	70.3	0.019	3080	0.070	17.7	0.30	1.30	11.9	0.70	2.41	0.30	20.8	0.80	0.3	0.15	2.93
47	La Rambléta	82.8	0.023	2273	0.052	18.9	0.20	0.60	10.5	0.35	2.24	0.70	16.9	0.80	0.3	0.13	1.20
48	Planta osmosis 2	44.2	0.012	1656	0.038	17.0	0.25	nd	44.9	0.36	1.76	0.99	54.1	0.86	1.3	nd	0.85
49	Font Redona	97.7	0.027	2171	0.050	18.9	1.99	3.55	24.1	0.61	2.88	1.20	35.7	1.40	0.1	nd	0.38
50	Caixa Oberta	149.0	0.041	3237	0.074	18.3	1.30	3.30	23.6	0.43	1.71	0.80	93.8	4.80	1.2	nd	0.95
51	Perforació	177.5	0.049	4136	0.094	20.3	1.20	3.40	28.5	0.24	1.63	23.10	102.0	7.50	0.8	nd	1.10
52	Punta 2	118.9	0.033	1149	0.026	22.6	4.30	0.50	145.5	0.28	1.17	20.10	39.9	6.40	2.6	nd	1.01
53	Castellàs	182.6	0.050	4137	0.094	20.7	4.20	3.50	89.3	0.28	1.37	6.60	99.2	5.20	0.9	nd	0.64
54	Pozo 5010	86.2	0.024	1292	0.029	12.8	0.37	nd	12.6	0.36	2.8	0.34	34.2	0.16	nd	nd	0.29
55	Benadresa	75.9	0.021	1267	0.029	16.7	0.44	0.25	12.9	0.41	2.3	nd	33.6	0.14	nd	1.28	0.26
56	Pozo Santiago	85.5	0.024	1267	0.029	19.1	0.48	0.30	15.9	0.48	2.6	0.25	32.6	0.22	nd	0.34	nd
57	Sensal	58.7	0.016	1904	0.043	6.3	0.11	0.25	17.9	0.28	3.1	0.20	29.4	0.47	nd	nd	0.52
58	Clot	80.2	0.022	1788	0.041	2.5	0.34	nd	11.4	0.33	3.3	0.13	50.7	0.22	0.1	nd	0.59
59	Palaciet	147.3	0.041	1197	0.027	5.3	0.05	nd	15.4	0.07	2.7	7.64	46.6	0.10	0.1	nd	0.51
60	Almassora Ctra mar	61.4	0.017	1732	0.040	4.3	0.06	0.44	11.9	0.10	2.8	0.07	22.3	0.05	nd	0.31	nd
61	Alqueria Ari	68.5	0.019	1427	0.033	7.9	0.67	0.23	18.0	0.82	3.0	3.68	33.5	0.97	nd	0.35	0.25
62	Golf Coma	111.6	0.031	1244	0.028	19.9	0.86	nd	14.8	0.58	4.5	0.15	36.5	0.10	0.2	nd	0.49
63	Pozo Lledó	76.6	0.021	1766	0.040	28.7	0.19	0.32	18.9	0.33	5.1	0.21	32.7	0.59	nd	nd	nd
64	Resi Beni	212.6	0.059	320	0.007	25.6	0.64	0.37	12.9	2.08	2.7	2.56	22.2	1.06	nd	0.98	0.69
65	TAU	97.5	0.027	1394	0.032	8.7	0.59	0.32	15.4	0.43	4.1	0.68	41.6	0.29	0.1	0.14	0.51
66	Pla Museros	125.0	0.034	1195	0.027	20.2	0.44	0.69	11.9	0.68	2.9	0.10	56.4	0.31	nd	0.13	nd
67	Pou Batà	88.7	0.024	1444	0.033	21.7	0.16	nd	13.2	0.34	2.7	0.25	34.3	0.19	0.1	0.15	nd
68	Sta Quitèria	583.8	0.161	1576	0.036	24.8	0.24	nd	20.6	0.35	3.4	0.52	54.8	0.09	0.1	0.05	nd
69	Navarti	137.6	0.038	483	0.011	17.4	1.50	0.31	10.0	2.54	6.3	24.90	71.9	0.43	0.1	0.67	6.64
70	Azulindus-Marti	124.8	0.034	2212	0.050	26.2	0.15	0.47	11.1	0.10	4.2	nd	13.1	0.09	nd	0.31	nd
71	Cerypsa	93.0	0.026	1844	0.042	29.3	0.16	0.48	12.1	0.25	3.5	nd	14.5	0.36	nd	0.24	nd
72	Isidro	25.0	0.007	476	0.011	27.5	0.17	0.22	6.2	0.47	1.79	0.44	32.8	0.60	nd	0.15	nd
73	Moncofar1	95.3	0.026	1098	0.025	32.6	0.36	nd	61.5	1.24	3.2	0.13	21.6	1.48	nd	0.13	nd

Tabla 4.4. Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà

Nº	MUESTRA	rCl/rHCO ₃	rMg/rCa	rSO ₄ /rCl	IS _{cal}	IS _{dol}	IS _{yeso}
1	La zorra	0.64	0.52	1.21	0.71	1.22	-1.33
2	Grutas S. Josep	0.26	0.62	0.63	0.29	0.40	-2.42
3	Montalar 1	2.18	0.73	0.42	0.49	0.91	-1.14
4	Corral Blanch	3.15	0.58	0.57	0.43	0.70	-0.82
5	Cerverola 3	0.23	2.66	0.20	0.46	1.41	-2.69
6	Pla Llobet 2	0.75	0.48	6.61	0.36	0.47	-0.51
7	Font Calda	0.51	0.91	0.19	-0.35	-0.67	-2.38
8	Sant Josep	0.52	0.46	7.96	0.71	1.14	-0.82
9	Pozo Talavera	0.58	0.62	3.38	0.72	1.31	-0.98
10	Balneario Vilavella	0.55	0.35	6.32	0.28	0.16	-0.65
11	Casa Vilavella	0.70	0.30	8.83	0.78	1.09	-0.35
12	Miranda	1.01	2.61	0.70	0.65	1.78	-1.34
13	Casaña	0.94	0.44	4.08	0.22	0.14	-0.46
14	Cerverola 2	0.28	0.34	6.94	0.48	0.55	-0.77
15	Pla Pinar 3	0.25	0.49	7.43	0.63	1.01	-1.03
16	Camut	0.43	0.75	6.81	0.63	1.20	-0.97
17	L'Ullal	3.02	0.54	0.62	-0.02	-0.25	-0.76
18	Ayuntamiento Betxi	0.48	0.57	4.33	0.39	0.59	-0.85
19	Pozo Espiritualidad	0.44	0.41	2.30	0.30	0.29	-1.63
20	Navarro	0.24	0.42	10.28	0.34	0.37	-0.64
21	Pipa	0.15	1.48	0.97	0.94	2.12	-2.15
22	Miramar	1.04	0.61	0.58	0.62	1.09	-1.58
23	Miramar (D)	0.35	1.67	0.92	0.48	1.25	-1.57
24	L'Anogueret	0.10	0.25	1.49	0.48	0.43	-2.21
25	Sant Salvador	0.48	0.50	5.93	0.65	1.08	-1.03
26	Sant Pere	0.34	0.55	7.76	0.69	1.18	-0.77
27	Mallà	0.27	1.93	0.11	0.86	2.11	-3.00
28	Uxó	2.43	0.73	0.55	0.70	1.34	-0.87
29	Primitiva	5.03	0.48	0.39	0.53	0.82	-0.77
30	Asunción	4.10	0.56	0.59	0.04	-1.11	-0.97
31	Randero III	2.83	0.54	0.48	0.58	0.95	-0.96
32	Rambleta 2	0.98	0.57	0.61	0.79	1.41	-1.51
33	Rambleta 7	4.47	0.46	0.47	0.40	0.54	-0.72
34	Rambleta 1	3.16	0.48	0.69	0.67	1.09	-0.67
35	Pozo Camino	2.94	0.74	0.52	0.21	0.36	-0.88
36	Pozo Patio	3.11	0.71	0.50	0.24	0.41	-0.89
37	Belcaire	1.76	0.56	0.70	0.74	1.30	-1.00

Tabla 4.4. (Cont.). Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras de la Plana de Castelló y la Serra d'Espadà

Nº	MUESTRA	rCl/rHCO ₃	rMg/rCa	rSO ₄ /rCl	IS _{cal}	IS _{dol}	IS _{yeso}
38	Unión agrícola	5.49	0.43	0.36	0.97	1.65	-0.75
39	Regeneración agrícola	2.67	0.67	0.84	0.46	0.82	-0.66
40	Sociedad Cristo	4.58	0.54	0.73	0.15	0.10	-0.75
41	Regants sequia horta A	6.81	0.56	0.45	0.04	-0.10	-0.82
42	Regants sequia horta B	3.73	0.45	0.55	0.42	0.57	-0.70
43	Caudal	0.51	0.59	5.98	0.80	1.42	-0.93
44	El Blau	0.66	0.54	4.67	0.49	0.77	-0.74
45	La sort	0.42	0.67	5.29	1.01	1.92	-0.85
46	Consuelo	0.71	0.49	5.14	1.22	2.20	-0.66
47	La Rambleta	0.65	0.55	5.74	0.79	1.39	-0.85
48	Planta osmosis 2	0.75	0.79	2.75	0.50	0.95	-0.83
49	Font Redona	0.43	0.46	4.04	0.51	0.75	-0.87
50	Caixa Oberta	0.49	0.64	3.10	0.22	0.30	-1.07
51	Perforació	0.75	0.67	2.87	0.69	1.27	-1.08
52	Punta 2	2.27	0.50	0.61	0.48	0.73	-0.95
53	Castellàs	0.66	0.49	2.25	0.45	0.65	-0.93
54	Pozo 5010	0.75	0.36	1.82	0.48	0.66	-1.18
55	Benadressa	0.41	0.40	3.06	0.43	0.58	-1.18
56	Pozo Santiago	1.45	0.40	0.88	0.13	-0.07	-1.09
57	Sensal	0.44	0.34	3.22	0.33	0.26	-0.79
58	Clot	0.41	0.36	3.53	0.27	0.17	-0.76
59	Palaciet	0.45	0.33	2.57	0.42	0.43	-1.08
60	Almassora Ctra mar	0.33	0.38	3.87	0.37	0.39	-0.94
61	Alqueria Ari	0.49	0.39	2.45	0.33	0.31	-0.95
62	Golf Coma	0.40	0.38	2.90	0.67	0.99	-1.18
63	Pozo Lledó	0.37	0.30	3.48	0.19	-0.08	-0.90
64	Resi Beni	1.34	0.65	0.93	0.01	-0.10	-0.99
65	TAU	0.61	0.47	3.65	0.39	0.51	-1.11
66	Pla Museros	0.37	0.37	2.93	0.20	0.04	-1.12
67	Pou Batà	0.40	0.36	4.19	0.05	-0.28	-1.04
68	Sta Quiteria	0.61	0.41	2.66	0.39	0.47	-0.93
69	Navarti	0.35	0.44	4.49	0.13	-0.03	-1.60
70	Azulindus-Marti	0.25	0.52	9.52	0.61	1.00	-0.69
71	Cerypsa	0.28	0.68	8.46	0.67	1.24	-0.79
72	Isidro	0.42	0.48	6.15	0.29	0.33	-0.75
73	Moncofar1	0.71	0.70	3.03	1.05	2.02	-0.81

Respecto a las muestras tomadas en la Macizo del Desert de les Palmes, se han analizado cuatro manantiales y dos pozos. En la tabla 4.5 se especifican las coordenadas UTM, la litología asociada y el término municipal al que pertenecen.

Tabla 4.5. Situación de los puntos de muestreo en el Desert de les Palmes

Nº Ref.	MUESTRA	UTM X	UTM Y	GEOLOGIA	TÉRMINO MUNICIPAL
74	Font de Miravet	762601	4444455	Buntsandstein	Cabanes
75	Font Sant Josep	758622	4441149	Buntsandstein	Benicàssim
76	Font Tallà	760413	4441614	Buntsandstein	Cabanes
77	Les Santes	758809	4443758	Buntsandstein	Cabanes
78	Pozo Madroño	761360	4443650	Buntsandstein	Benicàssim
79	Pou Bover	756742	4437798	Muschelkalk	Benicàssim

En todos los manantiales se ha medido *in situ* la conductividad, el pH, el potencial redox (Eh), la temperatura y el caudal. Este último parámetro no se pudo medir en la Font Tallà ya que disponía de grifo, ni en Les Santes que es una surgencia difusa. Además, en los manantiales de la Font de Miravet y de Sant Josep se han medido y analizado todos los parámetros físico-químicos con periodicidad quincenal, desde Octubre de 2007 hasta finales de 2008. Todos estos datos se muestran en la tabla 4.6.

El pozo del Madroño se muestreó solo una vez (en Octubre de 2008), midiendo *in situ* la conductividad y el pH. El pozo del Bover se muestreó durante un ensayo de bombeo, con periodicidad horaria.

En la tabla 4.7 se muestran los resultados de los análisis de los iones mayoritarios, tanto en unidades de mg/L como meq/L de las muestras del Desert de les Palmes, así como su error analítico, especificando el nombre de la muestra y la fecha de muestreo, (ya que como se ha comentado anteriormente se tomaron muestras cada quince días en los manantiales de Miravet y Sant Josep). Los errores, en la mayoría de las muestras se encuentran por debajo del 5%, valores adecuados para los bajos niveles de conductividad. Respecto a los elementos minoritarios y traza, se ha elaborado una tabla (tabla 4.8) con los resultados de los análisis de boro, estroncio, arsénico, selenio, litio, vanadio, hierro, manganeso, bario y sílice.

Tabla 4.6. Parámetros físicos de las muestras del Desert de les Palmes

MUESTRA	FECHA	COND ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Eh (mV)	T ($^{\circ}\text{C}$)	CAUDAL (L/min)
Font de Miravet	03/10/2007	795	7.39	236	17.5	10.9
	18/10/2007	774	7.35	235	17.1	10.0
	24/10/2007	776	7.37	226	17.0	10.9
	06/11/2007	818	7.57	247	16.5	10.9
	22/11/2007	841	7.52	277	16.5	10.9
	04/12/2007	899	7.51	202	16.4	10.0
	20/12/2007	778	7.58	272	16.3	10.9
	04/01/2008	782	7.24	295	16.1	12.0
	21/01/2008	929	7.48	220	16.4	12.0
	04/02/2008	815	7.39	198	16.3	12.0
	14/02/2008	815	7.47	344	15.5	11.7
	03/04/2008	880	7.48	222	16.0	12.0
	24/04/2008	1063	7.73	210	16.8	11.5
	13/05/2008	887	7.99	175	16.6	12.2
	04/06/2008	853	7.88	150	16.9	13.2
	19/06/2008	965	7.51	184	17.4	11.5
	03/07/2008	814	7.62	159	17.1	10.6
	17/07/2008	912	7.51	211	17.0	11.5
	06/08/2008	783	7.29	205	17.9	10.5
	27/08/2008	685	7.14	220	18.2	11.2
	08/09/2008	683	6.79	134	17.3	10.8
	28/09/2008	707	7.13	244	16.9	10.9
	22/10/2008	798	6.66	202	17.1	10.4
	05/11/2008	832	7.47	139	17.0	10.7
	25/11/2008	814	7.11	230	14.8	10.7
Font de Sant Josep	03/10/2007	469	7.72	250	18.8	1.3
	04/02/2008	476	7.74	226	16.3	4.6
	03/04/2008	509	7.74	214	16.8	3.4
	13/05/2008	519	8.50	238	16.6	2.2
	04/06/2008	496	8.15	203	16.5	4.1
	19/06/2008	480	7.95	225	16.6	3.8
	03/07/2008	448	8.02	212	17.1	2.0
	17/07/2008	452	7.76	242	17.0	2.0
	06/08/2008	455	7.58	234	18.2	2.6
	27/08/2008	367	7.52	253	17.9	3.1
	08/09/2008	365	7.32	206	18.2	3.5
	28/09/2008	390	6.71	266	17.8	2.5
	22/10/2008	475	6.33	236	18.1	3.0
	05/11/2008	451	7.88	174	17.0	3.5
	25/11/2008	498	7.92	270	15.8	2.1
Font Tallà	03/10/2007	498	7.95	156	19.1	-
	04/02/2008	469	7.90	223	13.5	-
Les Santes	03/10/2007	686	7.25	233	16.4	-
	14/02/2008	671	7.40	361	13.0	-
Pou Madroño	22/10/2008	623	7.17	-	-	-
Pou Bover	15/01/2008	3250	6.85	-271	31.8	48.0

Tabla 4.7. Concentración de los iones mayoritarios de las muestras del Desert de les Palmes en mg/L y meq/L

MUESTRA	FECHA	Cl		SO ₄		HCO ₃		NO ₃		Na		Mg		Ca		K		Error %
		mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	mg/L	meq/L	
Font de Miravet	03/10/2007	80.4	2.27	18.8	0.39	465.3	7.63	6.4	0.10	46.9	2.04	43.0	3.54	81.6	4.07	1.6	0.04	3.5
	18/10/2007	70.9	2.00	19.3	0.40	435.3	7.13	6.0	0.10	47.9	2.08	44.2	3.64	82.2	4.10	3.4	0.09	-1.4
	24/10/2007	85.7	2.42	17.9	0.37	441.3	7.23	5.9	0.10	49.0	2.13	45.8	3.77	83.6	4.17	1.6	0.04	0.0
	06/11/2007	103.4	2.92	17.6	0.37	441.3	7.23	9.2	0.15	49.2	2.14	44.6	3.67	93.1	4.59	1.5	0.04	1.1
	22/11/2007	86.1	2.43	18.0	0.37	438.3	7.18	6.3	0.10	49.1	2.13	43.0	3.54	93.4	4.66	1.5	0.04	-1.4
	04/12/2007	86.7	2.45	17.8	0.37	438.3	7.18	6.2	0.10	44.1	1.92	36.8	3.02	81.8	4.08	1.7	0.04	5.4
	20/12/2007	83.4	2.35	18.0	0.38	401.1	6.57	6.1	0.10	43.5	1.89	37.3	3.07	82.7	4.13	1.7	0.04	1.4
	04/01/2008	80.0	2.26	18.2	0.38	442.2	7.25	6.0	0.10	44.2	1.92	37.2	3.06	77.6	3.87	1.8	0.05	5.7
	21/01/2008	76.1	2.15	18.5	0.38	456.9	7.49	6.0	0.10	47.7	2.08	37.8	3.11	73.0	3.64	1.6	0.04	6.6
	04/02/2008	72.3	2.04	17.5	0.37	442.2	7.25	6.1	0.10	45.2	1.96	38.2	3.14	110.4	5.51	1.6	0.04	-4.5
	14/02/2008	76.6	2.16	17.3	0.36	442.2	7.25	5.8	0.09	41.3	1.80	37.9	3.12	75.6	3.77	1.6	0.04	6.1
	03/04/2008	56.5	1.59	14.1	0.29	303.2	4.97	5.2	0.08	44.6	1.94	36.7	3.02	51.4	2.56	1.5	0.04	-4.3
24/04/2008	73.6	2.08	14.0	0.29	391.6	6.42	5.2	0.08	46.9	2.04	36.9	3.04	78.0	3.89	1.6	0.04	-0.8	
13/05/2008	72.3	2.04	14.2	0.29	372.7	6.11	7.1	0.11	45.9	2.00	36.4	3.00	84.4	4.21	1.6	0.04	-3.9	
04/06/2008	81.2	2.29	13.9	0.29	397.9	6.52	5.7	0.09	43.5	1.89	37.0	3.04	108.0	5.39	1.7	0.04	-6.0	
19/06/2008	54.1	1.53	11.8	0.25	306.3	5.02	5.1	0.08	42.9	1.87	39.2	3.22	34.4	1.72	1.6	0.04	0.2	
03/07/2008	51.7	1.46	12.6	0.26	375.8	6.16	4.9	0.08	45.8	1.99	39.9	3.28	33.2	1.66	1.5	0.04	6.7	
17/07/2008	61.7	1.74	12.6	0.26	442.2	7.25	5.5	0.09	40.9	1.78	39.4	3.24	106.1	5.30	1.9	0.05	-5.2	
06/08/2008	122.4	3.45	17.9	0.37	341.1	5.59	6.7	0.11	49.0	2.13	34.6	2.85	73.2	3.65	1.6	0.04	4.6	
27/08/2008	73.6	2.08	16.9	0.35	410.6	6.73	8.5	0.14	43.4	1.89	35.2	2.90	74.4	3.71	1.5	0.04	4.2	
08/09/2008	80.8	2.28	17.7	0.37	375.8	6.16	6.7	0.11	46.7	2.03	34.9	2.87	83.6	4.17	1.5	0.04	-1.1	
28/09/2008	65.0	1.83	17.2	0.36	439.0	7.19	5.9	0.10	47.3	2.06	35.5	2.92	87.9	4.39	1.5	0.04	0.4	
22/10/2008	82.5	2.33	17.3	0.36	329.3	5.40	6.1	0.10	47.1	2.05	36.2	2.98	84.9	4.24	1.4	0.03	-6.4	
05/11/2008	69.4	1.96	16.7	0.35	437.8	7.18	6.1	0.10	45.6	1.99	37.1	3.06	79.6	3.97	1.5	0.04	2.8	
25/11/2008	72.7	2.05	17.5	0.36	434.8	7.13	6.5	0.11	45.2	1.97	36.5	3.00	79.5	3.97	1.7	0.04	3.6	
03/10/2007	45.5	1.28	17.5	0.36	270.2	4.43	4.2	0.07	25.4	1.11	35.1	2.89	46.8	2.33	1.2	0.03	-1.7	
04/02/2008	34.9	0.98	17.0	0.35	249.5	4.09	3.8	0.06	15.0	0.65	26.7	2.20	39.5	1.97	1.3	0.03	6.1	
03/04/2008	25.8	0.73	15.3	0.32	252.7	4.14	3.5	0.06	13.5	0.59	26.5	2.18	47.5	2.37	1.3	0.03	0.7	
13/05/2008	37.8	1.07	14.6	0.30	259.0	4.24	6.7	0.11	14.0	0.61	27.1	2.23	51.5	2.57	1.6	0.04	2.4	
04/06/2008	20.6	0.58	13.8	0.29	268.4	4.40	3.6	0.06	13.3	0.58	27.3	2.24	55.2	2.75	1.2	0.03	-2.6	
19/06/2008	18.1	0.51	12.4	0.26	265.3	4.35	3.6	0.06	13.5	0.59	27.1	2.23	55.1	2.75	1.4	0.04	-4.0	
03/07/2008	22.9	0.65	13.1	0.27	249.5	4.09	3.7	0.06	13.4	0.58	26.9	2.21	48.9	2.44	1.5	0.04	-2.0	
17/07/2008	44.7	1.26	12.2	0.25	255.8	4.19	3.7	0.06	12.4	0.54	27.2	2.24	52.7	2.63	1.3	0.03	2.9	
06/08/2008	57.8	1.63	16.8	0.35	249.5	4.09	4.7	0.08	15.8	0.69	26.4	2.17	44.5	2.22	1.3	0.03	9.2	
27/08/2008	28.6	0.81	15.2	0.32	249.5	4.09	4.6	0.07	15.0	0.65	27.2	2.24	43.7	2.18	1.2	0.03	1.8	
08/09/2008	37.0	1.04	16.7	0.35	249.5	4.09	4.1	0.07	15.0	0.65	24.8	2.04	44.1	2.20	1.3	0.03	5.9	
28/09/2008	22.9	0.65	15.5	0.32	271.6	4.45	3.8	0.06	15.5	0.67	26.2	2.16	46.0	2.29	2.4	0.06	2.8	
22/10/2008	33.4	0.94	16.6	0.35	275.6	4.52	4.2	0.07	15.2	0.66	26.9	2.21	48.2	2.40	1.1	0.03	5.1	
05/11/2008	32.9	0.93	16.2	0.34	257.2	4.22	6.6	0.11	14.3	0.62	26.9	2.21	44.3	2.21	1.2	0.03	4.8	
25/11/2008	25.3	0.71	17.1	0.36	254.1	4.16	4.0	0.06	14.8	0.64	26.2	2.16	41.9	2.09	1.2	0.03	3.7	
03/10/2007	50.8	1.43	46.1	0.96	222.2	3.64	14.7	0.24	28.1	1.22	20.0	1.65	64.1	3.20	0.9	0.02	1.5	
04/02/2008	36.6	1.03	40.1	0.84	227.4	3.73	11.9	0.19	16.3	0.71	18.5	1.52	80.7	4.03	1.0	0.02	-4.1	
Les Santes	03/10/2007	51.2	1.44	35.8	0.75	354.2	5.81	4.5	0.07	35.4	1.54	31.9	2.62	93.6	4.67	0.9	0.02	-4.7
14/02/2008	47.1	1.33	41.3	0.86	319.0	5.23	5.7	0.09	22.6	0.98	23.0	1.90	81.6	4.07	0.9	0.02	3.7	
Pou Macroño	22/10/2008	51.9	1.46	30.4	0.63	251.1	4.11	10.5	0.14	27.7	1.21	22.2	1.82	52.7	2.63	1.2	0.03	5.4
Pou Bover	15/01/2008	119.8	3.36	2153.7	44.8	426.4	6.99	2.9	0.05	232.3	10.10	127.7	10.51	621.6	31.0	9.4	0.24	3.2

Tabla 4.8. Concentración de los iones minoritarios de las muestras del Desert de les Palmes

MUESTRA	FECHA	B		Sr	SiO ₂	As	Se	Li	V	Fe	Mn	Ba
		µg/L	msq/L									
Font de Miravet												
	03/10/2007	54.9	0.015	297	0.007	8.8	0.83	11.4	0.23	134	0.40	168.0
	18/10/2007	71.4	0.020	297	0.007	7.5	0.60	14.8	0.21	138	0.53	156.0
	24/10/2007	69.1	0.019	305	0.007	10.9	0.57	12.7	0.23	139	0.33	167.0
	06/11/2007	157.0	0.043	429	0.010	9.6	0.65	22.6	0.17	31	0.04	194.0
	22/11/2007	168.0	0.046	440	0.010	10.1	0.61	24.7	0.23	35	0.12	197.0
	04/12/2007	181.0	0.050	484	0.011	8.3	0.56	27.4	0.19	53	0.11	232.0
	20/12/2007	179.0	0.049	441	0.010	9.6	0.67	26.2	0.16	34	0.12	191.0
	04/01/2008	182.0	0.050	457	0.010	12.9	0.44	28.0	0.23	39	0.46	220.0
	21/01/2008	176.0	0.049	462	0.011	12.6	0.45	27.9	0.21	44	0.21	215.0
	04/02/2008	189.0	0.052	462	0.011	13.8	0.60	28.1	0.21	39	0.32	205.0
	14/02/2008	200.0	0.055	454	0.010	11.6	0.39	29.2	0.18	41	0.14	213.0
	03/04/2008	251.0	0.069	518	0.012	15.1	0.45	31.4	0.17	77	0.21	271.0
	24/04/2008	268.0	0.074	313	0.007	16.1	0.81	18.7	0.19	95	0.10	144.0
	13/05/2008	266.0	0.073	308	0.007	15.7	0.75	20.6	0.16	68	0.05	134.0
	04/06/2008	256.0	0.071	292	0.007	15.9	0.48	19.9	0.09	73	0.03	122.0
	19/06/2008	214.0	0.059	177	0.004	18.6	0.82	18.7	0.11	45	0.03	42.4
	03/07/2008	232.0	0.064	159	0.004	15.1	1.24	1.11	0.09	47	0.03	22.3
	17/07/2008	256.0	0.071	279	0.006	14.8	1.05	19.8	0.10	68	0.00	114.0
	06/08/2008	313.0	0.086	301	0.007	14.6	1.13	13.7	0.09	97	0.02	147.0
	27/08/2008	366.0	0.101	340	0.008	14.1	1.09	14.9	0.08	174	0.09	165.0
	08/09/2008	342.0	0.094	343	0.008	16.0	1.11	14.5	0.09	186	0.13	165.0
	28/09/2008	360.0	0.099	357	0.008	13.9	1.12	18.8	0.09	230	0.03	174.0
	22/10/2008	80.2	0.022	247	0.006	14.1	1.04	25.6	0.23	217	0.02	119.9
	05/11/2008	80.2	0.022	242	0.006	14.0	0.88	25.7	0.23	155	0.13	117.3
	25/11/2008	81.5	0.022	245	0.006	14.3	1.24	26.3	0.25	149	0.02	116.5
	03/10/2007	33.9	0.009	114	0.003	12.5	0.25	4.5	0.30	121	0.52	255.0
Font Sant Josep												
	04/02/2008	103.0	0.028	191	0.004	13.6	0.15	8.4	0.35	78	0.32	406.0
	03/04/2008	97.4	0.027	194	0.004	12.5	0.13	8.2	0.32	88	0.62	419.0
	13/05/2008	171.0	0.047	142	0.003	13.0	0.25	5.2	0.13	153	0.27	286.0
	04/06/2008	148.0	0.041	130	0.003	12.6	0.22	4.8	0.10	114	0.04	256.0
	19/06/2008	178.0	0.049	141	0.003	12.1	0.27	5.4	0.11	212	0.25	291.0
	03/07/2008	153.0	0.042	132	0.003	12.3	0.30	4.6	0.12	185	0.11	272.0
	17/07/2008	163.0	0.045	132	0.003	12.0	0.34	5.0	0.13	121	0.13	280.0
	06/08/2008	170.0	0.047	132	0.003	12.7	0.13	5.2	0.13	128	0.22	273.0
	27/08/2008	172.0	0.047	136	0.003	12.1	0.69	5.2	0.13	162	0.11	282.0
	08/09/2008	173.0	0.048	135	0.003	12.3	0.62	5.0	0.13	177	0.17	287.0
	28/09/2008	187.0	0.052	146	0.003	13.0	0.24	5.1	0.11	193	0.16	308.0
	22/10/2008	33.1	0.009	117	0.003	12.4	0.22	8.0	0.37	219	0.04	256.6
	05/11/2008	31.4	0.009	114	0.003	11.6	0.25	7.6	0.38	204	0.02	247.9
	25/11/2008	29.7	0.008	113	0.003	11.9	0.26	7.4	0.38	201	0.04	242.6
Font Tallà												
	03/10/2007	20.8	0.006	198	0.005	22.4	0.53	1.9	0.64	102	0.01	23.5
	04/02/2008	88.5	0.024	376	0.009	23.3	0.63	4.2	0.69	120	0.51	33.1
Les Santes												
	03/10/2007	60.8	0.017	175	0.004	24.4	0.50	5.7	0.41	127	0.62	63.2
	14/02/2008	142.0	0.039	302	0.007	23.8	0.58	9.3	0.37	126	0.41	100.0
Pou Madroño												
	22/10/2008	39.3	0.011	158	0.004	23.7	0.21	6.8	0.43	17	0.31	69.7
Pou Bover												
	15/01/2008	511.0	0.141	7395	0.169	27.6	16.49	208.0	0.16	108	74.60	6.8

Los valores de las relaciones iónicas y los resultados de los índices de saturación para las muestras del Desert de les Palmes se presentan en la tabla 4.9; en este caso sólo se muestran los resultados para la primera muestra de cada manantial, así como los dos pozos.

Tabla 4.9. Valores de las relaciones iónicas e índices de saturación de las muestras del Desert de les Palmes

Nº	MUESTRA	rCl/rHCO ₃	rMg/rCa	rSO ₄ /rCl	IScal	ISdol	ISyeso
74	Font de Miravet	0.30	0.87	0.17	0.33	0.64	-2.34
75	Font Sant Josep	0.29	1.24	0.28	0.25	0.65	-2.53
76	Font Tallà	0.39	0.52	0.67	0.53	0.82	-1.98
77	Les Santes	0.25	0.56	0.52	0.13	0.03	-1.98
78	Pozo Madroño	0.36	0.69	0.43	-0.25	-0.60	-2.23
79	Pou Bover	0.48	0.34	13.27	0.44	0.58	0.00

4.2. Hidroquímica general

4.2.1. Facies hidroquímicas

Si se acepta la hipótesis de partida de que cada litología debe proporcionar al agua una huella hidrogeoquímica precisa, en general debe cumplirse que las aguas subterráneas asociadas a acuíferos calizos deben ser de naturaleza bicarbonatada cálcica; las de los dolomíticos, bicarbonatada cálcico-magnésica; las relacionadas con niveles yesíferos, sulfatadas cálcicas, y las correspondientes a areniscas cuarcíticas las menos mineralizadas. Estas pautas se pueden esperar, al menos, en aguas de flujos locales o de corto tiempo de residencia, como puede ser el caso de manantiales que drenen acuíferos aislados, pero difícilmente se conservan en aguas de flujos de mayor recorrido en las que es previsible la interacción con diversas litologías lo que puede provocar, no sólo aportes iónicos diferenciales sino también, modificaciones hidrogeoquímicas que afectan a la estabilidad de ciertas especies en disolución (Garay, 2000).

La caracterización hidroquímica básica de las aguas de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde de la Serra d'Espadà y el Desert de les Palmes, se refleja en el diagrama de Piper de la figura 4.2. Las muestras correspondientes a la Serra d'Espadà, tanto las de facies Buntsandstein como las de facies Muschelkalk, son aguas de componente sulfatada y

facies bicarbonatada; estas son las aguas que alimentan lateralmente al acuífero de la Plana de Castelló. Las muestras de la Plana de Castelló correspondientes al acuífero cuaternario son, en general, de facies cloruradas. Las del Desert de les Palmes, son mayoritariamente bicarbonatadas cálcicas. Se han representado todas las muestras junto al agua de mar (M). En un principio se podría pensar en una hipotética mezcla agua de mar-agua dulce, pero la dispersión de las muestras hacia componentes más sulfatados permite involucrar otro tipo de agua en la mezcla. En la misma figura 4.2 se ha representado un triángulo cuyos vértices están formados por el agua de mar (M), un agua de componente sulfatada (S) y un tercer miembro, menos mineralizado, de facies bicarbonatada (D; agua dulce).

En general, según este esquema, todas las muestras del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló parecen estar dentro de este triángulo, lo que permite suponer que el agua tiene una composición química característica del resultado de la mezcla de tres componentes, una clorurada, una sulfatada y otra menos mineralizada, de facies bicarbonatada. Para representar estas tres componentes se han escogido el agua de mar (M), el agua del pozo Pla Llobet 2 (S) y el agua del manantial de L'Anogueret (D), respectivamente.

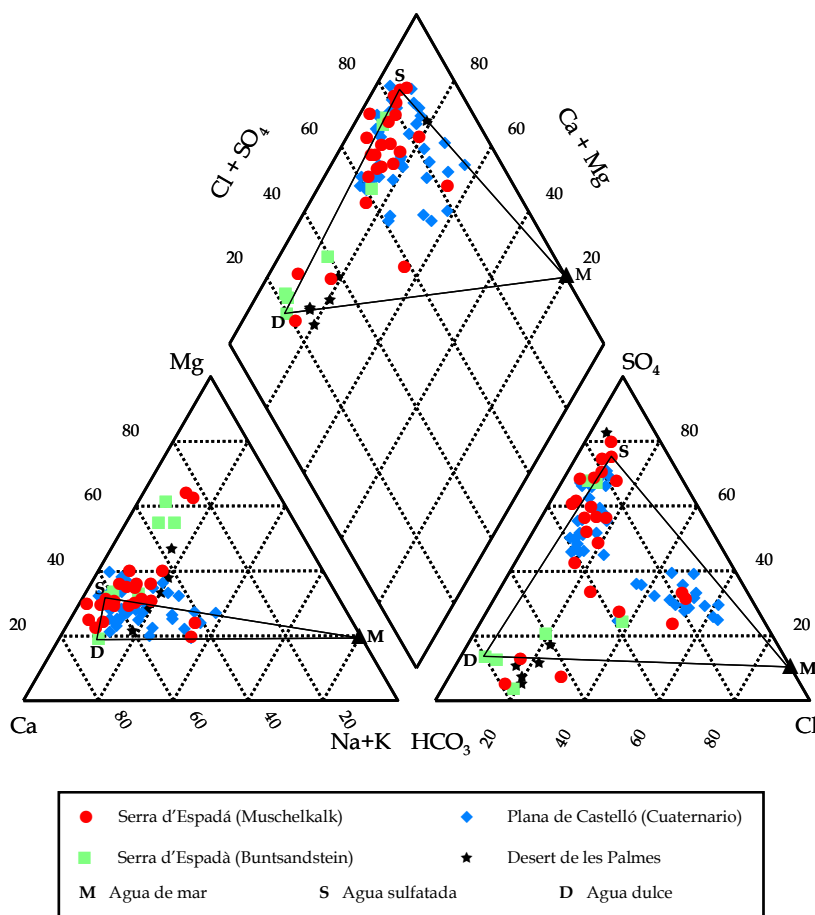


Figura 4.2. Diagrama de Piper de las muestras de la Plana de Castelló y los acuíferos de borde según la litología

Los diagramas de Piper para cada uno de los conjuntos de muestras se pueden observar en la figura 4.3, que permite un estudio más detallado de las muestras procedentes de distinto contexto geológico. Según estas figuras, en primera aproximación, se pueden establecer algunas conclusiones previas:

- Las muestras procedentes del acuífero del Triásico medio, en facies Muschelkalk, corresponden a diversos tipos de agua, ya que parecen evolucionar de bicarbonatadas cálcicas a sulfatadas cálcico-magnésicas, con un incremento paralelo de la mineralización de las aguas.

- Las muestras pertenecientes al Triásico inferior, en facies Buntsandstein, son mayoritariamente de facies bicarbonatadas cálcicas o cálcico-magnésicas, a excepción de dos muestras situadas en los alrededores de Almenara que tienen facies sulfatadas.

- En las muestras pertenecientes al acuífero Cuaternario de la Plana de Castelló, se pueden distinguir claramente dos tipos de aguas: cloruradas y sulfatadas.

- En el ámbito del Desert de les Palmes, todas las muestras son de facies bicarbonatada cálcica o cálcico-magnésica, excepto la muestra correspondiente al pozo Bover que tiene facies sulfatada.

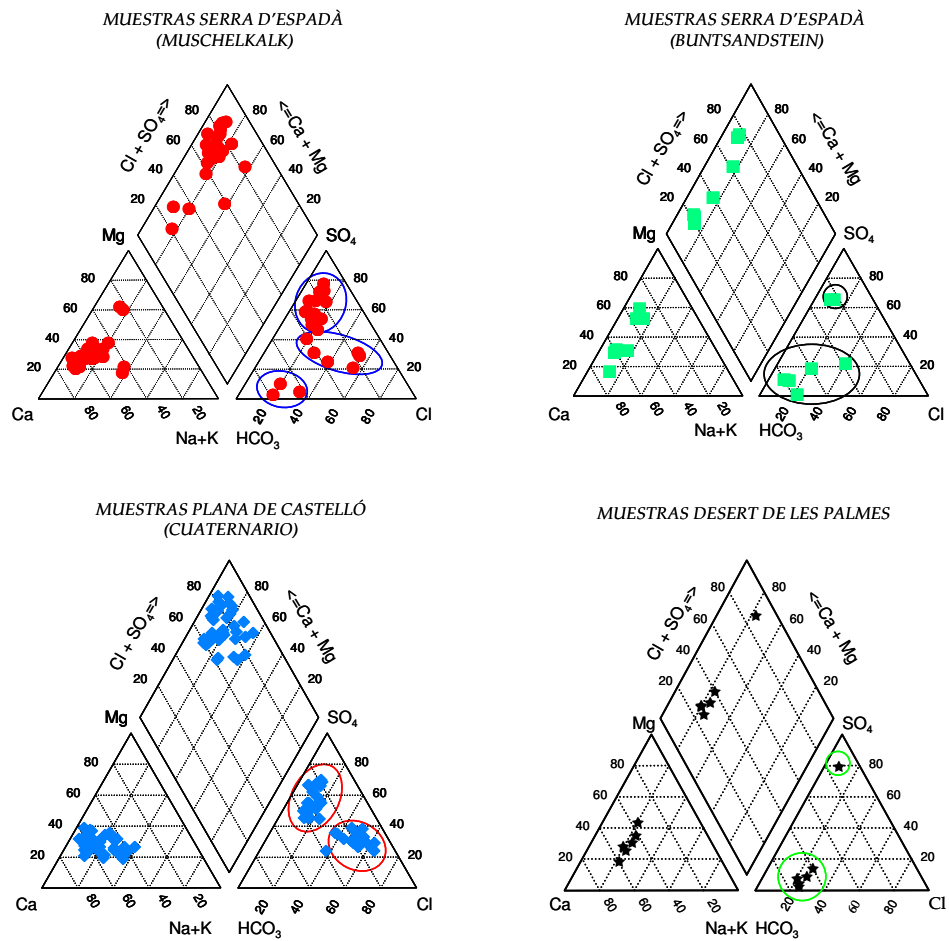


Figura 4.3. Diagramas de Piper para cada contexto geológico

Esta diversidad de facies hidroquímicas obedece probablemente a que deben existir conexiones hidráulicas entre los diversos niveles acuíferos considerados. En la Serra d'Espadà muy frecuentemente los niveles dolomíticos y las areniscas ortocuarcíticas están en contacto debido a disposiciones tectónicas complejas. La existencia de niveles yesíferos contribuye, además, a modificar con cierta rapidez las características químicas del agua subterránea. Esta agua, de composición muy variable, pero caracterizada por concentraciones a veces elevadas de sulfato y magnesio, alimenta lateralmente al acuífero de la Plana, pero no de manera homogénea, ni en su intensidad ni en su composición química, y se mezcla con el agua de percolación desde la superficie. Por otra parte, el proceso de intrusión marina, que afecta a la mitad meridional del acuífero, añade salinidad al agua subterránea. En la mitad septentrional del acuífero costero la alimentación lateral proviene de acuíferos predominantemente carbonatados, que no han sido estudiados en esta investigación, con aguas de tipo bicarbonatadas cálcicas. Los procesos de contaminación superpuestos, básicamente los ligados a la actividad agrícola, contribuyen a definir las facies hidroquímicas presentes.

En el macizo del Desert de les Palmes, por su parte, se trata de aguas de muy corto tiempo de residencia, asociadas a niveles acuíferos de escasa entidad y sin relación alguna con los acuíferos regionales.

4.2.2. Relaciones iónicas

Las relaciones iónicas son útiles para comparar diferentes masas de agua y para trazar la evolución geoquímica del agua subterránea. La evolución de la composición química de las aguas puede ser observada siguiendo los cambios en sus relaciones iónicas.

A pesar de las consideraciones previas sobre la posibilidad de que las aguas del acuífero pliocuaternario respondan a un proceso de mezcla que involucre a tres tipos de agua, en primera aproximación, abordaremos el estudio hidroquímico suponiendo que el principal proceso de mezcla entre estas aguas involucra al agua de mar que intruye en la Plana y un agua dulce poco mineralizada que la alimenta lateralmente.

Así pues, si se considera el cloruro como ión conservativo, representativo de la proporción de agua de mar intruyente en el acuífero, el estudio de las correspondientes gráficas entre este ión y los otros iones mayoritarios, así como la relación de las muestras respecto a la hipotética línea de mezcla agua dulce-agua de mar, puede resultar de gran utilidad para identificar procesos superpuestos a la mezcla. Una de las figuras más representativa de la diferenciación hidroquímica del acuífero es la representada en la figura 4.4 que muestra la relación entre los contenidos de cloruro y sulfato. En ella se distinguen claramente dos grupos de aguas, unas sulfatadas, con una relación iónica SO_4/Cl alta y baja concentración en cloruros, y otras cloruradas, con alta concentración de cloruros y baja relación iónica SO_4/Cl . Todas las muestras se disponen por encima de la recta representativa de la mezcla agua dulce-agua de mar, indicando un enriquecimiento en sulfato generalizado en todas las muestras, cuyo origen es distinto al agua de mar, tal como se ha indicado en el epígrafe anterior en referencia a la mezcla ternaria. Las concentraciones más altas de cloruros corresponden a las muestras del acuífero cuaternario, principalmente las situadas entre las poblaciones de Nules, Moncofa, Xilxes y la Vall d'Uixó, donde alcanzan valores de 600 mg/L, así como en la zona costera de Xilxes. Cabe destacar que ninguna muestra se sitúa sobre la línea teórica de mezcla agua dulce-agua de mar, indicando que no existen sectores en los que la salinidad se deba exclusivamente a la influencia de la intrusión marina.

Los dos grupos diferenciados en la figura 4.4 se caracterizan por:

- Aguas sulfatadas: el contenido en sulfato varía independientemente de la concentración de cloruro. Se trata de aguas poco o nada afectadas por la intrusión de agua de mar, que muestran características de mezcla con aguas ricas en sulfatos; este grupo está constituido mayoritariamente por las muestras de la Serra d'Espadà, el pozo Bover del Desert de les Palmes y aquellas que aún perteneciendo al acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló están localizadas más cerca del acuífero de borde y alejadas de los sectores próximos a la costa del mar Mediterráneo. Las máximas concentraciones de sulfatos son del orden de 20 meq/L y corresponden a muestras procedentes del acuífero dolomítico (Muschelkalk). La muestra 79 (pozo Bover, en el

Desert de les Palmes) tiene 45 mg/L de sulfatos pero representa una notable excepción en un ámbito hidrogeológico desconectado del resto del área de estudio.

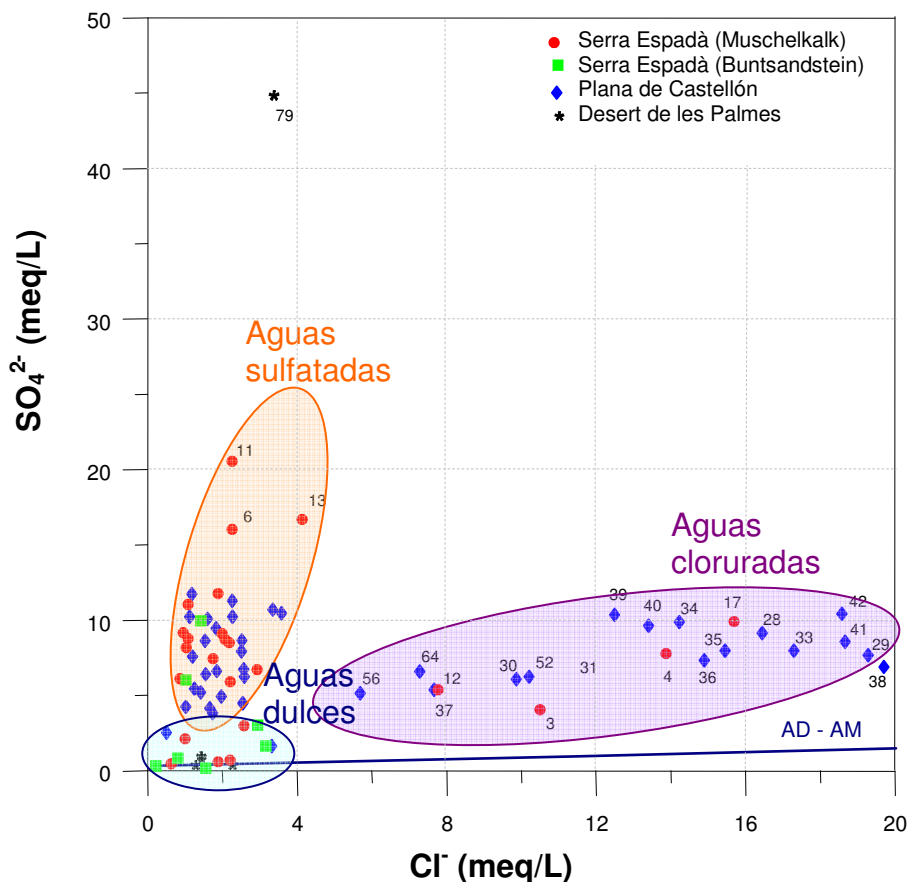


Figura 4.4. Relación entre el contenido de cloruro y sulfato en la totalidad de las muestras

- Aguas cloruradas: en estas muestras la concentración de cloruro varía sin apenas variar su contenido en sulfato. Pertenecen a este grupo las muestras del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló localizadas en el sector norte, en las proximidades de Benicàssim y en el sector más meridional, entre las poblaciones de Nules, Vall d’Uixó y Xilxes (área de la Rambleta). Las concentraciones más elevadas de cloruros son del orden de 20 mg/L.

- En la intersección de las envolventes que distinguen a ambos grupos de aguas, se sitúan las muestras de menor mineralización, que pueden pertenecer bien a sectores

no salinizados de la Plana de Castelló o bien a muestras no sulfatadas de los acuíferos triásicos, tanto de l'Espadà como del Desert de les Palmes.

En las figuras 4.5 y 4.6 se puede observar, respectivamente, la relación entre las concentraciones de los cationes, Ca^{2+} y Mg^{2+} con el contenido del ión cloruro, así como la recta representativa de la mezcla teórica agua dulce-agua de mar (AD-AM).

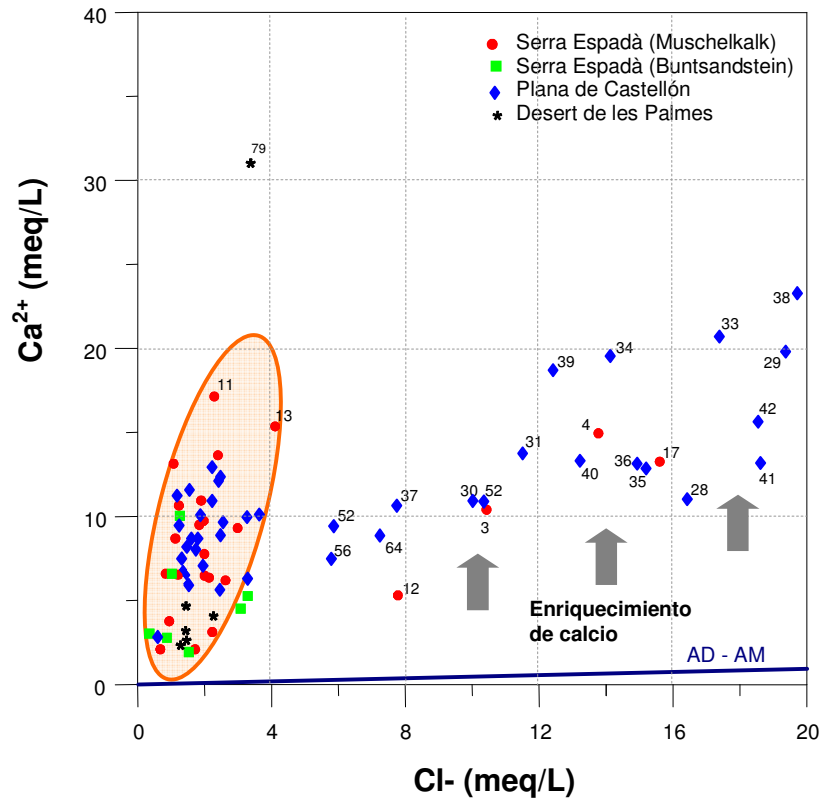


Figura 4.5. Relación entre el contenido de cloruro y calcio en la totalidad de las muestras

Las muestras más salinas del acuífero cuaternario están enriquecidas en calcio respecto de la mezcla conservativa, lo que se interpreta como debido a procesos de intercambio iónico inverso entre el agua de mezcla y la matriz del acuífero. Este proceso no debe ser el responsable de las concentraciones de calcio de las muestras salinizadas correspondientes al acuífero del Muschelkalk, que son del mismo orden que las de las muestras no salinizadas; quiere esto decir que la mezcla de agua sulfatada y agua de mar no genera procesos de intercambio aunque no se puede descartar que, a causa de la elevación de la

fuerza iónica, se favorezcan los procesos de disolución de carbonatos. Las muestras sin influencia clorurada tienen concentraciones muy variables de calcio cuyo origen debe estar relacionado exclusivamente con procesos de disolución tanto de carbonatos como de yesos.

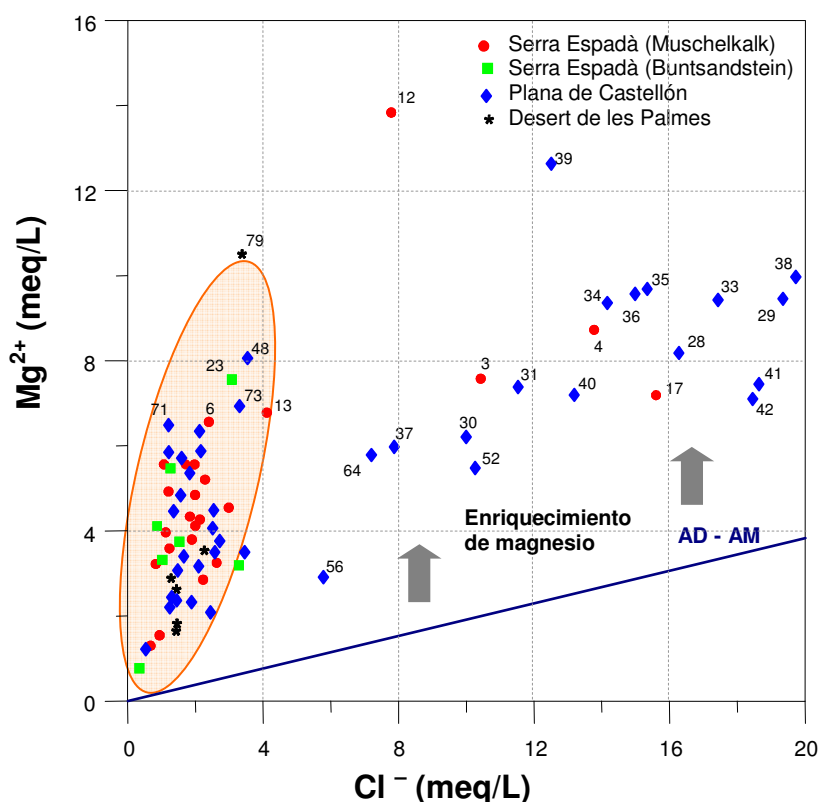


Figura 4.6. Relación entre el contenido de cloruro y magnesio en la totalidad de las muestras

El aumento de las concentraciones de magnesio con el cloruro (figura 4.6) en las aguas cloruradas se debe sin duda al aporte marino pero el enriquecimiento respecto a la mezcla teórica es más difícilmente explicable. El cambio iónico inverso entre el sodio y el magnesio no puede descartarse pero presenta serias restricciones termodinámicas: son iones de muy diferente radio iónico hidratado y de distinta coordinación. Los procesos de disolución de dolomita en el propio acuífero tampoco pueden descartarse ya que la litología dominante en los cantos y bloques del acuífero es dolomítica y que la mezcla salina aumenta la solubilidad de los carbonatos, pero no se puede olvidar que se trata de un proceso de

cinética lenta. Más adelante, en el capítulo siguiente se aborda de nuevo esta problemática pero conviene adelantar que no se descarta que puedan existir aportes de magnesio asociados a los flujos sulfatados invocados para explicar el enriquecimiento de sulfatos en las muestras cloruradas.

En la figura 4.7, que relaciona el ión cloruro con el sodio, se puede observar que las muestras más salinas tienen menor concentración de sodio de la que correspondería a la mezcla conservativa agua dulce-agua de mar. Esta deficiencia de sodio frente al cloruro puede ser debida al intercambio iónico inverso, en el cual el sodio es reemplazado por cationes alcalinotérreos, y que ha sido invocado para justificar el enriquecimiento de calcio y, quizás, de magnesio.

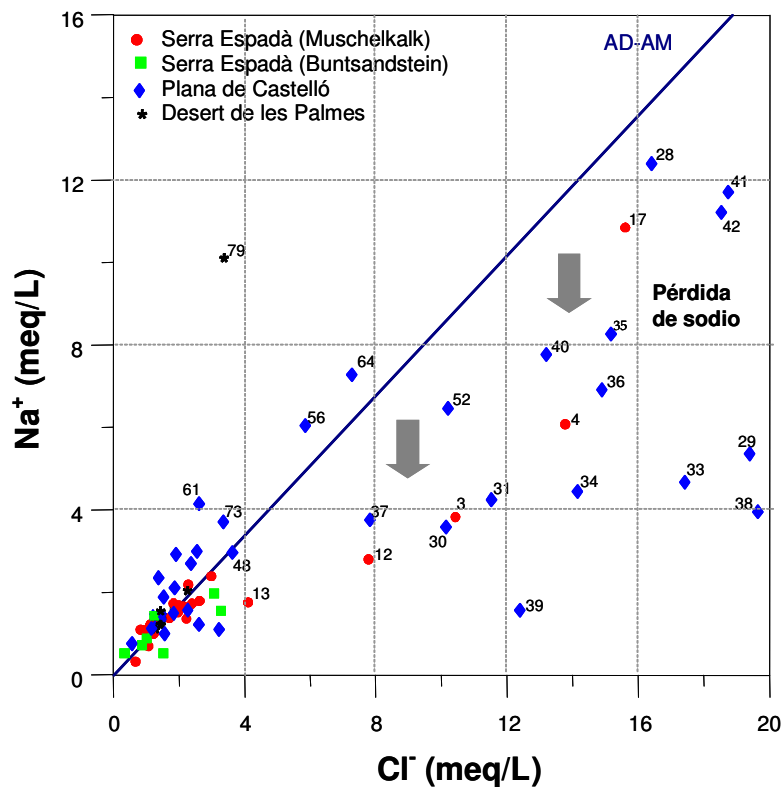


Figura 4.7. Relación entre el contenido de cloruro y sodio en la totalidad de las muestras

Por otra parte, en la figura 4.8, que representa el contenido de potasio frente al cloruro, cabe destacar que la mayoría de las muestras sulfatadas (con $[Cl^-] < 4$ meq/L) presentan concentraciones de potasio relativamente elevadas, lo que pone de manifiesto que el sulfato y el potasio podrían tener un origen común, probablemente asociado a la disolución del yeso (con impurezas de K). Sin embargo, las muestras cloruradas presentan concentraciones de potasio menores que la línea teórica de mezcla, a excepción de Rambleta 1 (muestra 34) y el Ullal de Almenara (muestra 17), probablemente, debido a la fijación en las arcillas del potasio proveniente del agua de mar.

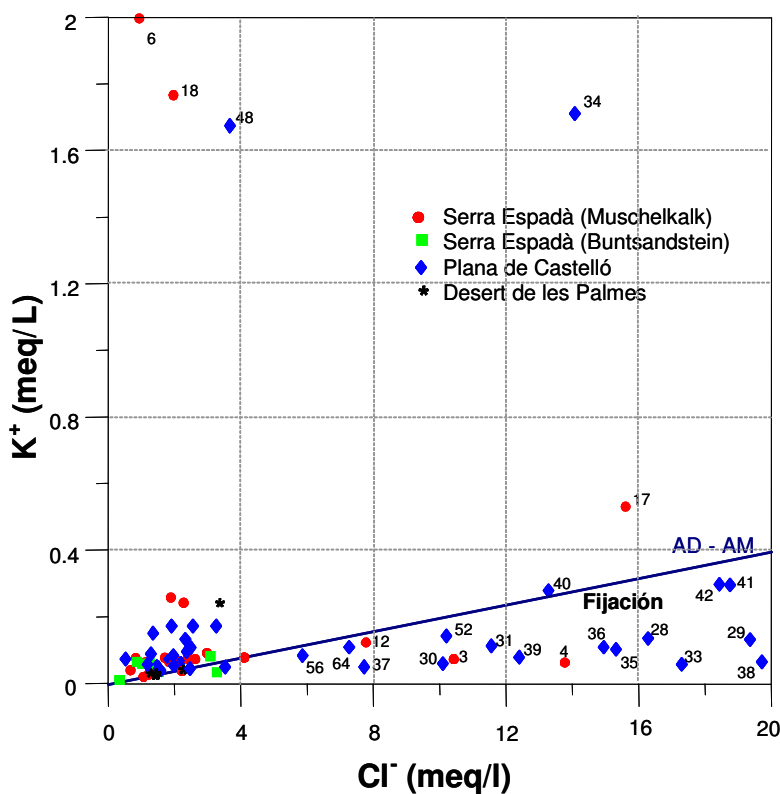


Figura 4.8. Relación entre el contenido de cloruro y potasio en la totalidad de las muestras

En las figura 4.9 y 4.1.0 se han representado las relaciones de los cloruros con los bicarbonatos y nitratos, respectivamente.

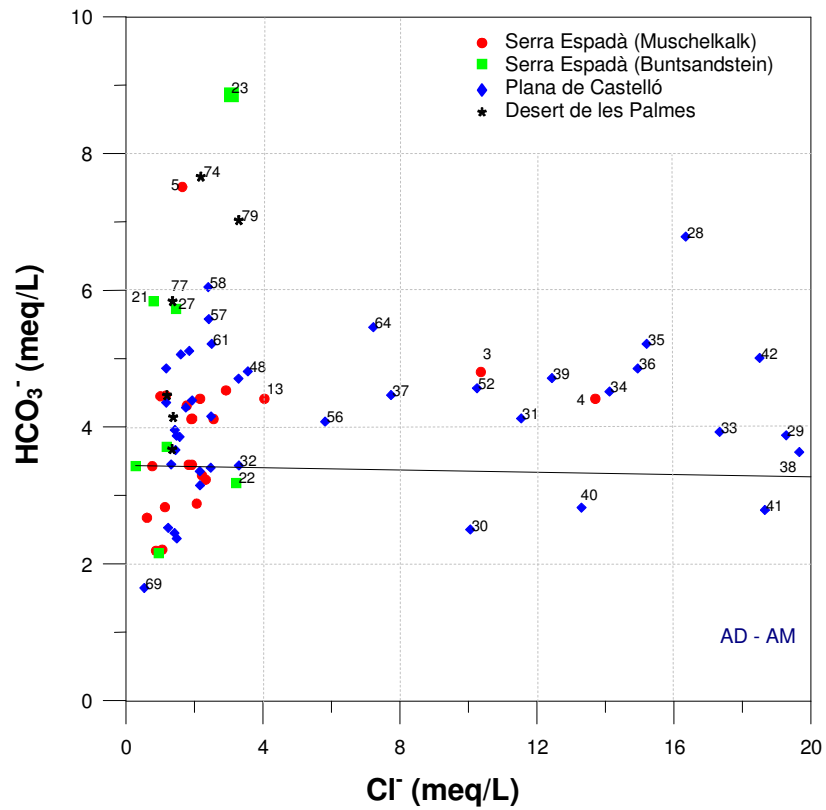


Figura 4.9. Relación entre el contenido de cloruro y bicarbonato en la totalidad de las muestras

La concentración de HCO_3^- está comprendida entre 98 y 540 mg/L, aunque no parece haber ninguna tendencia con el aumento del contenido salino.

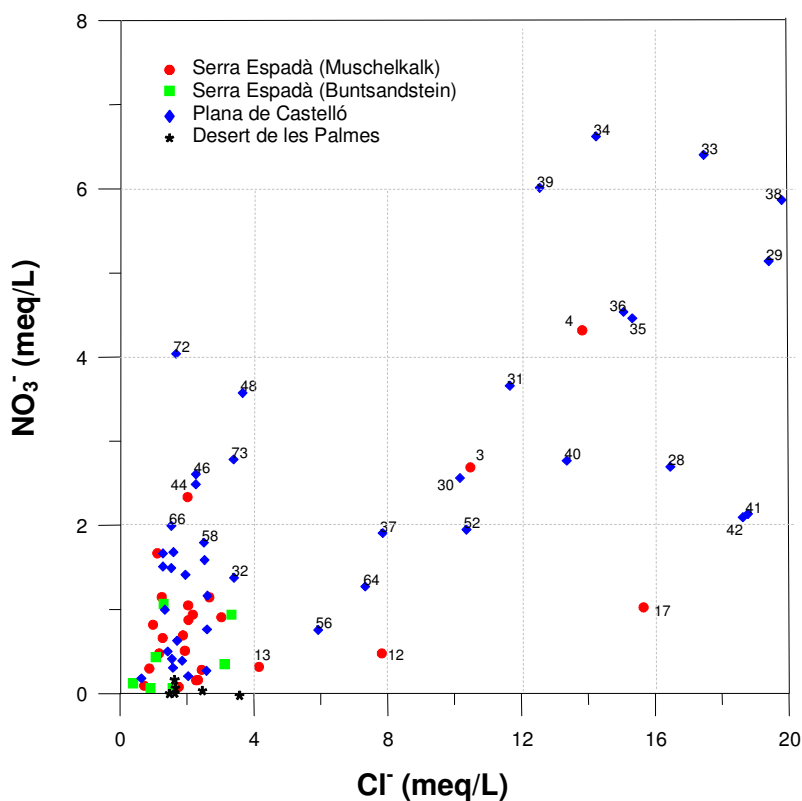


Figura 4.10. Relación entre el contenido de cloruro y nitrato en la totalidad de las muestras

Respecto a la concentración de NO_3^- , sí que se puede observar un ligero aumento de la concentración de nitratos con la salinidad, aunque esta relación no obedezca a causas genéticas sino a coincidencias especiales, ya que las mayores concentraciones de nitratos se encuentran en la franja costera, de intensa actividad agrícola y menor espesor de la zona no saturada, en donde la influencia de la intrusión marina también es más patente.

Si bien el estudio aislado del comportamiento de los iones minoritarios, boro, estroncio y litio, no aporta información suficiente, su conducta puede ser muy útil en el diagnóstico de procesos de salinización en el acuífero de la Plana de Castelló (Giménez, 1994). Por norma general, todos ellos suelen estar presentes en pequeñas concentraciones en las aguas dulces, pero en cantidades sustancialmente inferiores a las del agua de mar. Así que, generalmente, ayudan a concretar los diferentes mecanismos de salinización perfilados con

el estudio de los iones mayoritarios, además de ser útiles en la identificación de otros procesos.

La figura 4.11 muestra la relación entre el ión cloruro y el boro. En líneas generales se pueden diferenciar tres tipos de relación: las aguas con bajos contenidos en cloruros presentan concentraciones relativamente elevadas de boro (hasta 0,2 mg/L) cuyo origen no está relacionado con aportes marinos sino más bien con un fondo geoquímico que puede ser atribuido a las aguas procedentes de los acuíferos triásicos; la mayor parte de las aguas cloruradas tienen una concentración de boro que parece ajustarse a la línea de mezcla teórica agua dulce-agua de mar (AD-AM), lo que es coherente con los aportes asociados al agua marina que se pueden sumar a los correspondientes al fondo geoquímico mencionado anteriormente; sin embargo, en algunas muestras la concentración de boro es ligeramente menor que la teórica, lo que puede justificarse si se admite la existencia de procesos de adsorción de boro en la fracción arcillosa del acuífero. Finalmente, en algunas muestras la concentración de boro es muy elevada, como ocurre en cuatro de ellas (nº 39, 40, 41 y 42) localizadas justo al sur de la población de Xilxes, en la muestra nº 79 (Pozo Bover, Desert de les Palmes) y en la muestra nº 68, situada cerca de la desembocadura del río Mijares. Sin duda, el origen del boro en el Pozo Bover es meramente geoquímico, asociado a los materiales triásicos atravesados por el mismo, y en la muestra nº 68 es claramente antrópico, ligado a efluentes de la estación depuradora industrial existente en sus inmediaciones y que trata aguas residuales de la industria azulejera. En las muestras de Xilxes el origen debe estar relacionado con aportes desde los acuíferos triásicos cercanos.

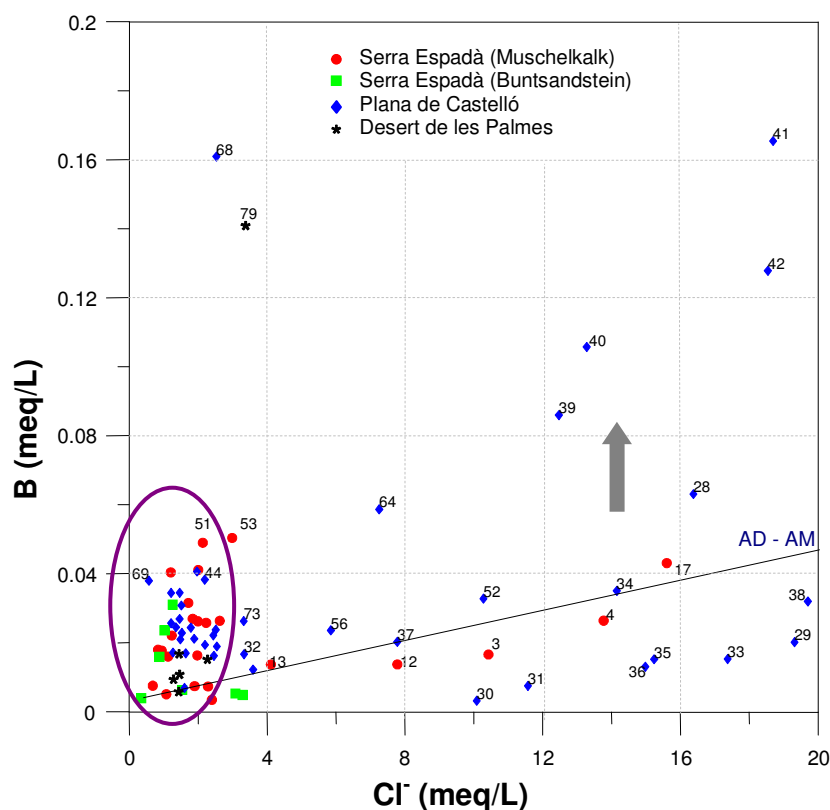


Figura 4.11. Relación entre las concentraciones de B y Cl⁻ en la totalidad de las muestras

En lo que respecta al estroncio, en la figura 4.12 se puede observar que, en general, existe un enriquecimiento de este ión respecto a la línea de mezcla agua dulce-agua de mar. Algunas muestras sulfatadas presentan concentraciones relativamente elevadas de estroncio cuyo origen debe estar relacionado con procesos de disolución de especies que contengan estroncio en su estructura, como la dolomita o el yeso. En todas las muestras cloruradas la concentración de estroncio es superior a la correspondiente al aporte del agua de mar en la mezcla, debido a la existencia de un fondo geoquímico notable que se identifica bien en las muestras menos salinas. De especial relevancia es el enriquecimiento relativo de estroncio en las muestras del entorno de Xilxes, en donde parece existir mayor

influencia de los aportes de flujos sulfatados que pueden incluir el estroncio entre sus iones más relevantes.

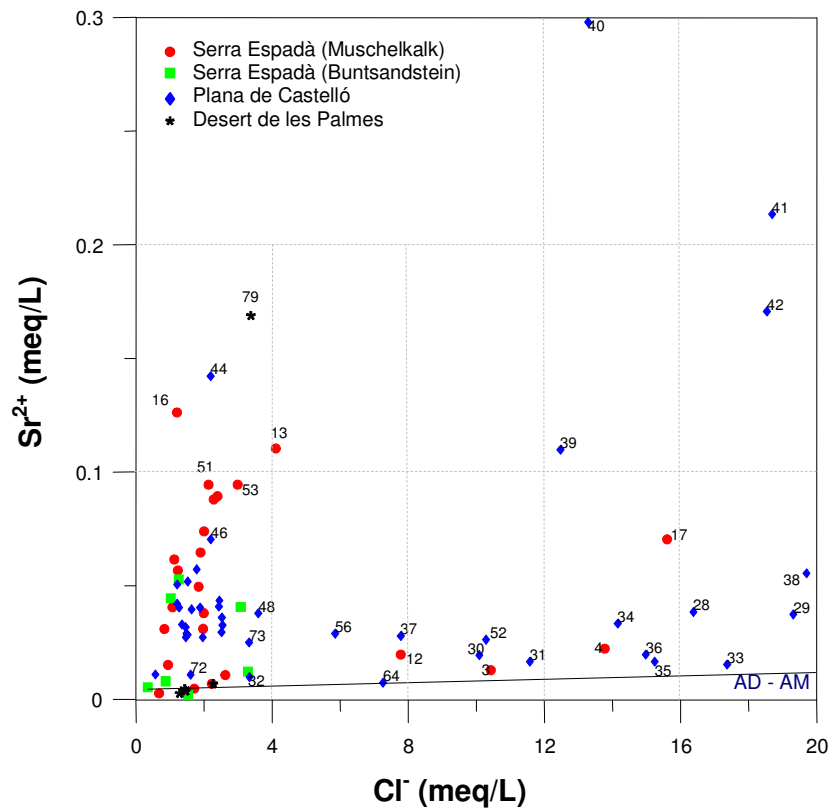


Figura 4.12. Relación entre las concentraciones de Sr y Cl⁻ en la totalidad de las muestras

En la figura 4.13 se representa la relación entre las concentraciones de litio y cloruro. En general, las concentraciones son muy bajas, inferiores a 0,2 mg/L, con la notable excepción de las muestras nº 40, 41 y 42 en las que se alcanzan entre 0,8 y 1,6 mg/L; estas muestras son las mismas que presentan elevadas concentraciones de estroncio y boro.

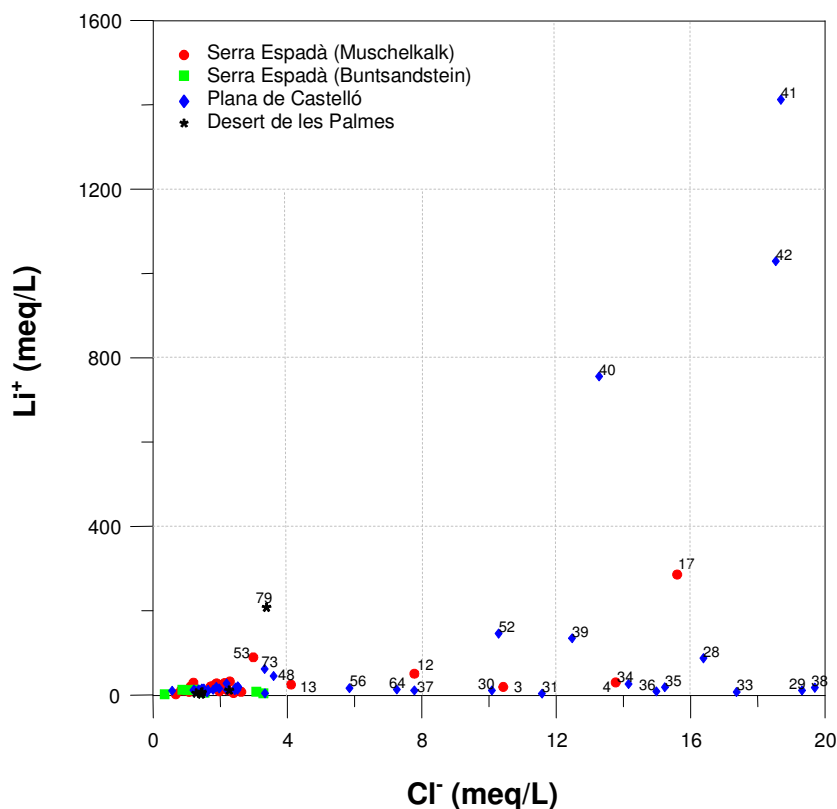


Figura 4.13. Relación entre el contenido de Li^+ y Cl^- en la totalidad de las muestras

Queda claro, por tanto, que el proceso hidrogeoquímico más notable que afecta al área de estudio es la salinización por intrusión marina que es el principal responsable de la elevada salinidad de las aguas del acuífero cuaternario que han sido catalogadas como “cloruradas”. La composición química de esta agua, sólo parcialmente, responde a la mezcla estequiométrica entre los términos dulce y salado ya que el agua de mezcla es altamente reactiva e interacciona con la matriz sólida del acuífero a través de procesos de cambio iónico y de precipitación - disolución, fundamentalmente. Estas reacciones producen el enriquecimiento o empobrecimiento relativo de muchos de los iones presentes.

En las aguas no cloruradas la mineralización es, en general, más baja pero la mayor parte de las aguas asociadas a los acuíferos triásicos de l’Espadà son notablemente sulfatadas y algunas presentan concentraciones relativamente elevadas de magnesio y de

algunos iones minoritarios. También algunas aguas del acuífero cuaternario están enriquecidas en estos iones, lo que sugiere que dicho acuífero está alimentado por flujos procedentes de los acuíferos internos que, al menos localmente, pueden ser notablemente sulfatados y magnésicos.

Para estudiar estos procesos y dado que existen muchas muestras con altas concentraciones de sulfato, calcio y magnesio, se han estudiado las relaciones entre estos iones. En la figura 4.14, que relaciona las concentraciones de sulfato y calcio, se aprecia un buen ajuste entre ambos iones, con una relación muy cercana a 1:1 en las muestras de los acuíferos triásicos y muy superior en las muestras del acuífero cuaternario, sobre todo en las más salinas, en las que el ión calcio proviene en buena parte de los procesos de cambio iónico y no sólo de los procesos de disolución, como ocurre en los acuíferos triásicos, en los que, además, el sulfato es un ión relevante.

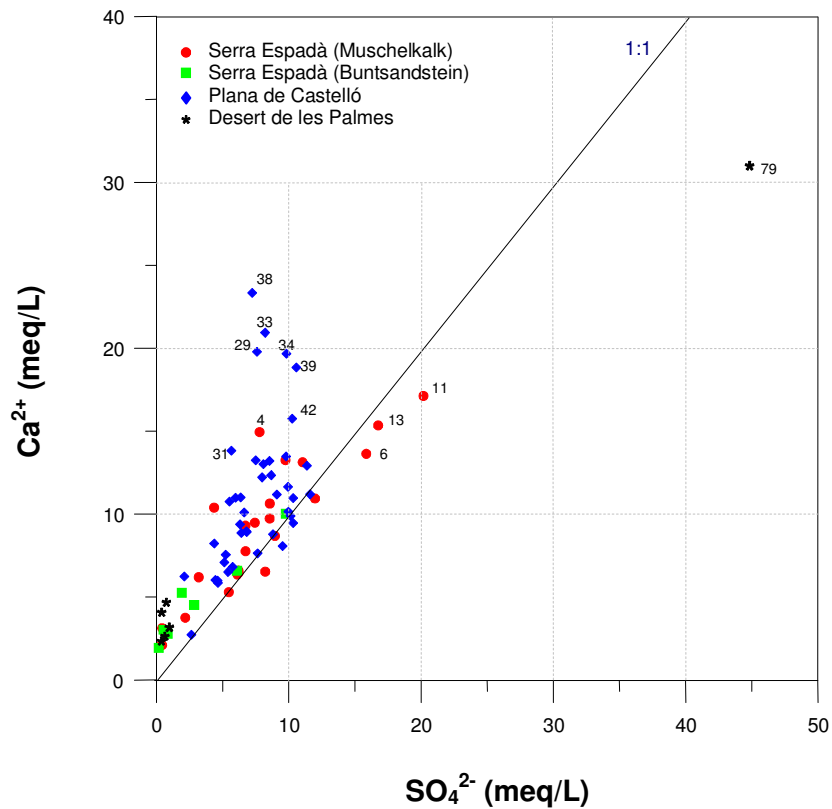


Figura 4.14. Relación entre el contenido de sulfatos y calcio en la totalidad de las muestras

La relación Ca/Mg es menor que 1 en algunas muestras de los acuíferos triásicos pero, en general, es mayor que 1 (figura 4.15). En las muestras asociadas al acuífero cuaternario ha quedado establecido que la concentración relativa de calcio se incrementa con la salinidad, debido al proceso de cambio iónico que opera con notable intensidad, pero también puede haber aportes relacionados con procesos de disolución de carbonatos. En el resto de las muestras el origen del calcio puede estar asociado tanto a la disolución de carbonatos como de yesos.

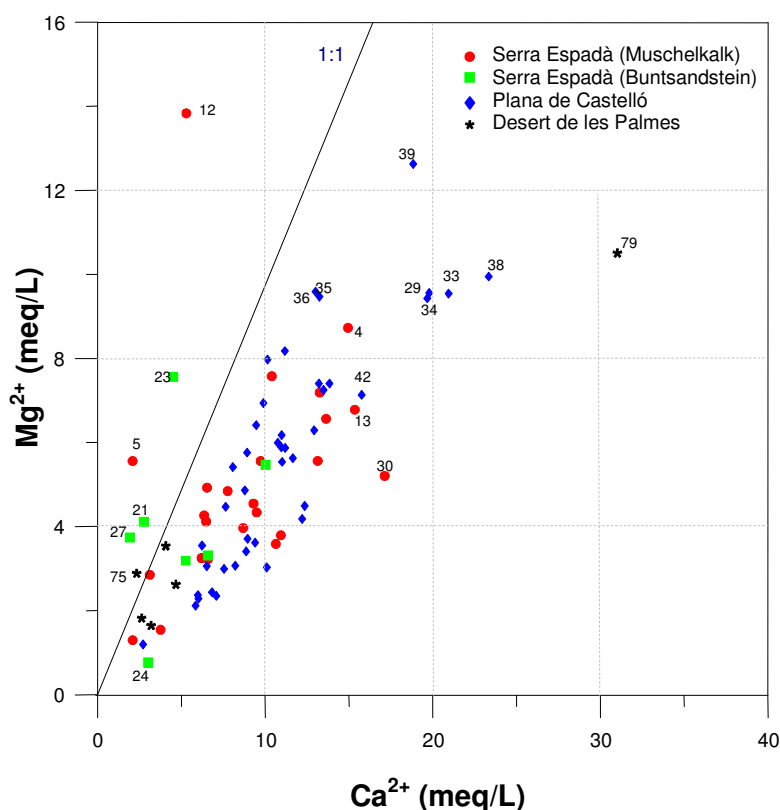


Figura 4.15. Relación entre el contenido de calcio y magnesio en la totalidad de las muestras

En la figura 4.16 se ha representado la concentración de Ca²⁺ frente a la suma SO₄²⁻ + HCO₃⁻. Se puede observar que existe una buena correlación con la suma SO₄²⁻ + HCO₃⁻, sobre todo para las muestras pertenecientes al triásico, tanto a la facies Buntsandstein como al Muschelkalk, y también para las muestras más dulces del cuaternario. En cambio, en las

más salinas (muestras cloruradas) se distingue bien el enriquecimiento de calcio debido al cambio iónico, de manera que estas muestras se sitúan claramente por encima de la línea 1:1.

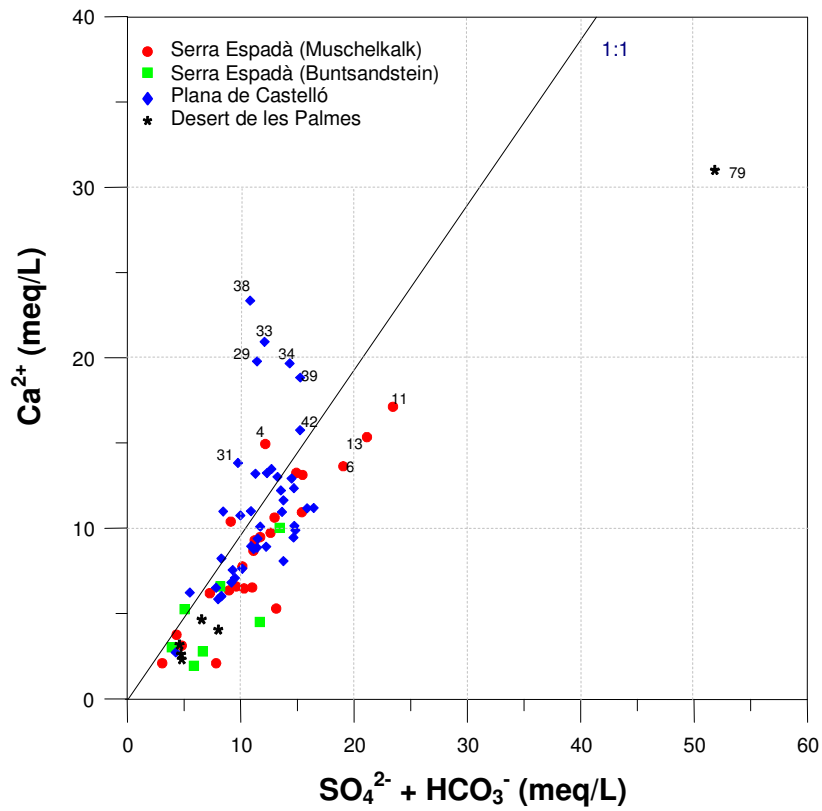


Figura 4.16. Relación entre el contenido en Ca^{2+} y la suma $SO_4^{2-} + HCO_3^{-}$

En la figura 4.17 se relaciona la suma de los cationes $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ frente a la suma de los aniones $SO_4^{2-} + HCO_3^{-}$. La mayoría de las muestras se alinean bastante bien sobre la línea 1:1, a excepción de las más salinas que son las que tienen mayores concentraciones de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$, lo que nuevamente se relaciona con procesos de intercambio iónico inverso.

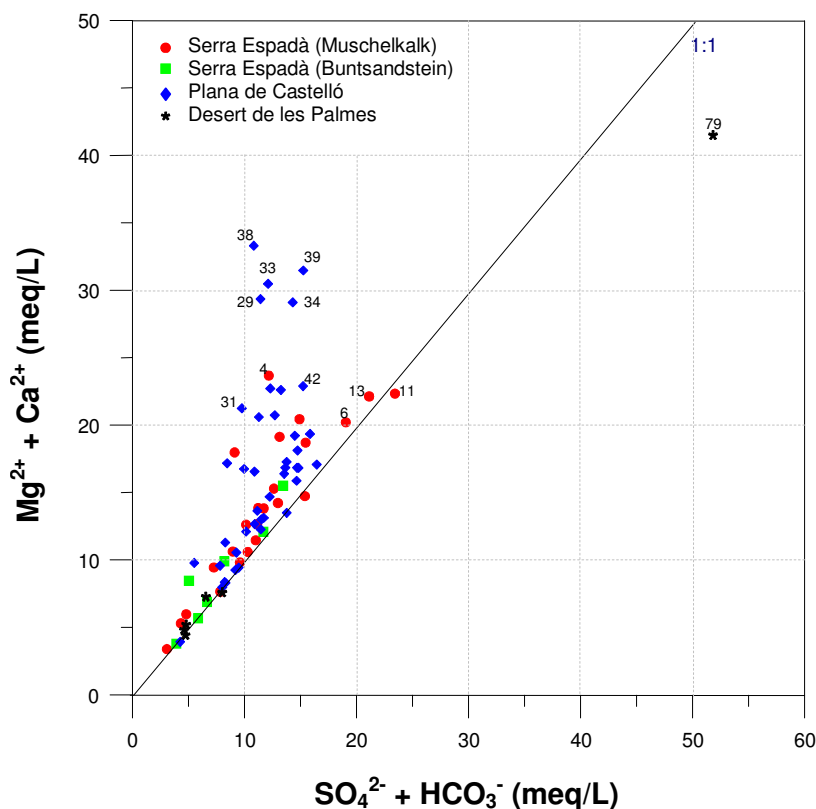


Figura 4.17. Relación entre las sumas $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ y $SO_4^{2-} + HCO_3^{-}$

Los índices hidrogeoquímicos -relaciones entre los iones disueltos en un agua- en muchos casos permiten comprender las reacciones físico-químicas que afectan a las aguas subterráneas en su camino desde las áreas de recarga hacia los puntos de descarga, y tienen relación directa con los materiales a través de los cuales circula el agua; además, indican la acción de procesos modificadores que cambian su composición, o una característica específica del agua considerada. Es importante destacar que pequeños errores analíticos pueden hacer variar de modo significativo el valor de las relaciones iónicas, especialmente en muestras que presentan una baja mineralización (Herrera, 2001). En el proceso de intrusión marina, las aguas subterráneas sufren una serie de modificaciones en su contenido en sólidos disueltos, las cuales, además de las facies originales, también depende de la intervención de los procesos físico-químicos que tienen lugar en la interacción agua-roca. Una de las relaciones iónicas más utilizadas en estudios de intrusión marina es la

relación $rCl/rHCO_3$ ya que su rápido incremento es un excelente trazador de la invasión marina, puesto que el agua marina no aporta cantidades significativas de HCO_3 , y sí de Cl , mientras que en aguas continentales sucede lo contrario (Custodio y Llamas, 2001). En aguas continentales con pH mayores de 7, esta relación iónica tiene normalmente un valor entre 0.1 y 5, en el agua de mar varía entre 20 y 50 (Herrera, 2001). En la figura 4.18 se observa el aumento progresivo de la relación $rCl/rHCO_3$ frente a la concentración de cloruros, aunque con valores también progresivamente inferiores a los correspondientes a la mezcla teórica. Esto significa que las concentraciones de bicarbonatos aumentan con la salinidad, lo que implica la existencia de procesos de disolución, que ya habían sido apuntados para justificar parte del incremento de ión calcio.

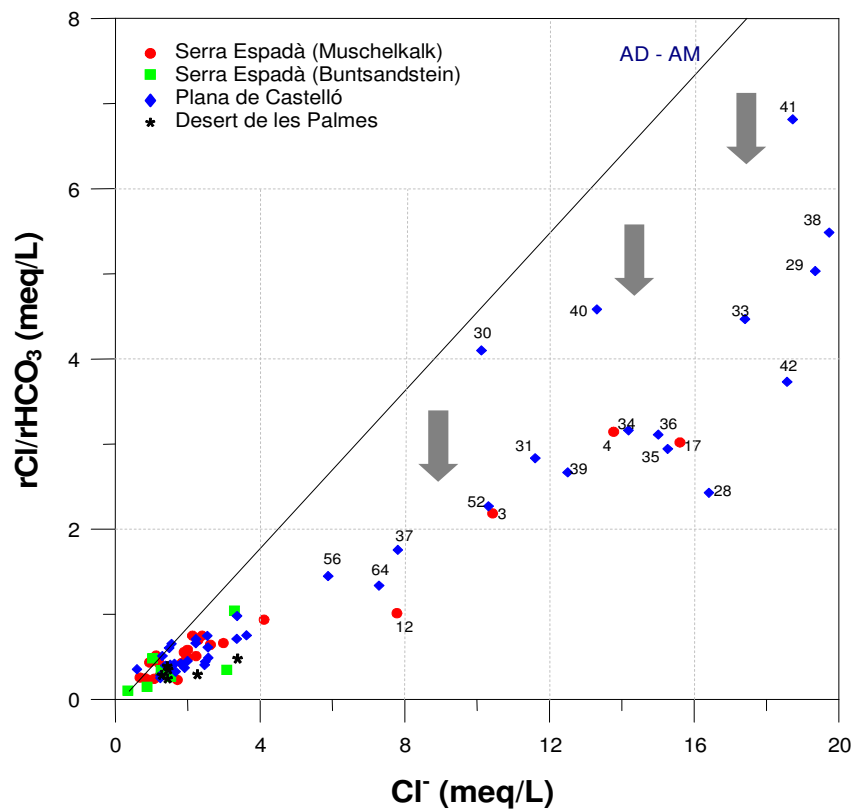


Figura 4.18. Correlación entre la relación $rCl/rHCO_3$ y la concentración de cloruros

Otra relación que puede utilizarse como indicador de contaminación marina, además de permitir el estudio de procesos de intercambio catiónico, es la que relaciona el magnesio y el calcio. La relación rMg/rCa en el agua de mar tiene un valor de 5.085, mientras que en aguas continentales se encuentra en el rango de 0.3 a 1.5; por tanto, las aguas subterráneas que han sufrido mezcla con el agua de mar también tendrán una elevada relación. En la figura 4.19, donde se representa la relación rMg/rCa frente al contenido de cloruros, se puede observar que la mayoría de las aguas tienen valores entre 0.25 y 1, independientemente del contenido salino. Sólo algunas muestras de los acuíferos triásicos están por encima de 1, característico de aguas de baja salinidad propias de terrenos dolomíticos o con silicatos magnésicos, donde la concentración de magnesio es superior a la de calcio. Sin embargo, en todas las muestras existe una relación rMg/rCa superior a la línea de mezcla agua dulce-agua de mar. Esta tendencia se podría explicar por la existencia de procesos de dedolomitización, o bien por la disolución de sales cálcico-magnésicas.

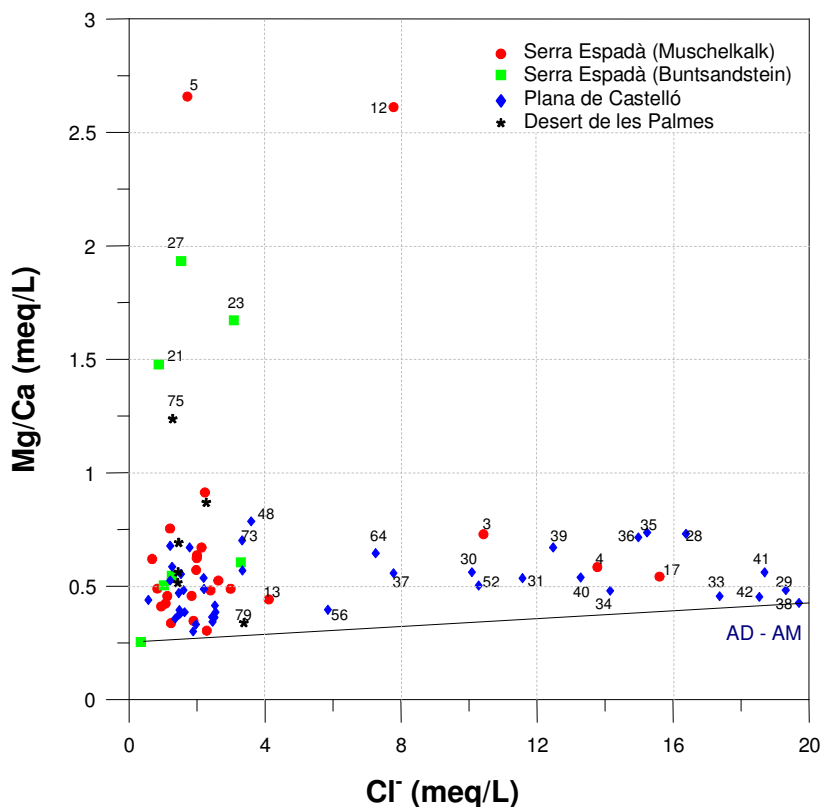


Figura 4.19. Correlación entre la relación rMg/rCa y la concentración de cloruros

La relación rSO_4/rCl se utiliza como trazador natural del tiempo de residencia de la intrusión del agua de mar. El valor de esta relación en el agua de mar es de 0.11, siendo más elevado en aguas continentales. En la figura 4.20 se representa esta relación frente a la salinidad. La relación rSO_4/rCl disminuye al aumentar la proporción de agua de mar en la mezcla, representada por el contenido en cloruros (en meq/L). En las aguas con menores contenidos en cloruro, la relación rSO_4/rCl tiene valores bastante elevados, indicando una fuente adicional de ión sulfato, posiblemente por la disolución de yeso debido al largo tiempo de residencia (Pulido-Leboeuf et al., 2003). A medida que aumenta la concentración de cloruros en el agua, el valor de la relación rSO_4/rCl se aproxima a la recta de la relación rSO_4/rCl para el agua de mar.

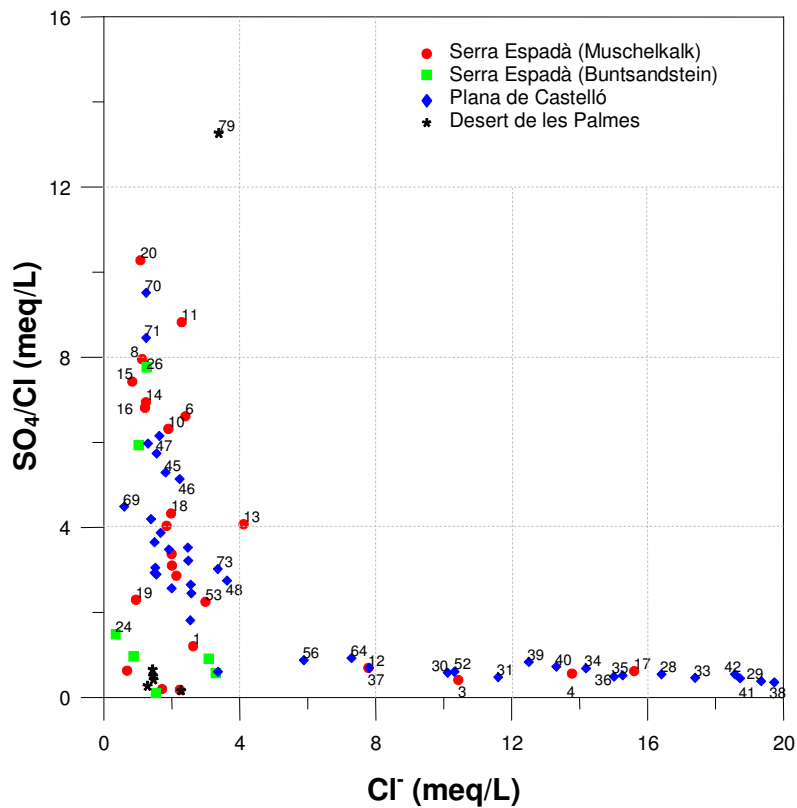


Figura 4.20. Correlación entre la relación rSO_4/rCl y la concentración de cloruros

Las muestras con altos valores de la relación r_{SO_4}/r_{Cl} y de estroncio, así como bajos valores de la relación r_{Mg}/r_{Ca} , indican un mayor tiempo de residencia de las aguas subterráneas. Este contacto conduce a una mayor disolución del yeso presente, proporcionando una fuente adicional de Sr^{2+} . Un tiempo de residencia mayor, favorece el intercambio catiónico entre el Ca^{2+} y el Na^+ , por tanto la concentración de calcio disuelto es menor.

4.2.3. Índices de saturación.

Para comprobar el estado de saturación de las aguas respecto a las fases minerales calcita, dolomita y yeso, se han calculado los índices de saturación correspondientes.

Teniendo en cuenta que la mezcla de aguas puede provocar estados de subsaturación a bajas proporciones de agua de mar, en primer lugar se estudia la relación entre los diferentes índices de saturación y la salinidad representada por el contenido en cloruros.

En las figuras 4.21 y 4.22 se representan los índices de saturación de la calcita, $IS_{calcita}$, y la dolomita, $IS_{dolomita}$, respecto a la concentración de cloruros.

Respecto al índice de saturación con la calcita (figura 4.21), a excepción de tres muestras, todos los valores son positivos y la mayoría se encuentran entre 0 y 1, independientemente de la salinidad. Los mayores valores de $IS_{calcita}$ se dan a concentraciones de cloruros bajas (entre 1.5 y 4 meq/L) aunque las concentraciones de calcio sean sensiblemente menores; el progresivo incremento de la fuerza iónica con la salinidad amplía el campo de la solubilidad de la calcita de manera que, a pesar de aumentar la concentración de calcio, el índice de saturación puede permanecer más o menos constante e incluso disminuir. No obstante, no puede descartarse la posibilidad de que se produzca precipitación de calcita.

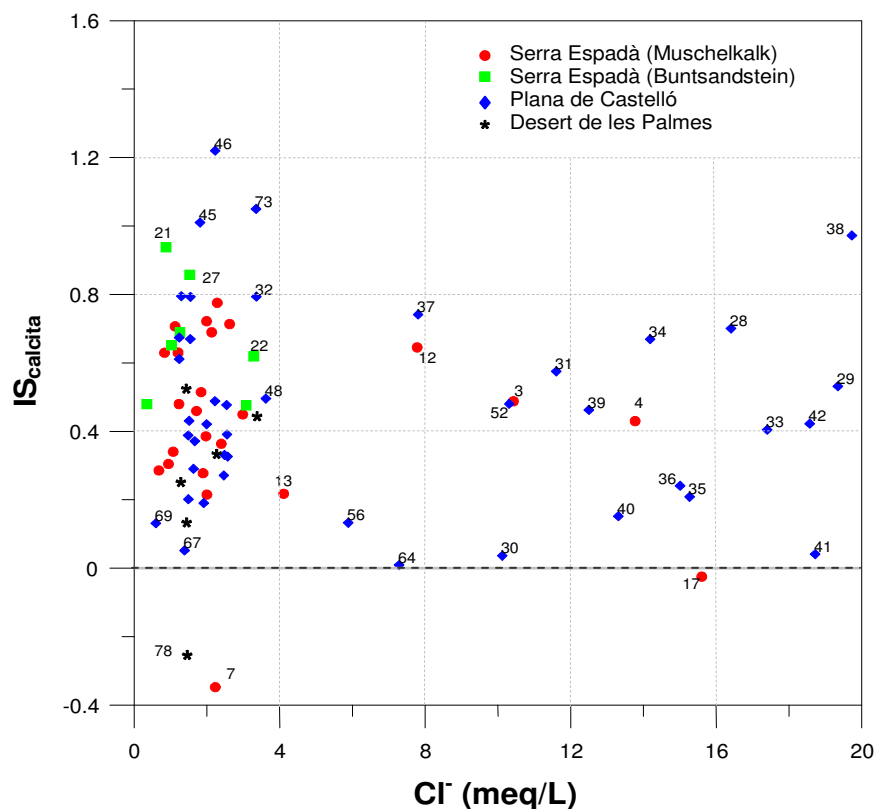


Figura 4.21. Correlación entre el $IS_{calcita}$ y la salinidad

Los índices de saturación de dolomita (figura 4.22) son positivos en la mayoría de las muestras, con valores incluso superiores a 2 en algunos casos y superiores a 1 en muchos otros. Las muestras más salinas, relativamente enriquecidas en magnesio, presentan sin embargo bajos índices de saturación, con algunas excepciones en las que se podría esperar que se produjese precipitación de dolomita. La principal limitación para que ocurra este proceso es que raramente la relación Mg/Ca es mayor que 1.

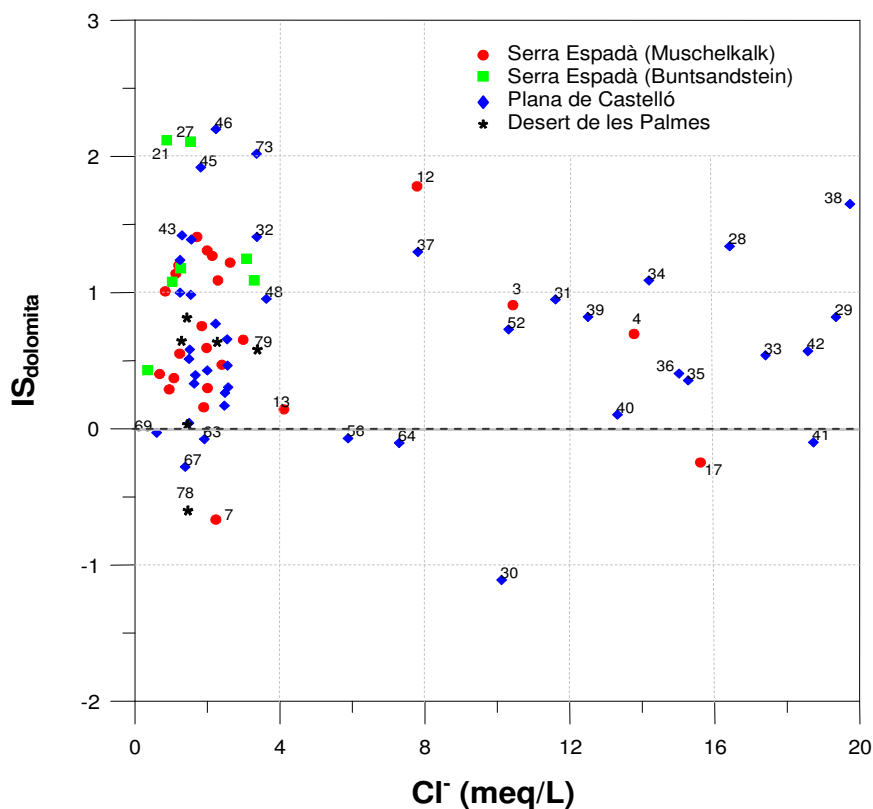


Figura 4.22. Correlación entre el $IS_{dolomita}$ y la salinidad

La figura 4.23 muestra la relación entre el índice de saturación de la calcita y el de la dolomita. Se puede apreciar que sólo dos muestras del Muschelkalk y una del Desert de les Palmes se sitúan en la región de subsaturación en ambas especies, unas pocas del cuaternario están subsaturadas con la dolomita y sobresaturadas con la calcita, mientras que la gran mayoría de muestras están sobresaturadas con los dos minerales.

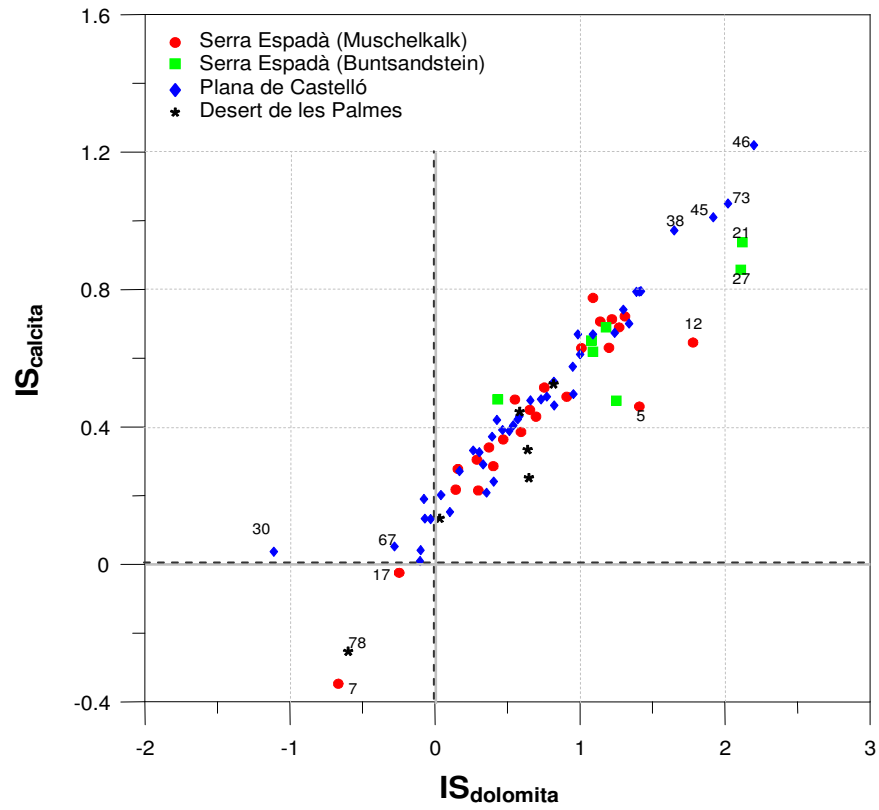


Figura 4.23. Relación entre el $IS_{calcita}$ y $IS_{dolomita}$.

Los índices de saturación con el yeso (IS_{yeso}) se pueden observar en la figura 4.24, en la que se representan frente a los cloruros. Con la excepción de la muestra n° 79, que corresponde al triásico del Desert de les Palmes, todos los valores son negativos, en un amplio rango desde un estado de gran subsaturación a un estado próximo al equilibrio.

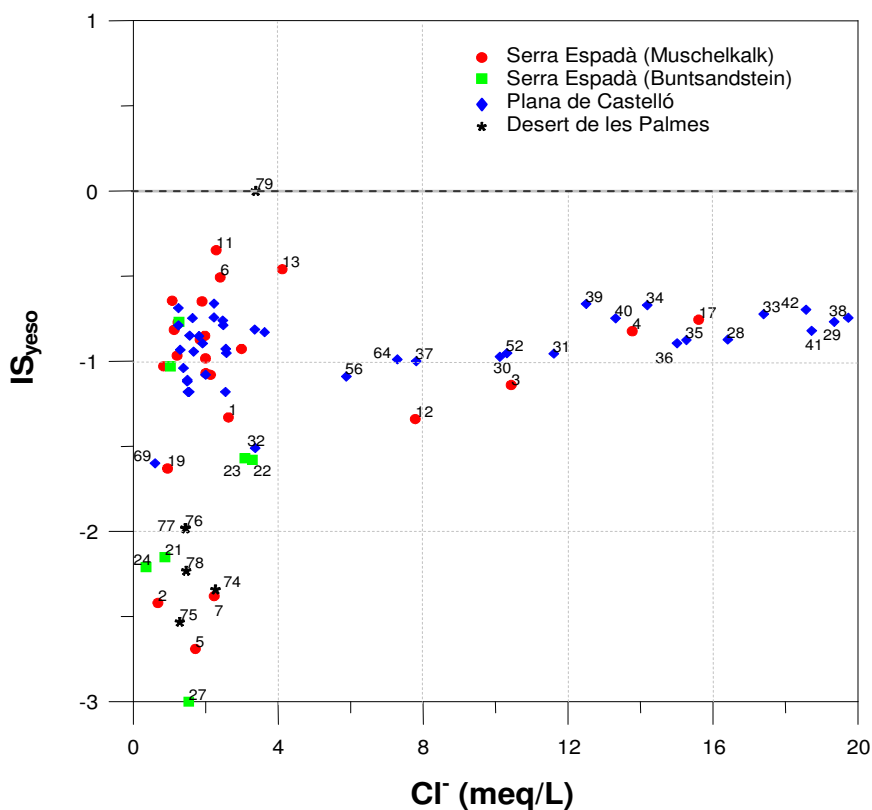


Figura 4.24. Correlación entre el IS_{Yeso} y la salinidad

4.2.4. Análisis Multivariante

Para el estudio de las relaciones entre las diversas variables químicas y el grado de relación entre las distintas muestras se ha realizado un análisis multivariante, basado en la utilización del Análisis de Cluster y Análisis de Componentes Principales.

Los parámetros seleccionados (variables) para el análisis multivariante han sido: Cl, SO_4 , HCO_3 , NO_3 , Ca, Mg, Na, K, conductividad, pH, B, Sr y Li (mg/L). Se ha prescindido de los demás elementos traza ya que no todos han sido analizados en todas las muestras y cuando no existen datos, el programa utilizado (STATGRAPHICS Plus 4.1.) identifica la

ausencia de dato con el valor cero, dando lugar al cálculo erróneo tanto de la varianza como de las coordenadas de las muestras sobre el gráfico.

El Análisis de Cluster y el Análisis de Componentes Principales se ha realizado para cada uno de los diferentes escenarios geológicos diferenciados: Buntsandstein, Muschelkalk y Cuaternario. Ambos análisis sólo se han aplicado a las variables, ya que los análisis para las observaciones no proporcionaban información adicional.

Análisis de Componentes Principales

La figura 4.25 representa el comportamiento de las diferentes variables en las muestras del Buntsandstein respecto a las dos primeras componentes, que satisfacen el 77.52% de la varianza total (I: 52.01% y II: 25.51%). La componente I está representada por los iones SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , indicando la presencia de aguas sulfatadas cálcicas. Sin embargo, en el componente II, en su extremo positivo, se agrupan estas mismas variables, acompañadas por el boro, litio y nitrato, mientras que las variables representativas de la salinidad (Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y conductividad) se sitúan en el campo negativo.

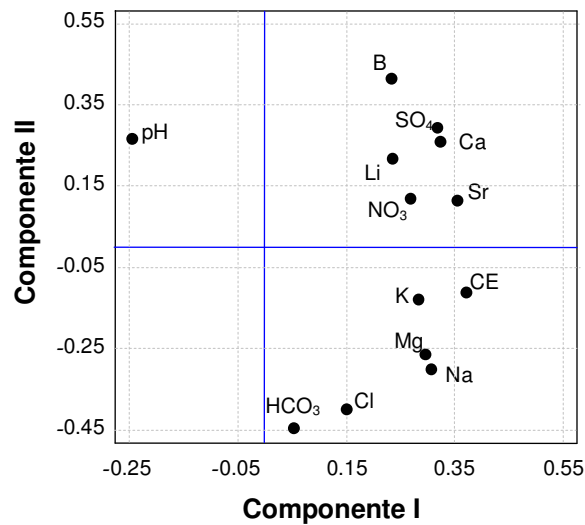


Figura 4.25. Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a la facies Buntsandstein

En el caso de las muestras del Muschelkalk (figura 4.26), los dos primeros componentes explican el 57.41% del total de la varianza (I: 38.1% y II: 19.31%). El grupo de variables que tiene mayor peso sobre el componente I representa las aguas más salinas (Na^+ , Cl^- , conductividad y Mg^{2+}). El componente II está representado por SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , indicando que este componente está asociado con una posible disolución/precipitación de rocas sulfatadas, como yeso y calcita.

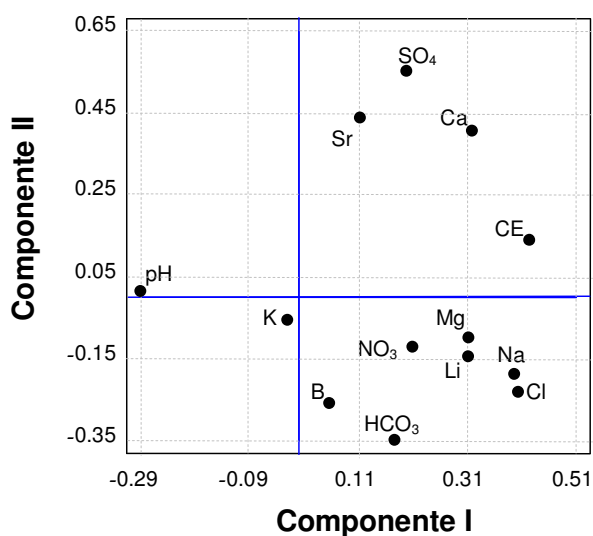


Figura 4.26. Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a la facies Muschelkalk

En las muestras del Cuaternario, el análisis de Componentes Principales define dos componentes que en conjunto explican el 63.34% de la varianza (I: 44.55% y II: 18.79%). En la figura 4.27 se representa el comportamiento de las variables con respecto a estos dos componentes.

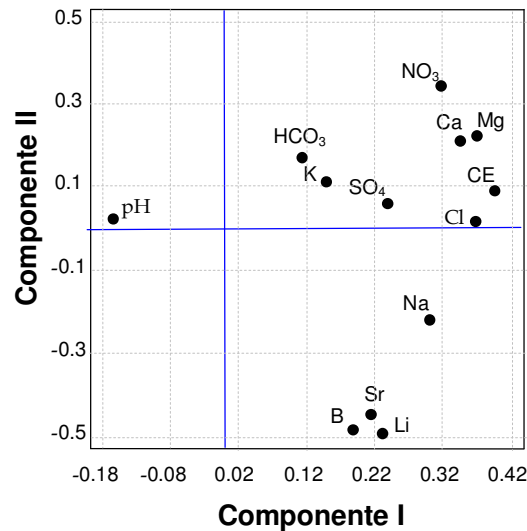


Figura 4.27. Comportamiento de las variables respecto a las dos primeras componentes para las muestras asociadas a los materiales Cuaternarios

El componente I agrupa a las variables asociadas al contenido salino de las aguas (Na^+ , Cl^- , conductividad, SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) en el extremo positivo, mientras que las variables representativas de la concentración en HCO_3^- y K^+ (que definen la fase menos salina del acuífero) se sitúan con un coeficiente de carga próximo a cero.

Ello hace pensar en la posibilidad de que la primera componente represente la evolución salina de las aguas, desde componentes más dulces a miembros más salinos, en el extremo positivo del eje de abscisas.

La segunda componente diferencia agrupaciones iónicas que pueden atribuirse a los diferentes procesos de salinización. Las variables Cl^- y conductividad, identificadas como trazadores de la intrusión marina se encuentran en el campo positivo respecto a la segunda componente, mientras que las variables Sr^{2+} , B y Li^+ se sitúan en la parte más negativa del eje de ordenadas. Con esto, podemos considerar que la segunda componente puede ser representativa de la diferenciación de los procesos de salinización. Aunque también la podemos considerar la componente característica de las aguas sulfatadas, con las variables Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} en la parte positiva.

Análisis Cluster

El Análisis Cluster pretende la estructuración de un conjunto de unidades en grupos, a partir de una matriz de similitud, permitiendo clasificar cualquier conjunto de variables y de observaciones, atendiendo a diversos criterios (Vallejos, 1997).

Para estudiar las relaciones entre las diferentes variables fisicoquímicas consideradas, se ha utilizado el Análisis Cluster con el fin de complementar el Análisis de Componentes Principales, permitiendo determinar el grado de dependencia que existe entre ellas.

El tipo de Análisis Cluster utilizado en este estudio es el método jerárquico, esto es, que la agrupación se realiza en varios niveles, dependiendo del grado de correlación entre ellos. El resultado final es una jerarquía de unión completa en la que cada grupo se une o separa en una determinada fase. Dentro de los métodos jerárquicos, se ha utilizado la estrategia de agrupamiento aglomerativo (Serrano, 2003). La selección de uno u otro método se basa en la forma en que la distancia se considera en el algoritmo de agrupación. De los distintos métodos jerárquicos aglomerativos, en este caso, se ha utilizado el de la distancia mínima, en la cual, los grupos se unen considerando la menor de las distancias existentes entre los miembros más cercanos de distintos grupos (crea grupos más homogéneos pero permite cadenas de alineamientos entre sujetos muy lejanos).

Las variables seleccionadas son las mismas que en el caso del Análisis de Componentes Principales, y se ha realizado un dendrograma para cada uno de los escenarios geológicos. Los datos han sido previamente estandarizados.

En la figura 4.28 se representa el dendrograma obtenido para el total de las observaciones del Buntsandstein, en la que se pueden distinguir dos grupos. Uno formado por el cloruro, magnesio, litio y potasio, y el otro por el resto de las variables, manteniendo al margen el ión bicarbonato y a una distancia significativamente mayor el pH. Dentro del segundo grupo se pueden diferenciar dos subgrupos, uno formado por el calcio, sulfato, estroncio y boro, que pueden proceder de la disolución de rocas sulfatadas y carbonatadas, a los que se une el nitrato a pequeña distancia, pudiéndose interpretar como una prueba de

su principal origen antrópico. El otro subgrupo está formado por el sodio y la conductividad, debido a sales de origen marino.

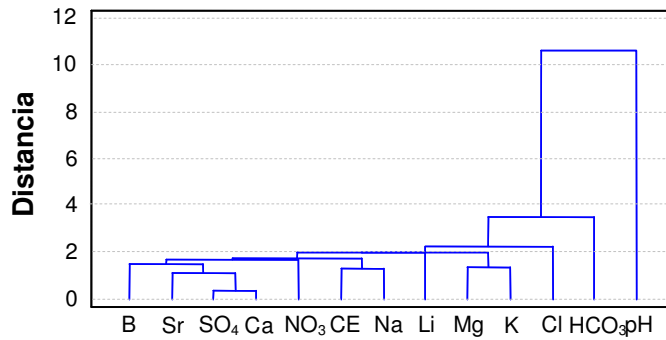


Figura 4.28. Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a la facies Buntsandstein

El dendrograma obtenido para las observaciones del Muschelkalk se representa en la figura 4.29, en la que se observan principalmente dos grupos. Uno formado por el calcio, sulfato y conductividad, y el otro por el sodio, cloruro y litio, al que se les une a cierta distancia el estroncio y posteriormente, a pequeña distancia se une el magnesio y bicarbonato. Este resultado puede indicar la disolución de yeso y la salinidad, respectivamente. A este gran grupo se les une a diferentes distancias y sin conexión entre ellas (de menor a mayor), el nitrato, boro, potasio y pH.

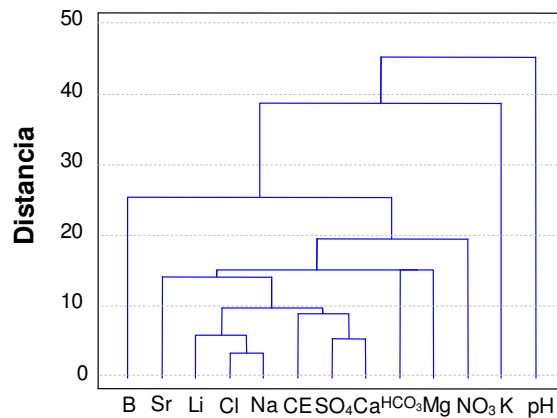


Figura 4.29. Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a la facies Muschelkalk

En la figura 4.30 se representa el dendrograma obtenido para las muestras del Cuaternario, en la que también se pueden distinguir dos grupos. Uno formado por los iones minoritarios, boro, estroncio y litio, indicando un origen común, y el otro lo forman la conductividad, el cloruro, magnesio, nitrato, calcio y sodio. En este último grupo, los distintos iones se van uniendo sucesivamente a la conductividad atendiendo al coeficiente de correlación que existe con ella. El sulfato, potasio, bicarbonato y pH aparecen desconectados del resto y unidos a los dos grupos principales a diferentes distancias.

La desconexión del pH respecto a las familias creadas en todos los materiales geológicos se produce porque este parámetro no viene condicionado por el contenido iónico considerado.

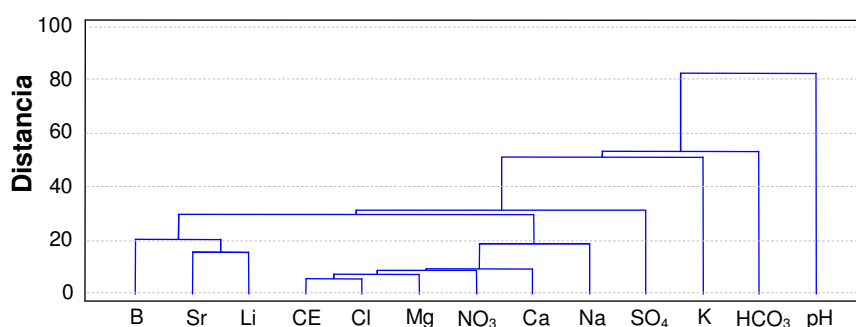


Figura 4.30. Cluster de variables correspondientes a las muestras asociadas a los materiales Cuaternarios

4.2.5. Conclusiones sobre la hidrogeoquímica general

Se diferencian tres grandes grupos de aguas: aguas dulces, aguas cloruradas y aguas sulfatadas.

Las aguas dulces corresponden a muestras procedentes de los acuíferos triásicos, tanto de facies Muschelkalk como Buntsandstein, sin afección alguna del proceso de intrusión y con concentraciones muy bajas de sulfatos; estas aguas tienen bajos contenidos

de iones mayoritarios y muy bajos de los iones minoritarios considerados y no parecen estar afectadas de manera sensible por procesos modificadores.

Las aguas cloruradas son en su mayor parte correspondientes al sector meridional del acuífero cuaternario, aunque también se incluyen algunas muestras procedentes del acuífero del Muschelkalk que en ese mismo sector subyace al acuífero cuaternario y también se encuentra salinizado. Estas aguas presentan elevadas concentraciones de sulfatos, calcio y magnesio que se pueden explicar por alimentación lateral subterránea y por procesos de cambio iónico. Asimismo, en algunos casos se encuentran también concentraciones relativamente elevadas de boro, estroncio y litio, fundamentalmente.

Las aguas sulfatadas agrupan tanto muestras de los acuíferos dolomíticos triásicos como las procedentes del sector central y meridional del acuífero cuaternario. En las primeras, además, hay concentraciones apreciables de magnesio, estroncio y litio.

Capítulo 5

Hidrogeoquímica del acuífero Pliocuaternario de la Plana de Castelló

5.1. Características generales. Facies hidroquímicas

5.2. Distribución espacial de los iones mayoritarios

- Cloruros
- Sulfatos
- Bicarbonatos
- Nitratos
- Sodio
- Calcio
- Magnesio
- Potasio

5.3. Distribución espacial de los iones minoritarios

- Boro
- Estroncio
- Litio

5.4. Relaciones iónicas



5.1. Características generales. Facies hidroquímicas

Existe una gran variedad de facies hidroquímicas en el acuífero de la Plana de Castelló, que incluye aguas de tipo bicarbonatadas cálcico-magnésicas, sulfatadas cálcico-magnésicas y cloruradas sódicas, aunque las más frecuentes son de facies sulfatada cálcica o cálcico-magnésicas.

Para el estudio de este apartado se han considerado únicamente las muestras pertenecientes al acuífero pliocuaternario, es decir, las consideradas como Plana de Castelló (Cuaternario) en el apartado de hidroquímica general (punto 4.2.) del Capítulo 4.

En primera aproximación, y conforme se observaba en el diagrama de Piper de la figura 4.3 (en el Capítulo 4), se distinguen dos tipos de aguas: cloruradas y sulfatadas. Un estudio en profundidad de estas muestras ha permitido distinguir hasta cinco familias con características diferentes entre ellas, dos dentro de las cloruradas y tres en las sulfatadas. A estas familias se les ha denominado según su localización de norte a sur: Benicàssim, Norte, Centro, Sur y Almenara.

Las cinco familias de agua del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló se diferencian en el diagrama de Piper de la figura 5.1 y se describen a continuación:

- Sur: en esta familia se engloban las muestras localizadas en la zona sur de la Plana de Castelló, entre las localidades de Nules, Vall d'Uixó y Xilxes (muestras de la 28 a la 42, 52 y 73). Son las muestras de mayor salinidad (mayor contenido en cloruros).
- Norte: pertenecen a este grupo las muestras localizadas al norte del río Mijares, en los alrededores de Castelló y Almassora (muestras 54-55, 57, 59-63, 65-68). Son de

facies entre bicarbonatadas y sulfatadas cálcicas, aunque se caracterizan por ser las más bicarbonatadas.

- Centro: este grupo está formado por las muestras localizadas en la zona centro de la Plana, al sur del río Mijares, entre éste y la población de Nules (muestras 48, 58, 69-72). Estas muestras se caracterizan por su facies sulfatada cálcica.
- Benicàssim: a esta familia pertenecen las muestras situadas en la zona más septentrional de la Plana, en las proximidades de la población de Benicàssim (muestras 56 y 64). Presentan facies sulfatada-clorurada sódico-cálcica.
- Almenara: esta familia la forman las muestras situadas en la zona más meridional de la Plana, al sur de la población de Almenara (muestras 43-47). Son sulfatadas cálcicas.

Las muestras de la zona sur y de Benicàssim son las más salinas y sus características físico-química responden en primera aproximación a la mezcla entre el agua de mar (▲M) y el agua dulce de recarga.

Por otra parte, las muestras de la zona norte, centro y Almenara, tienen un claro dominio de la componente sulfatada, debido esencialmente a la mezcla con aguas sulfatadas procedentes de los acuíferos de borde.

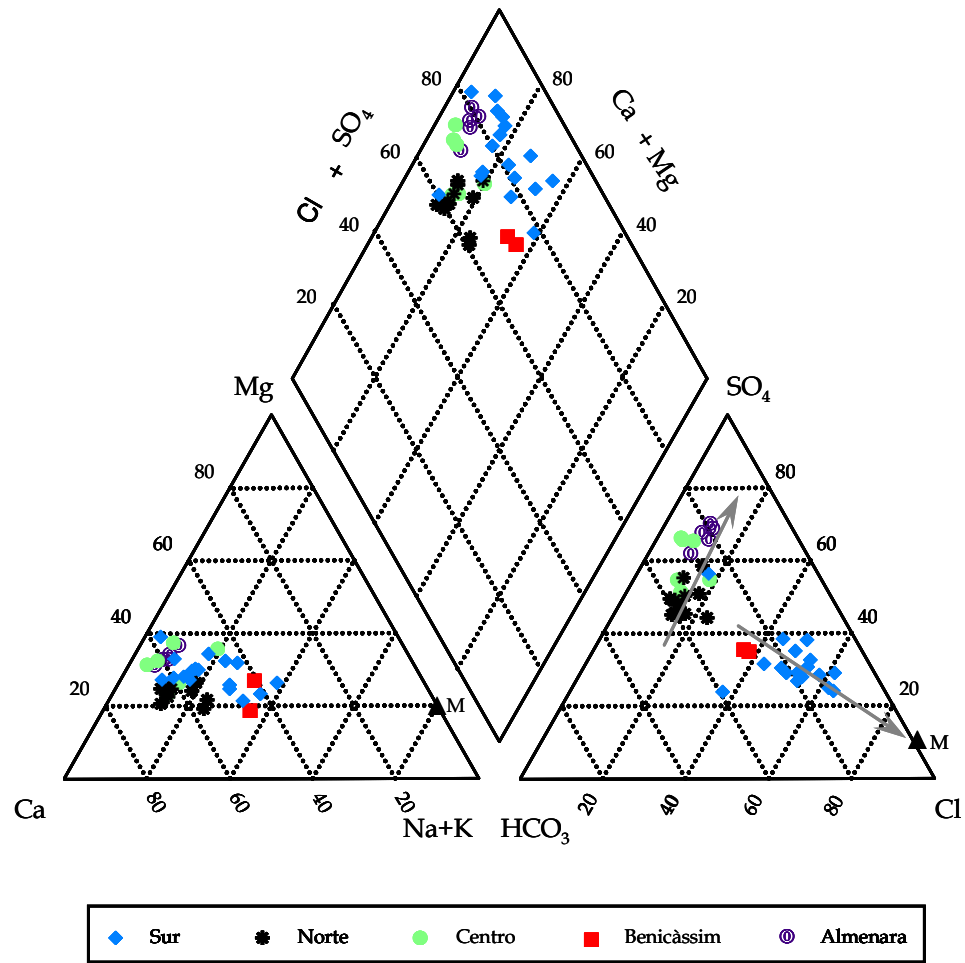


Figura 5.1. Diagrama de Piper de las muestras del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló

En cuanto a los cationes no se observan diferencias significativas, aunque se puede distinguir que las muestras de la zona norte, centro y Almenara son más cálcicas, las de Benicàssim tienen carácter sódico-cálcico y las de la zona sur tienen tanto facies cálcicas, cálcico-magnésicas como sódico-cálcicas.

En la figura 5.2 se puede observar la ubicación de los puntos de muestreo correspondientes a cada familia, junto a su número de referencia.

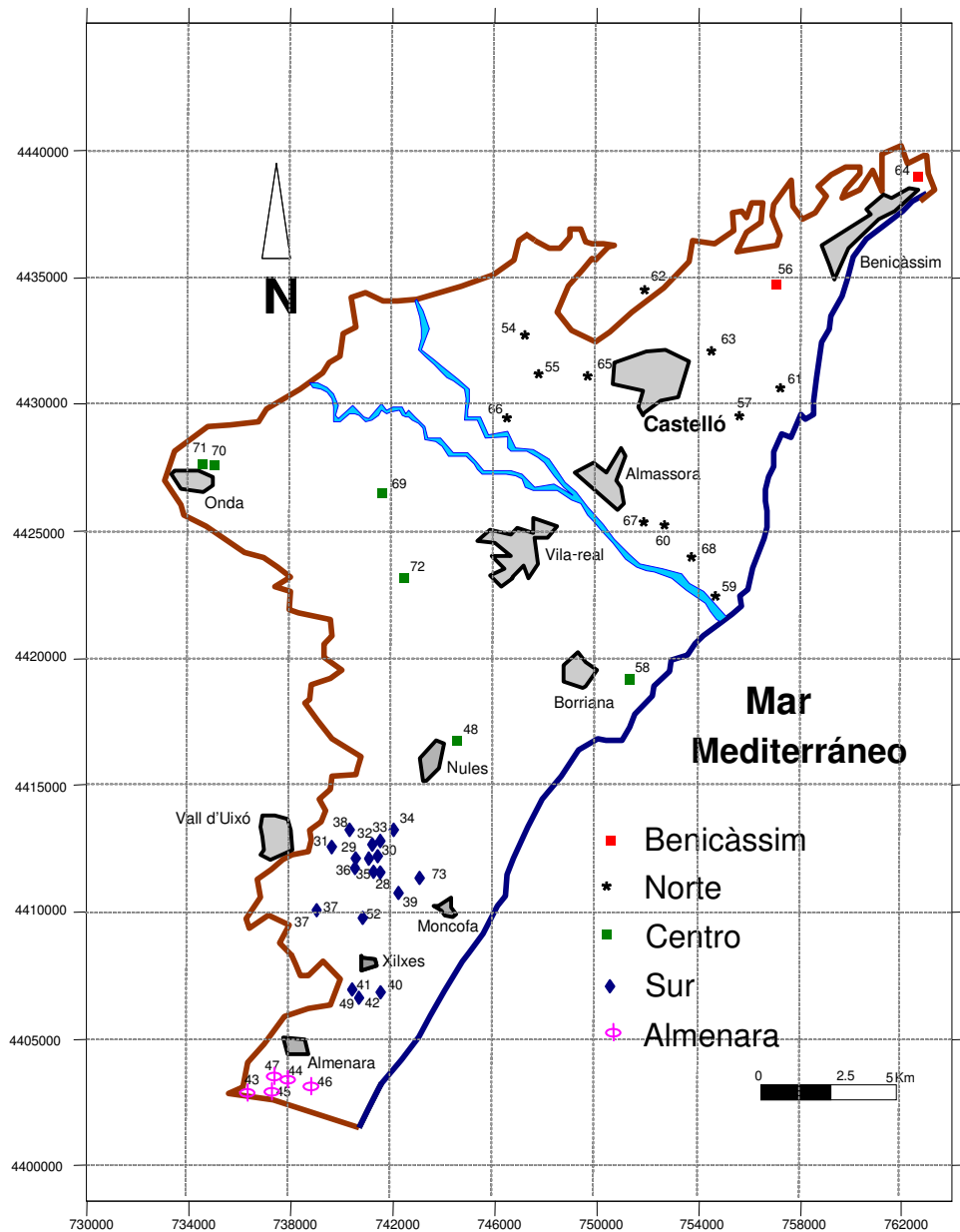


Figura 5.2. Localización de los puntos de muestreo del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló

Esta subdivisión de muestras concuerda con las afirmaciones realizadas por Tuñón (2000), que pone de manifiesto que las estructuras de los relieves de borde tienen cierta continuidad bajo el relleno de la Plana. El rasgo más significativo se puede observar en la figura 5.3 donde se muestra la separación entre los subsistemas del Espadà y de

Javalambre, definida por discontinuidades tectónicas de dirección ibérica, la más significativa de las cuales se denomina en la figura “falla ibérica”. Datos de columnas de sondeos permiten continuar esta falla bajo el relleno pliocuaternario, dando lugar a que el sustrato esté formado por materiales jurásicos y triásicos en la zona sur y por materiales cretácicos en el norte. La complejidad tectónica del sistema del Espadà permite pensar en la existencia de otras discontinuidades que compartimenten el sustrato. De hecho, el propio trazado del río Mijares podría relacionarse con esta directriz ibérica.

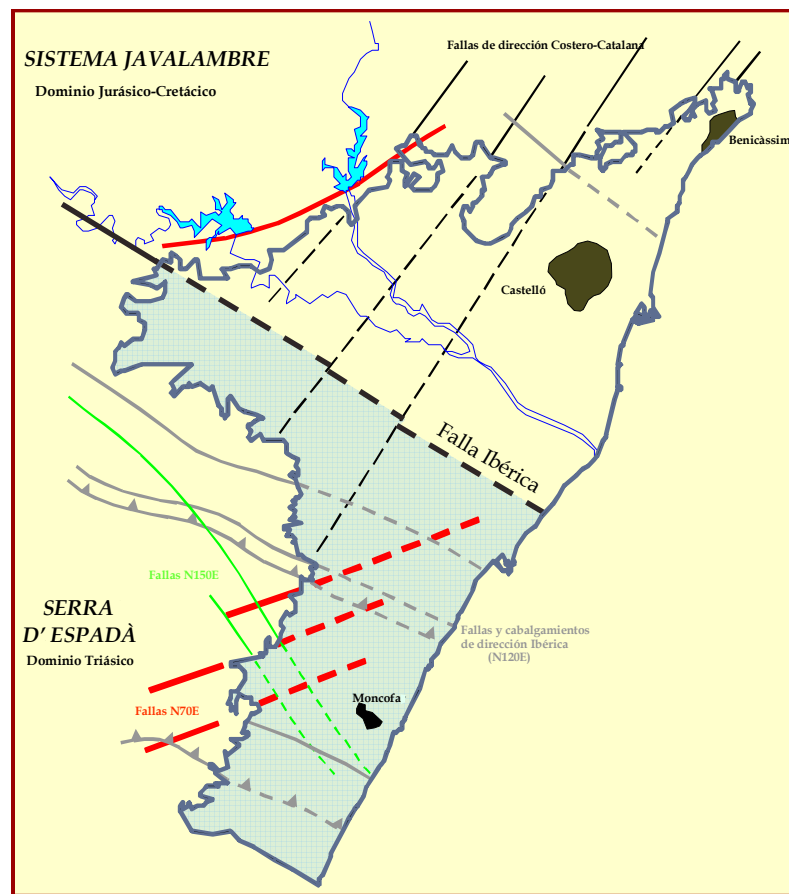


Figura 5.3. Esquema estructural de la Plana de Castelló y su entorno (las trazas discontinuas indican fracturas supuestas). Fuente: Tuñón, 2000

La geometría del substrato debe estar también influenciada por otra familia de fracturas regionales, de dirección catalánide, que pueden ser la continuidad de las existentes en el área del Desert de les Palmes. En este caso, no se tiene información que corrobore esta hipótesis, salvo la posibilidad no confirmada de que en un sondeo situado cerca de la confluencia del río Mijares y la Rambla, se atraviesan materiales cretácicos a partir de 150 metros de profundidad, lo que supondría la existencia de un alto estructural más o menos aislado.

Otras dos familias de fracturas, de directrices aproximadas N70 y N150, que afectan a los materiales pliocuatrnarios y que pueden tener saltos notables, acaban de configurar un complejo entramado, que debe tener repercusiones hidrogeoquímicas (Tuñón, 2000).

Realmente, las áreas tectónicas reconocidas en el mapa de la figura 5.3 tiene gran similitud con las zonas hidroquímicas diferenciadas, lo que evidencia la existencia de un fuerte control tectónico sobre las pautas hidrogeoquímicas de la Plana de Castelló.

5.2. Distribución espacial de los iones mayoritarios

La confección de los mapas de distribución de los diferentes parámetros es uno de los principales procedimientos de representación para la interpretación de las características fisico-químicas del agua. Permiten reconocer las características básicas del comportamiento del sistema, así como la posibilidad de que existan diferentes áreas con comportamiento hidroquímico distinto. En los mapas de distribución se representan las líneas de isocontenidos de los iones mayoritarios o minoritarios con la idea de atender a los contenidos iónicos que caracterizan cada uno de los procesos inicialmente identificados, junto al contenido salino total.

A continuación se representan los diferentes mapas de distribución, donde se pueden observar las diferencias de distribución entre iones.

➤ Cloruros

El origen principal del ión cloruro es el agua de mar, de manera que las concentraciones más altas se dan en áreas con procesos activos de intrusión marina. Aunque las concentraciones de cloruros han disminuido considerablemente en los últimos años en toda la Plana de Castelló, las concentraciones más elevadas corresponden al sector meridional, prácticamente en la mitad sur de la Plana con valores de hasta 600 mg/L, centrados en la zona comprendida entre el mar y Xilxes, así como en la zona entre la Vall d'Uixó, Nules y Moncofa. En el sector más septentrional, en los alrededores de Benicàssim, los valores son cercanos a 200 mg/L. En el resto del acuífero las concentraciones están comprendidas entre 50 y 100 mg/L (figura 5.4).

En el sector septentrional (área de Benicàssim) el agua tiende a ser de tipo sulfatada-clorurada cálcico-sódica o algún tipo de transición entre el agua dulce y el agua de mar, con una baja relación SO_4/Cl y una proporción de agua de mar de 1-1,2 %; en los sectores norte, centro y Almenara las aguas son sulfatadas cálcicas o bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas, con una elevada relación SO_4/Cl y menos del 0.7 % de agua de mar. En el sector sur el agua es de tipo clorurada cálcico-magnésica o cálcico-sódica, con una relación SO_4/Cl baja, y generalmente entre el 1,3 y 3,4 % de agua de mar.

Esta variedad de facies debe su origen a la diversa influencia de los acuíferos de borde, que en la mitad norte (Sistema de Javalambre) alimenta a la Plana de Castelló con aguas bicarbonatadas cálcicas, y en la mitad sur (Sistema del Espadà) con aguas sulfatadas cálcico-magnésicas.

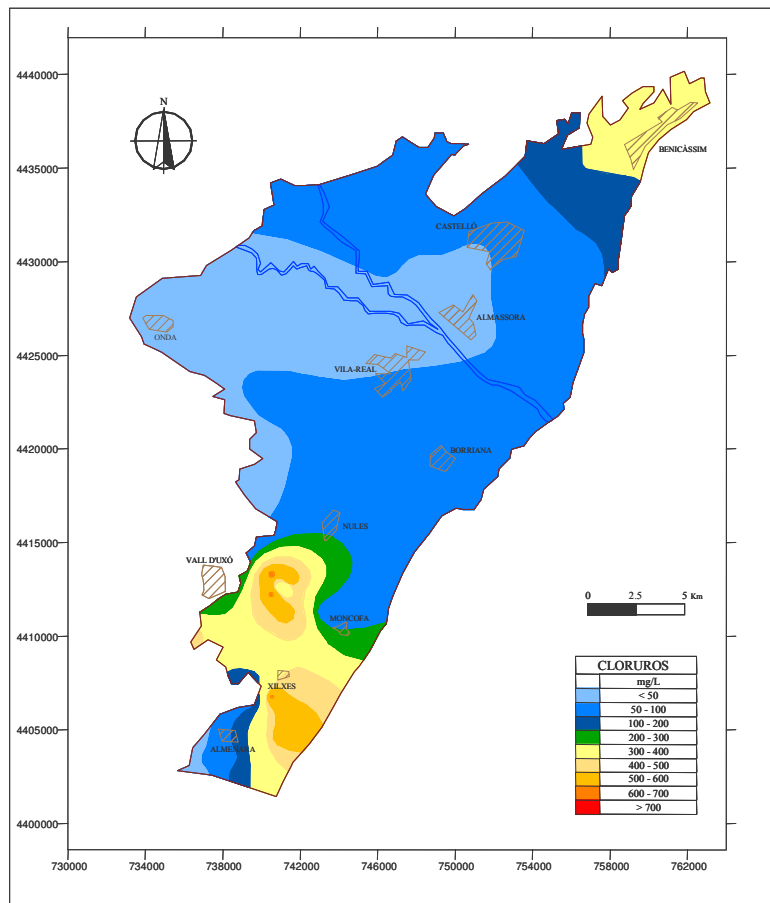


Figura 5.4. Mapa de isocontenidos de cloruros, en mg/L, en 2007

➤ Sulfatos

La figura 5.5 muestra las mayores concentraciones de sulfatos en la mitad sur (llegando a valores próximos a 1000 mg/L), entre las poblaciones de Nules y Moncofa y la zona sur de Almenara, así como en los alrededores de Onda. En el norte las concentraciones son del orden de 200-300 mg/L.

Como ya se ha comentado anteriormente, las concentraciones de sulfato varían de manera notable a cada lado del río Mijares. Evidentemente, esta línea no es arbitraria ni casual sino que responde a directrices geológicas, de manera que puede asociarse a la

continuidad lateral, bajo el relleno pliocuaternario, de la gran discontinuidad tectónica que separa el dominio Triásico de la Serra d'Espadà de los materiales esencialmente carbonatados de las estribaciones de la Sierra de Javalambre (Tuñon, 2000).

Una de las repercusiones hidrogeoquímicas más importante de esta estructura de fallas es, sin duda, la ya mencionada sobre la recarga de aguas bicarbonatadas cálcicas y sulfatadas cálcico-magnésicas al norte y sur de la fractura que separa los dominios Cretácico y Triásico, respectivamente. También se deben tener en cuenta otras influencias más locales que pueden focalizar estos aportes y establecer áreas colindantes con peculiaridades hidroquímicas muy diversas, como la presencia de altos estructurales con cierta continuidad hidráulica con los materiales pliocuaternarios o que faciliten, por ejemplo, la recarga con aguas de alta temperatura, como ocurre en el área de Vilavella; incluso, estos altos pueden independizar sectores del propio acuífero pliocuaternario (Tuñon, 2000). Probablemente, estas discontinuidades expliquen satisfactoriamente la distribución irregular de las aguas sulfatadas en el sector meridional, ciertas discontinuidades en la distribución del ión nitrato, e incluso la presencia localizada de algunos elementos minoritarios y traza cuyo origen es natural (Morell y Hernández, 2000).

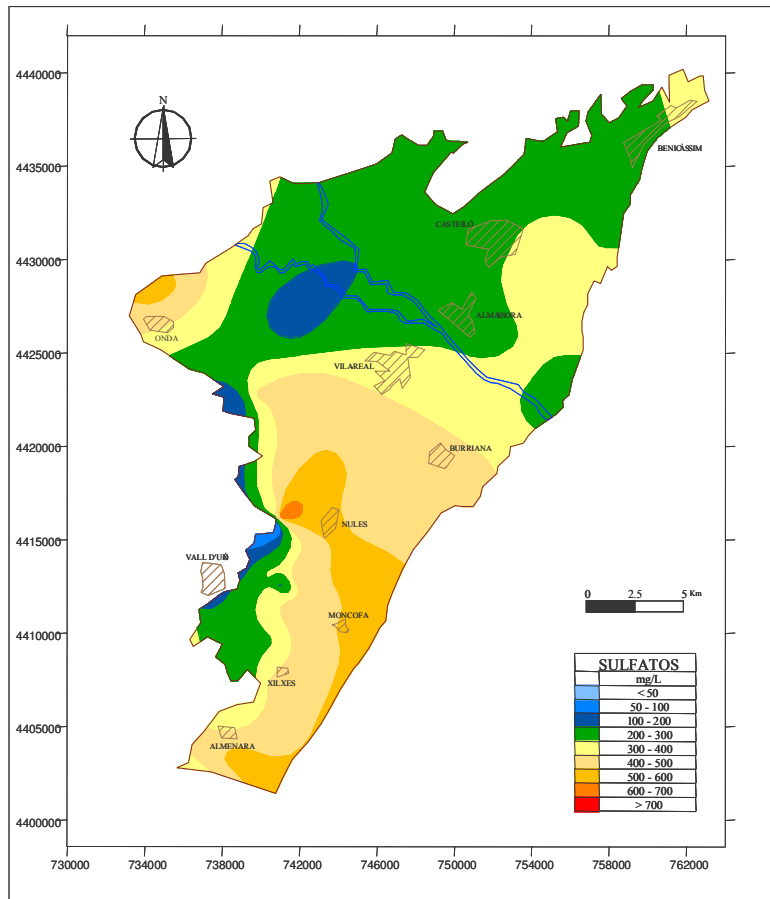


Figura 5.5. Mapa de isocontenidos de sulfatos, en mg/L, en 2007

➤ **Bicarbonatos**

La figura 5.6 muestra la distribución del ión bicarbonato, cuyas concentraciones están comprendidas en un rango de 130 a 500 mg/L. Las mayores concentraciones se encuentran en La Vilavella y Xilxes, asociadas a aguas de alta salinidad en las que la elevación de la fuerza iónica y un cierto estado de subsaturación favorecen la disolución de carbonatos.

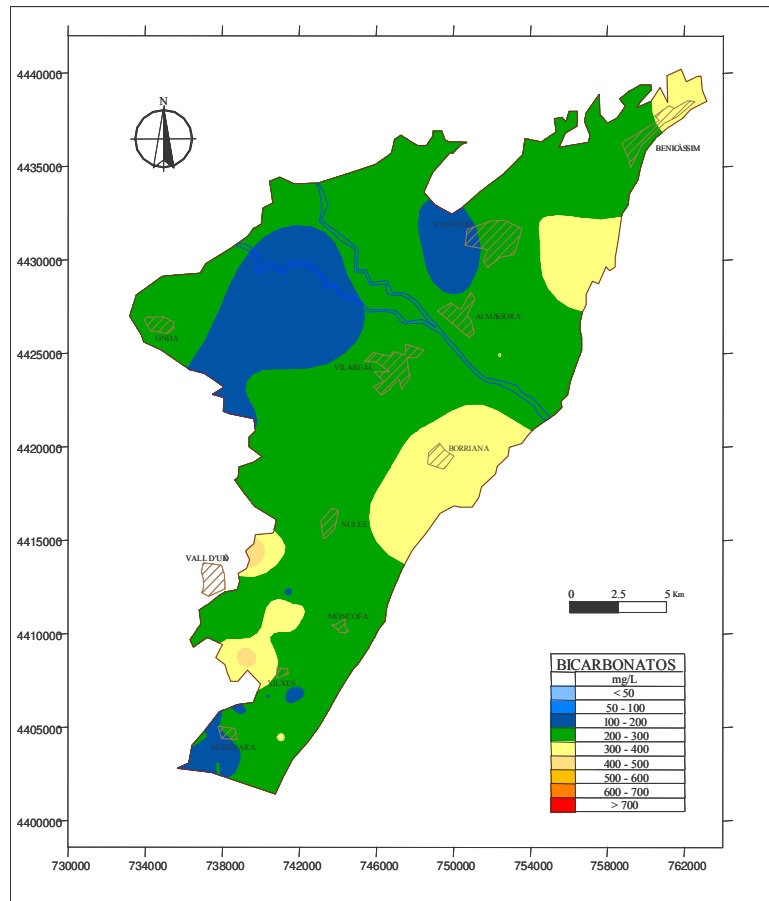


Figura 5.6. Mapa de isocontenidos de bicarbonatos, en mg/L, en 2007

➤ Nitratos

La figura 5.7 representa la distribución del ión nitrato, encontrándose concentraciones en un amplio rango de valores, desde algo menos de 20 mg/L en la desembocadura del río Mijares hasta alcanzar valores superiores a 400 mg/L, aunque la mayoría son superiores a 50 mg/L, por encima del límite de potabilidad establecido por la reglamentación técnica sanitaria española (BOE, 2003). Una de las causas de estas elevadas concentraciones es sin duda la contaminación agrícola. El cultivo de cítricos es la principal actividad agrícola de la Plana de Castelló, ocupando cerca del 80% de su superficie; en la franja costera hay áreas dedicadas al cultivo de huerta. Tradicionalmente, el sistema de riego que se utilizaba era

por inundación, con un consumo variable entre 7000 y 9000 m³/ha/año. En la actualidad el sistema de riego se ha reconvertido casi en su totalidad al riego por goteo. Por otra parte, los fertilizantes, normalmente en forma de nitrosulfato amónico, se emplean en cantidades muy superiores a las requeridas, llegando a aplicarse el doble de lo necesario. Como consecuencia de estas prácticas, los contenidos de nitrato en las aguas subterráneas llegan a alcanzar valores superiores a 400 mg/L en algunas áreas y normalmente son superiores a 100 mg/L. A las cantidades de fertilizante aplicado se le debe de sumar el propio nitrato disuelto en el agua de riego, llegando a aplicar del orden de tres o cuatro veces más nitrato del requerido por la planta. Si además consideramos la atemporalidad de las aplicaciones respecto a la demanda de absorción, el resultado es que entre el 80 y el 90% del nitrato que llega al suelo percola hacia las aguas subterráneas (Morell et al, 1996b).

Las concentraciones inferiores a 50 mg/L se localizan en las inmediaciones de los acuíferos de borde, tanto de la Serra d'Espadà al sur, como del Sistema de Javalambre al norte.

En el sector de Benicàssim los mayores contenidos de nitrato se alcanzaron en los años 90, con valores superiores a 200 mg/L. En los años posteriores, no solo no se ha continuado con el aumento, sino que se aprecia claramente una cierta tendencia a la disminución, de manera que en la actualidad no se superan los 100 mg/L.

En la zona norte, también se alcanzaron los mayores valores en la década de los 90 y en la actualidad no superan los 100 mg/L. Esta cierta estabilidad de los contenidos en nitratos en los últimos años, extensible a gran parte del acuífero, se puede deber a la drástica reducción de la cantidad de fertilizantes aplicados. La reconversión del sistema de riego a goteo no ha influido en esta reducción, ya que su implantación de manera extensa es muy reciente y la dinámica del transporte de nitratos a través de la zona no saturada no permite una respuesta tan rápida. La situación más peculiar se encuentra en el entono del río Mijares y particularmente en sus dos extremos. En este sector se encuentran las menores concentraciones de todo el acuífero, inferiores a 50 mg/L y sin cambios notables en los últimos 35 años. La razón de esta situación anómala es la influencia de recarga directa por infiltración de agua del río Mijares, y la presencia de flujos preferenciales a través de

paleocanales alimentados directamente por los embalses de Sitjar y María Cristina (Tuñón, 1998). Ésta también puede ser la razón de las bajas concentraciones de la zona costera de Almassora, cerca de la desembocadura del río Mijares.

En el sector centro y Almenara, en la actualidad los valores de nitrato son inferiores a 200 mg/L, excepto en la zona comprendida entre los municipios de Betxí y Vila-real, donde se encuentra un máximo que en el año 1996 ya era superior a 100 mg/L y en la actualidad alcanza los 300 mg/L. Se trata de una anomalía puntual que puede estar relacionada, además de con la actividad agrícola, con la existencia de vertidos de aguas residuales domésticas (Tuñón, 2000).

La zona sur tiene las mayores concentraciones de nitrato del acuífero, que han pasado de un máximo de 60 mg/L en 1976 a casi 500 mg/L en la actualidad en algunos puntos del área de la Rambleta. El incremento de nitratos en este sector puede ser debido a la utilización de agua subterránea para el riego, con contenidos crecientes de nitratos por el proceso de reciclaje. No obstante, como en el resto del acuífero, parece apreciarse una cierta tendencia a la estabilización de los contenidos.

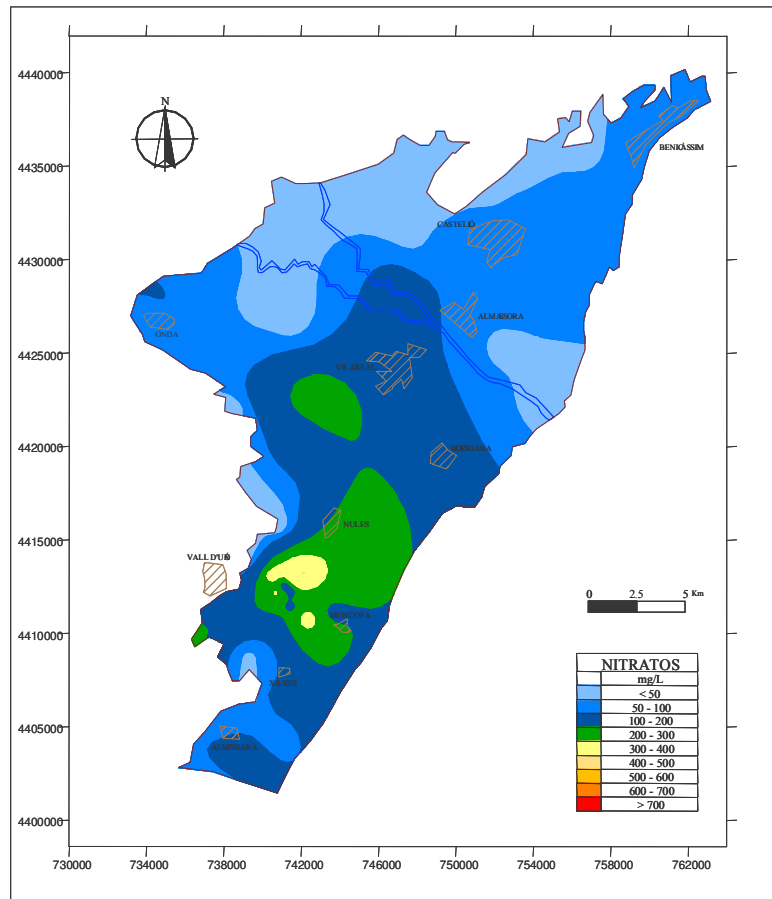


Figura 5.7. Mapa de isocontenidos de nitratos, en mg/L, en 2007

➤ Sodio

La distribución de sodio (figura 5.8) sigue un patrón similar al contenido de cloruro, ya que el sodio es un ión aportado mayoritariamente por el agua de mar.

En la zona norte, centro y Almenara los valores son inferiores a 100 mg/L, incluso menores de 30 mg/L en las zonas no costeras. En el sector septentrional, en los alrededores de Benicàssim, hay valores de 150 mg/L, pero es en el sector sur, en el área de Xilxes y Moncofa, donde se alcanzan las máximas concentraciones con valores próximos a 300 mg/L.

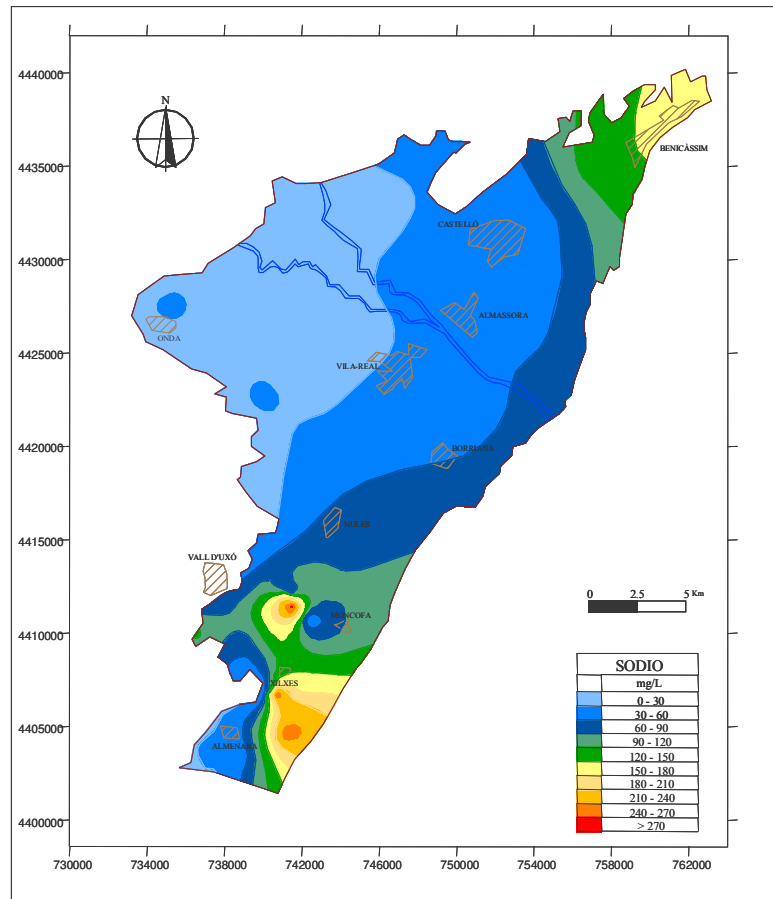


Figura 5.8. Mapa de isocontenidos de sodio, en mg/L, en 2007

➤ **Calcio**

La distribución espacial del ión calcio se muestra en la figura 5.9. Los mayores contenidos en calcio están asociados a sectores con aguas sulfatadas y aquellos más afectados por intrusión marina, ya que se producen intensos procesos de intercambio iónico y de disolución de calcita, pudiendo llegar a duplicar la concentración de calcio respecto a la que correspondería a la mezcla conservativa de agua dulce y agua de mar. Las mayores concentraciones de calcio se dan en el sector meridional, alcanzando valores próximos a 400 mg/L en la zona comprendida entre las poblaciones de Nules, Moncofa,

Xilxes y La Vall d'Uixó (conocida como La Rambleta). En la parte norte, centro y Benicàssim no superan los 250 mg/L.

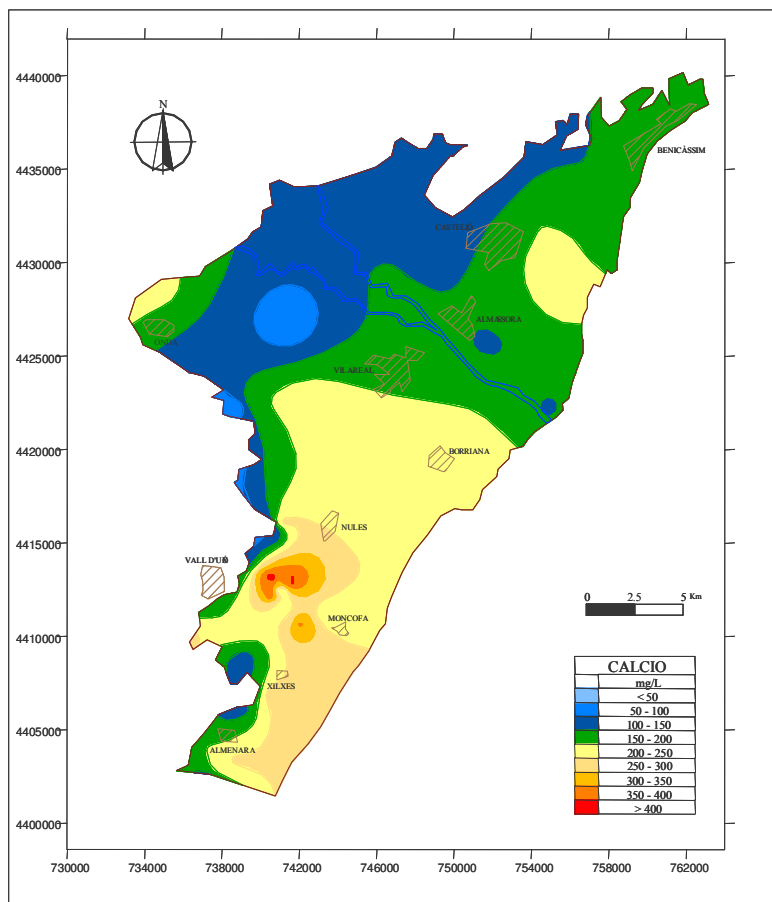


Figura 5.9. Mapa de isocontenidos de calcio, en mg/L, en 2007

➤ **Magnesio**

El ión magnesio suele presentar problemas de cumplimiento de las normas de calidad para agua de abastecimiento urbano, establecido en 50 mg/L. Como puede observarse en la figura 5.10, el sector norte de la Plana (zona norte y Benicàssim), presenta valores inferiores al límite establecido por la legislación actual, a excepción de un pozo situado al norte de Benicàssim con 70 mg/L. Sin embargo, al sur del río Mijares, en la zona centro y Almenara las concentraciones llegan hasta 80 mg/L y en el sur están comprendidas entre

80 y 168 mg/L. Las concentraciones superiores a 100 mg/L se localizan en el sector más meridional de la Plana, en las poblaciones de Xilxes y Moncofa.

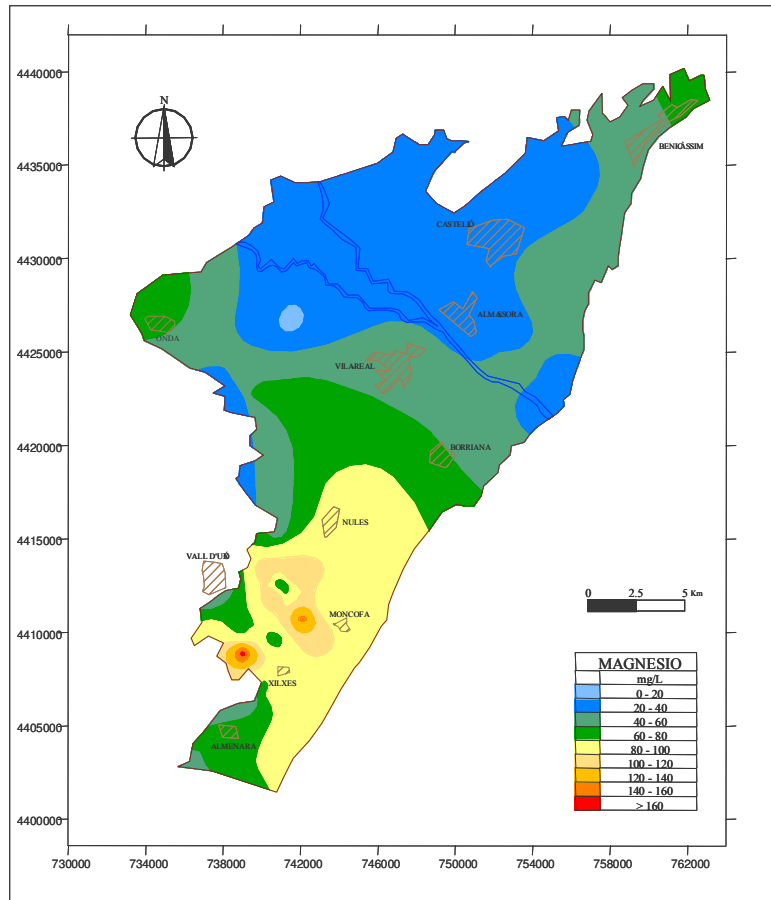


Figura 5.10. Mapa de isocontenidos de magnesio, en mg/L, en 2007

Las altas concentraciones de magnesio son de origen natural y no debidas a procesos de contaminación, por lo que poco o nada se puede hacer para rebajar esas concentraciones, con la excepción de tratamientos posteriores del agua. El magnesio de la zona sur proviene de la alimentación lateral subterránea desde los acuíferos de borde de la Serra d'Espadà, en cuya litología dominan las dolomías y hay notable presencia de formaciones yesíferas. Estos yesos aportan al agua elevados contenidos de sulfato y calcio. Cuando esta agua disuelve la dolomita adquiere cantidades equivalentes de magnesio y calcio, pero este último ión ya es abundante en el agua y se induce la precipitación de calcita. La calcita

alcanza su límite de solubilidad por efecto del ión común pero el magnesio permanece en disolución y el agua se va enriqueciendo diferencialmente en magnesio. Este proceso se conoce como disolución incongruente de la dolomita.

➤ **Potasio**

El ión potasio se encuentra en bajas concentraciones, mayoritariamente por debajo de 10 mg/L, tal como muestra la figura 5.11 en las zonas norte, Benicàssim y Almenara. Aunque se encuentran elevadas concentraciones, por encima de 20 mg/L en el sector central y sur del acuífero, alcanzando hasta los 60 mg/L en dos muestras situadas en los alrededores de Nules (Rambleta 1 y Planta ósmosis) y dos muestras pertenecientes a la población de Betxi.

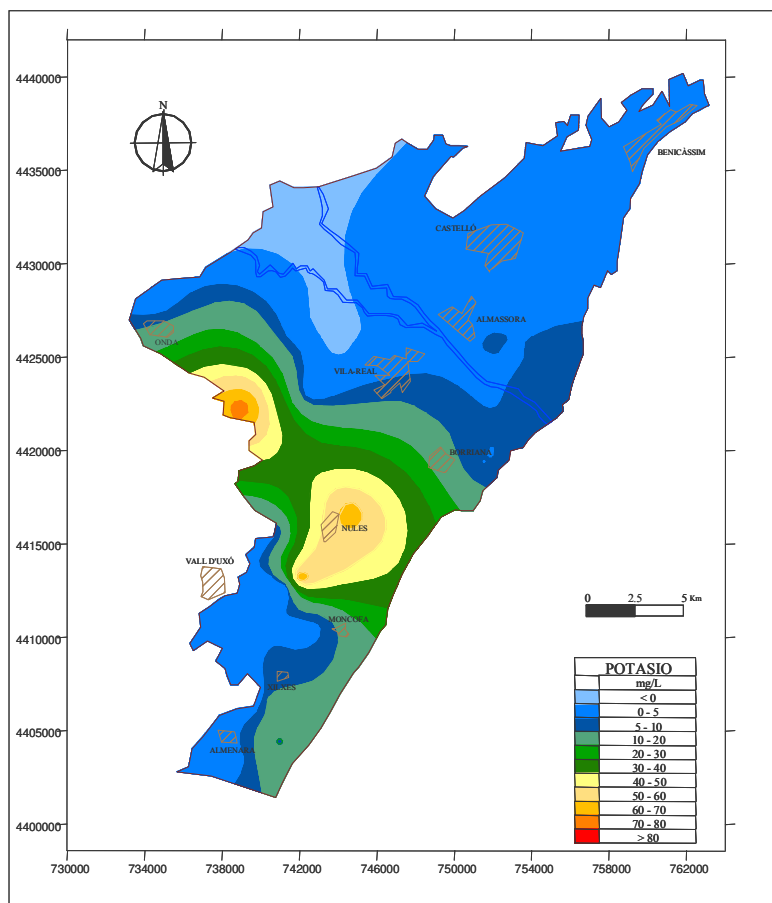


Figura 5.11. Mapa de isocontenidos de potasio, en mg/L, en 2007

5.3. Distribución espacial de los iones minoritarios

Es difícil prever la información que los iones minoritarios van a proporcionar y cuál será el ión más apropiado en un estudio hidroquímico determinado; generalmente su comportamiento ayuda a concretar los diferentes procesos físico-químicos perfilados con el estudio hidroquímico general de los iones mayoritarios. Aunque por sí mismos no aportan información suficiente, su conducta puede ser útil en el diagnóstico de los procesos en los que se ven involucrados.

Su origen puede estar relacionado con procesos de interacción agua-roca, reacciones que provocan enriquecimientos significativos al estar el agua mucho tiempo en contacto con la roca. Por ejemplo, la presencia de estroncio como impureza en la matriz de las rocas con las que puede entrar en contacto el agua, y su dificultad para incorporarse en las nuevas fases minerales, hacen que las aguas se enriquezcan diferencialmente en ellos. También pueden relacionarse, como el boro, con procesos contaminantes específicos o bien estar relacionados con fenómenos que impliquen anomalías geotérmicas positivas, como el litio.

Se puede estudiar una familia muy amplia de iones minoritarios; en nuestro caso tendremos en cuenta sólo algunos de ellos: boro, estroncio y litio. Todos ellos están presentes en el agua de mar en concentraciones notablemente más elevadas que en las aguas dulces subterráneas, por lo que pueden ser tratados como indicadores alternativos de la intrusión marina. Paralelamente, el estudio de su comportamiento geoquímico muchas veces revela que pueden estar enriquecidos en aguas salinas de diferentes orígenes por lo que su presencia puede ayudar a detectar este tipo de procesos (Giménez, 1994).

➤ **Boro**

El boro puede tener diversos orígenes, además de encontrarse en el agua de mar en concentraciones muy superiores a las del agua dulce. En la Plana de Castelló hay una gran actividad industrial, centrada principalmente en el sector cerámico, cuyos vertidos, ya sean líquidos o gaseosos, pueden provocar que el boro esté presente en concentraciones

elevadas, tanto en las aguas subterráneas como en el agua de lluvia. Por otra parte, las altas concentraciones de boro pueden deberse a la utilización de determinados fertilizantes con este elemento en su composición. Aunque el origen del boro también puede ser natural, ya que se encuentra como impureza en minerales sulfatados, pudiendo ser también relacionado con fenómenos generales de interacción agua-roca (relacionado con alimentación lateral con aguas ricas en boro).

El mapa de distribución de las concentraciones de boro en el acuífero pliocuaternalio de la Plana de Castelló (figura 5.12) muestra que la mayoría de los valores no superan los 150 $\mu\text{g/L}$, a excepción de tres zonas: una en el sector más septentrional, en los alrededores de Benicàssim, con valores entre 150 y 250 $\mu\text{g/L}$, y otras dos zonas que puntualmente superan los 500 $\mu\text{g/L}$, una en el sector sur, en los alrededores de Xilxes, y otra en la zona norte, cerca de la desembocadura del río Mijares, en la zona costera de Almassora. Tanto en la zona de Benicàssim como en la del sur, las altas concentraciones de boro van acompañadas de altas concentraciones de cloruros (figura 5.4), lo que hace pensar en un origen común proveniente del agua de mar. Sin embargo, en la zona cercana a la desembocadura del río Mijares, las altas concentraciones de boro no van acompañadas por un aumento en las concentraciones de cloruros, por tanto estas cantidades de boro tienen un origen distinto, probablemente debido a contaminación antrópica producida por las aguas residuales industriales y urbanas utilizadas para el riego de cítricos (con concentraciones medias de boro de 1.2 mg/L). El boro, en forma bórica, tiene gran movilidad y apenas sufre procesos de adsorción o precipitación en el suelo y zona no saturada (Esteller, 1994).

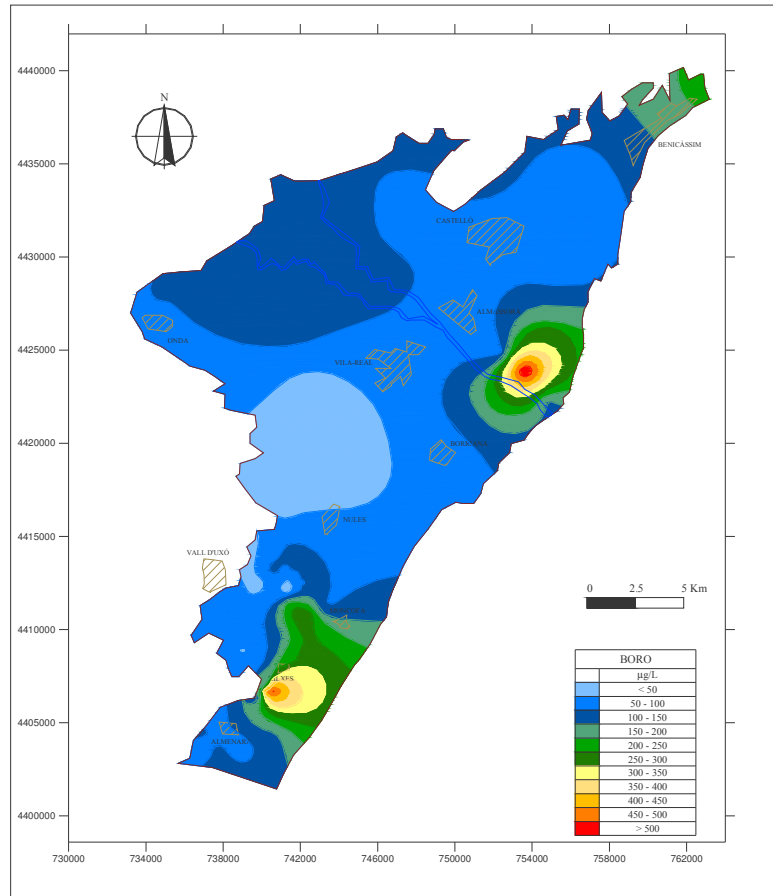


Figura 5.12. Mapa de isocontenidos de boro, en mg/L, en 2007

➤ **Estroncio**

El mapa de distribución del ión estroncio (figura 5.13) muestra que las menores concentraciones de estroncio en toda la franja costera (inferiores a 1 mg/L), se encuentran en la zona de Benicàssim. En la zona norte y centro, las concentraciones de estroncio están en el rango de 1-3 mg/L, encontrándose las mayores concentraciones en la zona costera y disminuyendo conforme nos adentramos hacia el interior. Pero es en el sector más meridional, zona sur y Almenara, sobre todo en los alrededores de Xilxes, donde el estroncio alcanza las concentraciones máximas, llegando a superar los 12 mg/L. Altos valores en el sur se pueden relacionar con diferentes aportes desde los acuíferos de borde.

Diferencias de litología justifican diferentes aportes, dando lugar a una concentración de estroncio principalmente atribuible a la existencia de un fondo geoquímico regional relacionado con los flujos de alimentación. Sobre este tipo de aporte existiría otro más localizado, superpuesto al mismo, que se localizaría en el área de Xilxes (Giménez, 1994).

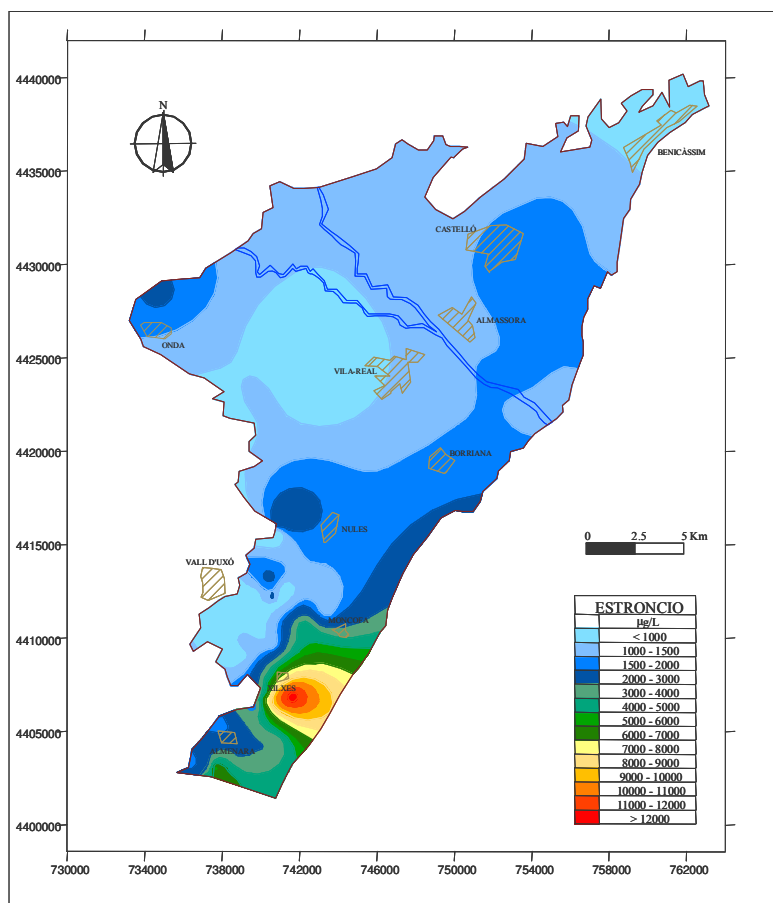


Figura 5.13. Mapa de isocontenidos de estroncio, en mg/L, en 2007

Los orígenes del estroncio, como ya se ha comentado anteriormente, pueden ser debidos, entre otros, a la presencia como impureza en algunos minerales como el aragonito, calcita, yeso y anhidrita, pudiendo las reacciones agua-roca ser las responsables de su presencia en el agua subterránea. Entre los constituyentes minoritarios, el estroncio es el que está más fuertemente ligado a los procesos de disolución de rocas carbonáticas

(Fidelibus, 1991), siendo una de las causas principales de la liberación de estroncio y su enriquecimiento en las aguas.

➤ Litio

En el mapa de distribución del ión litio de la figura 5.14 se puede observar que la mayor parte del acuífero tiene concentraciones de litio inferiores a 50 $\mu\text{g/L}$, valor medio propuesto por Heier and Billings (1970), en relación a la concentración de litio en aguas subterráneas. Sólo en la zona sur, en los alrededores de Xilxes, las concentraciones alcanzan valores puntuales máximos de 1400 $\mu\text{g/L}$. Fidelibus et al. (1992), en un estudio hidroquímico de la Plana de Castelló, sugieren la existencia de aportes de litio relacionados con flujos regionales de circulación profunda enriquecidos en este elemento y no vinculados con el proceso de intrusión marina.

Uno de los principales procesos que puede justificar las elevadas concentraciones de litio en las aguas, es la interacción entre fluidos calientes y rocas ricas en litio. Un estudio de la distribución de temperaturas en las aguas del acuífero, realizado por Giménez (1994), revela la existencia de anomalías térmicas en el sector sur, con temperaturas más elevadas en la zona comprendida entre Almenara y Xilxes.

Las altas concentraciones de litio, también pueden ser debidas al flujo regional procedente del acuífero del Muschelkalk, en el borde de la Plana, ya que se han encontrado aguas termales en la población de Vilavella. Además, se puede relacionar con los espesores mínimos de los materiales pliocuaternarios de la Plana de Castelló en el sector de Moncofa.

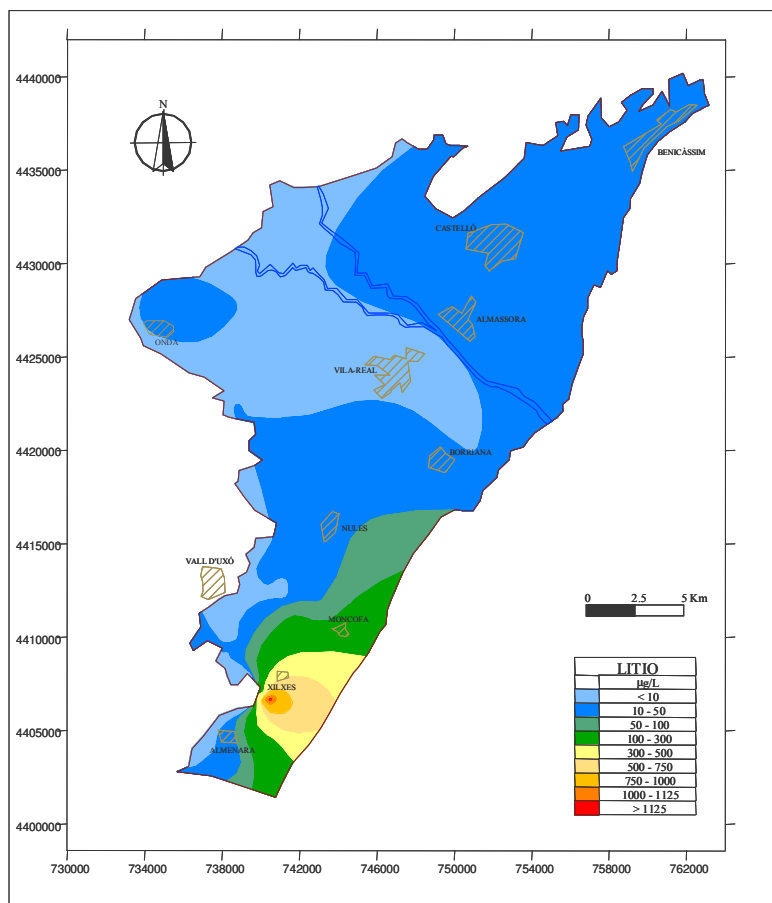


Figura 5.14. Mapa de isocontenidos de litio, en mg/L, en 2007

5.4. Relaciones iónicas

Considerando el cloruro como ión conservativo, representativo de la proporción de agua de mar intruyendo en el acuífero, se han realizado las gráficas que relacionan a este ión con los demás para las cinco familias del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló.

En la figura 5.15 se muestra la relación entre los contenidos de cloruro y sulfato; se distingue con cierta claridad un grupo de aguas sulfatadas y otro de aguas cloruradas. Las aguas de la zona sur y las dos del área de Benicàssim constituyen las aguas cloruradas, con

concentraciones de cloruros comprendidas entre 5 meq/L y 20 meq/L. Por otro lado, estas aguas tienen también elevadas concentraciones de sulfatos, muy superiores a las que le corresponderían si se tratase de aguas dulces que han sufrido mezcla diferencial con agua de mar, tal como se indica con la recta teórica de mezcla (AD - AM). Esta ganancia de sulfatos se estudia con más detalle más adelante pero se puede apuntar como hipótesis plausible que la mezcla no tiene lugar, al menos exclusivamente, con agua dulce de baja mineralización sino con agua de fuerte componente sulfatada, cuyo origen tiene que estar necesariamente en los acuíferos triásicos de borde que descargan en el acuífero de la Plana. Otras posibilidades como el origen agrícola de estos sulfatos no pueden descartarse.

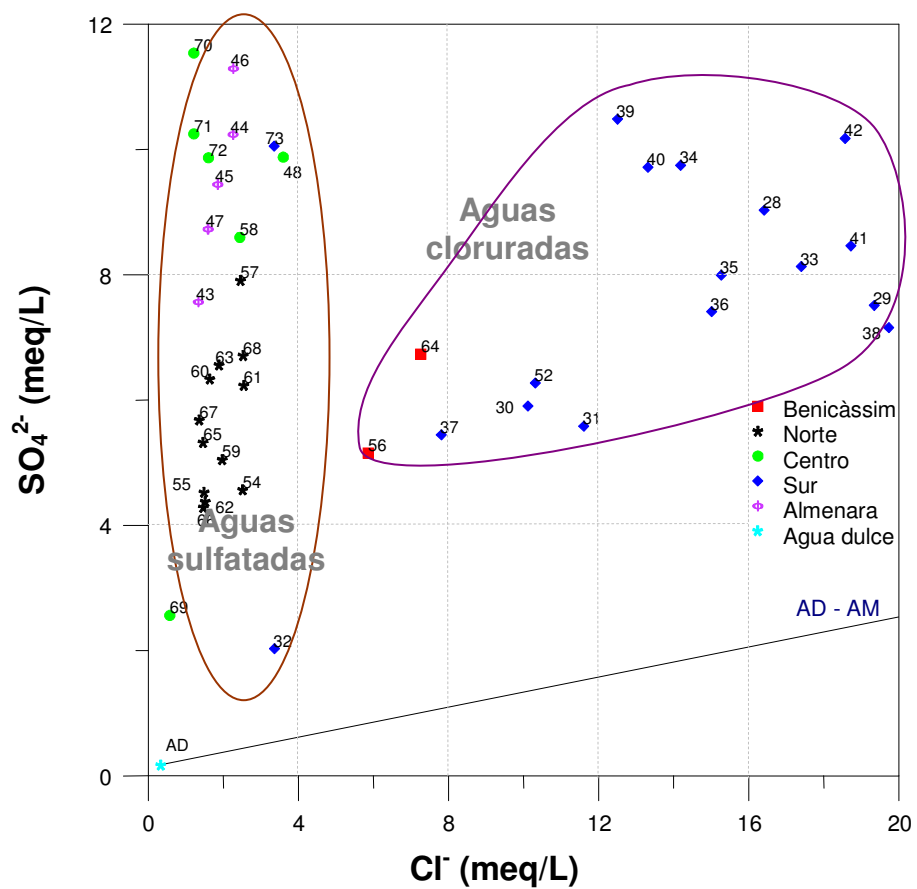


Figura 5.15. Relación entre el contenido de cloruro y sulfato en el acuífero pliocuaternario

El resto de las aguas (grupos norte, centro y Almenara) tienen bajas concentraciones de cloruros (< 5 meq/L) y elevadas de sulfatos (hasta 12 meq/L). Las muestras de la zona norte (al norte del río Mijares) son las menos sulfatadas quizás debido al hecho ya comentado de que en ese sector el agua de alimentación lateral es bicarbonatada cálcica. Las aguas de la zona centro y Almenara son más sulfatadas y muy semejantes entre sí.

En las figuras 5.16 se muestra la relación de las concentraciones de calcio respecto al cloruro. La distribución de las muestras es muy parecida a la de la figura anterior, con una clara relación en las muestras cloruradas que pone de manifiesto que la concentración de calcio aumenta con la salinidad, mientras que el resto de las familias presenta valores muy variables de calcio para un estrecho rango del contenido en cloruros. Probablemente, el hecho más destacable sea que las concentraciones de calcio de las aguas cloruradas son muy superiores a las de las aguas sulfatadas, hecho este que contrasta con la apreciable semejanza que existe en lo que respecta a las concentraciones de sulfatos de ambos tipos de aguas, que son del mismo rango. Se deduce en primera aproximación que las aguas afectadas por intrusión marina están diferencial y notablemente enriquecidas en calcio respecto al resto de las aguas en las que el origen del calcio debe ser común al de los sulfatos, sin intervención apreciable de otros procesos.

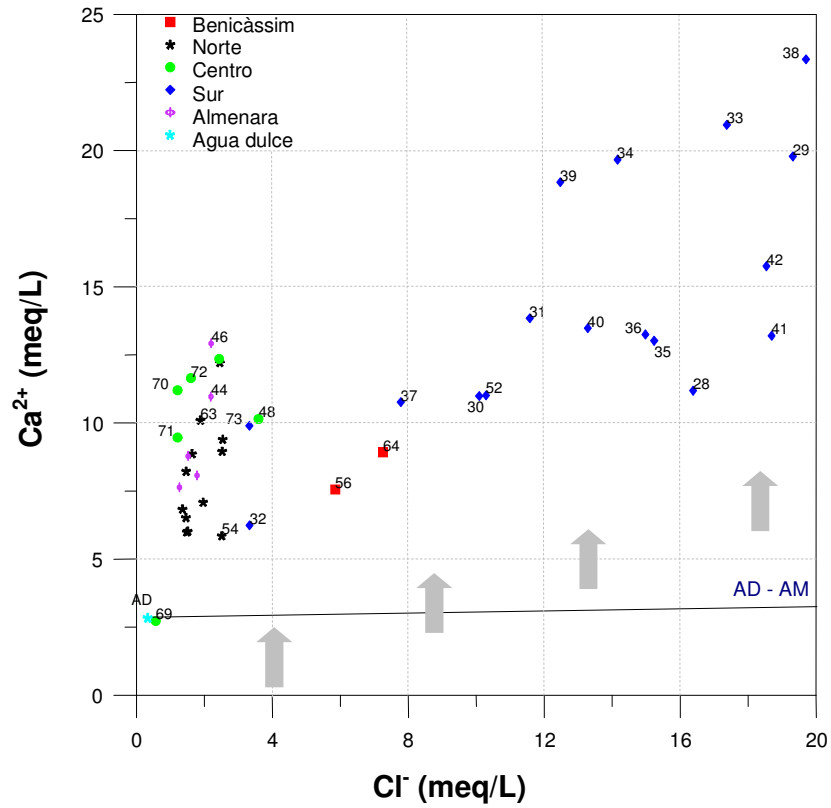


Figura 5.16. Relación entre el contenido de cloruro y calcio en el acuífero pliocuaternario

En lo que se refiere al ión magnesio (figura 5.17) la distribución es similar pero el enriquecimiento de magnesio en las muestras salinas no es cuantitativamente tan significativo como el del calcio, de manera que se asemeja más al comportamiento del sulfato, lo que sugiere que ambos iones deben tener un origen común y que el carácter salino de las muestras cloruradas no parece ser la causa de la ocurrencia de procesos de interacciones con la matriz que provoquen la adquisición de magnesio.

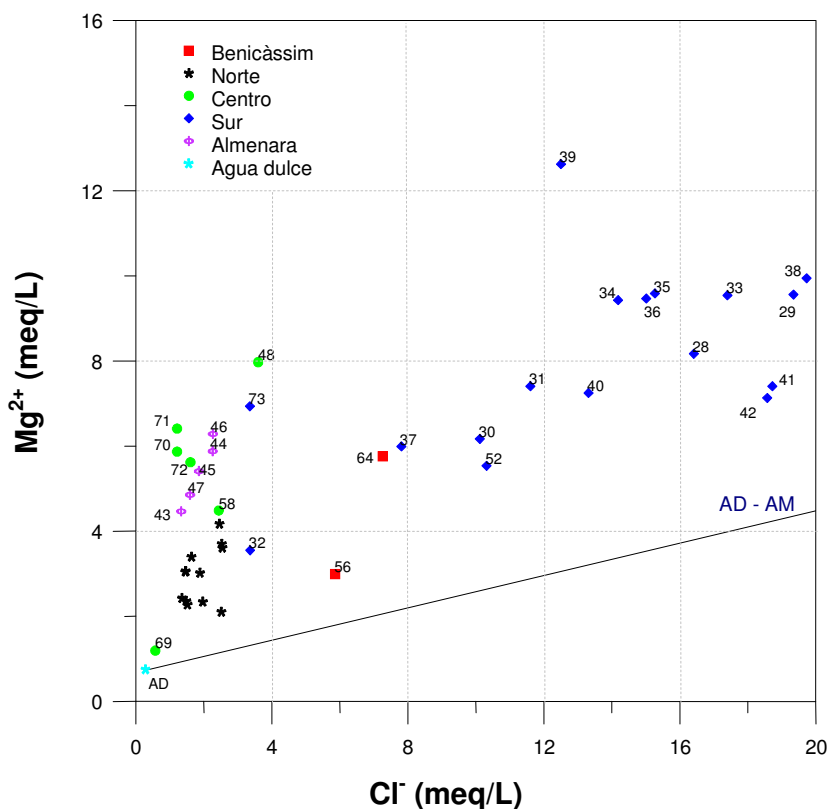


Figura 5.17. Relación entre el contenido de cloruro y magnesio en el acuífero pliocuaternario

En la figura 5.18 se representa la relación entre cloruro y sodio. El hecho más destacable es que las muestras cloruradas se encuentran por debajo de la línea de mezcla AD - AM, lo que es debido a pérdidas de sodio en el agua de mezcla como consecuencia de procesos de intercambio iónico inverso; este hecho es coherente con la ganancia de calcio que se aprecia en la figura 5.16. Las muestras de Benicàssim no parecen estar afectadas por este proceso. Las muestras de Almenara, centro y norte tienen bajas concentraciones de cloruro y la relación Na/Cl es mayor de 1, indicando un origen no marino (Vengosh et al., 2002).

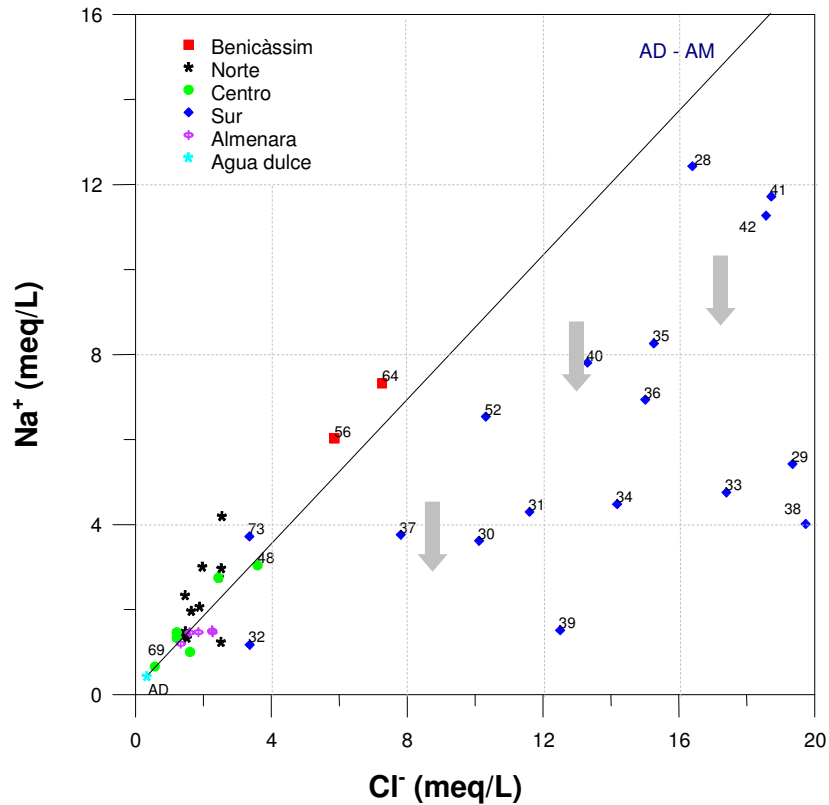


Figura 5.18. Relación entre el contenido de cloruro y sodio en el acuífero pliocuaternario

Respecto a la relación entre el cloruro y el potasio (figura 5.19), igual que ocurre con el sodio, las muestras de la zona sur se encuentran ligeramente empobrecidas en potasio, a excepción de la muestra 34 (Rambleta 1) que contiene gran cantidad de potasio. Esta deficiencia de potasio también se puede observar en las muestras de Benicàssim y puede deberse a una posible fijación del potasio en las arcillas. Las muestras de Almenara, centro y norte se encuentran todas sobre la línea de mezcla.

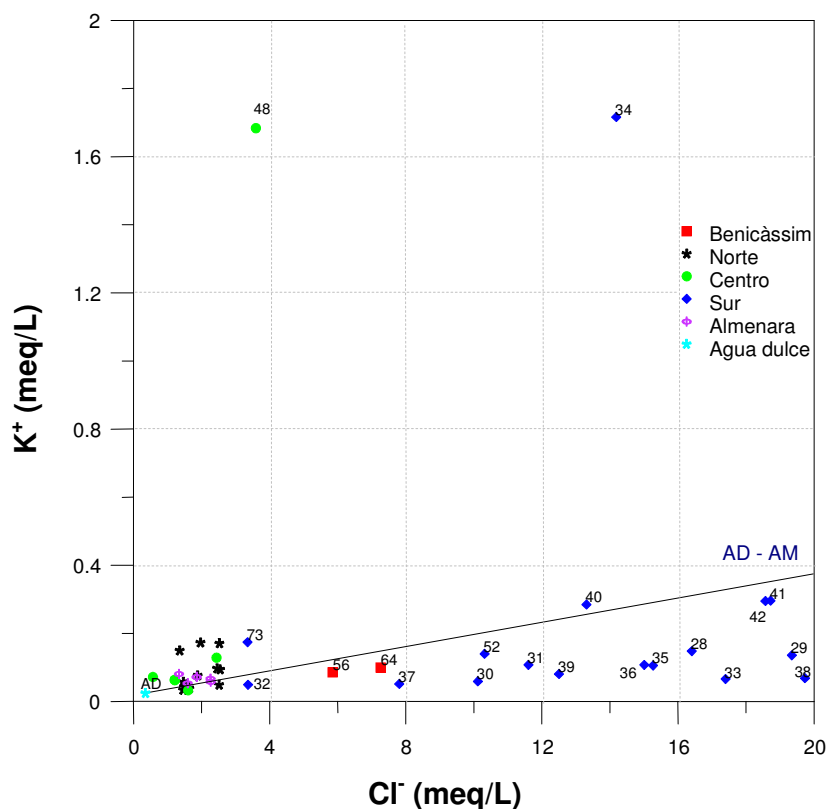


Figura 5.19. Relación entre el contenido de cloruro y potasio en el acuífero pliocuaternario

La relación entre el cloruro y el bicarbonato se ha representado en la figura 5.20, en la que se puede observar que la concentración de bicarbonato no varía mucho con la salinidad, estando todos los valores en un rango entre 1.5 y 6.5 meq/L, independientemente de la concentración de cloruro. La mayoría de las muestras salinas están enriquecidas en HCO₃ respecto al agua de mar, seguramente como consecuencia de la disolución de carbonatos favorecida por el carácter normalmente subsaturado de las aguas de mezcla.

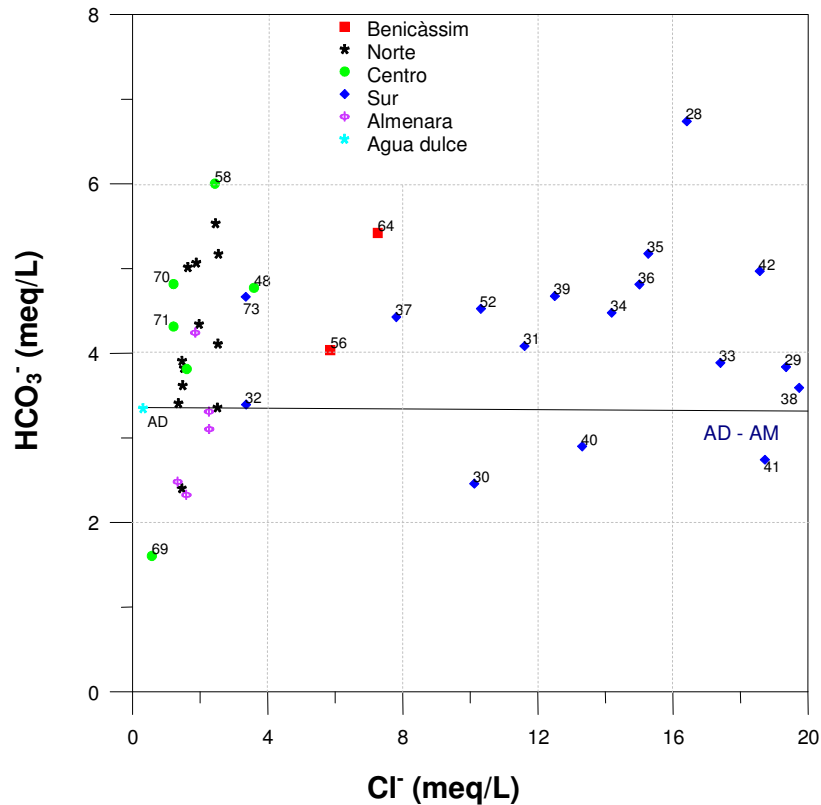


Figura 5.20. Relación entre el contenido de cloruro y bicarbonato en el acuífero pliocuaternario

En la figura 5.21 se ha representado la concentración de cloruros respecto a la de nitratos. No cabe duda sobre la procedencia de los nitratos que están, en su mayor parte, asociados a las prácticas agrícolas, aunque no se pueden descartar otros orígenes como puede ser el lavado atmosférico de NO_x de origen antrópico. En cualquier caso, la distribución de nitratos en el acuífero no debe guardar relación con los procesos geoquímicos que condicionan o controlan la existencia de los distintos tipos de agua. Sin embargo, llama la atención la distribución de las muestras ya que se asemeja mucho a la de otros iones (calcio, por ejemplo) que tienen una relación genética evidente con los cloruros. Así, en las muestras salinas parece existir una estrecha relación ya que los contenidos de nitratos aumentan claramente con la salinidad; no resulta sencillo explicar esta coincidencia, aunque se puede argumentar que es precisamente en la zona sur, la más salinizada, en donde el riego se efectúa exclusivamente con aguas subterráneas que

contienen elevadas concentraciones de nitratos mientras que en buena parte del sector central y en el sector norte el agua de riego procede mayoritariamente del río Mijares, de muy bajos contenidos en nitratos.

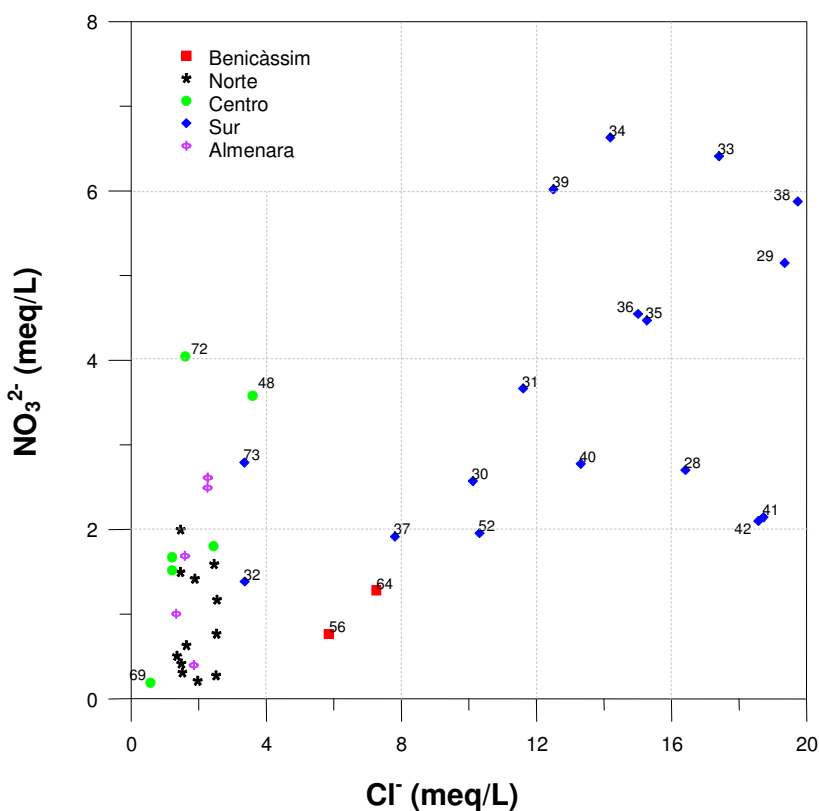


Figura 5.21. Relación entre el contenido de cloruro y nitrato en el acuífero pliocuaternario

El estudio de los iones minoritarios boro, estroncio y litio puede proporcionar información adicional sobre diversos procesos modificadores en los que intervienen, incluido el estudio de la salinización.

En la gráfica que relaciona el cloruro y el boro (figura 5.22) se puede observar la existencia de aguas, mayoritariamente pertenecientes a la zona sur, con concentraciones de boro muy superiores a las derivadas de la intrusión marina. Dentro de éstas, las muestras con mayores contenidos de boro se sitúan en los alrededores de Xilxes, como ya se indicó al comentar el mapa de isocontenidos en boro. En la zona sur, también existe un subgrupo

con concentraciones de boro cercanas a la línea de mezcla agua dulce-agua de mar, correspondientes a las muestras situadas en los alrededores de Moncofa, más cercanas a la costa. Otro subgrupo tiene concentraciones menores que la línea de mezcla agua dulce-agua de mar, estas son las muestras más cercanas a la Vall d'Uixó (conocida como la Rambleta), esto podría estar relacionado con la adsorción del boro en las arcillas.

Las muestras de Almenara, centro y norte tienen concentraciones de boro menores de 150 µg/L, a excepción de la muestra 68 (Santa Quiteria Almassora) que tiene más de 550 µg/L. Estas elevadas concentraciones de boro, probablemente, sean debidas a contaminación de origen antrópico.

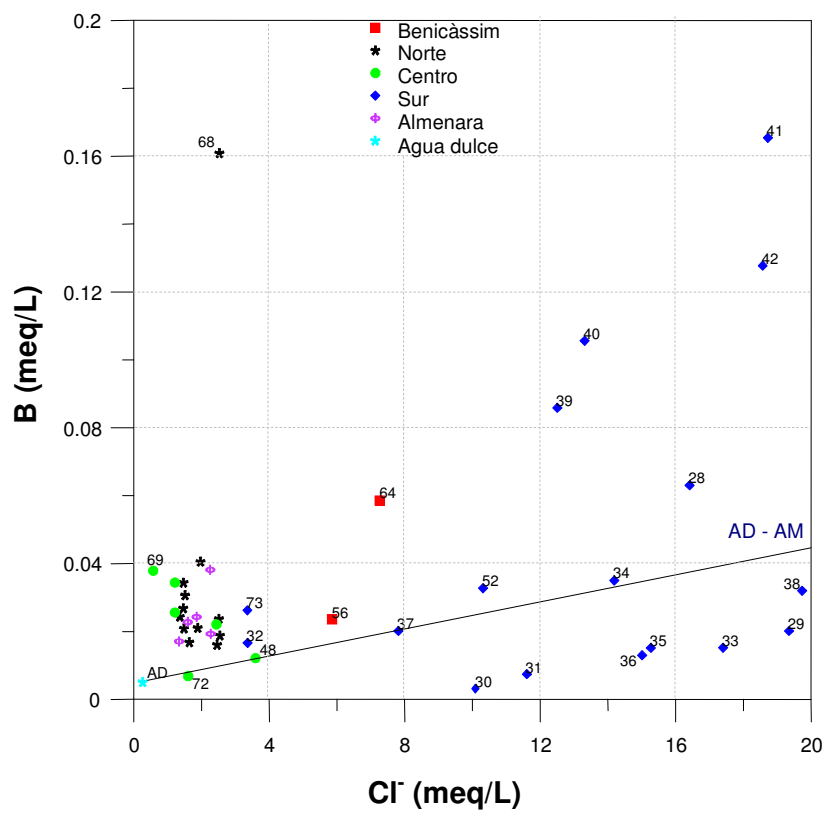


Figura 5.22. Relación entre el contenido de cloruro y boro en el acuífero pliocuaternario

En la figura 5.23 se ha representado la concentración de cloruro respecto a la de estroncio. El aspecto más significativo de esta gráfica es que la mayoría de las muestras de la zona sur tienen concentraciones de estroncio ligeramente superiores a la establecida por la línea de mezcla agua dulce-agua de mar, con la excepción de las muestras procedentes del área de Xilxes que presentan valores mucho más elevados. No se descarta la implicación del estroncio en procesos de intercambio iónico que, en todo caso, sería de escasa relevancia cuantitativa, pero además del aporte marino deben invocarse dos posibles orígenes para el estroncio que pueden ser la disolución de carbonatos, en los que el estroncio puede estar reemplazando al calcio, y los aportes asociados a los flujos sulfatados que ya han sido reiteradamente mencionados.

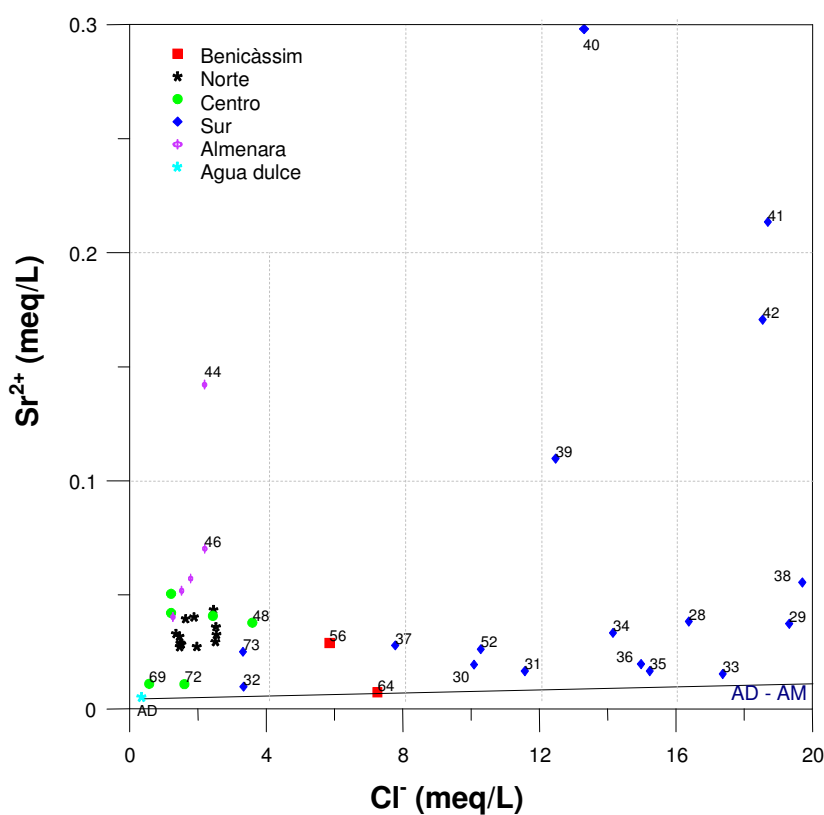


Figura 5.23. Relación entre el contenido de cloruro y estroncio en el acuífero pliocuaternario

Los procesos de disolución pueden justificar satisfactoriamente los contenidos de estroncio de las muestras del sector norte, mientras que los aportes sulfatados ayudan a explicar las del resto de las muestras. Como ya se ha indicado anteriormente, el ión Sr^{2+} puede estar presente como impureza en las redes de diversos minerales como el aragonito, calcita, yeso y anhidrita y su contenido en las aguas subterráneas puede atribuirse, al menos parcialmente, a reacciones entre el agua y la roca (Giménez, 1994). En la figura 5.24 se puede observar que los contenidos de estroncio y sulfatos presentan una buena linealidad, con la evidente excepción de las muestras del área de Xilxes, en las que el estroncio puede asociarse también a flujos laterales pero no de componente claramente sulfatada; estos flujos parecen ser muy localizados y están probablemente asociados a descargas puntuales del acuífero triásico dolomítico.

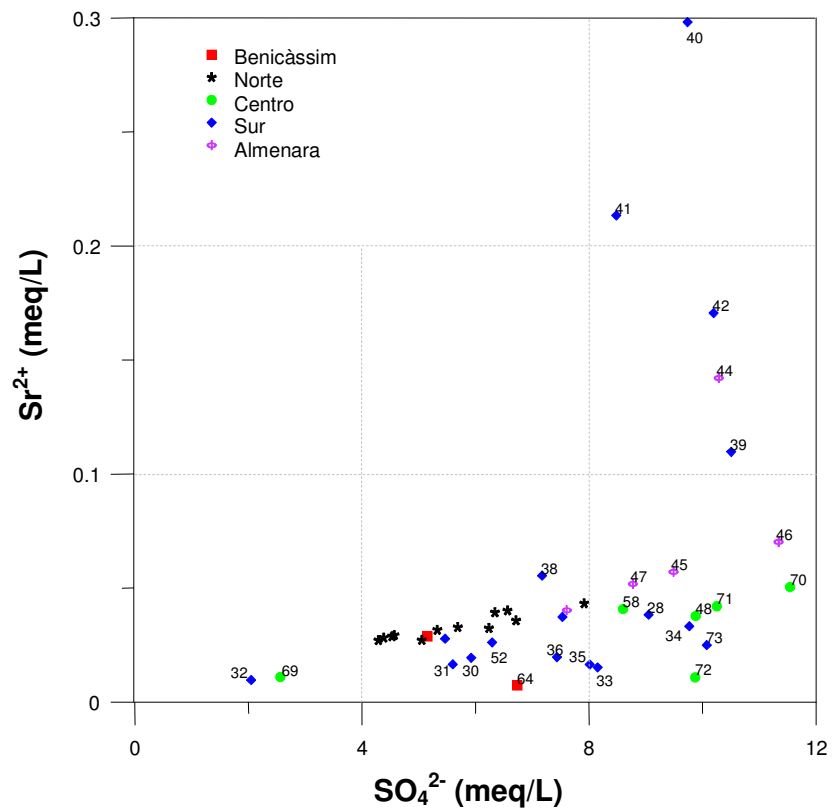


Figura 5.24. Relación entre los contenidos de sulfato y estroncio en el acuífero pliocuaternario

La relación entre el cloruro y el litio se representa en la figura 5.25, en la que se puede observar una distribución muy dispersa de las concentraciones de litio. Al igual que ocurre con el boro y el estroncio, las muestras con mayores concentraciones de litio son las de la zona sur, y más concretamente las de los alrededores de la población de Xilxes, con valores comprendidos entre 700 y 1500 µg/L. Las muestras restantes de la zona sur, así como las de las otras cuatro familias tienen valores inferiores, la mayoría menores de 50 µg/L.

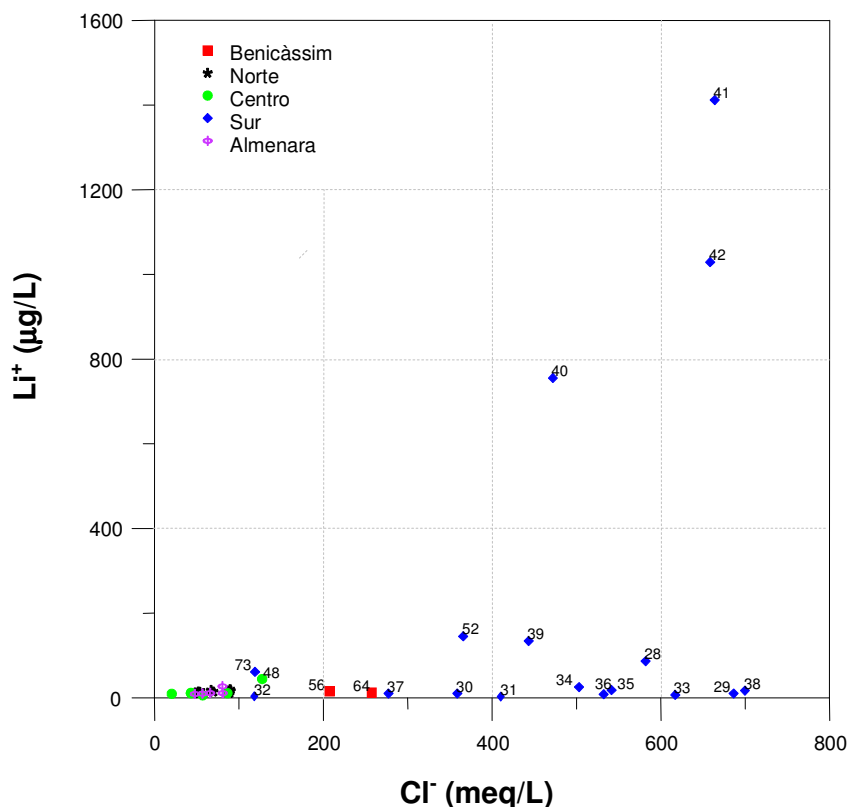


Figura 5.25. Relación entre los contenidos de cloruro y litio en el acuífero pliocuaternario

Una de las principales características del litio es su elevada movilidad geotérmica y su relación con la actividad hidrotermal. La interacción entre fluidos calientes y rocas ricas en Li⁺ es uno de los principales procesos que pueden justificar las elevadas concentraciones de litio en las aguas.

Todo esto permite considerar una posible relación entre ambos parámetros, pudiendo relacionar las elevadas concentraciones de litio en las aguas de Xilxes con la existencia de flujos regionales calientes que llevan en disolución elevadas cantidades de litio, adquiridas por interacción entre el agua y la roca.

Capítulo 6

Procesos de salinización

- 6.1. Introducción
- 6.2. Aspectos hidrogeoquímicos de la intrusión marina
- 6.3. Antecedentes sobre la salinización
- 6.4. Caracterización general de la salinización
 - 6.4.1. Relaciones iónicas
 - 6.4.2. Índices de saturación
- 6.5. Procesos modificadores
 - 6.5.1. Procesos de disolución-precipitación
 - 6.5.2. Procesos de intercambio iónico
 - 6.5.3. Procesos de oxidación-reducción
 - 6.5.4. Síntesis de los procesos modificadores
- 6.6. Evolución histórica de la intrusión marina en la Plana de Castelló
 - 6.6.1. Mapas de distribución de cloruros
 - 6.6.2. Gráficas de evolución histórica de cloruros
 - 6.6.3. Estudio de la relación entre la piezometría y los cloruros
 - 6.6.4. Índice de estado de la intrusión marina
- 6.7. Procesos que acompañan a la interacción agua-roca
- 6.8. Los iones minoritarios como indicadores de procesos de salinización



6.1. Introducción

Los acuíferos costeros constituyen una importante fuente de suministro de agua en muchas partes del mundo. Con frecuencia, las áreas costeras tienen una demanda de agua muy alta, como consecuencia de su rentabilidad agrícola y del desarrollo urbanístico y turístico asociados. En cualquier caso, debido a la proximidad y contacto con el mar, estos acuíferos requieren una especial atención en cuanto a su prospección, explotación y gestión.

A menudo, el grado de explotación supera los recursos disponibles, afectando al equilibrio hidrodinámico del acuífero y favoreciendo la intrusión del agua de mar. Según avanza la intrusión marina, la parte del acuífero en contacto con el mar es invadida por el agua de mar, los pozos se salinizan y acaban siendo abandonados (Bear, 2007).

Probablemente, la salinización es uno de los procesos contaminantes más importantes a los que se ven sometidos los acuíferos costeros, poniendo en peligro la calidad del agua y por tanto, la garantía de suministro. Además, la recuperación de la calidad del agua original puede resultar técnica y económicamente muy compleja. Estos hechos nos sitúan ante un reto que hay que superar para la preservación de los recursos, fundamentando su estudio en el conocimiento de los procesos hidrodinámicos que la generan y de los procesos hidrogeoquímicos que se desencadenan.

Este problema afecta, con mayor o menor intensidad, a los acuíferos costeros de Castelló en los que, además, se reconocen otros procesos de salinización superpuestos como son los flujos regionales salinos y la salinidad secundaria debida a las actividades agrícolas (Morell y Hernández, 2000).

En condiciones naturales, en los acuíferos que vierten sus aguas directamente al mar se crea un estado de equilibrio dinámico entre el flujo de agua dulce y el flujo de agua salada, que únicamente sufre modificaciones naturales a muy largo plazo debidas a cambios climáticos u oscilaciones del nivel del mar.

Una variación de las condiciones naturales, bien por incremento del flujo de agua dulce debido a fuertes lluvias o a recargas inducidas (recarga artificial, riego con aguas superficiales,...), bien por disminución debido esencialmente a bombeos en el acuífero, hace que el equilibrio agua dulce-agua salada se desplace en un sentido u otro.

Cuando los volúmenes de las extracciones de agua subterránea, o la disminución de la recarga reducen el flujo de agua dulce, y el agua de mar entra hacia el continente, se produce la intrusión marina. Desde el punto de vista hidrodinámico, la intrusión marina tiene lugar básicamente cuando los niveles dinámicos y/o estáticos en los pozos del interior del continente se sitúan por debajo del nivel del mar. La experiencia demuestra que una vez que se manifiesta el aumento de la salinidad, el proceso evoluciona con extrema rapidez y su vuelta al estado de equilibrio puede requerir mucho tiempo.

Así, el término *intrusión marina* se puede definir como el proceso de movimiento temporal o permanente del agua salada tierra adentro desplazando al agua dulce, cuando este proceso es consecuencia de la disminución del flujo de agua dulce hacia el mar, debido a la intervención humana, es decir a la intensa explotación del acuífero por bombeos (Morell y Hernández, 2000).

Los acuíferos costeros se caracterizan por la coexistencia de dos fases físico-químicas diferentes, el agua dulce y el agua salada, completamente miscibles entre ellas pero con propiedades tales como la densidad, temperatura, viscosidad y composición química muy diferentes. El límite de separación entre ambas fases, denominado interfase, no es brusco, sino que, realmente, es una zona de mezcla, de difusión o de transición, de anchura variable que depende esencialmente de las variaciones del nivel piezométrico, del espesor del acuífero y de la permeabilidad del acuífero costero (Custodio y Llamas, 2001).

En situación estacionaria normal, la masa de agua salada adquiere forma de cuña, apoyada en la base del acuífero y con el vértice dirigido tierra adentro (figura 6.1).

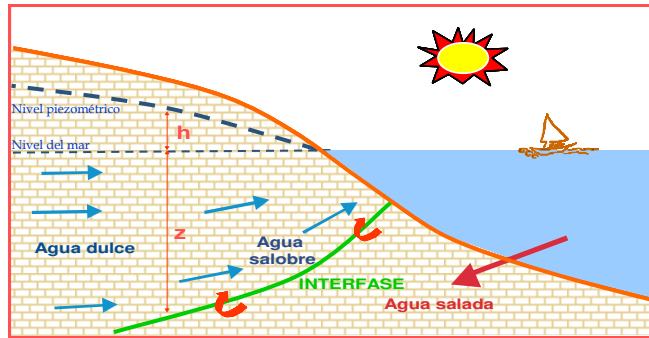


Figura 6.1. Representación de la intrusión marina

El agua de mar puede avanzar por dos mecanismos distintos: por avance de la interfase en la horizontal (avance lateral), cuando la explotación cubre una gran área, o por ascenso vertical (upconing) de la interfase bajo puntos de bombeo intensivos (figura 6.2).

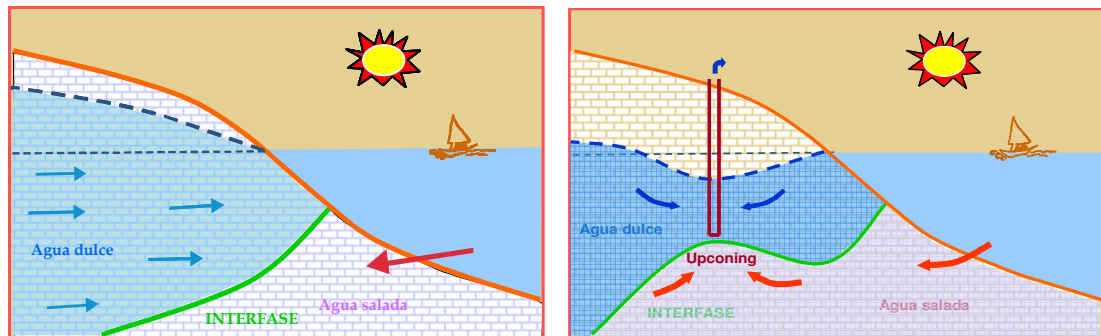


Figura 6.2. Avance lateral y ascenso vertical de la interfase

En el primer caso se puede establecer una relación entre el agua bombeada en el acuífero y el avance tierra adentro del frente salino. En el segundo caso, la explotación puntual e intensiva provoca la inflexión de la interfase hacia el punto de bombeo, llegando a invertir el flujo del agua de mezcla.

Sea cual sea el mecanismo de avance, el resultado es la entrada de agua salina en una captación que, hasta ese momento, proporcionaba agua dulce. El síntoma más claro de la existencia de intrusión marina es el incremento del contenido salino del agua; un 2% de agua de mar en un agua continental afecta seriamente a la potabilidad y usos agrícolas e industriales, mientras que un 5% la hace prácticamente inutilizable.

El proceso de intrusión marina tiene como principal consecuencia la alteración de la calidad de las aguas del acuífero que a causa de procesos de mezcla del agua dulce y del agua salada y de procesos de interacción agua - roca modifican de manera sustancial las características físicas y químicas del agua original. El hecho más llamativo de estas modificaciones es el rápido y notable aumento de la concentración de cloruros en las aguas subterráneas, que va acompañado de otras modificaciones de menor intensidad pero de gran interés para la caracterización del proceso.

6.2. Aspectos hidrogeoquímicos de la intrusión marina

Desde el punto de vista hidrogeoquímico el proceso de intrusión marina implica dos mecanismos principales:

- Mezcla entre el agua dulce y el agua salada
- Fenómenos modificadores derivados de la interacción agua-roca

El primero de ellos supone una serie de modificaciones en la composición del agua que se traducen en un incremento notable de la mineralización, como consecuencia del aporte de sales por el agua de mar.

El segundo proceso hace referencia a que la mezcla de dos fases físico-químicas diferentes origina un agua que está inicialmente en desequilibrio y que debe encontrar un nuevo estado de equilibrio con el acuífero, produciéndose reacciones entre la fracción sólida y el agua salina, que son de mayor o menor intensidad en función de factores tales como el porcentaje de mezcla, la litología del acuífero y otras condiciones de carácter específico. Este comportamiento reactivo implica la existencia de una serie de procesos

yuxtapuestos al propio proceso de mezcla, que afectarán selectivamente a los diferentes iones (Morell y Hernández, 2000).

Cuando dos fluidos miscibles de características físico-químicas diferentes entran en contacto, se origina una zona de mezcla con características que pueden considerarse intermedias entre las dos fases iniciales. Los procesos que intervienen directamente en este mecanismo son la *dispersión* y la *difusión*.

La *dispersión* es un proceso ligado al movimiento del agua a través de un medio poroso, según líneas de corriente de velocidad variable, que aprovechan los canales porosos irregulares del medio sólido. Es evidente la relación entre el proceso de dispersión y la permeabilidad del medio que atraviesa el fluido, de manera que en determinados tipos de sedimento este mecanismo será más eficaz que en otros.

La *difusión* se manifiesta a escala molecular o iónica y tiene lugar principalmente en el agua intersticial. Consiste en la migración de especies químicas como resultado de la existencia de un gradiente en su concentración. En primera aproximación, la difusión de un ión es proporcional al gradiente de su concentración y, como consecuencia, en el proceso de intrusión marina, el Cl^- se difundirá más rápidamente en el sedimento que el Mg^{2+} , que lo hará más rápidamente que el K^+ o el Ca^{2+} .

Contrariamente a lo que ocurre con el mecanismo de dispersión, la difusión no requiere movimiento del fluido, por lo que el primer proceso será predominante en los casos de alta velocidad de flujo, mientras que con movimientos lentos cobrará mayor importancia la difusión.

A efectos de nomenclatura, el resultado conjunto de los procesos de dispersión mecánica y difusión molecular se conoce como *dispersión hidrodinámica*.

El proceso de mezcla entre soluciones de composición muy diversa produce aguas con un quimismo que resulta, fundamentalmente, de una combinación lineal entre los miembros involucrados, aunque no siempre se cumple esta norma.

El principal efecto que conlleva el proceso de intrusión marina es el incremento de la concentración de determinados iones en el agua, cuya concentración en el agua de mar es muy superior a la que habitualmente se encuentra en el agua dulce (IGME-DGA, 2009).

6.3. Antecedentes sobre la salinización

El proceso de salinización es considerada la forma más extensa de contaminación de las aguas subterráneas y constituye una problemática ambiental a nivel mundial. El problema es particularmente serio en las áreas costeras de las regiones áridas y semiáridas, donde el rápido crecimiento de la población y la intensa actividad económica, han incrementado la necesidad de suministro de agua procedente de los acuíferos y en consecuencia la presión sobre estos recursos. Este escenario ha conducido, en muchas ocasiones, a la salinización de acuíferos por agua de mar debido a su sobreexplotación.

El estudio de la interacción entre el agua dulce y agua de mar en las zonas costeras ha experimentado un gran desarrollo en las últimas décadas. La investigación de este fenómeno se ha reforzado con la participación de nuevas áreas de conocimiento, tales como, la modelización numérica o la simulación matemática. Uno de los resultados obtenidos, ha sido la reciente publicación de una edición especial de la revista *Hydrogeology Journal*, con diversos artículos sobre acuíferos costeros de diversas partes del mundo; África (Steyl and Dennon, 2010), Estados Unidos, México y Canadá (Barlow and Reichard, 2010), América del sur (Bocanegra et al., 2010), Europa (Custodio, 2010) y Australia (Werner, 2010).

Como ejemplo de la extensa problemática de la intrusión de agua de mar alrededor del mundo, citaremos algunos de los trabajos que describen el estado de los acuíferos costeros en cada continente. Así, en el continente africano, se ha observado intrusión marina en el delta del Nilo, ocupando una extensión subterránea hasta de 60 Km, como resultado de la extensa explotación (Sherif, 1999). Otras zonas afectadas son Túnez (Paniconi et al., 2001; Trabelsi et al., 2007), Libia (Elhassadi, 2008), Mozambique (Graas and Savenije, 2008), Senegal (Faye et al., 2003), Nigeria (Adepelumi et al., 2008), etc.

En los acuíferos costeros de Estados Unidos se reconoció la problemática de la intrusión marina ya desde 1854 en Long Island, New York (Back and Freeze, 1983). Barlow (2003) ha realizado una revisión de la intrusión marina a lo largo de la costa Atlántica de los Estados Unidos. La costa del Pacífico ha sido estudiada por el departamento de recursos de agua de California (California Department of Water Resources, 1985), Dion and Simioka (1984) y Hanson et al. (2009). Los acuíferos más estudiados a lo largo de la historia han sido el de New Jersey, que desde 1890 y después de empezar a bombear los primeros pozos, los niveles de agua descendieron por debajo del nivel del mar (Lacombe and Carleton, 2002), y el de Florida, donde la intrusión marina es un tema de preocupación desde la década de 1930 (Renken et al., 2005).

La literatura sobre los acuíferos costeros de Canadá es escasa, pero se pueden destacar los estudios de salinidad de origen natural realizados por Carr (1969), Van der Kamp (1981), Dakin et al. (1983) y Bridger and Allen (2006). Comte and Banton (2006) han estudiado el acuífero de Isla Magdalena, cuya intrusión es debida a bombeos intensivos.

En América del sur, durante los últimos 40 años, el agua subterránea se ha utilizado sin control para la agricultura y la industria, deteriorando su calidad. En acuíferos costeros este problema se ha traducido en una salinización de las aguas, siendo el principal problema en acuíferos de Argentina (La Plata y Mar de Plata) (Bocanegra y Custodio, 1995), Brasil (Recife, Fortaleza, Maceió) (Montenegro et al., 2006), Perú (Máncora) (Tovar et al., 2006) y Uruguay (Raigón) (Almagro y Custodio, 2004).

En Australia, los largos periodos de escasez de lluvias combinado con la alta densidad de población en las zonas costeras, ha llevado a un alto estrés de los recursos de aguas subterráneas en acuíferos costeros, y el riesgo de intrusión marina ha aumentado. Las investigaciones se han centrado en la zona oeste (Blair and Turner, 2004) y sur (Martin, 1997) de Australia, así como en los sistemas costeros de Queensland (Narayan et al., 2007; Werner and Gallagher, 2006).

Europa, por su forma tan irregular, tiene una gran longitud de costa por unidad de área superficial, en comparación con otros continentes, contando con un gran número de acuíferos costeros. En la zona más meridional, especialmente a lo largo del mar

Mediterráneo, las actividades agrícolas y turísticas, con su peculiar estacionalidad, han aumentado la demanda de agua. Los problemas de salinidad en las costas del continente europeo son conocidos desde finales del siglo XIX (Badon Ghijben, 1899; Herzberg, 1901). Algunas de las áreas más estudiadas son; Italia (Antonelli et al., 2008), Bélgica (Vandenbohede et al., 2009), Holanda (De Vries, 1981), Francia (La Vaissière et al., 2007), Países Bajos (Post, 2004) y España.

En España, con 6000 Km de costa, y una gran actividad agrícola, industrial y turística, sobre todo en la costa mediterránea, ha llevado al estudio de acuíferos costeros en un gran abanico de disciplinas; hidrogeología e hidrogeoquímica, técnicas geofísicas, modelos matemáticos de simulación, estudios geoquímicos e isotópicos, captación, gestión, control, seguimiento y recuperación de acuíferos costeros. Las zonas costeras más estudiadas han sido; Cataluña, el delta del Llobregat (Vázquez-Suñé et al., 2006; Niñerola et al., 2009), Andalucía (Pulido-Leboeuf, 2004; Vallejos, et al., 2007; Morell et al., 2008), las islas Baleares y Canarias (Robledo et al., 2007; Galindo et al., 2007).

En la Comunidad Valenciana, los acuíferos costeros de la provincia de Castelló han sido tema de estudio en numerosas publicaciones (Renau, 2009; IGME-DGA, 2009). En cuanto a la Plana de Castelló, desde la década de los 80, numerosos autores han estudiado el tema de la intrusión marina, siendo los más relevantes los realizados por Giménez (1994) en su tesis doctoral y más recientemente otros trabajos tales como Morell y Hernández (2000), Giménez et al. (2004), Ballesteros et al. (2007) y Giménez y Morell (2008).

La investigación de acuíferos costeros, probablemente, tenga un carácter fuertemente multidisciplinar en un futuro próximo. Oceanógrafos, hidrogeólogos, microbiólogos, así como su estudio en relación al cambio climático pueden ser algunas de las futuras líneas de investigación (Post y Abarca, 2010).

6.4. Caracterización general de la salinización

El agua de mar se caracteriza por el predominio de iones Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y Mg^{2+} sobre las especies HCO_3^- y Ca^{2+} , que son las que habitualmente caracterizan las aguas dulces naturales no afectadas por procesos contaminantes.

Por tanto, por la invasión de agua de mar, el agua subterránea sufre una serie de modificaciones en su contenido de sólidos disueltos y en determinadas especies iónicas. Las especies mayoritarias que sufren los aumentos más significativos en sus contenidos son los cloruros, sulfatos, sodio y magnesio. Suponiendo al ión cloruro como un ión conservativo que no se ve afectado por procesos modificadores y cuyo origen está ligado estrechamente a las contribuciones de agua de mar, su concentración es una guía excelente para calcular el porcentaje de agua de mar en la mezcla y para conocer las concentraciones que deben tener los otros iones, si no intervienen otros procesos. En resumen es un indicador del proceso de mezcla.

Si en las aguas salinas sólo ha intervenido el proceso de mezcla, las concentraciones iónicas serían iguales a las que establece el porcentaje de agua de mar en la mezcla; sin embargo, el contenido de cada uno de los iones no sólo depende de las concentraciones de las facies originales, salada y dulce, sino también de la intervención de los procesos físico-químicos que tienen lugar en la interacción agua-roca. Básicamente, los principales procesos involucrados son los relacionados con la disolución y/o precipitación de carbonatos, los procesos redox (reducción de sulfatos) y el intercambio iónico.

Los procesos físico-químicos deben abordarse como procesos modificadores que alteran la composición teórica de una mezcla conservativa agua dulce-agua de mar.

Cuando se conocen las composiciones químicas de los dos miembros que intervienen en la mezcla (agua dulce y agua de mar), puede establecerse la composición de un agua de mezcla, a partir del contenido en ión cloruro.

Se debe tener en cuenta que la importancia de todos y cada uno de los procesos depende de factores como la salinidad de las aguas resultantes de la mezcla, litología del

acuífero, fases minerales presentes en la matriz, grado de saturación de las aguas para estas u otras fases minerales, parámetros físico-químicos (pH, Eh, temperatura). El tema es complejo en su conjunto, pues no siempre es posible reconocer con precisión cada uno de estos factores.

El problema alcanza mayor complejidad cuando intervienen dos o más procesos, que es lo más habitual, pues cada uno de ellos tiene consecuencias que inciden directa o indirectamente en los otros. En ocasiones, además, dos procesos diferentes pueden dar aparentemente resultados parecidos si se analizan desde un único punto de vista. Así, por ejemplo, la disolución de la calcita puede contribuir al exceso de alcalinidad, incremento que puede también explicarse biológicamente, por simultánea oxidación de la materia orgánica y reducción de sulfato. Por tanto, abordar el problema argumentando de forma simplista los posibles procesos que justifiquen las anomalías observadas, induce a errores de diagnóstico.

6.4.1. Relaciones iónicas

Durante el proceso de salinización, el agua subterránea sufre una serie de modificaciones en su composición química, afectando a su vez a las relaciones iónicas. Las variaciones de estas relaciones iónicas, llamadas también índices hidrogeoquímicos, permiten estudiar los diversos procesos modificadores que ha sufrido el agua de mezcla.

Una de las relaciones iónicas más utilizada para el estudio de la intrusión marina es la relación $rCl^-/rHCO_3^-$, dado que el cloruro prevalece en el agua de mar y el bicarbonato caracteriza a la mayor parte de las aguas dulces, siendo muy baja su concentración en el agua de mar. El rápido incremento de esta relación es un excelente trazador de la intrusión marina; en el agua de mar sus valores oscilan entre 20 y 50, mientras que en las aguas dulces varía en el rango de 0.1 a 5.

También la relación rSO_4^{2-}/rCl^- es de gran interés para identificar el proceso de intrusión marina ya que tiene un valor característico en el agua de mar de 0.1. Una aproximación a los valores de esta relación en el agua salina, puede ser indicio de

contaminación marina. Esta relación no es útil en la identificación de intrusión marina cuando existe reducción de sulfatos, siendo en este caso útil para caracterizar este último proceso.

La relación rMg^{2+}/rCa^{2+} en el agua de mar tiene un valor alrededor de 5, de modo que las aguas que circulan por terrenos de formación marina o que han sufrido mezcla con el agua de mar tienen también una relación elevada. Un incremento de dicha relación, acompañada de un aumento en la concentración de cloruros y de la relación $rCl^-/rHCO_3^-$, puede ser un buen indicio de contaminación marina. Pero hay que tener en cuenta que en los procesos de reducción de sulfatos suele crecer la relación rMg^{2+}/rCa^{2+} , en especial si el contenido en SO_4^{2-} queda reducido a unas pocas ppm. Esta relación también se ve afectada en procesos de disolución-precipitación de carbonatos e intercambio iónico.

En la tabla 6.1 se presentan las características y utilidades de diversas relaciones iónicas utilizadas en este trabajo.

Tabla 6.1. Información que proporcionan las relaciones iónicas. Fuente: Custodio y Llamas, 2001

RELACIÓN	AGUA CONTINENTAL	AGUA MARINA	INFORMACIÓN QUE APORTA
rMg/rCa	0.3-1.5	5	1; terrenos dolomíticos > 1; silicatos magnésicos (basaltos, gabros) >1 y ↑; intrusión marina si ↑ + ↑ Cl; intrusión marina ↑ al precipitar CaCO ₃ ↓ al disolver CaCO ₃ si ↑ + ↓ SO ₄ ; reducción de sulfatos
rCl/rHCO ₃	0.1-5	20-50	↓ al disolver CaCO ₃ (aportes de sales) ↑ al precipitar CaCO ₃ ↑; mineralización ↑; intrusión marina ↑; mayor dureza
rSO ₄ /rCl	0.2-0.4	0.11	Similar al anterior en aguas algo salinas ↓; reducción de sulfatos ↑; contaminación agrícola/industrial ↑; intrusión marina
rK/rNa	0.001-1	0.02-0.025	Origen continental o marino del K Limitada si existe adsorción de Na o K
rNa/rCa rNa/rCa+rMg rNa/rMg	variable	variable	Deducir procesos de intercambio iónico. Método: comparar con el valor de cada relación en el terreno, ver evolución espacial y temporal
icb = (rCl- r(Na+K))/rCl	variable	variable	↑; intercambio iónico de endurecimiento (intrusión marina) ↓; intercambio iónico de ablandamiento (lavado de agua salina)
rBr/rCl rHalogenos/rCl	variable pero < que en agua de mar	1.7.10-3	Indica el origen: marino, continental, residual,...
rCa/rCl rMg/rCl rNa/rCl			Indican intercambios iónicos, precipitaciones, disoluciones, origen del agua, etc
rNO ₃ /rCl			Indica posible contaminación agrícola y procesos de reducción

Icb = índice de cambio de base

6.4.2. Índices de saturación

Los índices de saturación de la calcita y la dolomita permiten estudiar el proceso de mezcla agua dulce-agua salada, mientras que el índice de saturación del yeso permite evaluar la posibilidad de que se haya producido una reducción de sulfato o que exista una fuente alternativa de sulfato, tal como la disolución de yeso (Pulido-Leboeuf, 2004).

Además, la mezcla entre aguas, que difieren únicamente en el contenido de electrolitos disueltos, puede provocar tanto la precipitación como la disolución de los minerales que constituyen la roca.

La subsaturación o sobresaturación del agua de mezcla no depende únicamente del estado en que se encuentren las aguas que participan en la misma; en muchos casos, un agua salina subsaturada se ha originado a partir de miembros saturados o sobresaturados y viceversa.

En el siguiente apartado, que trata sobre los procesos modificadores, se detalla con más precisión el papel y utilidad del estado de saturación de un agua respecto a diferentes fases minerales en el estudio de la química del agua subterránea.

6.5. Procesos modificadores

Como se ha apuntado anteriormente, el proceso de contaminación por intrusión marina supone un aumento de la mineralización y una modificación de la composición y concentración iónica, provocando el desarrollo de reacciones químicas agua-roca en la búsqueda de un nuevo equilibrio.

El agua resultado de la mezcla de agua dulce y agua de mar es químicamente muy activa, siempre en busca del equilibrio químico con el acuífero, produciéndose ciertos fenómenos físico-químicos que provocan modificaciones sustanciales en las características físico-químicas de la facies original y que dependen del grado de intrusión y de la naturaleza del acuífero.

Los procesos modificadores afectan de forma diferente a los diversos iones. Mientras algunos aparecen en concentraciones que responden en gran medida al grado de mezcla, otros aparecen en concentraciones muy diferentes a la correspondiente a la mezcla de las dos fases acuosas, evidenciando la importancia de la interacción agua-roca.

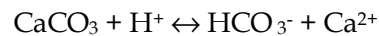
Los procesos modificadores más importantes para el estudio de la hidroquímica de las aguas salinizadas por intrusión marina son disolución-precipitación de carbonatos, intercambio iónico y oxidación-reducción de sulfatos.

6.5.1. Procesos de disolución-precipitación

Cuando el agua está en contacto con una determinada especie mineral, puede disolverla de manera que la concentración de la solución crece hasta que se alcanza un equilibrio; es decir, hasta alcanzar la saturación. La concentración de la solución saturada es la solubilidad del material y depende de la temperatura, presión, y factores químicos externos (Lloyd and Heathcote, 1985).

El sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, es sin duda, el más importante de los usualmente presentes en las aguas naturales, pues la calcita es una roca muy abundante en muchas formaciones geológicas y el CO_2 está siempre presente en la atmósfera.

El equilibrio de la disolución de la calcita viene definido por:



$$K'c = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{Ca}^{2+})}{(\text{H}^+)}$$

donde $K'c$ es la constante de equilibrio, función de la temperatura; (HCO_3^-) , (Ca^{2+}) y (H^+) indican la actividad de los respectivos iones libres, que serán función de la fuerza iónica del agua y, por tanto, de su salinidad.

El proceso de disolución depende de diversos factores tales como la temperatura, la salinidad del agua, el pH, la presión parcial de CO_2 o la velocidad y tipo de flujo, de modo que cualquier alteración de los mismos determinará que la reacción se desplace en un sentido o en otro.

Otro equilibrio importante en los procesos de disolución-precipitación de las aguas es la disolución del yeso:



que describe el equilibrio entre el yeso, otro mineral frecuente en formaciones sedimentarias, y los iones SO_4^{2-} y Ca^{2+} presentes en el agua.

En el estudio de la química de las aguas subterráneas es útil conocer y expresar el estado de saturación de un agua respecto a diferentes fases minerales. Habitualmente se utiliza el índice de saturación como parámetro que indica el estado de saturación del agua respecto a un determinado mineral. Corresponde a la relación entre el producto de actividad iónica (PI) de los iones involucrados y la constante del producto de solubilidad del mineral (K_{PS}) (Appelo and Postma, 2005):

$$\text{IS} = \log [\text{PI}/K_{\text{PS}}]$$

Si el $\text{IS} = 0$, existe un equilibrio entre el mineral y la solución; el $\text{IS} < 0$, refleja subsaturación con respecto a ese mineral, y por tanto el agua tenderá a disolverlo; si el $\text{IS} > 0$, indica sobresaturación, con tendencia a la precipitación de dicho mineral.

6.5.2. Procesos de intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico se basa en la capacidad de intercambio de ciertos iones de un mineral con otros contenidos en el agua, modificando notablemente la composición química de la misma.

Los iones implicados son principalmente los cationes, cuya capacidad de intercambio viene determinada por su radio y carga iónicos. Los principales cambiadores son algunos minerales de las arcillas (montmorillonita, illita,...), las zeolitas, óxidos e hidróxidos de Fe, óxidos de Al y la materia orgánica, todos ellos con una gran superficie específica.

Los iones adsorbidos en la superficie de estos sólidos están muy débilmente ligados, por tanto, pueden ser fácilmente intercambiados por otros iones, conservando la carga.

En un acuífero costero, inicialmente, los iones en disolución se encuentran en equilibrio químico con la fracción arcillosa del acuífero. Los procesos de intrusión marina originan un agua de mezcla en desequilibrio inicial con la fracción sólida del medio (Morell et al., 1988).

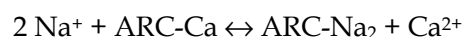
Las reacciones de intercambio catiónico están basadas en el principio del equilibrio químico entre los iones en la disolución y la fase sólida. El proceso depende del tipo de iones que intervienen en la reacción.

Los procesos de intercambio iónico involucran principalmente a los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , si bien los más comunes dentro de los sistemas naturales son los procesos de intercambio $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$, donde el ión Na^+ es mayoritario en el agua de mar y el Ca^{2+} en la fracción arcillosa del terreno en equilibrio con el agua dulce.

Si una arcilla de un ambiente sódico entra en contacto con una solución donde el calcio es el catión dominante, cada par de iones sodio que pase a la solución, será reemplazado por un calcio adsorbido, de modo que la disolución perderá calcio y ganará sodio, hasta que el incremento del contenido de iones Na^+ en la solución permita alcanzar el equilibrio. Este tipo de reacción es conocido como intercambio directo.

En ciertos casos puede suceder que las direcciones de las reacciones de intercambio sean aparentemente anómalas, como ocurre cuando el Ca^{2+} adsorbido en la fase arcillosa, es cedido a la solución a cambio del Na^+ disuelto, ya que es sabido que el calcio tiene una gran afinidad para ser adsorbido y, por tanto, tiene aparentemente dificultad para ser cedido a la solución. Por este motivo, las reacciones en que el suelo cede calcio a cambio de sodio, se denominan reacciones de intercambio inverso. Esta reacción de intercambio suele ser indicativa de una intrusión marina activa en el acuífero, en la que no se ha alcanzado el equilibrio entre las aguas subterráneas y la matriz litológica.

Si se considera la reacción de intercambio entre los dos iones Na^+ y Ca^{2+} :



donde ARC es la arcilla en la que se produce el intercambio de iones calcio por iones sodio, o al contrario, según el sentido de la reacción.

Lógicamente, una consecuencia de este fenómeno va a ser la modificación de las relaciones iónicas entre los iones afectados ($r_{Na/rK}$, $r_{Na/rCa}$, $r_{Na/rMg}$, $r_{Mg/rCa}$,...), debido al nuevo equilibrio alcanzado. En este sentido se define el índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos, también llamado índice de cambio de bases (icb), como la relación:

$$icb = \frac{r_{Cl} - r_{(Na + K)}}{r_{Cl}}$$

que es la relación entre los iones cambiados y los iones de la misma naturaleza primitivamente existentes, si se admite que en las aguas primitivas había tanto r_{Cl} como $r_{(Na + K)}$ y que hay un cambio de Na y K en el agua con los alcalinotérricos de las sustancias capaces de intercambiar bases (permutitas).

El proceso de intercambio que acompaña habitualmente al proceso de intrusión marina se detecta por variaciones en las concentraciones de algunos cationes cuando se relacionan con la mezcla binaria agua dulce-agua de mar, teniendo en cuenta las concentraciones del ión cloruro.

Tellam y Lloyd (1986) indicaron que la forma más sencilla para identificar el proceso de intercambio iónico es el cálculo de los deltas iónicos (Δ_{ion}). Los deltas iónicos se expresan en meq/L y se utilizan para cuantificar las variaciones iónicas debidas a los procesos modificadores. Su cálculo se basa en la premisa de considerar el ión cloruro como indicador absoluto de la intrusión marina, debido a su carácter conservativo.

Los deltas iónicos representan la diferencia entre las concentraciones teóricas correspondientes a la mezcla conservativa agua dulce-agua de mar y las concentraciones reales.

Sea cualquier ión Y, su delta iónico puede ser:

$\Delta Y > 0$; el agua de mezcla se ha enriquecido en ión Y debido a procesos modificadores,

$\Delta Y < 0$; el agua de mezcla se ha empobrecido en ión Y debido a procesos modificadores,

$\Delta Y = 0$; el ión Y se ha mostrado conservativo en los procesos de interacción agua-roca (Pulido Bosch, 2007).

6.5.3. Procesos de oxidación-reducción

Las reacciones de oxidación-reducción afectan esencialmente a los sulfatos y a los nitratos.

La reducción de sulfatos no sólo afecta a la composición del agua, sino que además interfiere en otros procesos físico-químicos. En principio, la reducción de sulfatos va acompañada de la oxidación de compuestos orgánicos y, por consiguiente, de una producción de CO_2 que se añade al contenido previo del agua, lo que influirá en el equilibrio de los carbonatos; paralelamente habrá una disminución de la concentración de sulfatos y un aporte de iones S^{2-} que, en definitiva, generarán un incremento en la concentración de HCO_3^- y S^{2-} en el agua (Schoeller, 1962).

Se pueden diferenciar dos mecanismos de reducción de sulfatos en los que interviene la materia orgánica: reacciones bacterianas (requieren la presencia de determinadas bacterias) y reacciones termoquímicas o abióticas (requieren temperaturas elevadas, superiores a 900°C). La reducción de sulfatos vía bacteriana, la más común en los ambientes hidrogeológicos, necesita además de un ambiente reductor, la presencia de materia orgánica y bacterias sulfatoreductoras que actúen como catalizadores químicos, usando la materia orgánica como sustrato. Aunque las reacciones puedan ser termodinámicamente posibles sin la intervención de bacterias, la proporción en que procederían sería insignificante. De hecho, las bacterias no oxidan o reducen, solamente median en la reacción o, más concretamente, en la transferencia de electrones (Barcelona y Holm, 1991).

La oxidación total de la materia orgánica, consecuente con la reducción de sulfatos, provoca la formación de CO_2 , que evidentemente va a influir en el equilibrio del sistema carbonatado, favoreciendo la disolución de CaCO_3 . De hecho, es frecuente que la reducción de sulfatos vaya acompañada de un incremento en el contenido de bicarbonatos en el agua.

6.5.4. Síntesis de los procesos modificadores

En la tabla 6.2 se sintetizan las modificaciones iónicas que se pueden derivar de la ocurrencia de los procesos modificadores comentados, así como la interrelación entre los mismos.

Tabla 6.2. Síntesis de los diversos procesos modificadores: Fuente: Giménez, 1994

IÓN	DELTA	PROCESOS QUE PUEDEN JUSTIFICARLO	PROCESOS PARALELOS
Cl ⁻	Conservativo		
SO ₄ ²⁻	- ΔSO ₄ ²⁻	Reducción de sulfatos	Incremento [HCO ₃ ⁻]
	+ ΔSO ₄ ²⁻	Oxidación de sulfuros	Disminución [HCO ₃ ⁻]
HCO ₃ ⁻	- ΔHCO ₃ ⁻	Precipitación CaCO ₃ y/o CaMgCO ₃	Disminución de [Ca ²⁺] y/o [Mg ²⁺]
	+ ΔHCO ₃ ⁻	Disolución CaCO ₃ y/o CaMgCO ₃	Incremento de [Ca ²⁺] y/o [Mg ²⁺]
NO ₃ ⁻	+ ΔNO ₃ ⁻	Contaminación agrícola	
Ca ²⁺	- ΔCa ²⁺	Cambio iónico directo Precipitación CaCO ₃	Incremento de [Na ⁺] ([K ⁺], [Mg ²⁺]) Disminución de [HCO ₃ ⁻]
	+ ΔCa ²⁺	Cambio iónico inverso Disolución CaCO ₃	Disminución de [Na ⁺] ([K ⁺], [Mg ²⁺]) Incremento de [HCO ₃ ⁻]
Mg ²⁺	- ΔMg ²⁺	Cambio iónico directo/inverso Sustituye Fe ²⁺ arcillas ambiente reductor Precipitación MgCaCO ₃	Modificación [otros cationes] Disminución de [SO ₄ ²⁻] Incremento de [HCO ₃ ⁻] Disminución de [HCO ₃ ⁻] Disminución rMg/rCa
	+ ΔMg ²⁺	Cambio iónico directo/inverso Disolución MgCaCO ₃	Modificación [otros cationes] Incremento de [HCO ₃ ⁻]
Na ⁺	- ΔNa ⁺	Cambio iónico inverso	Incremento de [Ca ²⁺] ([Mg ²⁺])
	+ ΔNa ⁺	Cambio iónico directo	Disminución de [Ca ²⁺] ([Mg ²⁺])
K ⁺	- ΔK ⁺	Adsorción minerales arcilla Cambio iónico inverso acompañado al Na ⁺	Disminución de [Na ⁺] e incremento de [Ca ²⁺]
	+ ΔK ⁺	Cambio iónico directo acompañado al Na ⁺	Incremento de [Na ⁺] y disminución de [Ca ²⁺]

6.6. Evolución histórica de la intrusión marina en la Plana de Castelló

La salinización que afecta al acuífero de la Plana de Castelló se identificó ya en los años 70 y fue atribuida a un simple proceso de intrusión de agua de mar (SGOP, 1970). Desde entonces la situación ha ido evolucionando, alcanzando su momento más crítico en los años 70 y 80 (SGOP, 1983; IGME, 1980, 1982; ITGE, 1989-1990). En los últimos 20 años se ha empezado a observar una cierta recuperación del acuífero, cada vez más evidente.

Además de por la salinización, la calidad química de las aguas del acuífero de la Plana de Castelló también se ve afectada por el aumento de la concentración de nitratos por la acción antrópica debida al uso intensivo de abonos y fertilizantes en la agricultura.

6.6.1. Mapas de distribución de cloruros

A partir de datos históricos del ITGE y de la CHJ se ha elaborado una serie de mapas de distribución del ión cloruro, claro índice del proceso de salinización por intrusión marina en el acuífero de la Plana de Castelló desde el año 1980 hasta la actualidad.

A principios de la década de los 70, la calidad de las aguas era sensiblemente mejor que en la actualidad, los valores de concentración del ión cloruro oscilaban entre 70 y 950 mg/L, encontrándose ya los máximos valores en los sectores de Benicàssim y Moncofa.

Durante la década de los 80, tras la época de máxima sequía que tuvo lugar entre los años 1978-1980, la concentración media del ión cloruro se incrementó, alcanzándose valores máximos superiores a 2500 mg/L. Las zonas sometidas a intrusión marina, se siguen identificando en los sectores más septentrional (Benicàssim) y meridional (Moncofa) de la Plana de Castelló. En Octubre del año 1980, las concentraciones máximas de cloruros se daban en el sector de Benicàssim con concentraciones entre 1000 y 2000 mg/L (figura 6.3). En el mismo mes del año 1982 (figura 6.4) se encontraron concentraciones superiores, entre 2000 y 4000 mg/L, en la misma zona de Moncofa que en años anteriores. La disposición de las curvas de isocontenidos del ión cloruro en el área de Moncofa, parece indicar que el

foco salino se localiza muy próximo a esta población, mientras que en la zona de Benicàssim la escasez de datos dificulta definir con tanto detalle la situación. En otoño del año 1985, las concentraciones en el sector de Moncofa no alcanzaban los 1000 mg/L, mientras que en el área de Benicàssim los valores superaban los 2000 mg/L (figura 6.5). En los años posteriores, los niveles más altos de cloruros continúan generalizados en la zona de Moncofa pero cada vez los valores máximos son menores y además ocupan un área mucho menor.

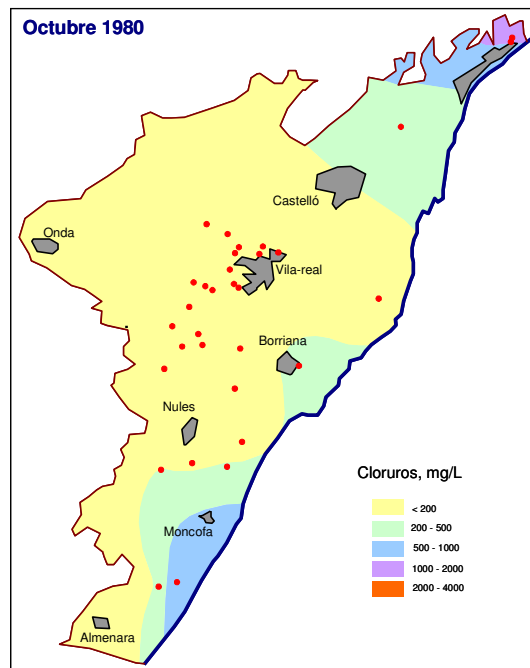


Figura 6.3. Mapa de distribución de cloruros en el año 1980 en el acuífero pliocuaternario

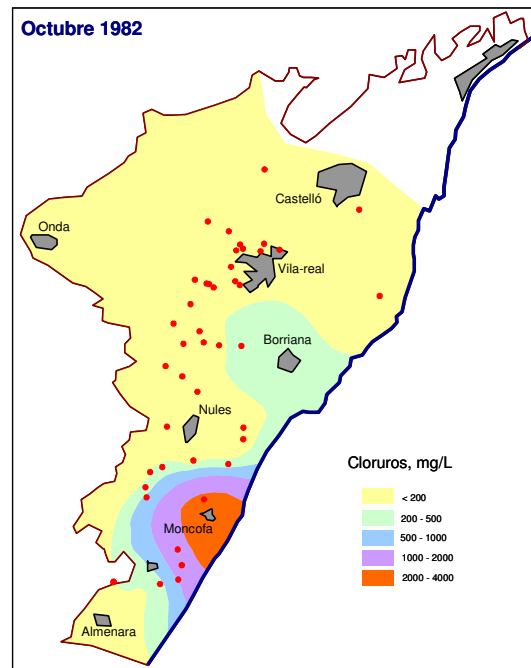


Figura 6.4. Mapa de distribución de cloruros en el año 1982 en el acuífero pliocuaternario

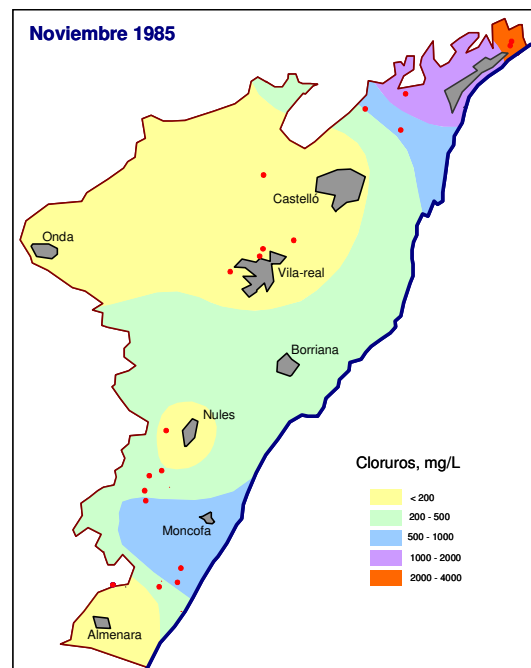


Figura 6.5. Mapa de distribución de cloruros en el año 1985 en el acuífero pliocuaternario

Sin embargo, en el año 1993 (figura 6.6) se vuelve a apreciar un aumento en la concentración de cloruros, mayoritariamente en la zona de Moncofa, con valores de hasta 2000 mg/L. Este aumento permanece constante en los siguientes años de la década de los 90 (figuras 6.7).

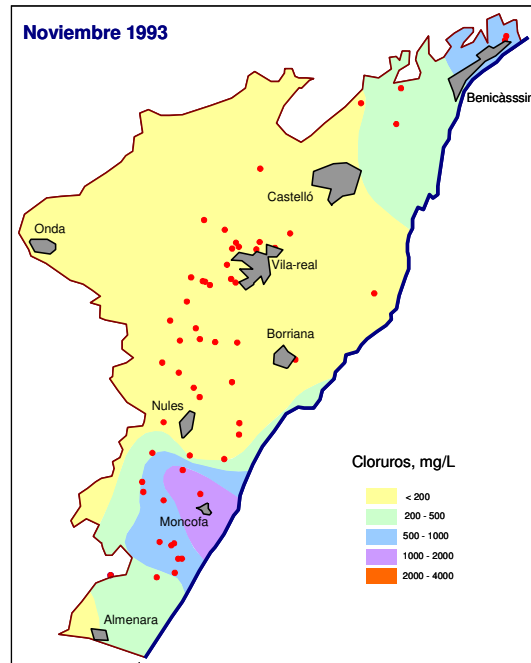


Figura 6.6. Mapa de distribución de cloruros en el año 1993 en el acuífero pliocuaternario

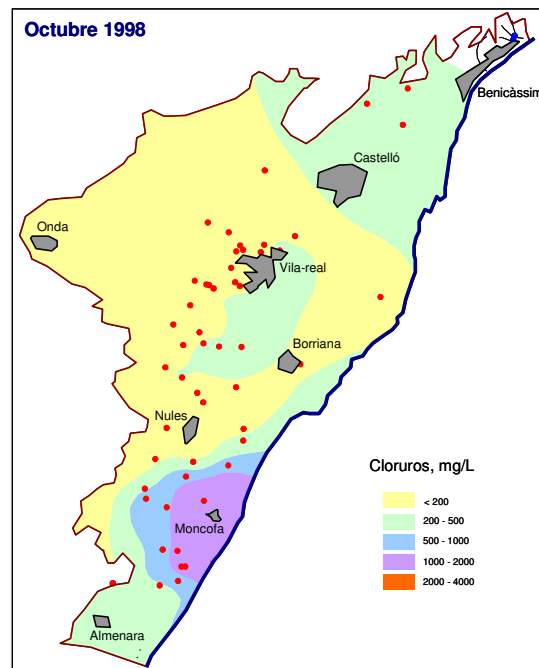


Figura 6.7. Mapa de distribución de cloruros en el año 1998 en el acuífero pliocuaternario

A principios de la década del 2000, la concentración de cloruros era parecida a la de los últimos años de los 90, con valores entre 1000 y 2000 mg/L en la zona de Moncofa (figura 6.8). Entre los años 2001 y 2006, prácticamente no se tienen datos con los que poder comparar. En el año 2007, como ya se ha podido observar en los mapas de distribución del capítulo anterior, la concentración de cloruros en el acuífero raramente sobrepasa los 700 mg/L, aunque las mayores concentraciones siguen encontrándose en los sectores norte y sur de la Plana. Este hecho hace pensar en una lenta pero efectiva recuperación en cuanto a la salinidad en el acuífero de la Plana de Castelló.

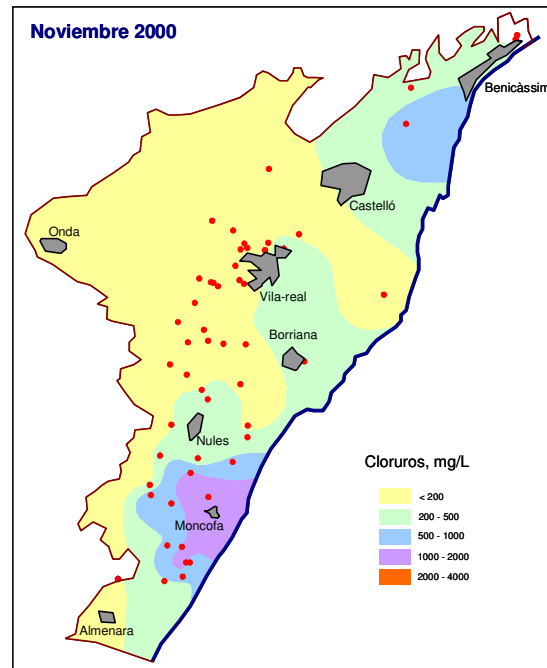


Figura 6.8. Mapa de distribución de cloruros en el año 2000 en el acuífero pliocuaternario

Además de su evolución a lo largo de los años, la salinidad también depende del régimen de recarga del acuífero. Así, en los años 80, cuando la salinización era más evidente, se podía diferenciar entre los niveles de cloruros en primavera y en otoño. En primavera, debido a la escasez de lluvias y a la mayor explotación del acuífero para regadío, los valores de cloruros eran significativamente mayores, sin embargo, en otoño, con la época de lluvias, el acuífero se recargaba y los valores de cloruros descendían drásticamente.

Como conclusión, se puede decir que la historia evolutiva de la salinización en la Plana de Castelló ha sufrido diversos ciclos. En la década de los 70, la salinización apenas era detectable. Con el paso del tiempo, a principios de los 80, factores como el incremento de la superficie dedicada al cultivo de regadío y el periodo de sequía de los años 1978-1980, provocaron una intensa explotación del acuífero. En los años 90 y 2000, la transformación de las técnicas de regadío, cambio de riego por inundación a riego por goteo, y la lenta

disminución de la superficie de riego, ha supuesto una recuperación de la calidad del agua del acuífero.

6.6.2. Gráficas de evolución histórica de cloruros

A continuación se realiza un estudio pormenorizado de la evolución del contenido de cloruro, desde finales de la década de los 70 hasta la actualidad, en cada una de las zonas en las que se ha dividido el acuífero de la Plana de Castelló: zona de Benicàssim, zona norte, centro y sur. Los datos que se presentan a continuación han sido tomados de las bases de datos de la CHJ (red piezométrica y red de intrusión marina).

En la figura 6.9 se observa la situación de los diferentes puntos de la red de control de intrusión marina de la CHJ en el acuífero de la Plana de Castelló elegidos para este estudio.

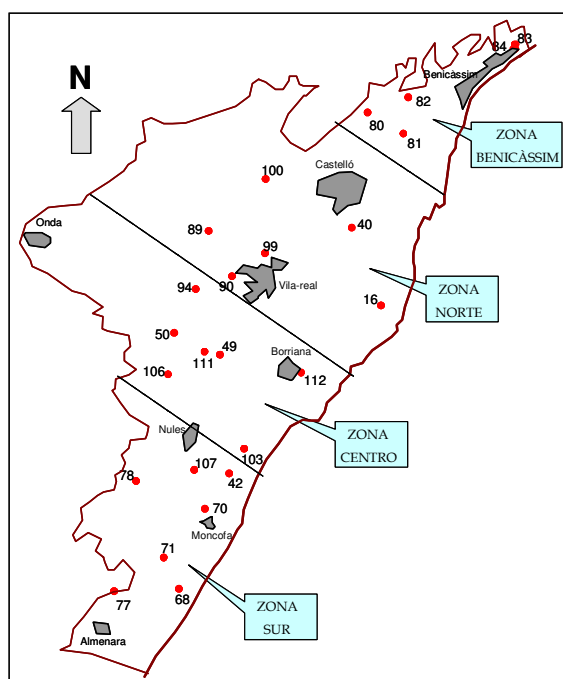


Figura 6.9. Situación de los puntos de la red de control de intrusión marina en el acuífero de la Plana de Castelló

En las gráficas siguientes se ha representado la evolución de la concentración de cloruros en cada punto de control de las diferentes zonas de estudio, desde finales de la década de los 70 hasta la actualidad. En la zona de Benicàssim (figura 6.10) se puede observar que las concentraciones más bajas de cloruros se encuentran en el punto de control P-80, ubicado más hacia el interior, sin embargo, las mayores concentraciones se localizan en el punto P-84, situado en el extremo más septentrional del acuífero y muy cercano a la costa. En los puntos en los que los últimos años se tienen datos, P-81 y P-84, se observa un ligero descenso en sus valores.

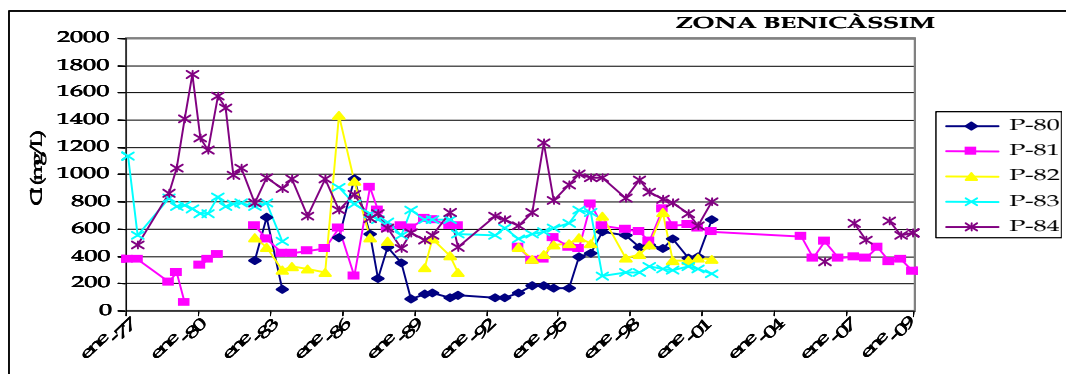


Figura 6.10. Evolución histórica de cloruros en la zona de Benicàssim

Las mayores concentraciones de cloruros de la zona norte se dan en los puntos P-16 y P-40, los más cercanos a la costa, aunque las concentraciones en este sector no han superado los 250 mg/L en ninguna campaña (figura 6.11). En los últimos años, en el punto P-16 se observa un ligero aumento de la concentración de cloruros, mientras que en el P-100 ha disminuido y se encuentra en torno a 50 mg/L.

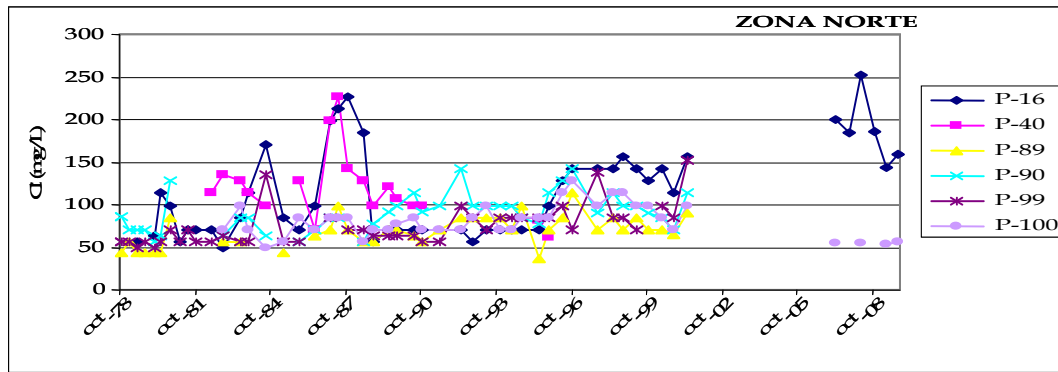


Figura 6.11. Evolución histórica de cloruros en la zona Norte

En la zona centro las concentraciones de cloruros a lo largo de los años no han superado los 300 mg/L, encontrándose los niveles más altos en los puntos P-111 y P-112. En el punto P-103 se observa claramente como en la década de los años 90 el cloruro aumenta considerablemente, volviendo a los niveles iniciales (de finales de los años 70) a finales de la década del 2000. También se puede observar, en el resto de los puntos, un descenso generalizado en la concentración de cloruro en los últimos años (figura 6.12).

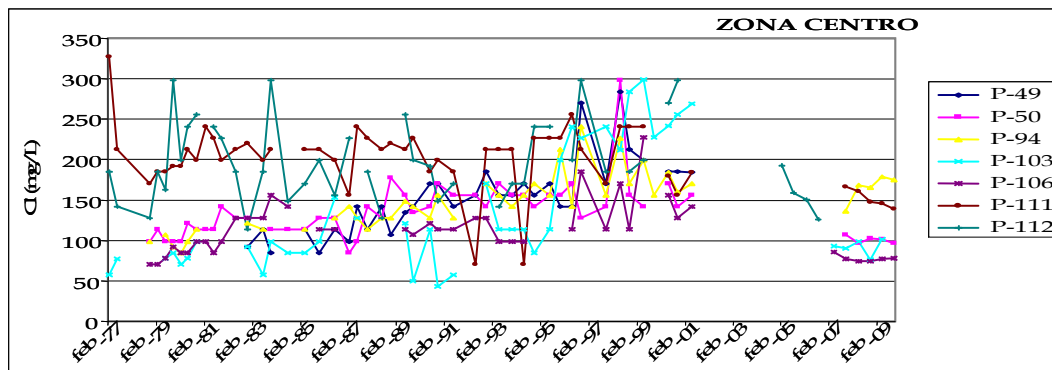


Figura 6.12. Evolución histórica de cloruros en la zona Centro

En la zona sur es donde se observan las mayores concentraciones de cloruros (P-70, P-68 y P-71, situados cerca de la costa de Moncofa) con valores comprendidos entre 1000 y 3000 mg/L. En la figura 6.13 también se puede observar como la tendencia de los puntos P-42 y P-78 es ascendente hasta el año 1995 que se empieza a estabilizar. Las

concentraciones más bajas las encontramos en los puntos situados en el interior P-77 y P-107 donde los valores no superan los 250 mg/L. En los últimos años, en líneas generales la concentración de cloruro ha disminuido de manera apreciable.

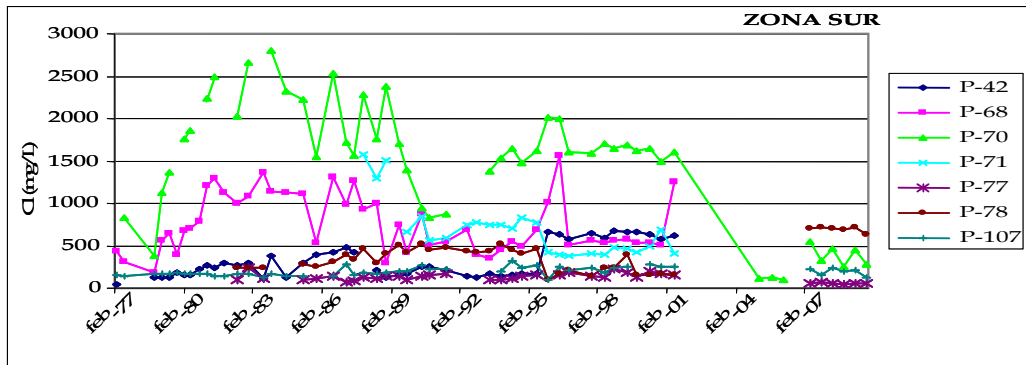


Figura 6.13. Evolución histórica de cloruros en la zona Sur

6.6.3. Estudio de la relación entre la piezometría y los cloruros

El estudio de la piezometría se ha realizado a partir de los datos de la red de control piezométrico de la CHJ, desde la década de los 70 hasta la actualidad, con el fin de conocer su evolución histórica.

En la figura 6.14 se presentan las gráficas para cuatro puntos de control representativos del acuífero donde se puede ver la evolución de la concentración de cloruros con la piezometría a lo largo de los últimos años. En todos los puntos seleccionados se puede observar como un aumento en la concentración de cloruros va acompañado por un descenso del nivel piezométrico y al contrario. En la gráfica del punto de control P-70 es donde más claramente se puede observar este efecto y aunque no existan datos de la actualidad, podríamos predecir que los niveles piezométricos, a partir del año 2000, se encontrarían en ascenso, ya que las concentraciones de cloruros han disminuido drásticamente desde ese momento.

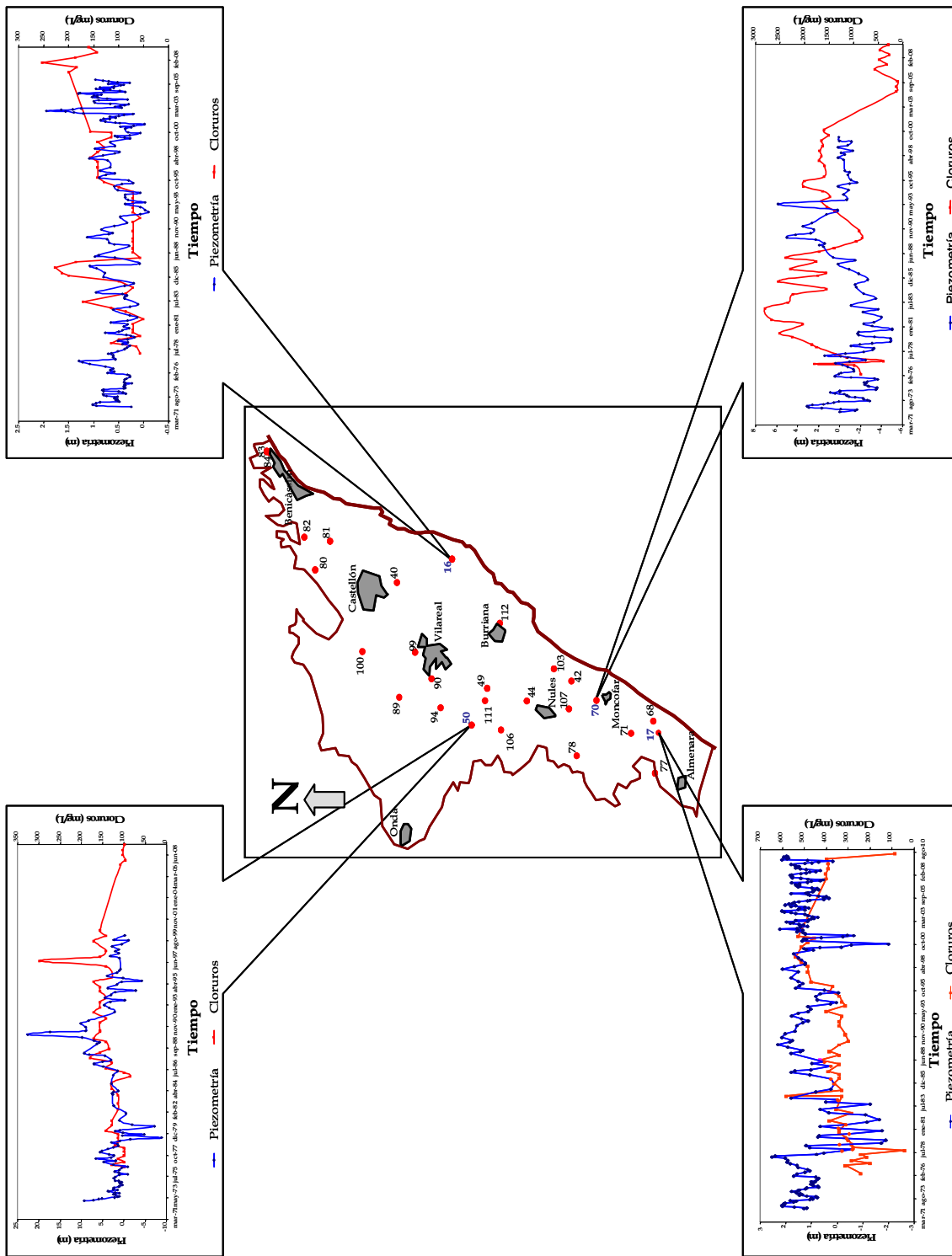


Figura 6.14. Relación entre los niveles piezométricos y la concentración de cloruro

En la misma figura 6.14 se puede observar una tendencia cíclica de ascensos y descensos piezométricos. Los mayores y más pronunciados descensos que se han producido en el acuífero de la Plana de Castelló, se han registrado durante el periodo 1978-1983, coincidiendo con la época de máxima sequía que tuvo lugar entre los años 1978-1980. A partir del año 1983 los niveles piezométricos se recuperaron, alcanzando los máximos valores alrededor de 1990, a partir del cual volvieron a descender, con el consecuente aumento de la concentración de cloruro. Entre los años 1992-1994 los niveles eran bajos, pero desde ese año y durante los siguientes años de la década de los 90 se recuperaron y volvieron a aumentar hasta el año 2000 donde se encontraron de nuevo niveles inferiores. En los puntos donde se ha continuado cogiendo datos, se observa que desde el año 2000 hasta la actualidad los niveles han ido subiendo ligeramente y se encuentran, mayoritariamente, por encima del nivel del mar (P-16 y P-17).

6.6.4. Índice de estado de la intrusión marina

La salinización por intrusión marina en la Plana de Castelló fue reconocida por primera vez en el área de Moncofa a finales de la década de los sesenta del siglo pasado (SGOP, 1970). Desde entonces, y de acuerdo con diversos estudios consultados (Giménez, 1988, 1994; Fidelibus et al., 1992; Giménez y Morell, 1992; IGME, 1980, Morell et al., 1996c; Morell y Hernández 2000; SGOP, 1977, 1983, 1986) y de las conclusiones extraídas del análisis de los datos de las redes de calidad y de intrusión, la intensidad del proceso ha variado en función del grado de explotación del acuífero y del régimen de recarga.

Con objeto de conocer la evolución del proceso, su estado actual y algunas características de interés del mismo, se ha calculado el índice SITE (Ballesteros, 2008; Ballesteros et al., 2010; Gómez et al., 2010, IGME-DGA, 2009), aplicado a la Plana de Castelló, que permite evaluar de forma comparativa el grado de afección que sufre.

El acrónimo SITE responde a los siguientes parámetros o criterios relacionados con el proceso intrusivo: S = Superficie afectada, I = Intensidad, T = Temporalidad o estacionalidad, E = Evolución a medio-largo plazo

El criterio **superficie** (S) tiene por objeto definir la superficie del acuífero afectada por el fenómeno intrusivo.

Los datos de partida son las concentraciones de cloruros en los 52 puntos de la red de intrusión cuya distribución espacial se muestra en la figura 6.15.

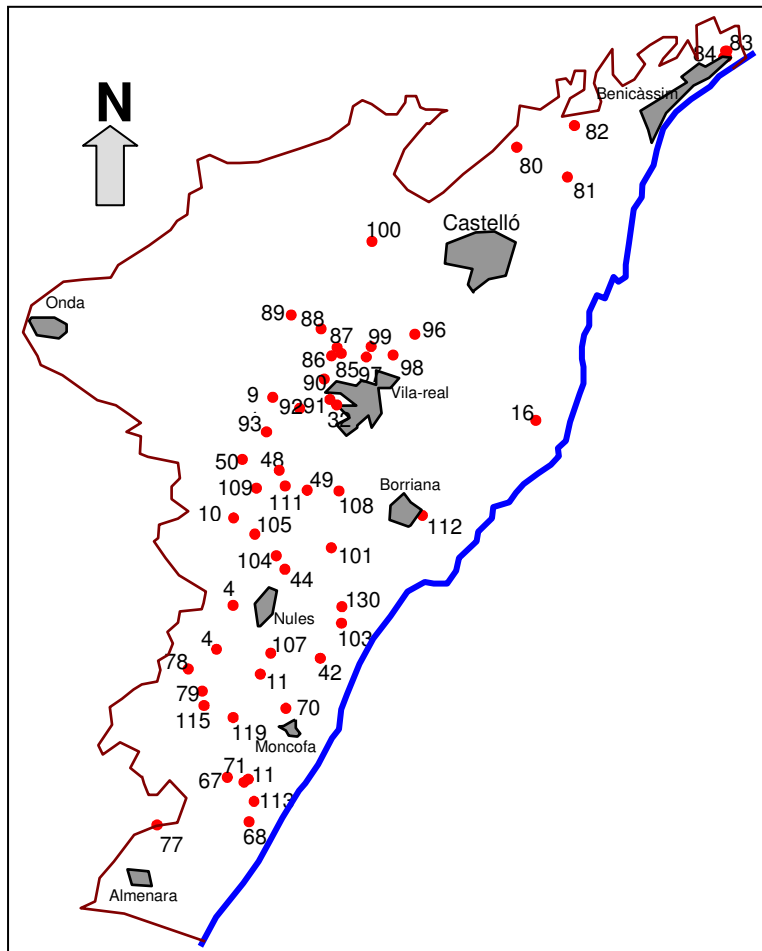


Figura 6.15. Situación de los puntos de la red de control de intrusión marina en el acuífero de la Plana de Castelló

En la tabla 6.3 se muestran los datos utilizados para calcular las medias del periodo 1998 - 2001 que corresponde al periodo más reciente del que se tiene información suficiente para elaborar un mapa de isocloruros.

Tabla 6.3. Datos utilizados para la elaboración del mapa de isocloruros de la Plana de Castelló

Fecha	P-80	P-81	P-82	P-83	P-84	P-16	P-96	P-97	P-98	P-99
14-oct-98	485	512	485	324	870	156	141	85	71	85
28-oct-99	526	624	373	298	796	128	124		85	
1-nov-00		610	387	312	624	114	124	85		85
16-may-01		584	377	270	800	156	44	152		152
Media (mg/L)	506	582	415	311	763	133	130	85	78	85
Fecha	P-32	P-85	P-86	P-87	P-88	P-89	P-90	P-91	P-100	P-49
14-oct-98	185	85	71	71	85	71	99	128	114	213
28-oct-99	170	85	85	71	71	71	90	131	99	
1-nov-00	128	80	71	71	85	65	71	114	71	185
16-may-01	156	90	85	71	71	90	114	152	55	184
Media (mg/L)	161	83	76	71	80	69	87	124	95	199
Fecha	P-50	P-92	P-93	P-94	P-101	P-108	P-109	P-110	P-111	P-112
14-oct-98	156	185	142	170	128	227	128	142	241	
28-oct-99		184	244	156	156					
1-nov-00	142	184	216	160	142	156	114	170	156	298
16-may-01	156	198	256	170	128	227	114	184	184	
Media (mg/L)	149	184	201	162	142	192	121	156	199	298
Fecha	P-42	P-45	P-70	P-78	P-79	P-107	P-115	P-117	P-119	P-41
14-oct-98	682	128	1648	242	412	241	738	920	920	185
28-oct-99	667		1618	152	398		824	1008	993	
1-nov-00	583	300	1500	170	190	255	810	1221	810	199
16-may-01	625	412	1604	152	440	255	535	1052	964	156
Media (mg/L)	644	214	1589	188	333	248	791	1050	908	192
Fecha	P-44	P-104	P-105	P-106	P-130	P-103	P-67	P-68	P-77	P-113
14-oct-98	170	142	227	114	156	284	720	560	227	1160
28-oct-99	668	142				228		540	128	
1-nov-00	584	156	170	128	170	256	540	512	170	1262
16-may-01	710	170	185	142	156	255	760	1248	156	1268
Media (mg/L)	474	147	199	121	163	256	630	537	175	1211
Fecha	P-116	P-71								
14-oct-98	1220	483								
28-oct-99	1207	426								
1-nov-00	1079	697								
16-may-01	1280	412								
Media (mg/L)	1169	535								

Con los datos anteriores se ha elaborado el mapa de isocloruros de la figura 6.16, que corresponde a la situación media del periodo 1998 - 2001.

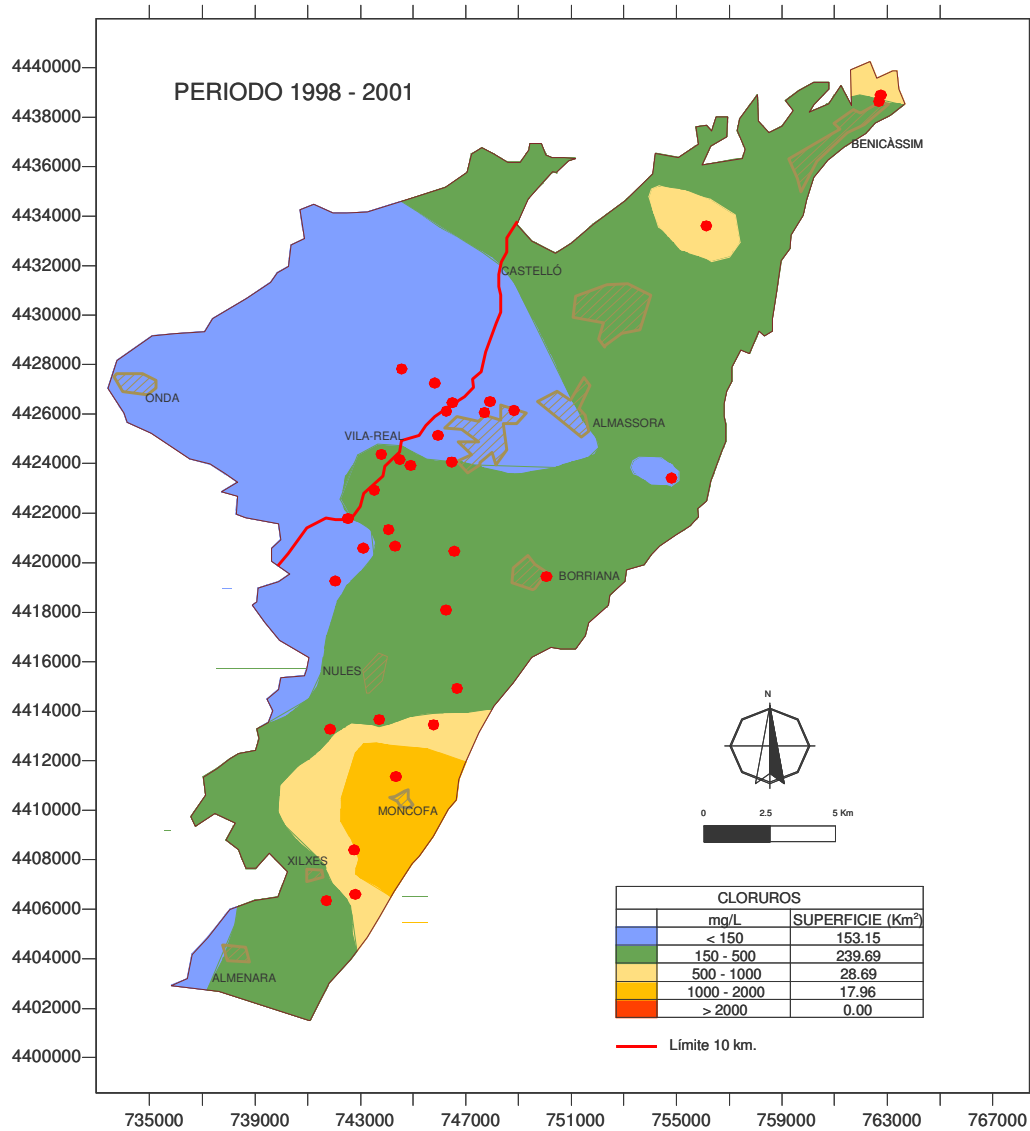


Figura 6.16. Mapa de isocloruros de valores medios del periodo 1998 - 2001 en la Plana de Castelló. Fuente: IGME-DGA, 2009

Se ha calculado S mediante la expresión

$$S = \frac{S_{>150}}{S_{total}}$$

en donde $S_{>150}$ es la superficie ocupada por contenidos de ión cloruro superiores a 150 mg/L y S_{total} se refiere a la superficie del acuífero comprendida entre la línea de costa y el límite interior máximo de 10 km de distancia desde la costa.

De acuerdo con las premisas establecidas, sólo se considera la franja litoral de una anchura de 10 kilómetros, tal como se indica en el mapa anterior. Con estas condiciones, las superficies de isocontenidos son las indicadas en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Distribución de superficies de los rangos de cloruros diferenciados, referidas a la franja litoral de 10 kilómetros, en la Plana de Castelló

Rango (mg/L)	Sup (km ²)	Sup (%)
< 150	45.94	14.50
150 - 500	224.15	70.77
500 - 1000	28.69	9.06
1000 - 2000	17.96	5.67
> 2000	0	0
TOTAL	316.74	100.00

El parámetro S es entonces:

$$S = \frac{S_{>150}}{S_{total}} = \frac{270,80}{316,74} = 0.855$$

Por consiguiente, el parámetro S toma el valor de 0,86 que corresponde con una situación de intrusión general a la que se le asigna un valor 4 y código E (extreme).

El parámetro **intensidad** (I) se refiere a la evaluación de la salinidad media del acuífero referida a la "situación actual" o a los datos más recientes disponibles. Este criterio permite diferenciar cuatro tipos de acuíferos de intensidad de intrusión baja, media, alta y extrema.

El valor de I se calcula mediante la expresión

$$I = \frac{\sum S_i \cdot Cl_i}{S_{total}}$$

en donde S_i es la superficie comprendida entre las isolíneas de cloruros (figura 6.16), Cl_i es la semisuma de las concentraciones de cada dos isolíneas contiguas y S_{total} es la superficie total del acuífero. A la superficie de menos de 150 mg/L se le asigna, por convención, un valor medio de 75 mg/L.

En la tabla 6.5 se muestra la distribución de superficies referida a la franja litoral de 10 km de anchura.

Tabla 6.5. Superficies ocupadas por cada uno de los rangos de cloruros, referido a la franja litoral de 10 Km de anchura, en la Plana de Castelló

Rango	Sup (km ²)	Sup %	Cl * S (sup)	Cl * S (%)
< 150	45.94	14.5	6891	2175
150 - 500	224.15	70.77	72849	23000
500 - 1000	28.69	9.06	21518	6795
1000 - 2000	17.96	5.67	26940	8505
> 2000	0.00	0.00	0	0
TOTAL	316.74	100.00	128197	40475

El parámetro I se calcula según:

$$I = \frac{\sum S_i \cdot Cl_i}{S_{total}} = \frac{128197}{316,74} = \frac{40475}{100} = 405 \text{ mg/L}$$

El valor de 405 mg/L corresponde a la categoría de acuífero con intrusión de baja intensidad, código L y valor 1.

La evolución temporal del proceso de intrusión marina es, en primera aproximación, dependiente de las variaciones en la relación recarga - explotación. Con esta aproximación, debe existir una razonable relación entre la sucesión de periodos secos y húmedos y la secuencialidad del proceso intrusivo; sin embargo, pueden existir otros factores que afecten de manera determinante a esa relación, como puede ser el progresivo descenso de la

demanda agrícola a causa de la disminución de las superficies cultivadas o de cambios sustanciales en los sistemas de riego.

El parámetro **temporalidad** (T) analiza las variaciones de salinidad media que se registran en el acuífero con una ventana de observación anual.

Para obtener este parámetro se calcula el error cuadrático medio de la serie temporal de la concentración anual media de cloruros en el acuífero (obtenida a partir de la matriz de datos de calidad depurada), que se define como:

$$T = \frac{1}{n} \sum_{x=1}^n |f(x) - \bar{f}|$$

que corresponde a la media de los valores absolutos de las diferencias entre los valores de la serie temporal de cloruros y la media de dichos valores.

El significado de este índice es cuantificar las desviaciones respecto de la media, de manera que cuanto mayor sea el índice más alta es la variabilidad. No expresa tendencias sino sensibilidad.

En la tabla 6.6 se indican los valores medios de la concentración de cloruros en la Plana de Castelló para la serie 1977 - 2001. Asimismo se indican las diferencias en valor absoluto entre estos valores y el valor medio de los mismos. Estos valores se representan en la figura 6.17.

Tabla 6.6. Valores medios de cloruros y diferencias con la medias (valores absolutos)

Año	Cl, mg/L	Cl - media
1978	183	92
1979	241	34
1980	284	9
1981	302	27
1982	319	44
1983	294	19
1984	294	19
1985	293	18
1986	299	24
1987	310	35
1988	285	10
1989	260	15
1990	230	45
1991	215	60
1992	230	45
1993	245	30
1994	263	12
1995	291	16
1996	304	29
1997	293	18
1998	297	22
1999	301	26
2000	279	4
2001	294	19
Media	275.25	28

El parámetro T se obtiene por medio de la expresión:

$$T = \frac{1}{n} \sum_{x=1}^n \left| f(x) - \bar{f} \right|$$

El valor resultante es 28, que corresponde a una situación poco variable a la que se asigna un valor 1 y el código L.

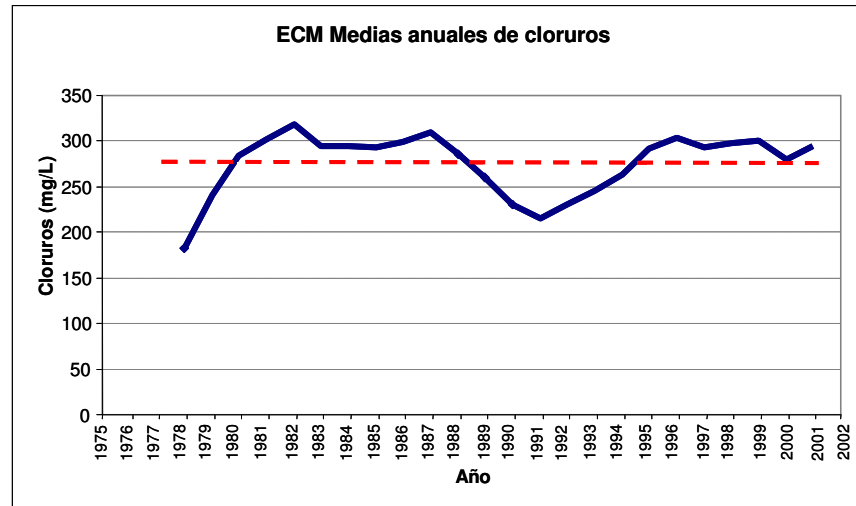


Figura 6.17. Valores medios de cloruros en la Plana de Castelló

El parámetro **evolución** (E) tiene por objeto describir de manera simple la tendencia actual del proceso de intrusión.

Para su cálculo es necesaria la serie temporal de la concentración anual media de cloruros en el acuífero, que se obtiene a partir de la matriz de datos de calidad depurada.

El parámetro E se calcula mediante la fórmula:

$$E = \frac{\overline{Cl_n}}{\overline{Cl_{n-1}}}$$

siendo Cl_n la media de la concentración de cloruros de la situación actual o de los últimos cuatro años disponibles y Cl_{n-1} la media de la concentración de cloruros de los cuatro años inmediatamente anteriores.

En la tabla 6.7 se indican los valores medios de cloruros en periodos discretos de cuatro años y la relación entre los mismos obtenida mediante el cociente de cada valor con el inmediatamente anterior.

Tabla 6.7. Variaciones de las concentraciones medias de cloruros en periodos discretos de cuatro años en la Plana de Castelló

Periodo	Cl (mg/L)	Cl _n / Cl _{n-1}
1978 - 1981	253	
1982 - 1985	300	1.19
1986 - 1989	289	0.96
1990 - 1993	230	0.80
1994 - 1997	288	1.25
1998 - 2001	293	1.02

Estas variaciones se representan en la figura 6.18.

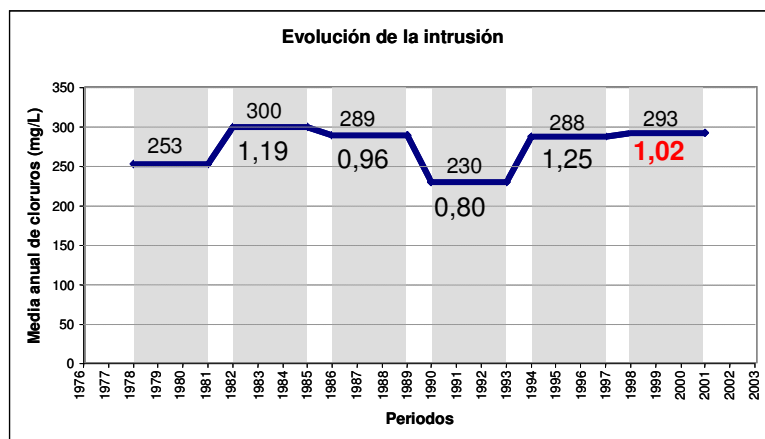


Figura 6.18. Variaciones de las concentraciones medias de cloruros en periodos discretos de cuatro años en la Plana de Castelló

El parámetro E es el cociente entre los valores medios del último periodo y del inmediatamente anterior. El valor así obtenido es 1.02, que caracteriza una situación de moderado incremento de la concentración media de cloruros y se le asigna un valor numérico de 1.

De acuerdo a todo lo anterior, los códigos y valores numéricos que conforman el índice SITE en la masa de agua subterránea de la Plana de Castelló se indican en la tabla 6.8:

Tabla 6.8. Códigos y valores del índice SITE en la Plana de Castelló

Criterio	Valor	Código	Caracterización
S	4	E	Extensión general
I	1	L	Intensidad baja
T	1	L	Poco variable
E	1	1	Incremento moderado

El valor SITE resultante es el siguiente:

$$\text{ValorSITE} = \frac{3 * 4 + 3 * 1 + 1 + 1}{30} = 0.57$$

La presión por intrusión marina es ALTA.

El índice SITE es: $ELL1(0,6)$

6.7. Procesos que acompañan a la interacción agua-roca

Los procesos de interacción agua - roca en acuíferos costeros salinizados son complejos y dependen tanto de factores intrínsecos como de condicionantes ambientales. En acuíferos detríticos puede encontrarse una gran variedad de componentes minerales pero son frecuentes los minerales de la arcilla y los carbonatos; también pueden encontrarse yeso y otras especies. Estos componentes favorecen la ocurrencia de los procesos de intercambio iónico y de disolución de carbonatos, fundamentalmente. La intensidad y el sentido de estas reacciones dependen también de las características físico-químicas del agua de

mezcla, es decir de su salinidad, que condiciona la concentración de los cationes involucrados en los procesos de cambio iónico y su estado respecto a la saturación en ciertas especies. La existencia de ambientes anóxicos puede favorecer la reducción de sulfatos y hacer más complejo el escenario hidrogeoquímico.

Los procesos descritos no suelen ocurrir aisladamente sino que aparecen sinergias entre ellos de manera que se puede afirmar que se generan reacciones en cadena que son difícilmente previsibles pero que, en todo caso, ocurren con notable rapidez.

Se puede conocer con bajo nivel de incertidumbre el porcentaje de agua de mar que corresponde a un agua salina determinada y, en función de dicho porcentaje, las modificaciones que a causa de los procesos de interacción han sufrido las concentraciones de los iones en disolución. Estas desviaciones se conocen como “deltas iónicos (Δ_{ion})”, tal como se explicó en el apartado 2.1.4. del Capítulo 2.

El estudio de los deltas iónicos puede aportar información sobre los procesos que afectan al agua de mezcla e incluso sobre la intensidad de los mismos. A menudo, sin embargo, aparecen incertidumbres a causa de la implicación de un mismo ión en más de un proceso o debido a situaciones hidrogeoquímicas más complejas; estas incertidumbres suelen afectar a la comprensión de los procesos que afectan al magnesio, fundamentalmente, y también al sulfato. La implicación del magnesio en los procesos de intercambio iónico inverso es más que dudosa mientras que los deltas iónicos de sulfatos pueden encontrar su explicación en procesos de reducción (deltas negativos o muy negativos) o en procesos de disolución (deltas positivos) si existe yeso en la matriz del acuífero.

En el caso del sector meridional del acuífero de la Plana de Castelló se encuentran deltas iónicos positivos de magnesio y sulfatos que han sido asociados (Giménez, 1994; Giménez y Morell, 2008) a la existencia de aguas de flujos regionales que se mezclan con la mezcla de agua dulce y agua de mar. Esta mezcla trifásica puede justificar a grandes rasgos las anomalías mencionadas y también la presencia de concentraciones localmente elevadas de estroncio y litio.

Para profundizar en el estudio de los procesos que acompañan a la mezcla se han calculado los deltas iónicos de los cationes mayoritarios (ΔNa , ΔK , ΔMg , ΔCa) y del sulfato (ΔSO_4) en las muestras consideradas como cloruradas, pertenecientes al acuífero detrítico y correspondientes al sector meridional del acuífero. El término dulce de la mezcla es la muestra nº 24 (manantial del Anogueret), que es el agua de menor mineralización.

En la figura 6.19 se representan los deltas iónicos calculados para las muestras con influencia marina según un orden creciente de concentración de cloruro (considerado como parámetro conservativo del proceso teórico de mezcla). En primer lugar se debe destacar que los procesos modificadores en la zona de mezcla del acuífero de la Plana de Castelló son complejos y no muestran un comportamiento homogéneo en el espacio. A grandes rasgos, en todas las muestras se aprecian valores positivos de ΔCa , ΔSO_4 , ΔMg , y valores negativos de ΔNa y ΔK , aunque en este último caso de menor relevancia. Los valores absolutos de los deltas aumentan claramente con la salinidad. Los valores positivos de ΔCa , ΔSO_4 y ΔMg ponen en evidencia un enriquecimiento de estos iones con respecto a la mezcla teórica agua dulce - agua de mar.

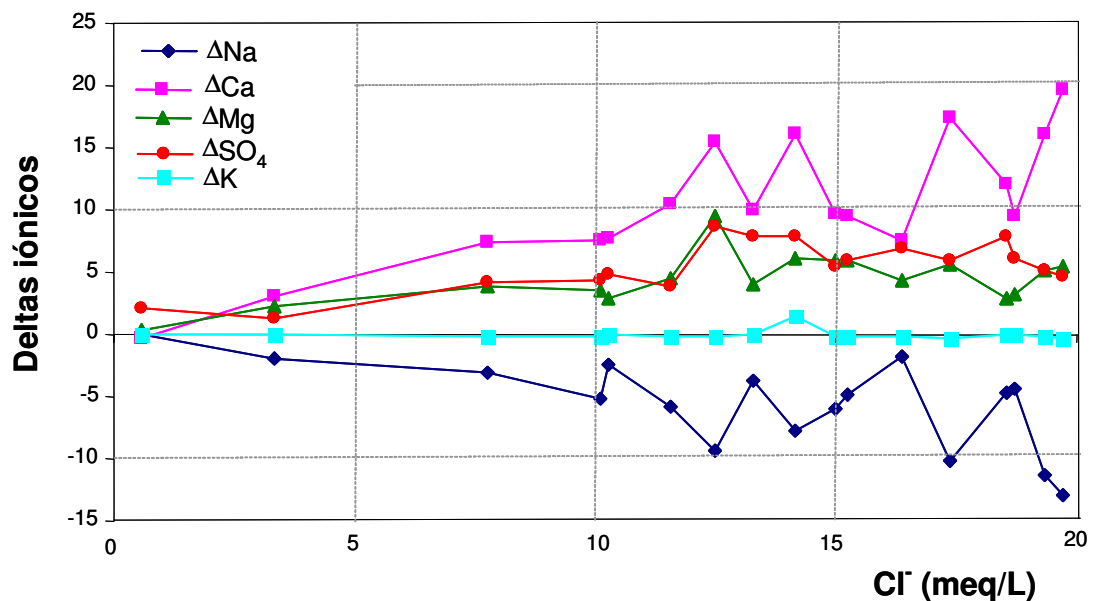


Figura 6.19. Evolución de los deltas iónicos en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

Cuando el agua de mar intruye en el acuífero, se produce un intercambio iónico inverso; el sodio es capturado por el intercambiador (arcillas) mientras que el calcio y/o el magnesio es liberado al agua (Kouzana et al., 2009). Este comportamiento es confirmado por los deltas iónicos calculados; de hecho, el ΔNa es siempre negativo y los ΔCa y ΔMg son positivos. Este hecho se relaciona con la interacción entre el agua y el sedimento como consecuencia de los procesos de intercambio iónico entre las aguas salinizadas por intrusión marina y los depósitos limoso-arcillosos (Fidelibus et al, 1992).

El intercambio iónico, por sí solo, no puede explicar el enriquecimiento en Mg^{2+} de todas las muestras, ya que la suma de ΔCa y ΔMg es muy superior al ΔNa (figura 6.20). Por tanto, aunque no se descarta que el Mg^{2+} intervenga en las reacciones de intercambio, no parece ser este proceso el responsable de sus elevados valores. Es decir, debe haber otra fuente de Mg^{2+} diferente al agua de mar.

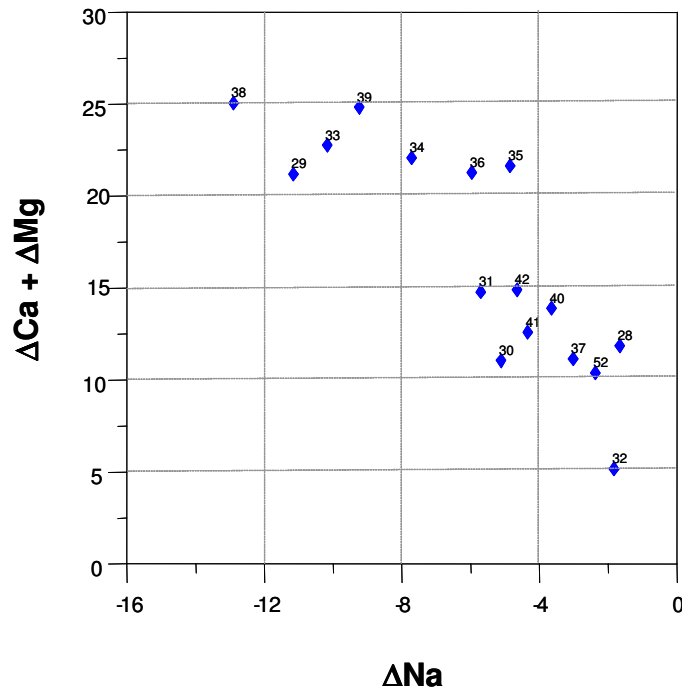


Figura 6.20. Relación entre ΔNa y la suma $\Delta\text{Ca} + \Delta\text{Mg}$ en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

Por otra parte, los ΔCa positivos son mayores en valor absoluto que los ΔNa (figura 6.21) por lo que se deduce que existe también un exceso de calcio que no se puede justificar con los procesos de intercambio iónico.

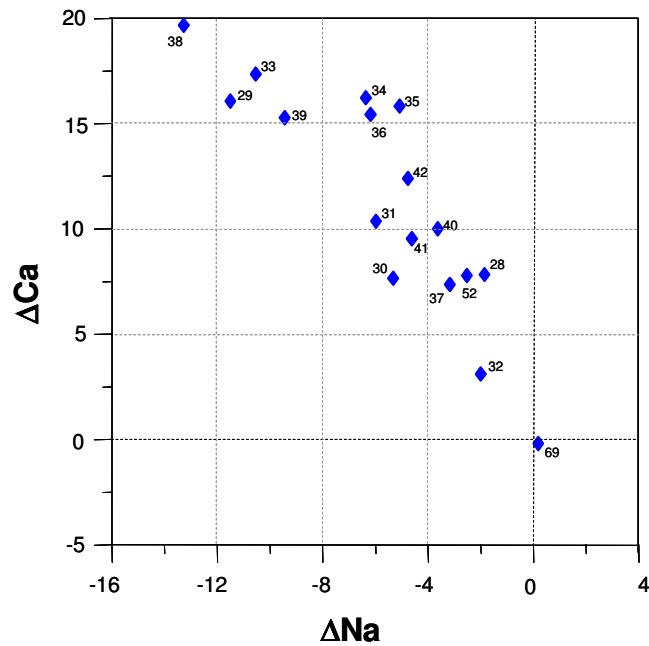


Figura 6.21. ΔCa en función de ΔNa en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

En definitiva, el proceso de cambio iónico inverso es responsable del enriquecimiento en calcio de las aguas de mezcla, en la misma medida que se empobrece en sodio. El calcio adicional y el enriquecimiento en magnesio no parecen justificarse por este vía.

El exceso de calcio puede fácilmente justificarse por procesos de disolución. En la figura 6.22 se muestra la relación del calcio con los iones bicarbonato y sulfato y se observa que prácticamente todas las muestras están por encima de la recta 1:1, que define la disolución de la calcita (CaCO_3) y la disolución del yeso (CaSO_4).

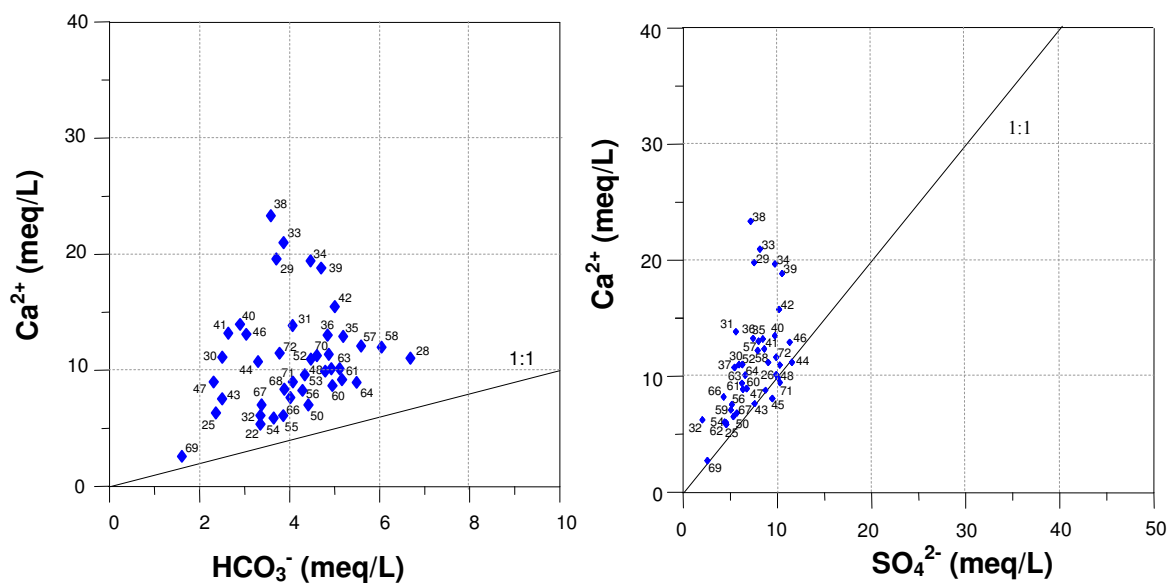


Figura 6.22. Relación del ión calcio con los iones bicarbonato y sulfato en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

La mezcla entre aguas puede provocar estados de subsaturación a bajas proporciones de agua de mar en la mezcla. Esta agua de mezcla tiende a conseguir un nuevo equilibrio químico mediante la disolución de las especies disponibles, que es un proceso relativamente rápido. Posteriores modificaciones pueden conducir a estados de saturación más elevados sin que se induzcan procesos de precipitación, que requieren algunas condiciones que no se dan fácilmente en el seno del acuífero (fugas de CO_2 , cambios de pH, efecto del ión común, modificaciones de la fuerza iónica y otros). De esta manera el agua puede estar en equilibrio metaestable manteniendo elevadas concentraciones de calcio y, en menor medida, de magnesio.

Para comprobar el estado de saturación de las aguas respecto a la calcita y la dolomita, en la figura 6.23 se ha representado la evolución de sus índices de saturación con respecto al porcentaje de agua de mar en la mezcla (según un orden creciente de agua de mar). Con alguna excepción, las muestras se encuentran sobresaturadas con ambas especies.

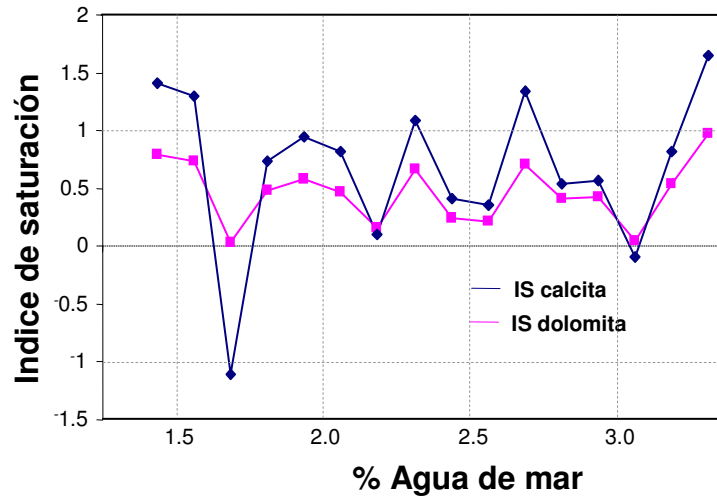


Figura 6.23. Evolución de los valores de IS_{cal} e IS_{dol} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

El índice de saturación de la calcita obtenido para las aguas subterráneas del acuífero cuaternario de la Plana de Castelló, se muestra en la figura 6.24, con respecto al porcentaje de agua de mar. Solamente algunas muestras están cercanas al equilibrio pero la mayoría están claramente sobresaturadas, con valores máximos del IS cercanos a 1.

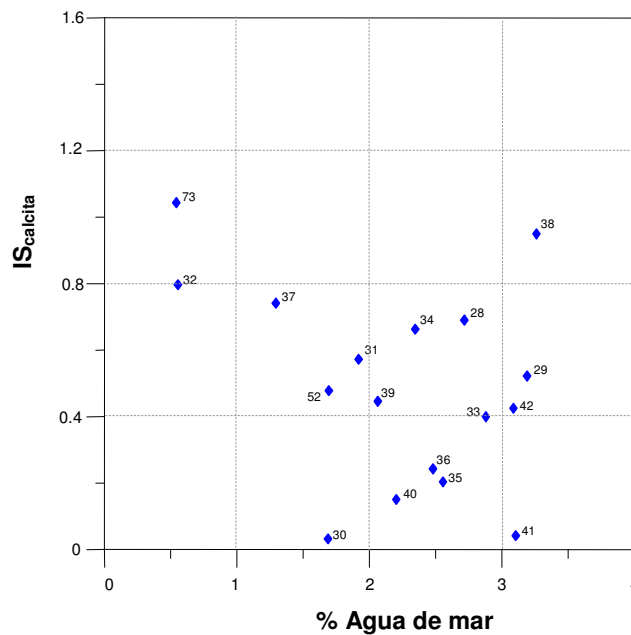


Figura 6.24. IS_{cal} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

Respecto a la dolomita (figura 6.25), el rango de valores del IS es más amplio, con algunas muestras claramente subsaturadas, que coinciden con las de baja saturación en calcita, y la mayoría sobresaturadas con valores del IS comprendidos entre 1 y 2.

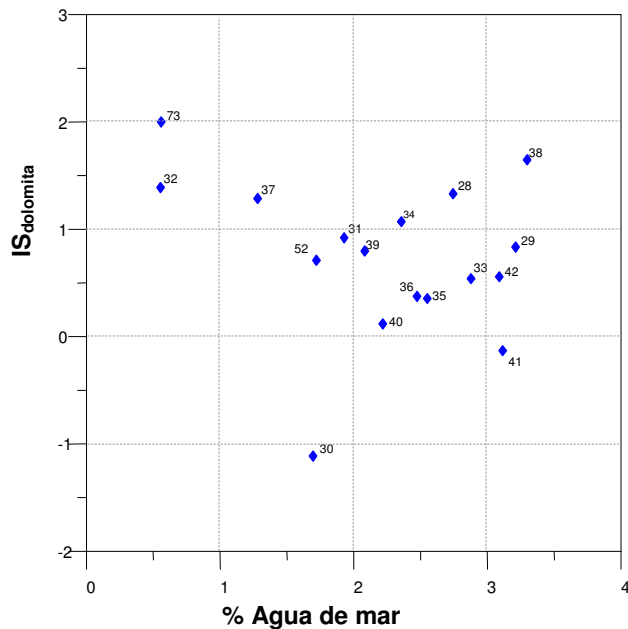


Figura 6.25. IS_{dol} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

En los mapas de las figuras 6.26 y 6.27 se representan las curvas de igual índice de saturación en calcita y dolomita, respectivamente. Es llamativa la existencia de dos sectores diferenciados en el área salinizada: el sector de Xilxes, con bajos valores de saturación y el sector de Moncofa, con valores más elevados. Estos sectores vienen a coincidir, a grandes rasgos, con los definidos por Giménez (1994) en función del grado de implicación en la mezcla de los flujos regionales sulfatados.

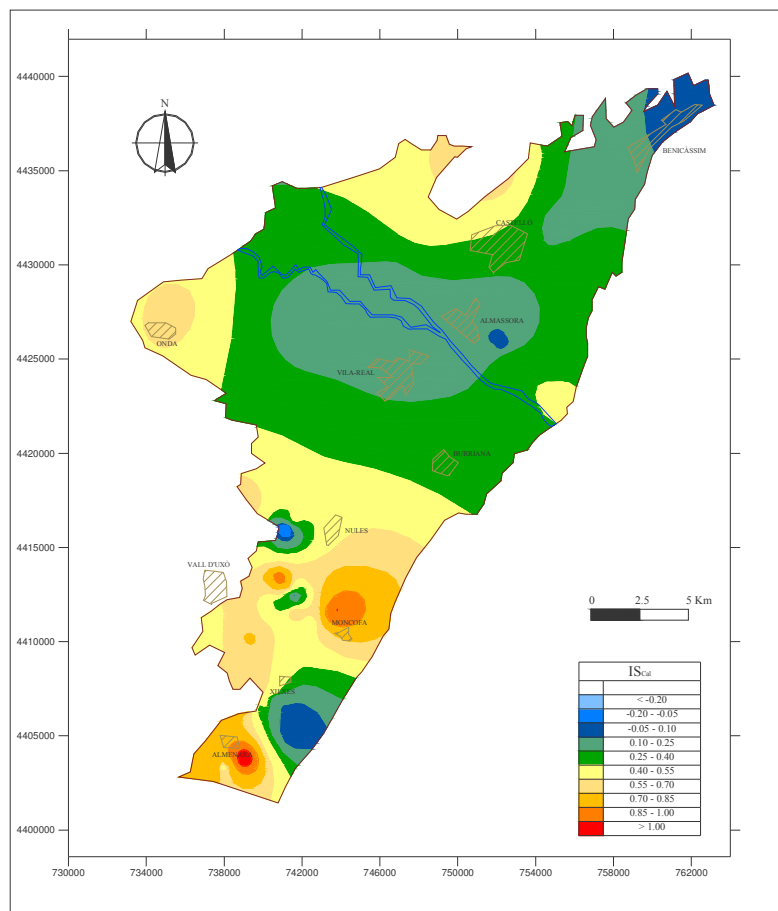


Figura 6.26. Mapa de distribución del índice de saturación de la calcita en la Plana de Castelló, en 2007

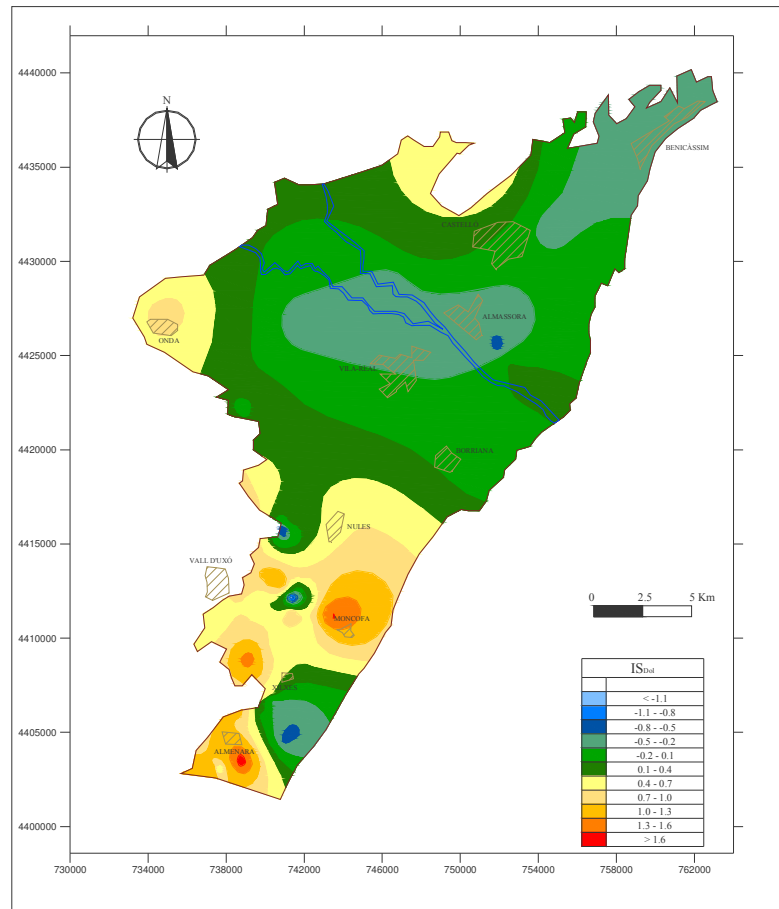


Figura 6.27. Mapa de distribución del índice de saturación de la dolomita en la Plana de Castelló, en 2007

También se ha incluido el mapa de igual contenido en índice de saturación del yeso, para dar una visión global de las diferentes fases minerales estudiadas (figura 6.28).

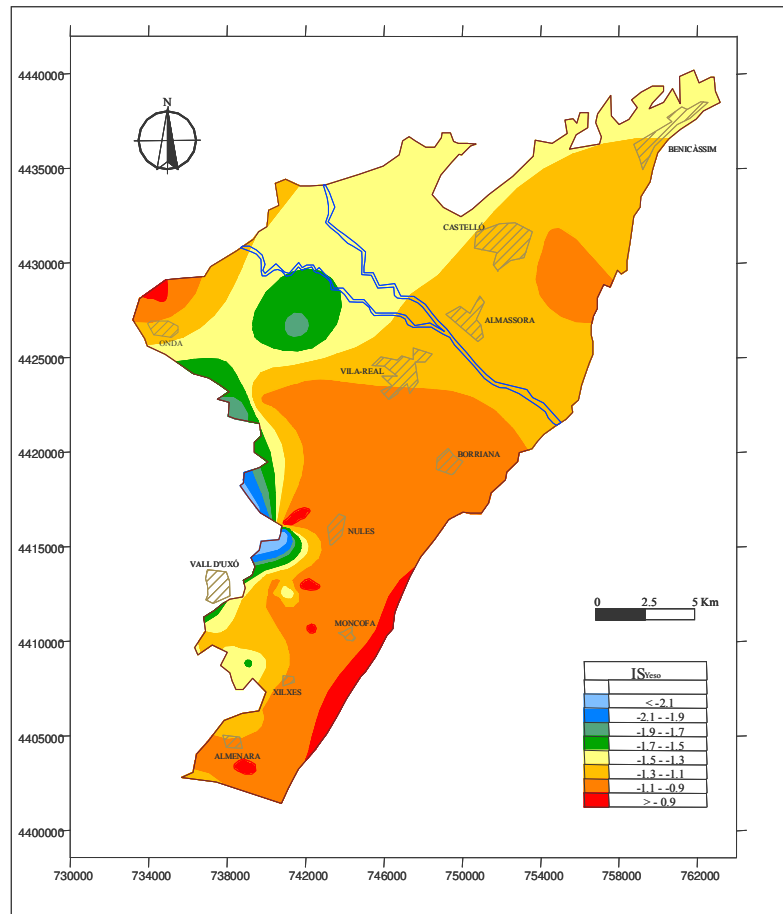


Figura 6.28. Mapa de distribución del índice de saturación del yeso en la Plana de Castelló, en 2007

En la figura 6.29 se puede observar que los valores del índice de saturación respecto al yeso de las muestras del acuífero cuaternario están comprendidos entre -0.5 y -1 y que como era de esperar el grado de saturación aumenta con la salinidad, debido al notable aporte de sulfatos asociados al agua de mar. No parece deducirse, sin embargo, que existan aportes de sulfato y de calcio asociados a la disolución de yesos, de cuya presencia en el acuífero no se tiene constancia, aunque no se debe descartar que de manera diseminada pueda encontrarse localmente.

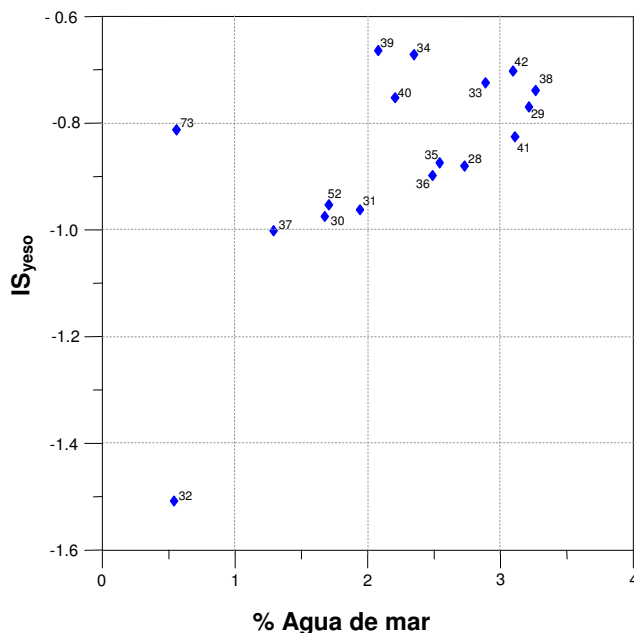


Figura 6.29. IS_{yeso} en función del porcentaje de agua de mar en las muestras cloruradas del acuífero pliocuaternario

En conclusión, los procesos de disolución pueden contribuir al incremento de calcio en el agua de mezcla y, por tanto, justificar, parcial o totalmente, el exceso de calcio respecto a la mezcla teórica conservativa que no se puede justificar por procesos de cambio iónico con el sodio. No se puede descartar tampoco que exista alguna contribución de estos procesos al contenido de magnesio, pero la cinética de la reacción de disolución de la dolomita no favorece esta hipótesis. Asimismo, no hay evidencias de que se hayan producido procesos de disolución de yeso en el seno del acuífero, por lo que los valores positivos de ΔSO_4 deben estar asociados a otros procesos.

De acuerdo a lo expuesto hasta ahora es muy probable que el agua de alimentación lateral subterránea procedente de los acuíferos de la Serra d'Espadà sea la fuente diferencial de algunos iones que puedan justificar el quimismo del agua de mezcla. Estos acuíferos corresponden a materiales pertenecientes al Triásico, tanto en facies Muschelkalk (dolomías) como Buntsandstein (areniscas ortocuarcíticas), que se encuentran en un dominio en el que también hay abundantes yesos (facies Keuper y tramo medio del

Muschelkalk). Como se ha visto en el capítulo anterior, el agua de estos acuíferos es, en general, de tipo sulfatada cálcico-magnésica o magnésico-cálcica, por lo que es razonable pensar que sean los aportes de esta agua los responsables de los excesos todavía no justificados de sulfato y magnesio en las aguas de mezcla.

Se puede pensar que en algunos casos la contribución de estas aguas sulfatadas sea relevante y pueda justificar en buena medida la salinidad de las aguas de mezcla; en otros casos, por el contrario, es el agua de mar, sin lugar a dudas, la responsable mayoritaria de la salinidad y que la contribución sulfatada sea limitada. Este esquema es plenamente coherente con la hipótesis de partida de que existen zonas en el acuífero, asociadas a altos estructurales en el substrato, en los que puede haber flujos sulfatados preferenciales. Sentada esta premisa, y con objeto de hacer una aproximación aunque sea grosera a este modelo conceptual, se puede anular la contribución teórica del agua dulce a la mezcla y asumir que la mayor parte de la alimentación al acuífero está relacionada con flujos laterales y no con aguas de reciente infiltración. Esta asunción permite recalcular los deltas iónicos como si su composición química fuera resultado de la mezcla de agua de mar y un agua sulfatada cálcico-magnésica proveniente del acuífero de la Serra d'Espadà.

Para simular este escenario se han calculado los deltas iónicos respecto a la mezcla teórica del agua de mar y de un agua claramente sulfatada que pudiera representar los flujos laterales subterráneos. Como miembro sulfatado se ha tomado la muestra Pla Llobet 2 (muestra 6) que es una captación de las dolomías del Muschelkalk que tiene 2,40 meq/L de cloruros, 15,85 meq/L de sulfatos y 6,56 meq/L de magnesio.

En la figura 6.30 se observa la diferencia entre los valores de ΔMg obtenidos en la mezcla agua dulce-agua de mar y en la mezcla agua sulfatada-agua de mar. El ΔMg de la mezcla agua sulfatada-agua de mar da valores próximos a cero, lo que permite explicar que el exceso de magnesio de las muestras de la Plana de Castelló se debe a la alimentación desde el acuífero de borde de la Serra d'Espadà.

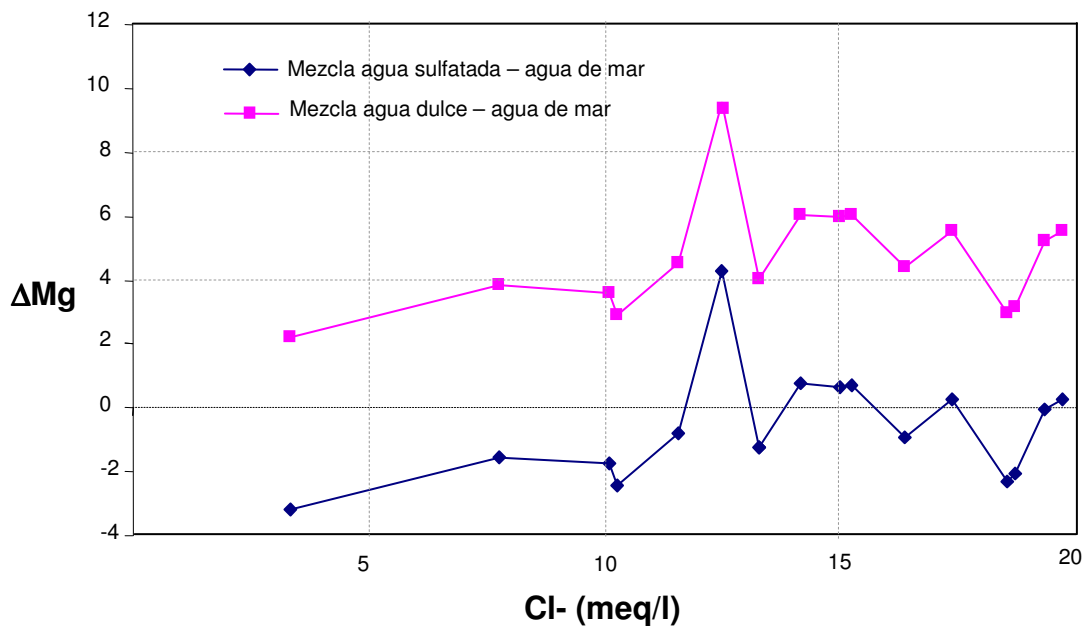


Figura 6.30. Evolución de los ΔMg según la línea de mezcla

Al considerar la mezcla agua sulfatada-agua de mar, la disminución de ΔMg viene acompañada de una disminución de ΔSO_4 , que no solo anula los excesos de ΔSO_4 que es necesario justificar sino que aparecen valores negativos. Estos valores pueden variar mucho en función del agua que se tome como miembro sulfatado, así que se ha optado por rehacer los cálculos con un miembro sulfatado hipotético cuya concentración en sulfato y magnesio pueda justificar razonablemente los deltas iónicos de ambos iones.

Al considerar como la muestra hipotética un agua con una concentración de Mg^{2+} y SO_4^{2-} entre 5 y 7 meq/L, los valores de ΔMg y ΔSO_4 son próximos a cero (figura 6.31) especialmente para las muestras más salinas.

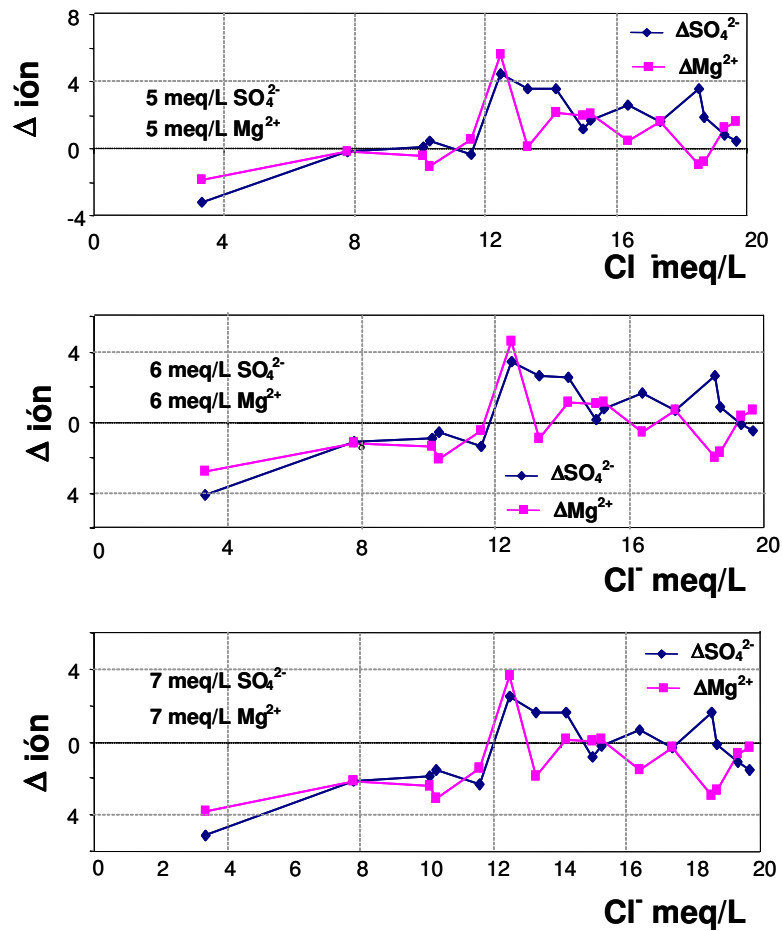


Figura 6.31. Evolución de los ΔSO_4 y ΔMg según su concentración en la mezcla

En consecuencia, el aporte lateral de aguas procedentes de los acuíferos triásicos, con una concentración media estimada de sulfatos y magnesio en torno a 7 meq/L puede justificar en primera aproximación las características físico-químicas del agua de mezcla y completar el escenario de procesos modificadores asociados.

6.8. Los iones minoritarios como indicadores de procesos de salinización

Uno de los objetivos de esta tesis es evaluar el estado de la salinidad en las aguas y su origen, identificando los mecanismos que determinan la abundancia de cada uno de los constituyentes químicos. Sin embargo, la salinidad de las aguas no siempre está relacionada con una única fuente o mecanismo de salinización. En muchos casos hay más de un proceso de distinta naturaleza que produce el mismo efecto, haciendo el estudio mucho más complejo. En estos casos, los iones mayoritarios suelen tener un valor limitado, ya que se hace difícil definir diferenciaciones claras sobre los orígenes de la salinidad. Así, cuando en el proceso de salinización intervienen varios miembros salinos, la metodología es necesariamente más compleja y los iones minoritarios se pueden convertir en una herramienta imprescindible para el estudio de la salinización de las aguas (Molina, 2002).

Los iones minoritarios por si solos no aportan información suficiente, pero pueden ser muy útiles en la diagnosis de las diferentes anomalías. Aunque la información que cada uno puede aportar es difícil de determinar, su comportamiento ayuda a perfilar los diferentes procesos que actúan sobre las aguas (Giménez, 1994).

Se pueden estudiar una familia muy amplia de iones minoritarios, aunque en este apartado nos centraremos en el B, Sr y Li, ya que su concentración en el agua de mar es mucho más elevada que en las aguas dulces subterráneas, tratándolos de esta forma como indicadores alternativos de intrusión marina.

La adquisición de una determinada composición química puede ser debida a interacciones con la matriz, que provocan enriquecimientos significativos al estar el agua (salina o dulce) mucho tiempo en contacto con la roca. Por ejemplo, la presencia del estroncio como impureza en la matriz de las rocas con las que puede entrar en contacto el agua, y su dificultad para incorporarse en las nuevas fases minerales, provoca que las aguas se enriquezcan diferencialmente en dicho ión. También pueden relacionarse con procesos contaminantes específicos, como la intrusión marina, contaminación agrícola, urbana y/o industrial como el boro; o estar relacionadas con fenómenos que impliquen

anomalías geotérmicas positivas como el litio. En el Anexo I se exponen las características geoquímicas más sobresalientes de los iones minoritarios estudiados.

Muchas veces, al detectarse elevadas concentraciones de estos elementos, se puede pensar en la posibilidad de que sean indicadores del tiempo de residencia del agua en el acuífero, ayudando a determinar si la intrusión marina es reciente, o las condiciones locales del terreno han determinado un prolongado tiempo de contacto agua-sedimento. Paralelamente, el estudio de su comportamiento geoquímico muchas veces revela que pueden estar enriquecidos en aguas salinas de diferentes orígenes, por lo que su presencia puede ayudar a detectar este tipo de procesos.

El estudio y comportamiento de estos iones minoritarios, junto a otros elementos traza menos ampliamente analizados en el acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló se especifican en el Capítulo 7 (Elementos minoritarios y traza).

Capítulo 7

Elementos minoritarios y traza

- 7.1. Introducción
- 7.2. Antecedentes
- 7.3. Descripción del escenario hidrogeoquímico
- 7.4. Análisis de correlación
- 7.5. Arsénico
 - 7.5.1. Aspectos generales
 - 7.5.2. Distribución del arsénico
- 7.6. Selenio
- 7.7. Especiación de arsénico y selenio
 - 7.7.1. Plana de Castelló
 - 7.7.2. Manantiales del Desert de les Palmes
 - 7.7.3. Pozo Bover (Desert de les Palmes)
- 7.8. Bario
- 7.9. Mercurio
- 7.10. Cromo
- 7.11. Hierro
- 7.12. Manganeso
- 7.13. Vanadio
- 7.14. Estudios isotópicos del boro



7.1. Introducción

El boro, flúor, manganeso, estroncio, litio, fosfato, amonio y bromuro son los iones minoritarios más comunes en aguas subterráneas. Todos ellos se encuentran en concentraciones normalmente inferiores a 10 mg/L y generalmente menores de 0,1 mg/L. Cuando las concentraciones alcanzan valores inferiores a 0,01 mg/L, se denominan elementos traza. Así, los conceptos de elementos minoritarios y traza son puramente cuantitativos.

El estudio de los elementos traza ha estado fuertemente ligado al desarrollo de las técnicas analíticas. Los equipos y técnicas de análisis instrumental con las que contamos hoy en día han permitido rebajar los límites de detección y cuantificación, poniendo de manifiesto la existencia de pequeñas cantidades de elementos químicos en las aguas que hasta hace apenas unos años eran imposibles de detectar.

Estos elementos no se suelen determinar en análisis normales, pero algunos de ellos tienen gran interés en determinados aspectos; algunos por su carácter tóxico (mercurio, arsénico,...), otros por su relación con los procesos de salinización (boro, estroncio,...),...

En este capítulo se realiza una aproximación a la caracterización de algunos de estos elementos minoritarios en el acuífero cuaternario de la Plana de Castelló y se establece una primera distinción de su origen geoquímico o antrópico. La intensa actividad industrial desarrollada desde hace más de medio siglo en algunos sectores de la Plana puede justificar sobradamente la presencia de algunos de ellos en el acuífero; en algunos casos, sin embargo, es necesario recurrir a aportes geoquímicos externos habida cuenta de la conocida presencia de mineralizaciones, incluso económicamente explotables, en los materiales que

conforman las estribaciones montañosas de la Plana que corresponden al sector oriental de la Serra d'Espadà y que, como se ha descrito en el capítulo anterior, están hidráulicamente conectados con la misma.

Por otra parte, en el extremo septentrional de la Plana, en el Desert de les Palmes, afloran materiales triásicos semejantes a los del Espadà; si bien esta unidad geológica apenas influye en el funcionamiento hidrogeológico de la Plana, se ha investigado la presencia de elementos traza en la misma para intentar validar alguna hipótesis previa y tener elementos de referencia que permitan establecer modelos hidrogeoquímicos contrastados.

Se han analizado las concentraciones de los siguientes elementos minoritarios y traza: B, Sr, Li, Mn, Fe, Ba, As, Se, V, F, Hg y Cr. Las características más importantes junto con los aspectos geoquímicos más relevantes de estos elementos se describen en el Anexo I (Aspectos geoquímicos de los elementos minoritarios y traza). En dicho anexo, también se indican las fuentes, tanto antrópicas como naturales, de cada elemento estudiado, así como su abundancia y distribución en el agua y su especiación química.

Además del análisis de los elementos traza indicados anteriormente, también se ha llevado a cabo un estudio de la especiación química de arsénico y selenio en todas las muestras analizadas.

7.2. Antecedentes

Los trabajos sobre la presencia de elementos minoritarios y traza en el acuífero de la Plana de Castelló y sus alrededores no son muy abundantes. Los elementos minoritarios más estudiados han sido el boro, estroncio y litio, debido a su relación con los procesos de salinidad. La tesis doctoral de Giménez (1994) es probablemente el primer trabajo sobre los iones minoritarios en la Plana de Castelló.

En cuanto a otros elementos traza, algunos de ellos metales pesados, han sido estudiados en la tesis doctoral de Escrig (1995), que trataba del comportamiento de

elementos como el aluminio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, manganeso, níquel, plomo y zinc en la Plana de Castelló.

Más recientemente, el mercurio, uno de los metales pesados más peligrosos debido a su toxicidad y a que no es biodegradable, ha sido estudiado en el acuífero de la Plana de Castelló por la Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ, 1998) y por el grupo de Investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales del departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I de Castelló (Morell et al., 1999; Morell y Hernández, 2000). Por su parte, el Instituto Geológico y Minero de España ha realizado una evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados, mayoritariamente mercurio, en el acuífero de la Plana de Castelló y alrededores, dando como resultado la publicación de diversos artículos entre los que destacan López Gutiérrez et al. (2010).

Sin embargo, otros elementos traza como el arsénico y el selenio no han sido prácticamente estudiados en el acuífero de la Plana de Castelló. El primer estudio hidrogeoquímico sobre la presencia de arsénico en pozos de Castelló se llevó a cabo por el grupo de investigación de Gestión de Recursos Hídricos del Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas de la Universitat Jaume I, en 2006 (Morell et al., 2006).

7.3. Descripción del escenario hidrogeoquímico

En la Plana de Castelló existe una intensa actividad industrial, dedicada principalmente a la fabricación de azulejos y esmaltes cerámicos. Esta industria se focaliza en el triángulo Vila-real - Onda - Alcora y en los alrededores de Nules. La industria de curtidos de piel para zapatos se concentra en Vall d'Uixó desde que a mediados del siglo XX se instalara allí la fábrica Segarra, posteriormente transformada en Imepiel. En los últimos años estas grandes fábricas han desaparecido y han sido reemplazadas por un buen número de pequeñas y medianas industrias más o menos estructuradas.

Las industrias generan residuos sólidos, líquidos y gaseosos que, por diversos mecanismos, pueden afectar a la calidad de las aguas naturales, tanto superficiales como

subterráneas. Hasta épocas muy recientes no era habitual la existencia de depuradoras industriales, ni privadas ni mancomunadas, de manera que las aguas residuales eran frecuentemente vertidas al medio hídrico por medio de pequeñas balsas infiltrantes, pozos de vertido o directamente a cauces. Desde hace aproximadamente veinte años la mayor parte de las fábricas, y desde luego las más importantes, cuentan con estaciones depuradoras de aguas residuales industriales y, además, en algunas localidades, como Vila-real y Vall d'Uixó, se han construido depuradoras de uso múltiple. Como consecuencia de los controles realizados por las administraciones competentes y probablemente también del incremento de la conciencia ambiental, cada vez son menores los casos conocidos de vertidos incontrolados al medio; al mismo tiempo, en algunas de las fábricas se ha llegado a alcanzar el estatus de vertido cero como consecuencia del aumento de los procesos de reciclaje de agua. A pesar de la mejora experimentada en los últimos años, la carga contaminante vertida durante tantas décadas de actividad industrial puede estar todavía en algunos estadios del ciclo hidrogeoquímico activo.

Probablemente sea el boro el principal agente contaminante originado en la industria azulejera ya que el bórax es profusamente utilizado como fundente en la preparación de fritas. Tanto las aguas residuales directas como las procedentes del lavado de las instalaciones pueden contener elevadas concentraciones de boro. Otros elementos, principalmente metales pesados (cadmio, zinc, cromo, plomo,...) pueden también ser constituyentes habituales de las aguas residuales de este sector industrial. En algunos casos, además, puede encontrarse mercurio, utilizado para medidas de porosidad, y cromo, usado para la fabricación de ciertos esmaltes y para la rotulación de envases.

Los residuos sólidos de la industria azulejera (lodos industriales) han sido tradicionalmente depositados en vertederos de residuos sólidos urbanos, en su mayor parte incontrolados y situados sobre materiales permeables de la Plana de Castelló; tal es el caso de algunos huecos excavados en la Plana para la extracción de gravas para la construcción de la autopista A-7 (actualmente AP-7) en los años sesenta y setenta del siglo XX, que posteriormente fueron utilizados como vertederos, de los que alguno subsiste hoy en día. Afortunadamente, desde épocas no muy lejanas estas prácticas han sido perseguidas por la

administración ambiental lo que ha conducido, ante la ausencia de vertederos industriales, a la práctica eliminación de los vertidos sólidos mediante el sistema de su aplicación a los atomizadores y el traslado de los residuos no atomizables a plantas de tratamiento específicas.

También las emisiones gaseosas representan una fuente potencial de contaminación de las aguas. Concretamente, es conocida la presencia de concentraciones muy elevadas de boro en las emisiones, que puede ser lixiviado por el agua de lluvia y llegar de ese modo hasta los embalses cercanos o al acuífero. La instalación de filtros en las chimeneas de las fábricas ha contribuido a reducir la emisión de algunos metales pesados.

Por su parte, los vertidos de las fábricas de curtidos y cartonajes que se concentran en el entorno de Vall d'Uixó contienen, entre otros contaminantes, mercurio, cromo y boro.

Por otro lado, el acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló, como se ha detallado en el capítulo anterior, también está afectado por la salinización de las aguas subterráneas. Según algunos autores, la presencia de ciertos iones en las aguas puede provocar la formación de complejos que favorecen la solubilidad de algunos metales, provocando su removilización y aumentando su concentración en las mismas (Morell et al., 1999).

Las aguas salinas de mezcla pueden contener concentraciones apreciables de algunos elementos minoritarios que son diferencialmente aportados por el agua de mar, como es el caso del bromuro, litio, estroncio y boro, que ya se trataron parcialmente en el capítulo anterior.

En la Serra d'Espadà las litologías dominantes son dolomías y areniscas cuarcíticas; también existen margas, limolitas y niveles yesíferos. Las aguas que circulan por los acuíferos triásicos, a veces en condiciones de termalismo activo, pueden adquirir ciertos elementos traza que están presentes en las rocas mencionadas, como puede ser el arsénico, manganeso o boro.

Por otra parte, la existencia de actividades mineras en la Serra d'Espadà es conocida desde mediados del siglo XVIII (IGME, 1973). Una de las mineralizaciones que se distinguen es la paragénesis de Co-Hg-Cu-Ba, desarrolladas en las facies *Muschelkalk* y

Buntsandstein. Las mineralizaciones de Hg-Ba, de tipo filoniano hidrotermal (Tritlla y Solé, 1999; López Gutiérrez, et al., 2010), se distribuyen en tres niveles litológicos: “Areniscas del Cañizar” (f. Buntsandstein), “Limos y Areniscas de Eslida” (f. Buntsandstein), y los niveles basales de la unidad “Dolomías de Landete” (f. Muschelkalk). Estos metales, de origen profundo, fueron movilizados por aguas de procedencia meteórica sometidas a un alto gradiente geotérmico, que al ascender a través de las fallas lístricas enraizadas en el basamento se mezclaron con una solución de origen superficial rica en sulfato (Tritlla y Solé, 1999; López Gutiérrez, et al., 2010).

Existen numerosas minas abandonadas, algunas de ellas de notable extensión como la mina Amparo, en Artana, dedicada a la extracción de hierro o la de Xóvar, dedicada a la extracción de mercurio.

No es de extrañar, entonces, que las aguas subterráneas de estos acuíferos puedan tener concentraciones apreciables de algunos elementos metálicos y que influyan también en su presencia en el acuífero cuaternario que, como ha quedado demostrado, recibe flujos laterales desde los acuíferos de borde.

No se puede descartar tampoco que la matriz sólida del acuífero cuaternario, al menos en su sector meridional, pueda contener trazas de estos elementos metálicos ya que se trata de materiales de acumulación procedentes de la erosión de los relieves circundantes.

En el macizo del Desert de les Palmes los materiales aflorantes son también dolomías, areniscas cuarcíticas y limolitas, además de pizarras paleozoicas, como en la Serra d’Espadà, pero no se conocen mineralizaciones concentradas. En cualquier caso, estos materiales, intensamente tectonizados, no llegan a conformar acuíferos de interés y no parece existir conexión hidráulica entre ellos y el acuífero cuaternario. No se descarta que existan flujos dirigidos hacia el acuífero de Orpesa que se encuentra fuera del área de estudio.

En este complejo escenario hidrogeoquímico que se ha descrito de manera esquemática se pueden superponer numerosos procesos que dificultan en gran medida la caracterización de los orígenes de los elementos traza considerados; sin embargo, en este

capítulo se pretende aportar información muy variada que pueda ayudar a comprender los procesos involucrados y su importancia relativa.

Son numerosos los factores que afectan al transporte de elementos traza en el acuífero, entre los que se encuentran la formación de complejos en el agua, las condiciones redox, el pH del agua, así como los procesos relacionados con las reacciones que fijan o inmovilizan estos elementos, como por ejemplo la adsorción y la precipitación. Los iones son fuertemente adsorbidos por la superficie de minerales en medios porosos, aunque la reactividad depende del tipo de mineral, del elemento traza, de la forma química en la que se encuentra y de la composición química del agua. La formación de complejos estables puede favorecer el transporte de los elementos traza en el acuífero a una velocidad mucho más rápida que en ausencia de esos ligandos. Estos ligandos pueden estar presentes de forma natural o bien pueden ser introducidos como contaminantes. Los cambios en la especiación pueden ser originados por la aparición de diferentes facies químicas en el acuífero. A esto hay que sumar el estado de oxidación, que, en general, condiciona fuertemente la movilidad de los elementos metálicos (Morell y Hernández, 2000).

Por ello, la comprensión de la distribución espacial de las especies químicas disueltas en los acuíferos es un componente importante de análisis en la hidrogeología de contaminación.

7.4. Análisis de correlación

La elaboración de matrices de coeficientes de correlación entre variables puede servir para manifestar relaciones de dependencia entre iones. En primera aproximación, dos iones que tengan un origen común deben mostrar un elevado coeficiente, aceptando como elevado valores del orden o superior a 0,7. Sin embargo, esta correspondencia no tiene porqué cumplirse en sentido contrario ya que dos iones que presenten muy baja correlación pueden tener una elevada relación genética pero muy diferente comportamiento geoquímico en función de las condiciones ambientales dominantes; por ejemplo, cambios en la salinidad del agua pueden dar lugar a que un mismo metal tenga muy diferente movilidad. Por otra parte, cuando un cierto ión puede tener distintos orígenes la similitud

estadística con otros iones puede alterarse y enmascarar así la relación de dependencia original. En definitiva, el estudio de las matrices de coeficientes de correlación entre iones puede evidenciar algún grado de similitud genética o geoquímica pero el grado de discriminación que se puede alcanzar es muy limitado.

En la tabla 7.1 se muestran los coeficientes de correlación calculados para las variables Cl, SO₄, HCO₃, NO₃, Ca, Mg, Na, K, B, Sr, Li, SiO₂, As, Se, V, Fe, Mn, Ba, Cr y Hg en las muestras del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló.

Tabla 7.1. Matriz de coeficientes de correlación entre variables en las muestras de la Plana de Castelló

	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Ca	Mg	Na	K
B	0.33	0.20	-0.02	-0.05	0.14	0.14	0.50	0.06
Sr	0.33	0.43	-0.18	0.07	0.26	0.25	0.39	0.07
Li	0.47	0.24	-0.12	0.02	0.21	0.20	0.64	0.10
SiO ₂	0.18	0.35	-0.04	0.26	0.17	0.33	0.14	0.07
As	-0.11	-0.42	-0.12	-0.25	-0.33	-0.30	0.04	-0.09
Se	-0.02	0.38	-0.34	0.05	0.09	0.11	0.01	0.08
V	-0.07	-0.25	-0.14	-0.09	-0.21	-0.14	0.02	-0.03
Fe	0.23	0.30	-0.34	0.45	0.41	0.42	-0.10	0.13
Mn	0.22	-0.08	-0.19	-0.10	-0.02	-0.01	0.31	0.01
Ba	0.53	-0.04	-0.11	0.35	0.42	0.38	0.29	0.07
Cr	0.24	0.18	0.08	0.41	0.34	0.27	0.10	0.70
Hg	0.67	0.15	0.05	0.42	0.62	0.46	0.43	0.15

	B	Sr	Li	SiO ₂	As	Se	V	Fe	Mn	Ba	Cr	Hg
B	1											
Sr	0.66	1										
Li	0.75	0.81	1									
SiO ₂	0.26	0.13	0.18	1								
As	-0.01	-0.22	-0.05	0.05	1							
Se	0.16	0.48	0.22	0.09	-0.08	1						
V	0.05	-0.17	-0.05	0.19	0.46	-0.12	1					
Fe	-0.19	0.13	-0.04	0.08	-0.20	0.56	-0.15	1				
Mn	0.36	0.50	0.47	0.06	0.27	0.22	0.24	0.11	1			
Ba	0.52	0.53	0.51	0.03	-0.01	0.11	0.04	0.16	0.45	1		
Cr	0.04	-0.01	0.02	0.10	-0.08	0.07	-0.01	0.06	-0.02	0.01	1	
Hg	0.32	0.30	0.43	0.10	0.02	0.06	-0.06	0.23	0.23	0.64	0.14	1

El boro, estroncio y litio están altamente correlacionados entre ellos (Sr-Li, 0,81; B-Li, 0,75; B-Sr, 0,66). Estos son los iones minoritarios utilizados como indicadores de salinidad, como se ha visto en el Capítulo 6 (Procesos de salinización) en el que se ha llegado a la conclusión de que estos iones proceden en su mayor parte de los acuíferos triásicos y que presentan las más elevadas concentraciones en los alrededores de Xilxes en donde deben existir aportes preferenciales de los flujos sulfatados procedentes de dichos acuíferos. Además, estos tres iones están relativamente bien relacionados con el Ba (B-Ba, 0,52; Sr-Ba, 0,53; Li; Li-Ba, 0,51), que es también un elemento caracterizado en estos flujos y que forma parte de la paragénesis mineral dominante; de hecho, el Sr es sustituido por el Ba y existe una serie completa de soluciones sólidas entre la celestina y la barita (Klein and Hurlbut, 2003).

La relación de estos elementos con los sulfatos es muy inferior a la esperada, y sólo con el estroncio se encuentra un coeficiente medianamente alto (0,43), como consecuencia de que el Sr se encuentra en el mineral celestina (SrSO_4) o como impureza en el yeso (Sanz, 2009). No obstante, esta baja relación de los sulfatos con el boro o con litio no significa que no tengan un origen común sino que existen otros procesos que afectan diferencialmente a estos elementos.

El Cl tiene cierta correlación con el Hg (0,67), Se (0,56) y Ba (0,53) y en menor medida con el Li (0,47), pudiendo relacionar la movilidad de estos iones traza con la salinización del acuífero; de hecho, es bien conocido que los complejos clorurados de mercurio son más móviles puesto que escapan a los procesos de adsorción.

El potasio tiene una relación de independencia con todos los iones minoritarios y traza, a excepción del Cr con el que tiene un coeficiente de correlación de 0,70. Probablemente esta relación sea casual aunque ambos iones tienen gran afinidad de adsorción en las arcillas y materia orgánica (Arauzo et al., 2003; Volzone y Garrido, 2004).

En cuanto a la relación de los elementos traza entre ellos mismos, las máximas correlaciones se dan entre Hg-Ba (0,64), Se-Fe (0,56) y V-As (0,46), indicando un posible origen común. La consulta de estudios sobre el comportamiento de algunos de estos elementos plantea la posibilidad de que la salinidad del agua sea la que indirectamente

favorezca la presencia de estos elementos en el agua, ya que la presencia de ión cloruro y en general el incremento de la salinidad favorece la removilización de compuestos como el Ba, Hg, Sr, As, Se retenidos en el terreno, que se incorporan al flujo subterráneo (Bonorino et al., 2008; Gutiérrez et al., 2010). Por otra parte, el Hg y el Ba pueden estar relacionados entre sí, debido a que en las formaciones que rodean a la depresión de la Plana de Castelló se ha distinguido un tipo de mineralización desarrolladas en la facies Muschelkalk y Buntsandstein, paragénesis de Co-Hg-Cu-Ba.

El Mn, Cr, As y Se no parecen guardar relación alguna entre ellos. El Mn parece estar asociado a los materiales dolomíticos, el cromo debe tener un origen claramente antrópico y el As, y probablemente el Se, estén relacionado con procesos de removilización de las areniscas ortocuarcíticas.

En el análisis efectuado en el dominio de la Serra d'Espadà se han diferenciado las matrices correspondientes a las muestras procedentes de los materiales de la facies Buntsandstein (tabla 7.2) y de los materiales de la facies Muschelkalk (tabla 7. 3). En cada una de las matrices se ha tenido en cuenta la concentración de los iones; Cl, SO₄, HCO₃, NO₃, Ca, Mg, Na, K, B, Sr, Li, SiO₂, As, Se, V, Fe, Mn, Ba, Cr y Hg.

En la matriz de correlación correspondiente a la facies Buntsandstein se observa una alta correlación entre el SO₄ e iones como el B (0,87), el Sr (0,90), el Li (0,61) o la sílice (0,72), así como entre el Sr y todos los cationes, Ca (0,86), Mg (0,60), Na (0,60) y K (0,65), indicando un origen común entre estos iones.

Existe una alta correlación entre el Cr-Hg (0,93), y en menor grado entre el Cr-Fe (0,69) y entre el Cr-Ba (0,64); esto puede estar relacionado con una contaminación industrial, ya que los vertidos de residuos industriales suelen ser polimetálicos, o bien, puede deberse a actividades mineras procedentes de la facies Buntsandstein del Triásico de la Serra d'Espadà, donde estudios anteriores han encontrado suelos mineros con concentraciones anómalas de Hg, Ba, Cr y otros metales (López Gutiérrez et al., 2010).

Una de las relaciones más interesantes en la facies Buntsandstein se da entre el Hg y el Ba (0,62), que puede corresponder a uno de los tipos de mineralizaciones en las que

destacan los indicios de mercurio relacionados con materiales triásicos en la Serra d'Espadà, exactamente la paragénesis de Co-Hg-Cu-Ba, desarrolladas en las facies Buntsandstein y Muschelkalk; por tanto se pueden atribuir a un origen natural (López Gutiérrez et al., 2010).

Tabla 7.2. Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Facies Buntsandstein de la Serra d'Espadà

	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Ca	Mg	Na	K
B	-0.38	0.87	-0.38	0.45	0.78	0.22	0.03	0.43
Sr	0.14	0.90	-0.03	0.58	0.86	0.60	0.60	0.65
Li	-0.19	0.61	0.03	0.18	0.49	0.50	0.13	0.78
SiO ₂	-0.27	0.72	-0.06	0.38	0.62	0.36	0.03	0.28
As	-0.24	-0.54	0.34	<u>-0.63</u>	<u>-0.64</u>	-0.03	-0.55	0.04
Se	0.57	0.40	-0.49	0.87	0.58	0.01	0.52	-0.08
V	-0.59	-0.04	-0.49	-0.15	-0.03	<u>-0.70</u>	-0.47	<u>-0.73</u>
Fe	-0.42	0.29	-0.35	0.10	0.32	-0.26	0.01	-0.03
Mn	0.52	-0.04	0.85	-0.12	-0.06	0.78	0.67	0.67
Ba	0.33	-0.41	0.26	-0.07	-0.32	0.13	0.16	0.26
Cr	-0.04	-0.16	-0.09	0.02	-0.05	-0.19	0.11	0.02
Hg	-0.09	-0.42	0.14	-0.25	-0.33	-0.21	-0.01	-0.08

	B	Sr	Li	SiO ₂	As	Se	V	Fe	Mn	Ba	Cr	Hg
B	1											
Sr	0.70	1										
Li	0.83	0.60	1									
SiO ₂	0.76	0.52	0.55	1								
As	-0.15	<u>-0.61</u>	0.17	0.05	1							
Se	0.15	0.29	-0.06	-0.02	-0.55	1						
V	-0.11	-0.15	-0.53	-0.07	-0.39	-0.18	1					
Fe	0.28	0.32	0.11	-0.15	-0.57	-0.04	0.51	1				
Mn	-0.25	0.35	0.09	-0.17	-0.16	-0.24	-0.39	-0.01	1			
Ba	-0.22	-0.37	0.18	-0.44	0.42	0.09	<u>-0.64</u>	-0.07	0.13	1		
Cr	-0.08	-0.13	0.04	-0.52	-0.17	0.06	0.02	0.69	0.07	0.64	1	
Hg	-0.33	-0.35	-0.15	-0.59	0.01	-0.22	0.1	0.59	0.18	0.62	0.93	1

En cuanto a la matriz de correlación entre variables correspondiente a las muestras de la facies Muschelkalk (tabla 7.3) llama la atención la baja correlación del SO₄ con el litio y el boro; sólo con el estroncio (0,69) se mantiene una cierta relación numérica que puede deberse a la presencia de sulfato de estroncio en dichas facies.

En las relaciones entre los iones minoritarios y mayoritarios, las más significativas se dan entre las concentraciones de Li y Na (0,87) y entre el Li y B (0,66), evidenciando un posible origen común, probablemente unido a la salinidad.

Tabla 7.3. Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Facies Muschelkalk de la Serra d'Espadà

	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Ca	Mg	Na	K
B	0.19	-0.34	0.12	0.11	-0.25	-0.06	0.33	-0.10
Sr	-0.09	0.69	-0.30	-0.18	0.49	0.04	0.04	-0.18
Li	0.66	0.12	0.26	0.02	0.25	0.28	0.87	0.05
SiO₂	0.16	0.67	0.09	-0.08	0.58	0.28	0.20	-0.11
As	0.17	-0.25	0.24	-0.24	-0.20	-0.23	0.35	0.13
Se	0.32	-0.22	0.51	0.03	-0.12	0.38	0.24	-0.27
V	0.01	-0.27	-0.24	0.15	-0.19	-0.24	0.02	0.67
Fe	-0.05	0.33	-0.09	0.03	0.35	-0.06	-0.03	0.11
Mn	0.56	-0.07	0.33	0.56	0.12	0.66	0.34	-0.07
Ba	-0.08	-0.53	0.42	-0.15	-0.50	-0.09	-0.09	-0.16
Cr	0.22	-0.32	-0.12	0.50	-0.16	-0.02	0.16	0.31
Hg	0.48	-0.33	0.16	0.74	-0.02	0.30	0.24	0.31

	B	Sr	Li	SiO ₂	As	Se	V	Fe	Mn	Ba	Cr	Hg
B	1											
Sr	0.29	1										
Li	0.44	0.23	1									
SiO₂	-0.15	0.41	0.17	1								
As	0.23	-0.28	0.41	0.09	1							
Se	0.23	-0.10	0.15	0.05	0.22	1						
V	-0.02	-0.28	-0.03	-0.28	0.23	-0.17	1					
Fe	0.07	0.30	-0.09	0.22	-0.06	0.24	0.01	1				
Mn	0.01	-0.21	0.02	0.09	-0.17	0.25	0.15	-0.09	1			
Ba	0.29	-0.33	-0.11	-0.10	0.45	0.38	-0.07	-0.26	-0.04	1		
Cr	0.52	-0.04	-0.01	-0.22	0.03	-0.07	0.59	0.05	0.50	0.13	1	
Hg	0.03	-0.44	-0.13	-0.16	-0.09	0.10	0.43	0.01	0.56	0.07	0.63	1

Finalmente, para la obtención de la matriz de correlación entre variables del Desert de les Palmes se han tenido en cuenta las concentración de los iones; Cl, SO₄, HCO₃, NO₃, Ca, Mg, Na, K, B, Sr, Li, SiO₂, As, Se, V, Fe, Mn y Ba (tabla 7.4).

Tabla 7.4. Matriz de coeficientes de correlación entre variables. Desert de les Palmes

	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Ca	Mg	Na	K
B	0.48	0.36	0.81	<u>-0.70</u>	0.75	0.65	0.72	0.31
Sr	0.94	-0.06	0.75	0.12	0.59	0.44	0.90	0.52
Li	0.85	<u>-0.65</u>	0.87	-0.44	0.37	0.73	0.83	0.86
SiO ₂	<u>-0.61</u>	0.82	-0.58	0.44	0.09	<u>-0.83</u>	-0.48	<u>-0.79</u>
As	0.84	-0.02	0.77	-0.02	0.72	0.54	0.89	0.35
Se	0.47	-0.22	0.21	0.19	-0.13	0.35	0.28	0.39
V	-0.52	0.95	<u>-0.73</u>	0.82	-0.11	<u>-0.90</u>	-0.53	<u>-0.79</u>
Fe	0.30	-0.21	0.55	-0.49	0.52	0.68	0.48	0.03
Mn	-0.18	-0.26	0.34	<u>-0.85</u>	0.46	0.50	0.13	-0.22
Ba	0.14	<u>-0.92</u>	0.30	<u>-0.69</u>	-0.34	0.72	0.07	0.59

	B	Sr	Li	SiO ₂	As	Se	V	Fe	Mn	Ba
B	1									
Sr	0.37	1								
Li	0.71	0.66	1							
SiO ₂	-0.13	-0.41	-0.56	1						
As	0.40	0.93	0.51	-0.44	1					
Se	-0.38	0.49	0.08	<u>-0.72</u>	0.55	1				
V	<u>-0.63</u>	-0.22	<u>-0.79</u>	0.76	-0.21	-0.11	1			
Fe	0.31	0.33	0.10	-0.52	0.38	-0.21	-0.32	1		
Mn	0.61	-0.26	0.03	-0.06	0.01	-0.32	-0.41	0.61	1	
Ba	0.11	-0.14	0.33	<u>-0.83</u>	-0.07	0.37	<u>-0.79</u>	0.38	0.34	1

Se puede resaltar el alto grado de relación existente entre los cloruros y bicarbonatos con los iones Sr (0,94), Li (0,85) y As (0,84). Sin embargo, los sulfatos no parecen estar relacionados con estos mismos iones, como sí ocurre en los materiales de similar naturaleza en la Serra d'Espadà. Probablemente estas notables diferencias puedan ser atribuidas a causas hidrodinámicas (distinto tiempo de residencia), geológicas (especies minerales solubles) o geoquímicas (termalismo).

7.5. Arsénico

7.5.1. Aspectos generales

En 1993, la Organización Mundial de la Salud (OMS) redujo el valor de la concentración de arsénico en el agua potable, estableciendo un nivel máximo admisible de 10 µg/L. La Comunidad Europea también redujo la concentración máxima admisible de As en aguas potables, y en España, el Real Decreto RD 140/2003 estableció que desde el 1 de enero de 2004 las aguas de consumo humano deberían tener concentraciones de As por debajo de este valor.

Desde que se establecieron los nuevos límites de concentración, en España han sido muchas las aguas de abastecimiento que han sido declaradas no potables. Tal es el caso de algunas zonas del centro de la Península Ibérica donde se han detectado elevadas concentraciones de As, y de la zona que nos ocupa. En esta zona, el acuífero de areniscas del Buntsandstein (Triásico) es una fuente de abastecimiento de agua potable para varias poblaciones de la costa del Mediterráneo. La explotación de este acuífero se inició debido a los problemas de calidad (contaminación agrícola y salinización por intrusión marina) que presentan los acuíferos costeros detríticos superficiales.

La presencia de As en las aguas puede relacionarse tanto con procesos naturales como con actividades antropogénicas, si bien la mayoría de los problemas ambientales relacionados con el exceso de As se deben a la movilización de este elemento en condiciones naturales (Smedley y Kinniburgh 2002).

En las aguas naturales el arsénico presenta un rango de concentraciones muy amplio, aunque en las aguas subterráneas es donde generalmente se encuentran las concentraciones más altas. Las interacciones agua-roca controlan en gran parte la presencia de arsénico en este ambiente, y las condiciones físico-químicas facilitan su movilización. Habrá que prestar, por tanto, especial atención a la mineralogía del acuífero.

Ravenscroft et al. (2005), al estudiar la Cuenca de Bengala (Bangladesh) ofrecen dos explicaciones principales para la movilización geológica del arsénico: (1) la disolución en ambiente reductor de los óxidos de hierro hidratados, que da lugar a la liberación del As

adsorbido y (2) la oxidación de pirita ocasionada por descensos piezométricos causados por sobrebombes.

La importancia de los óxidos en el control de la concentración de As en aguas naturales ha sido estudiada durante mucho tiempo (Livesey y Huang, 1981; Matisoff et al. 1982). En la mayor parte de los acuíferos afectados por As el proceso más importante parece ser la desorción/disolución de As de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn y los factores que controlan la tasa de desorción están regulados principalmente por cambios en las condiciones de pH y Eh (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Asimismo, debemos tener en cuenta los aportes relacionados con mineralizaciones de carácter local, y el hecho de que el comportamiento geoquímico del As siga estrechamente el del azufre, de manera que puede decirse que las mayores concentraciones de As suelen encontrarse en sulfuros minerales (p.e. pirita, arsenopirita y pirita arsénica [Nordstrom 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002]). En condiciones oxidantes, la pirita que contenga arsénico se alterará dando lugar a óxidos de hierro y liberando gran cantidad de sulfato y arsénico.

Smedley y Kinniburgh (2002), al repasar los diferentes casos de contaminación por As a escala mundial, refieren que muchas áreas tienen elevadas concentraciones de este metal como consecuencia de mineralizaciones locales. Es el caso de la presencia de As en aguas ligadas a areniscas del Triásico que encontramos en Heinrichs y Udluft (1999), donde se hace referencia al sistema acuífero de las areniscas del Keuper, que constituye una de las fuentes de suministro de agua potable en el norte de Baviera, y que se encuentra afectado por altas concentraciones de arsénico. Las concentraciones encontradas varían entre 10 y 150 $\mu\text{g/L}$. Los autores relacionan la presencia de As con las características de algunas litofacies específicas que contienen una gran proporción de sedimentos de origen continental. Los análisis realizados sobre algunas muestras de rocas extraídas de los sondeos indican que el arsénico que contienen es probablemente la fuente del mismo en las aguas subterráneas. Los niveles más enriquecidos en As (superior a 35 ppm) corresponden a lutitas margosas, mientras que los niveles de areniscas no están tan enriquecidos en As. Finalmente concluyen que el As contenido en las rocas fue depositado en un ambiente de

transición fluvial-marino y que los altos contenidos en As pueden estar relacionados con áreas mineralizadas a lo largo de zonas de fractura.

Otra referencia a acuíferos en areniscas, que presentan aguas ricas en As, la encontramos al este de Wisconsin (USA), donde se han encontrado concentraciones de As de hasta 12.000 µg/L en las aguas de un acuífero confinado de areniscas ordovícicas (Schreiber et al., 2000). Los autores proponen que la fuente principal de As es un horizonte de cementación secundaria, con un elevado contenido en sulfuros. El As aparece en piritas y marcasitas y también en óxidos de hierro hidratados. En este caso se ha comprobado además que la marca isotópica de piritas y sulfatos disueltos es muy similar y que existe una buena correlación entre las concentraciones de sulfato, hierro y arsénico en las aguas. Todo ello sugiere que la oxidación de sulfuros es el proceso que controla la aportación de arsénico al agua subterránea. No se descarta, sin embargo, que los óxidos de hierro hidratados supongan otra fuente de arsénico. Se menciona además la influencia de las fluctuaciones del nivel freático, de manera que la contaminación de As puede relacionarse con la interacción entre el agua, el aire y los sulfuros y que la oxidación de éstos últimos puede estar muy influenciada por las variaciones de los niveles piezométricos.

En la Cordillera Ibérica, el Triásico se presenta en facies típicamente germánica, donde diferentes estudios ponen de manifiesto la existencia de mineralizaciones de carácter local. Bustillo et al. (1999) describen la litología del triásico inferior en el NW de la Cordillera Ibérica y destaca la presencia local de geodas en las que puede reconocerse cierta proporción de óxidos de hierro (hematites) y óxidos de hierro hidratados (principalmente goethita). En las areniscas del Buntsandstein también se reconocen mineralizaciones de Zr, Ba, Hg, As y H₂S de origen hidrotermal. Asimismo parece ser que la barita aparece asociada a cuarzo, goethita, hematites, calcita y pirolusita. Otros autores hacen mención de la presencia de piritas dispersa en las calizas y dolomías del Triásico medio. En cualquier caso, existen actividades mineras en la zona, como por ejemplo minas que extraen Fe, barita, galena y mineralizaciones de Hg-Ba.

El contenido de As en los minerales que pueden estar presentes en el acuífero del Buntsandstein (óxidos y sulfuros) y, por tanto, en contacto con las aguas, es variable. Así

tenemos que la hematita puede contener más de 160 mg.kg⁻¹ (Baur & Onishi, 1969), los óxidos de hierro indiferenciados más de 20.000 mg.kg⁻¹ (Boyle & Jonasson, 1973), los óxidos de hierro hidratados más de 76.000 mg.kg⁻¹ (Pichler et al., 1999), la pirita entre 100 y 77.000 mg.kg⁻¹ (Baur & Onishi, 1969), la galena entre 5 y 10.000 mg.kg⁻¹ (Baur & Onishi, 1969), el cuarzo entre 0,4 y 1,3 mg.kg⁻¹ (Baur & Onishi, 1969), y la calcita entre 1 y 8 mg.kg⁻¹ (Boyle & Jonasson, 1973), como puede consultarse en Smedley y Kinniburgh, (2002).

Schreiber et al. (2000) estiman que no son comunes las referencias a la oxidación de sulfuros como fuente de As en las aguas subterráneas, debido a que los sulfuros suelen estar en los acuíferos totalmente saturados y generalmente estables debido al ambiente reductor y a la ausencia de oxidantes. Por otra parte, Smedley y Kinniburgh (2002) refieren que la oxidación de sulfuros, en particular de la pirita, puede ser una fuente importante de As, sobre todo allí donde estos minerales quedan expuestos como consecuencia de un descenso de la superficie freática. Sin embargo reconocen que cuando esto sucede se puede producir inicialmente una liberación de Fe que posteriormente tenderá a precipitar como óxido férrico hidratado, con el resultado de una adsorción y coprecipitación de As disuelto, es decir que el proceso podría suponer una no liberación de As. Por este motivo estos autores estiman que la oxidación de la pirita u otros sulfuros de hierro no puede considerarse un mecanismo eficaz de liberación de As al agua subterránea. No obstante, encontramos referencias a la oxidación de sulfuros como fuente de arsénico en varias investigaciones: Maccall *et al.* (2002); Slotnick et al. (2003); Smith et al. (2003); Neal et al. (2005) y Ravenscroft et al. (2005).

Además de las interacciones agua-roca es importante tener en cuenta las condiciones hidrodinámicas e hidrogeológicas de las áreas afectadas. Es decir, parece que existen dos factores clave implicados en la génesis de aguas subterráneas enriquecidas en As a escala regional (Smedley y Kinniburgh 2002): en primer lugar, debe haber algún proceso geoquímico desencadenante, que libere As de la fase sólida del acuífero a las aguas subterráneas. En segundo lugar, el As liberado debe permanecer en las aguas subterráneas y no ser transportado lejos. Cuando el proceso geoquímico que consigue movilizar el As y

el régimen hidrogeológico son adecuados, ambos factores pueden conseguir que las concentraciones de As en las aguas sean importantes.

El objetivo del presente estudio es establecer qué proceso geoquímico puede estar implicado en la liberación de arsénico al agua subterránea y de qué modo puede actuar el régimen hidrodinámico en el control de la concentración de este elemento.

7.5.2. Distribución del arsénico

En la figura 7.1 se muestra el mapa de distribución de la concentración de arsénico en el acuífero de la Plana de Castelló. Las concentraciones más elevadas se localizan en la zona sur de la Plana, especialmente en las proximidades de la población de Vilavella y más localmente cerca de Xilxes y Almenara.

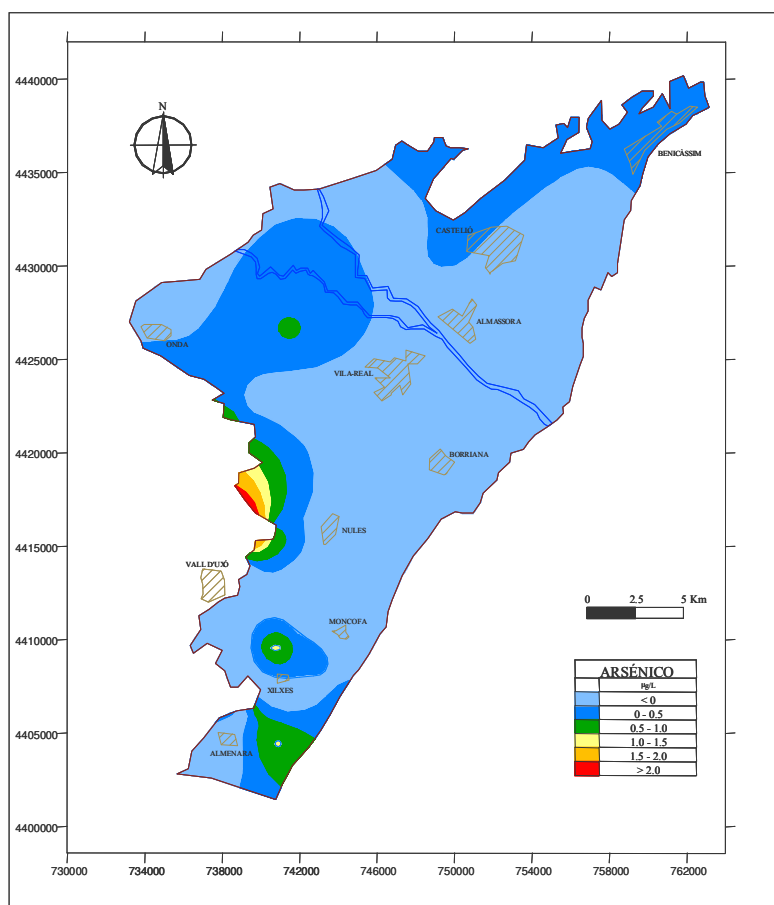


Figura 7.1. Mapa de distribución del arsénico en la Plana de Castelló, en 2007

En la figura 7.2 se puede observar que las mayores concentraciones de arsénico se encuentran en la Serra d'Espadà, más concretamente en dos muestras procedentes de la facies Buntsandstein.

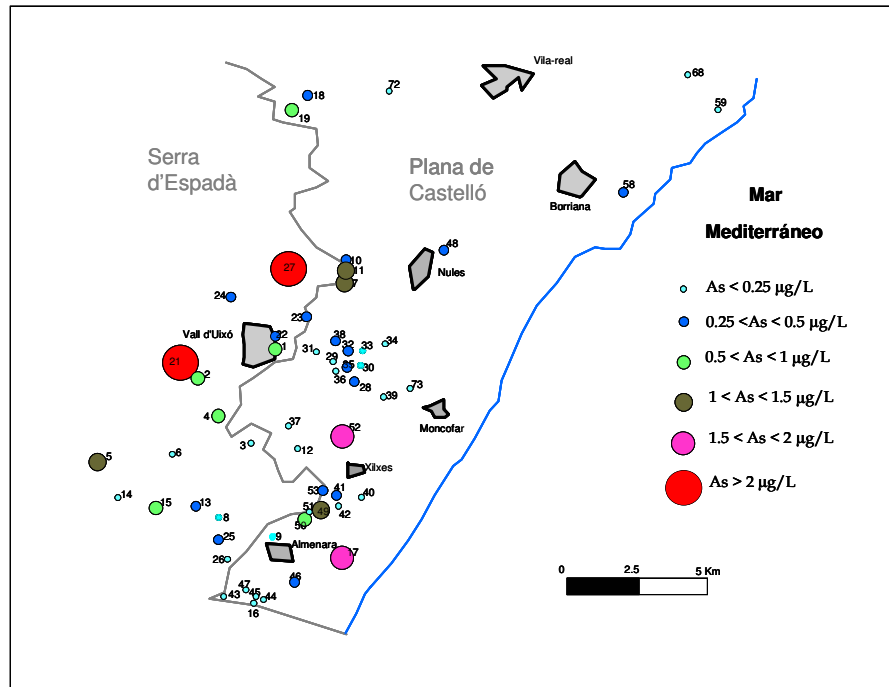


Figura 7.2. Mapa de distribución de concentración del ión arsénico en la zona meridional del acuífero pliocuaternario

En ninguna de las muestras de la red de observación se supera la concentración máxima permitida para agua de consumo humano según la legislación vigente, establecida en 10 µg/L (BOE, 2003). No obstante, en esta red no se han incluido tres pozos que han sido objeto de estudio específico (Morell et al., 2006; Esteller et al., 2009) precisamente porque presentan concentraciones de arsénico que llegan a superar los 25 mg/L. Estos pozos son los denominados Mallà 1 y Mallà 2, realizados por el Ayuntamiento de Nules para suministrar a las fuentes públicas del casco urbano, y el pozo Pipa, en el término municipal de la Vall d'Uixó.

La presencia de arsénico en estos pozos fue puesta de manifiesto por primera vez en 1997 (FACSA, 2004) y se relacionó, sin descartar cualquier otra hipótesis, con procesos intensos de lavado de la zona no saturada en la que el arsénico estaba acumulado como resultado de la utilización de plaguicidas que contengan arsénico. En cualquier caso, se descarta la sobreexplotación como mecanismo desencadenante de su movilización y, por tanto, de la elevación paulatina de su concentración.

Los pozos Mallà 1 y Mallà 2 se encuentran situados en la Unidad de Drenaje de Ahín - Eslida (Garay, 2000) que engloba un conjunto de unidades acuíferas menores, tanto areniscosas (Tb₂) como dolomíticas (Tm₁), cuyas características comunes son la participación en la estructura cabalgante que se prolonga a lo largo de la zona axial de la Serra d'Espadà con una dirección WNW-ESE y un gran desarrollo longitudinal en relación con su escasa anchura.

La mayor parte de los recursos hídricos que se generan en esta unidad se concentran en el barranco de Eslida (también llamado río Anna), el cual, acompañado de un acuífero dolomítico (Tm₁) en casi todo su recorrido, constituye el principal eje colector de su drenaje subterráneo. No obstante, otra parte de la descarga del sistema se produce hacia el este, surgiendo por el manantial de la Galería Ochocientos (abastecimiento de Artana) o continuando hacia el entorno de Vilavella, donde alcanza finalmente la llanura litoral cuaternaria.

Los más de 34 km² de superficie que presenta esta unidad de drenaje se distribuyen, aproximadamente, de la siguiente manera: 31% de afloramientos dolomíticos (Tm₁), 24% de areniscas (Tm₂) y 45% de materiales de baja permeabilidad, principalmente Tb₃ y Tb₁.

Todos los afloramientos de las Areniscas del Garbí en esta unidad (más de 7 km²) se alinean en el labio cabalgante de la estructura, y forman cuatro afloramientos cortados en tres lugares por fallas de dirección NNE-SSW, concretamente en las proximidades de Ahín, junto a Eslida y al sur de Artana (mina Virgen del Amparo).

Estos rasgos estructurales y el acusado déficit de salidas hídricas en el conjunto de las areniscas hacen pensar que todos los afloramientos citados se encuentran conectados y

constituyen un sistema de drenaje único, al cual podría pertenecer incluso (al menos en parte) el afloramiento de Tb₂ de la Rápita (1.106 m) que se localizan todavía al oeste del Pico Espadà, en la unidad de drenaje de Algimia de Almonacid ya que el único manantial que surge de él es la fuente Codorí, con un caudal de tan sólo 1,3 L/s.

Un aspecto que, en principio, parece no encajar en este esquema es que las aguas termales de Vilavella presentan un contenido en sulfatos excesivo para lo que cabría esperar en aguas subterráneas procedentes de las areniscas triásicas; sin embargo, conviene no olvidar que en la gran falla inversa del Espadà actúan, como niveles de despegue, tanto los materiales de la Formación Conglomerados, areniscas y lutitas de Marines (Tb₁) -que se encuentran muy laminadas en el labio cabalgante- como los del Tm₂ y Grupo Valencia, a techo del bloque cabalgado, y que además, los niveles competentes que, superficialmente, se ponen casi en contacto son las Areniscas del Garbí y las Dolomías de L'Oronet (Tm₁). Por lo tanto, es presumible que a cierta profundidad pueda existir un pinzamiento de materiales evaporíticos del nivel de despegue regional, con lo que se podría explicar dicho contenido en sulfatos.

Por otra parte, la estructura referida es la única que podría permitir una circulación profunda (del orden de 800 m) capaz de explicar el grado térmico observado en las aguas de Vilavella. A pesar de todo lo manifestado hasta aquí no se puede descartar la posibilidad de que además de la circulación profunda exista alguna anomalía a nivel de zócalo capaz de contribuir en el proceso de calentamiento. En este sentido, no hay que olvidar que en los relieves próximos a Vilavella se localizan, en corto espacio, al menos cinco enclaves de rocas subvolcánicas encajadas en los materiales de cobertera y, aunque la edad de estas manifestaciones sea finitriásica, la región no se encuentra exenta de manifestaciones mucho más recientes y nos hallamos en un punto cercano al zócalo.

El sondeo denominado Mallà 1 tiene una profundidad de 250 metros. El diámetro de la perforación es de 311 mm y está entubado con tubería de 250 mm de diámetro, ranurada entre los metros 70 y 240 de profundidad.

La columna litológica de detalle es la siguiente:

Prof (m)	Litología
0 - 4	Derrubios de ladera. Arcillas rojas y brechas con cantos dolomíticos, argilitas areniscas
5 - 17	Areniscas silíceas blancas con tonalidades amarillentas en los dos metros inferiores
18 -19	Areniscas blancas. Areniscas y argilitas rojas subordinadas
20 - 32	Areniscas bancas
33 - 50	Areniscas blancas y rosadas
51 - 55	Areniscas blancas
56 - 60	Areniscas blancas y rosadas. Limolitas rojas muy subordinadas
61 -70	Areniscas rojas
71 - 74	Areniscas blancas y rojas
75 - 78	Areniscas blancas y rosadas con mineralizaciones posiblemente asociadas a fracturas
79 - 84	Areniscas blancas y rosadas
85 -88	Areniscas rosadas y limolitas rojas
89 - 90	Areniscas blancas y rosadas con mineralizaciones posiblemente asociadas a fracturas
91 - 92	Areniscas blancas y rosadas
93 - 94	Argilitas rojas y areniscas blancas
95 - 102	Areniscas rojas y blancas
103 - 104	Areniscas rojas y blancas con tramos mineralizados
105 - 108	Areniscas rojas y blancas con tramos mineralizados, posiblemente asociados a fracturas. Argilitas rojas
109 - 112	Argilitas rojas con tramos mineralizados
113 - 115	Argilitas rojas
116 -120	Areniscas blanco-amarillentas
121 - 122	Limolitas grises. Areniscas blancas muy subordinadas
123 - 128	Argilitas rojas con niveles muy subordinados de areniscas blancas
129 - 130	Argilitas, limolitas y areniscas rojas
131 - 132	Argilitas rojas
133 - 134	Argilitas y limolitas rojas con niveles de areniscas blancas
135 - 136	Argilitas rojas
137 - 138	Argilitas rojas con escasos niveles de areniscas blancas
139 - 140	Argilitas rojas
141 - 142	Argilitas rojas con niveles de areniscas blancas
143 - 147	Areniscas blancas, areniscas amarillentas y argilitas rojas
148 - 149	Areniscas blancas
150 - 157	Argilitas rojas con escasas intercalaciones de areniscas blancas
158 -160	Areniscas blancas
160 - 172	Areniscas blancas y amarillentas
173 - 182	Argilitas rojas con niveles de areniscas blancas

183 - 184	Areniscas blancas con niveles de argilitas rojas
185 - 188	Argilitas rojas con niveles de areniscas blancas
189- 192	Areniscas blancas con niveles de argilitas rojas
193 - 196	Argilitas rojas con niveles de areniscas
197 - 202	Areniscas con niveles de argilitas rojas
203 - 208	Argilitas rojas
209 - 210	Argilitas y areniscas rojas
210 - 212	Argilitas rojas
212 - 214	Areniscas blanco-grisáceas
215 - 222	Areniscas blanco-grisáceas con niveles de argilitas limolitas rojas
223 - 230	Areniscas blancas y argilitas rojas
231 - 238	Areniscas grises con intercalaciones de areniscas blancas. Argilitas rojas muy subordinadas
239	Areniscas blancas
239 - 244	Argilitas rojas y areniscas blancas
244 - 246	Areniscas blancas
246 - 248	Areniscas blancas con escasos niveles de argilitas rojas
249 - 250	Argilitas rojas con niveles de areniscas blancas

El sondeo denominado Mallà 2 tiene una profundidad de 305 metros. El diámetro de la perforación es de 311 mm entre 0 y 205 metros de profundidad y de 220 mm entre 205 y 305 metros de profundidad. Está entubado con tubería ciega de 250 mm de diámetro hasta los 205 metros de profundidad. El resto se encuentra sin entubar.

La columna litológica de detalle es la siguiente:

Prof m)	Litología
0 - 30	Arcillas y areniscas
30 - 40	Areniscas y arcillas
40 - 47	Areniscas rojas
47 - 55	Areniscas blancas
55 - 65	Areniscas rojizas y blancas
65 - 90	Areniscas rojizas y blancas fracturadas
90 - 155	Areniscas rojas compactas
155 - 160	Argilitas con algo de areniscas
160 - 165	Argilitas rojas
165 - 175	Argilitas y areniscas
175 - 180	Argilitas rojas
180 - 190	Argilitas y areniscas
190 - 215	Areniscas blancas con algo de argilitas
215 - 230	Argilitas y areniscas
230 - 235	Areniscas blancas muy compactas
235 - 245	Argilitas, limolitas y areniscas muy compactas
245 - 275	Areniscas cuarcíticas muy compactas y algo de argilitas
275- 305	Argilitas color rojo vinoso

Con objeto de establecer correspondencias entre estas dos columnas litológicas, se han sintetizado las descripciones detalladas en paquetes con claro predominio de las areniscas o de las argilitas. La correlación de detalle puede resultar muy confusa ya que los sondeos fueron realizados a rotoperusión y, por tanto, la calidad del muestreo puede no ser excesivamente buena. Además, en la descripción de la columna del pozo Mallà 1 se ha utilizado un muestreo a escala del metro mientras que en la del pozo Mallà 2 se discrimina cada cinco metros.

Las series sintéticas son las siguientes:

	1		2		Agua
0	Orange		Orange		
	Orange		Orange		
	Orange		Orange		
	Orange		Orange		
50	Orange		Orange		
	Orange		Orange		Blue
	Orange		Orange		
100	Orange		Orange		Blue
	Light Orange		Orange		
	Light Orange		Orange		
150	Orange		Light Orange		
	Orange		Light Orange		
	Light Orange		Light Orange		
	Light Orange		Light Orange		
200	Light Orange		Orange		
	Orange		Orange		Blue
	Orange		Orange		
	Orange		Orange		
250	Orange		Orange		
			Orange		
			Light Orange		
300			Light Orange		
			Light Orange		
			Light Orange		
			Light Orange		



Dominio de las areniscas



Dominio de las argilitas

A grandes rasgos se observa una cierta correlación, de manera que las areniscas son predominantes en los primeros 150 metros de ambas perforaciones y vuelven a aparecer a partir de unos 200 metros de profundidad. En el tramo comprendido entre 150 y 200 metros de profundidad el dominio corresponde a las argilitas.

Tanto la descripción litológica como la secuencia de niveles no parecen corresponder con las series estratigráficas conocidas de los distintos tramos del Buntsandstein. En el informe de final de obra realizado por TEYGESA en 1997 se afirma que los sondeos están emboquillados en materiales del Tb₁ y que en su totalidad atraviesan dichos materiales. La serie tipo del Tb₁ está formada, en efecto, por una alternancia de argilitas y areniscas, aunque el predominio corresponde muy claramente a las argilitas. Sin embargo, como se acaba de comentar, en la descripción de las columnas de los sondeos predominan los materiales descritos como areniscas. Ya se ha comentado que la fiabilidad del muestreo no es muy alta y puede falsear la recogida de detritus. Esta podría ser una explicación para la aparente falta de concordancia entre las columnas de los sondeos y la serie prevista para materiales del Tb₁. A esta confusión podría contribuir también el hecho de que los sondeos están ubicados en un sector de gran complejidad tectónica, hasta el punto que la estratificación se encuentra prácticamente verticalizada.

En el corte geológico de la figura 7.3 se esquematiza la disposición de los materiales y la ubicación de los sondeos.

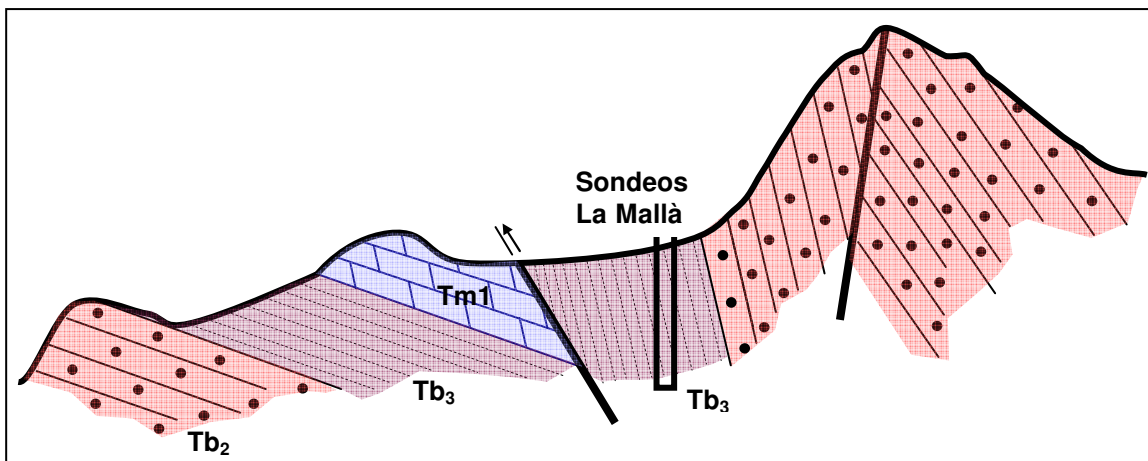


Figura 7.3. Corte geológico de los sondeos de la Mallà. Tm1: Dolomitas del Muschelkalk; Tb2: Areniscas de Garbí; Tb3: Lutitas y Areniscas de Serra

De acuerdo a este esquema, los sondeos de La Mallà están realmente emboquillados en materiales argilíticos pertenecientes al Tb₃, que se encuentran en disposición subvertical y ligeramente invertidos, y no atraviesan, por tanto, materiales del Tb₁.

El Tb₃ está formado por alternancias de argilitas y areniscas que, según Garay (2000), son de baja permeabilidad pero que locamente pueden tener cierto rendimiento hidráulico; tal es el caso, por ejemplo, de las surgencias que dieron origen a la instalación de la planta embotelladora de Orotana.

La descripción de las columnas litológicas de los pozos podría, a grandes rasgos, ser coherente con la serie estratigráfica del Tb₃, aunque conviene recordar que su fiabilidad está en entredicho a causa del sistema de perforación empleado. Sin embargo, no se descarta que la inversión de la serie no sea tan continua como la reflejada en la figura anterior y que pudiera ser resuelta hacia una normalización de la serie o bien que pudiera estar afectada por accidentes tectónicos ocultos. En cualquier caso, cabe la posibilidad de que los niveles productivos de las perforaciones correspondan realmente a areniscas del Tb₂, que sí constituyen un acuífero de alcance regional y que suele presentar una transmisividad del orden de 100 a 200 m²/día, coherente con la obtenida en los ensayos de bombeo que se realizaron en los sondeos de la Mallà.

El sondeo Pipa (Vall d'Uixó), fue perforado a finales de 1998 junto al cauce del barranco de Sant Josep o Alfonteguilla. Tiene una profundidad superior a 500 m, atravesando primero el acuífero dolomítico de Sant Josep, aislado por la obra, y continuando hasta penetrar totalmente en el acuífero de las Areniscas del Garbí.

En el año 2005 se realizó un muestreo en el que se analizaron, entre otros, los pozos de La Mallà y Pipa localizados en el acuífero de areniscas triásicas del Buntsandstein de la Serra d'Espadà.

En la figura 7.4 se puede apreciar que la concentración de As en los pozos se ha incrementado con el tiempo, hasta alcanzar valores en torno a 20 µg/L. En el periodo 1997-2001 los valores encontrados eran muy bajos (menores de 5 µg/L). A partir de 2001 se registra un incremento continuado que no cesa incluso cuando en diciembre de 2003 se

disminuye considerablemente el régimen de explotación de las captaciones. En cualquier caso, conviene recordar que en esas fechas la concentración de arsénico era sensiblemente inferior a los límites establecidos por la normativa vigente para aguas de consumo humano.

En la misma figura se incluyen los escasos datos disponibles de arsénico en el pozo Pipa, que capta materiales semejantes (areniscas ortocuarcíticas).

En el caso de los pozos de La Mallà, este aumento ha coincidido con un descenso del nivel piezométrico, tal y como puede observarse en la figura 7.5. Este descenso del nivel piezométrico y la falta de recuperación estarían relacionados con la jerarquización de las fisuras del acuífero.

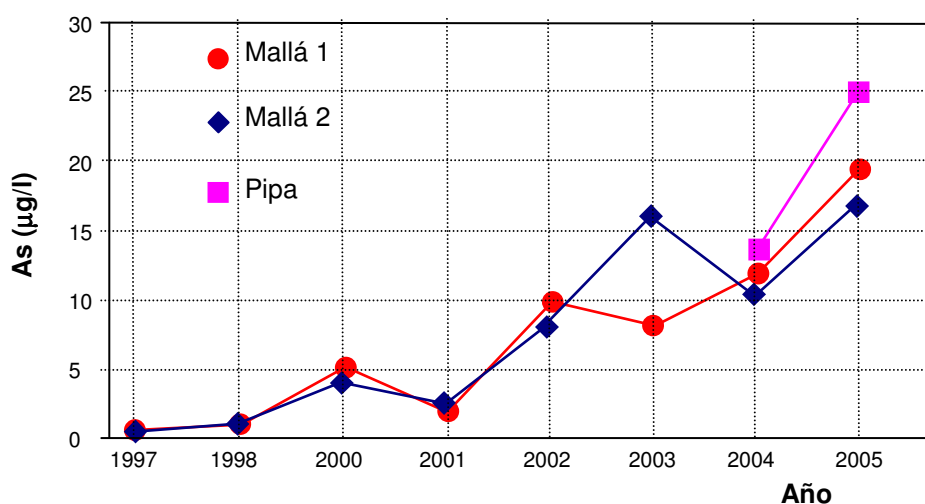


Figura 7.4. Evolución temporal de la concentración de As en los pozos Mallà 1 y Mallà 2 de Nules y Pipa de la Vall d'Uixó

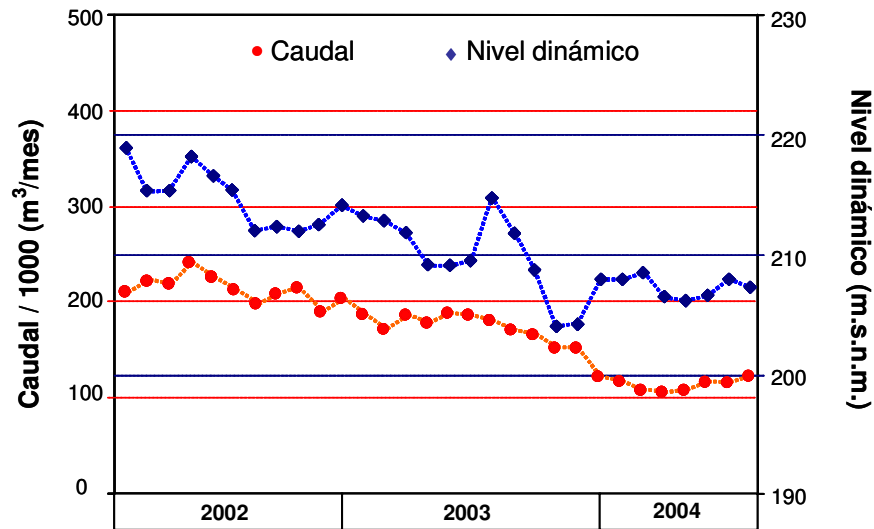


Figura 7.5. Evolución del nivel dinámico en el pozo Mallà y su relación con el caudal de explotación

Este comportamiento del nivel piezométrico en pozos que captan las areniscas triásicas es bien conocido y se atribuye a la existencia de una doble porosidad (Sanchis et al., 1988). En las fases iniciales del bombeo el radio de llamada afecta a zonas cercanas de la captación en las que el flujo tiene lugar preferentemente a través de fracturas más o menos bien desarrolladas, de manera que los caudales específicos obtenidos son aceptables pero a medida que el radio de influencia aumenta la transmisividad se reduce considerablemente. El resultado es que al cesar el bombeo la recuperación es muy lenta y no se llegan a recuperar los niveles iniciales sino que se crea un descenso residual acumulativo que tiene gran incidencia en el rendimiento de la captación. De hecho, en algunas ocasiones este descenso residual es tan acusado que en poco tiempo el pozo deja de ser productivo. Dicho de otra manera, el bombeo genera un vaciado rápido del entorno próximo de la captación y la recuperación no se produce ya que los flujos alejados son muy lentos, y más en los casos de existencia de microfisuras de baja permeabilidad.

El estado de oxidación del arsénico, y por tanto su movilidad, están controladas fundamentalmente por las condiciones redox y pH. Destacamos además los valores del potencial redox, que pone de manifiesto condiciones reductoras en las aguas de los pozos.

En las condiciones existentes en profundidad en el acuífero (potencial redox negativo y pH en torno a 7.5) la especie dominante será HAsO_3 , es decir el arsénico estará bajo la especie As (III) (figura 7.6). En este estudio (Morell, et al., 2006; Esteller et al., 2009) también se analizaron diversos manantiales localizados en el acuífero de areniscas triásicas del Buntsandstein, estos, por el contrario, ofrecen condiciones oxidantes, con elevados valores del potencial redox, lo que debe estar relacionado con flujos no forzados y en contacto con el oxígeno atmosférico a través de la zona no saturada.

También hay que reseñar la diferencia de temperaturas entre las aguas de los manantiales y de los pozos. Los manantiales tienen temperaturas inferiores a 20 °C, mientras que los pozos superan los 23 °C, siendo la máxima temperatura la registrada en el pozo Pipa, cuya profundidad es de 500 metros. La única excepción es el manantial de Vilavella, que tiene una temperatura de 28,5 °C. El alto contenido en sulfato que se registra en las aguas de este manantial plantea la influencia de la gran falla inversa del Espadà, que haría posible que a cierta profundidad pueda existir un pinzamiento de materiales evaporíticos (yesos del Keuper), que podrían explicar las altas concentraciones de sulfatos. Esta misma falla podría además permitir una circulación profunda (del orden de 800 m), capaz de explicar el grado térmico observado en estas aguas.

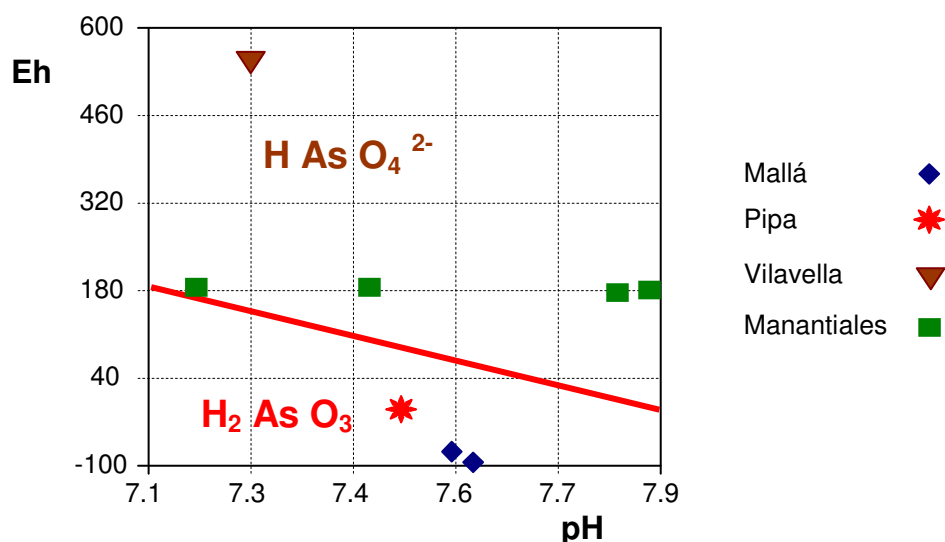


Figura 7.6. Estado redox del arsénico en las muestras de agua de acuerdo a las mediciones de pH y Eh

Las aguas son mayoritariamente bicarbonatadas cálcicas y cálcico magnésicas, a excepción de las muestras de los pozos Mallà 1 y Mallà 2 que son bicarbonatadas magnésicas. Destacan las aguas del manantial de Vilavella, con sus características particulares ya comentadas, y las del pozo Pipa, con altos contenidos en sulfato. Al respecto, cabe mencionar que en este pozo se ha detectado un característico olor a sulfhídrico.

Parece ser que la liberación de As puede relacionarse con el desarrollo de un ambiente reductor y la existencia de mineralizaciones metálicas, capaces de liberar As, en las areniscas del Triásico inferior. Todo ello podría justificar la presencia de As adsorbido en la fracción mineral y su posterior liberación favorecida por el ambiente reductor. La escasa correlación entre As y Fe, así como los bajos contenidos de Fe en las aguas podría deberse a la precipitación de compuestos de Fe.

En cualquier caso es de destacar el hecho de que las mayores concentraciones de As se encuentren en los pozos que ofrecen unos valores de Eh más bajos (Mallà 1, Mallà 2 y Pipa). El pH no parece ejercer un control importante en la desorción de arsénico, ya que los valores son cercanos a la neutralidad.

Si tenemos en cuenta, además, las condiciones hidrodinámicas del acuífero, no podemos descartar que la movilidad del As esté controlada por la circulación del agua en diferentes sistemas de fracturas, con distinta permeabilidad. Es decir, habría un primer nivel de fracturas, de amplio desarrollo, que permitirían un flujo relativamente rápido y que se relacionaría con las aguas obtenidas en los primeros momentos de la explotación del acuífero, cuando se obtenían aguas de excelente calidad con escasas o nulas concentraciones de As. Paralelamente, habría un segundo nivel de fisuración, seguramente de menor tamaño (microfisuración) que darían lugar a un flujo mucho más lento y tardío. Condiciones favorables a la movilización del As (mayor temperatura, condiciones redox) se habrían desarrollado en este ambiente, que facilitaría la incorporación del As en las aguas de las microfisuras y explicaría que tras los primeros tiempos, al agotarse el agua almacenada en las macrofisuras, fuera reclamada un agua de peor calidad, con mayores

concentraciones de As. Todo ello podría explicar que la concentración de As se hayan incrementado en los últimos años en los pozos.

En conclusión, la información obtenida permite suponer que el arsénico podría relacionarse con la desorción de As de las fases minerales existentes en el acuífero, favorecida por el ambiente reductor. No se descarta asimismo la influencia que pueda tener la temperatura en los procesos de interacción agua-roca.

Paralelamente, este proceso se ha visto acompañado de unas condiciones hidrodinámicas particulares que han intervenido de forma definitiva en la evolución de las concentraciones de As en las aguas, según se ha ido prolongando la extracción del agua. En los primeros años se captaron aguas almacenadas en grandes fisuras, escasamente mineralizadas y relativamente jóvenes. Posteriormente, el acuífero ha ido liberando aguas almacenadas en las microfisuras, correspondientes a un flujo más lento y de edad más antigua.

Según estas afirmaciones, parece razonable descartar la posibilidad de que la fuente del arsénico sea antrópica. El origen geoquímico natural es el más probable.

En lo que se refiere a la relación existente entre la explotación del acuífero y la presencia de arsénico, parece claro que dicha relación existe. Esto no significa, necesariamente, que sea necesario “sobreexplotar” el acuífero para provocar la movilización del arsénico sino que dicha movilización es un proceso asociado a la explotación y prácticamente inevitable salvo que la recarga del acuífero sea muy eficiente.

Las captaciones de La Mallà son de muy bajo rendimiento ya que la permeabilidad del entorno de las mismas es baja y captan un acuífero de muy escasos recursos (área de recarga muy limitada) y probablemente no conectado hidráulicamente con otros acuíferos anexos.

En estas condiciones, y con las peculiaridades hidrodinámicas comentadas anteriormente, la explotación de las captaciones conduce al incremento de la concentración de arsénico. Parece razonable pensar, por tanto, que a medida que se intensifica el bombeo se favorecen las condiciones para que la concentración de arsénico aumente pero, en

cualquier caso, e independientemente del grado de explotación, la aparición de arsénico es una respuesta natural del acuífero.

7.6. Selenio

El mapa de distribución del selenio (figura 7.7) también muestra las mayores concentraciones en las zonas interiores, limítrofes con el acuífero de borde de la Serra d’Espadà. Éstas se concentran en la zona próxima a Vilavella y en la zona interior de Xilxes. Si se compara este mapa con el de distribución del ión arsénico de la figura 7.1, se observa que existe una distribución bastante similar, pudiendo tener, como ya se ha comentado anteriormente, un origen común, debido a su migración desde el acuífero de borde de la Serra d’Espadà.

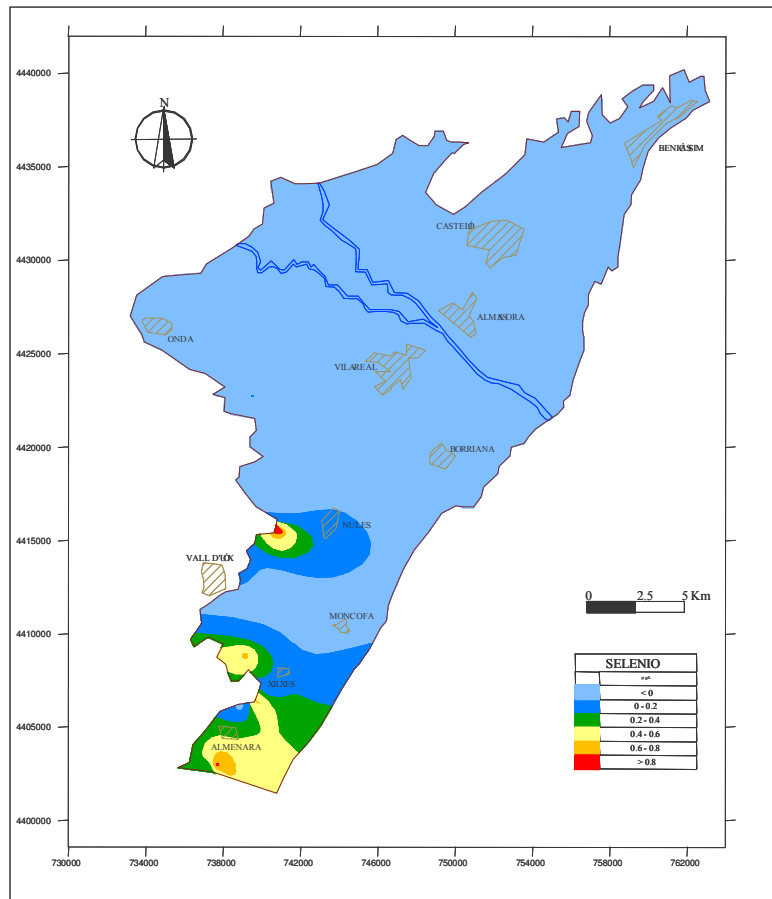


Figura 7.7. Mapa de distribución del selenio en la Plana de Castelló, en 2007

7.7. Especiación de arsénico y selenio

7.7.1. Plana de Castelló

Antes de las 24 horas tras la recogida de cada una de las muestras se ha realizado el análisis de las diferentes especies de arsénico y selenio. Como se puede observar en la tabla 7.5, en la totalidad de las muestras la especie predominante de arsénico es la pentavalente, As (V). En cuanto al selenio, la única especie que se encuentra en todas las muestras es también la más oxidada, es decir, Se (VI).

Estos resultados han corroborado que las especies dominantes en las aguas en condiciones oxidantes son el As (V) y el Se (VI).

Tabla 7.5. Resultados de la especiación de As y Se en las muestras de la Plana de Castelló

N	MUESTRA	Cond ($\mu\text{S/cm}$)	pH	[As], ppb	[As (III)], ppb	[As (V)], ppb	[Se], ppb	[Se (IV)], ppb	[Se (VI)], ppb
28	Uxó	2690	7.54	0.37	0.06	0.24	0.02	nd	nd
29	Primitiva	2870	7.38	0.00	nd	nd	0.12	nd	0.04
30	Asuncion	1822	7.25	0.15	nd	0.23	nd	nd	nd
31	Randero III	2190	7.50	0.18	nd	0.16	0.08	nd	nd
32	Ramblota 2	868	8.03	0.47	nd	0.36	0.02	nd	nd
33	Ramblota 7	2680	7.23	0.10	nd	0.05	0.03	nd	nd
34	Ramblota 1	3240	7.47	0.16	nd	0.13	0.22	nd	0.26
35	Pozo Camino	2550	7.09	0.26	nd	0.21	0.06	nd	nd
36	Pozo Patio	2520	7.14	0.20	nd	0.20	0.07	nd	nd
37	Belcaire	1544	7.71	0.13	0.01	0.05	0.32	nd	0.34
38	Unión agrícola	2750	7.80	0.41	0.27	0.21	0.06	nd	nd
39	Regeneración agrícola	2690	7.26	0.18	0.18	0.10	0.03	nd	nd
40	Sociedad Cristo Xilxes	2510	7.26	0.05	nd	nd	0.40	nd	0.46
41	Regants sequia horta A	2680	7.18	0.40	nd	0.26	0.34	nd	0.28
42	Regants sequia horta B	2700	7.25	0.07	0.08	0.11	0.25	nd	0.14
43	Caudal Almenara	1039	8.15	0.14	nd	0.10	0.45	nd	0.36
44	El Blau Almenara	1364	7.60	0.18	0.12	nd	1.05	nd	0.83
45	La sort Almenara	1202	8.14	0.12	0.05	nd	nd	nd	nd
46	Consuelo Almenara	1506	8.35	0.30	nd	0.22	0.70	nd	0.52
47	La Ramblota Almenara	1209	8.14	0.20	nd	0.13	0.60	nd	0.69
48	Planta osmosis 2 Nules	1982	7.50	0.25	nd	0.16	0.18	nd	0.19
52	Punta 2	1955	7.44	1.76	nd	1.58	0.27	nd	0.13
58	Clot Burriana	1119	7.06	0.34	nd	0.22	0.09	nd	nd
69	Navarti	315	7.97	1.15	0.15	0.84	0.03	nd	nd
70	Azulindus-Marti	1022	7.56	0.15	nd	0.21	0.04	nd	nd
71	Cerypsa	1013	7.73	0.16	nd	0.25	0.04	nd	nd
72	Isidro	1116	7.32	0.17	nd	0.20	0.02	nd	nd
73	1Moncofar	1485	8.09	0.36	nd	0.38	0.08	nd	nd
54	Pozo 5010	787	7.65	0.37	nd	0.40	0.04	nd	nd
55	Benadressa	809	7.59	0.44	nd	0.39	0.02	nd	nd
56	Pozo Santiago	947	7.25	0.48	nd	0.31	0.03	nd	nd
57	Sensal	1054	7.15	0.11	nd	0.01	0.02	nd	nd
59	Palaciet Burriana	772	7.51	0.05	nd	nd	0.01	nd	nd
60	Almassora Ctra mar	852	7.33	0.06	nd	nd	0.05	nd	nd
61	Alqueria Ari	905	7.26	0.47	nd	0.33	0.03	nd	nd
62	Golf Coma	648	7.87	0.86	nd	0.62	0.05	nd	nd
63	Pozo Lledó	959	7.10	0.19	nd	0.09	0.05	nd	nd
64	Resi Beni	1742	6.97	0.64	nd	0.62	0.03	nd	nd
65	TAU	746	7.78	0.59	nd	0.36	0.03	nd	nd
66	Pla Museros Almassora	723	7.28	0.44	nd	0.46	0.06	nd	nd
67	Pou Batà Almassora	687	7.26	0.16	nd	0.25	0.06	nd	nd
68	Sta Quiteria Almassora	988	7.44	0.24	nd	0.26	0.12	nd	nd

Las diferencias entre las concentraciones de arsénico y selenio total y las procedentes de la suma de las especies se pueden explicar considerando un aumento del error analítico debido a la introducción de un paso más en el procedimiento de ensayo en el caso del análisis de las especies de arsénico y selenio.

Sólo ha habido una muestra (nº 69, Navarti), en la que se han encontrado las cuatro especies de arsénico que se han analizado, As (III), MMA, DMA y As (V), con las siguientes concentraciones respectivamente, 0,14, 0,15, 0,18 y 0,84 µg/L. A modo de ejemplo se muestra el cromatograma obtenido para esta muestra, en el que se observan los cuatro picos correspondientes a las cuatro especies de arsénico y su área de integración (figura 7.8).

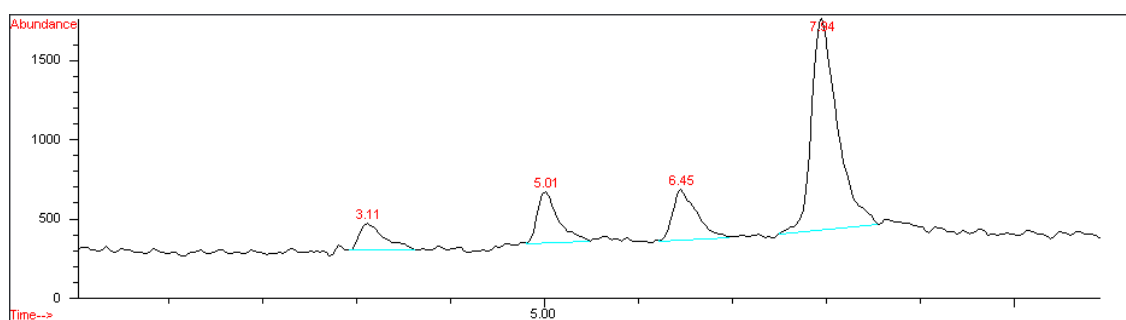


Figura 7.8. Cromatograma de la muestra 69 Navarti

La presencia, en una misma muestra, de las cuatro especies de arsénico se puede deber a un proceso de contaminación de carácter puntual.

En la tabla 7.6 se muestran los resultados obtenidos en las muestras procedentes de los acuíferos triásicos. En la mayoría de las muestras la especie predominante de arsénico es la pentavalente, As (V). En cuanto al selenio, también predomina la especie más oxidada, es decir, Se (VI).

Tabla 7.6. Resultados de la especiación de As y Se en las muestras de la Serra d'Espadà

N	MUESTRA	Cond (µS/cm)	pH	[As], ppb	[As (III)], ppb	[As (V)], ppb	[Se], ppb	[Se (IV)], ppb	[Se (VI)], ppb
1	La zorra	879	7.88	0.83	nd	0.91	0.06	nd	nd
2	Grutas S. Josep	348	8.00	0.58	nd	0.62	0.03	nd	nd
3	Montalar 1	1714	7.44	0.16	nd	0.07	0.60	nd	0.59
4	Corral Blanch	2330	7.32	0.52	nd	0.34	0.62	nd	0.39
5	Cerverola 3	706	7.78	1.45	1.22	nd	0.61	nd	0.42
6	Pla Llobet 2	1472	7.43	0.10	0.08	0.12	0.43	nd	0.34
7	Font Calda (Vilavella)	605	6.99	1.41	0.09	1.47	1.20	0.48	0.46
8	Sant Josep Almenara	1020	8.07	0.03	nd	nd	0.35	nd	0.40
9	Pozo Talavera Almenara	1136	7.92	0.05	nd	nd	0.43	nd	0.46
10	Balneario Vilavella	1415	7.37	0.49	nd	0.62	0.09	nd	0.20
11	Casa Vilavella	1866	7.78	1.06	nd	1.20	0.01	nd	nd
12	Miranda	1495	7.69	0.10	0.15	nd	0.87	0.24	0.44
13	Casaña	1640	7.11	0.26	0.09	0.10	0.46	nd	0.47
14	Cerverola 2	1003	7.44	0.10	0.13	nd	0.74	0.14	0.40
15	Pla Pinar 3	788	7.87	0.86	nd	0.63	0.17	nd	0.13
16	Camut Almenara	1107	8.00	0.23	0.02	0.14	0.63	nd	0.43
17	L'Ullal de Almenara	2160	6.84	1.62	0.36	0.98	0.60	0.31	0.24
18	Ayuntamiento Betxi	1350	7.44	0.30	nd	0.12	0.22	nd	0.28
19	Pozo Espiritualidad	834	7.91	0.90	nd	1.12	0.08	nd	0.12
20	Navarro	1076	7.25	0.11	nd	0.20	0.06	nd	nd
49	Font Redona (La Llosa)	1014	7.53	1.11	0.13	1.15	0.93	0.69	0.08
50	Caixa Oberta Xilxes	999	7.39	0.82	nd	0.64	0.55	nd	0.53
51	Perforació Xilxes	1051	8.04	0.02	nd	nd	0.04	nd	nd
53	Castellàs Xilxes	1101	7.45	0.42	nd	0.49	0.29	nd	0.24
21	Pipa	545	8.25	5.10	2.32	2.14	0.06	nd	nd
22	Miramar	870	7.94	0.34	nd	0.39	0.90	nd	0.61
23	Miramar (D)	1241	7.46	0.39	nd	0.38	0.22	nd	0.12
24	L'Anoqueret	341	7.91	0.30	0.03	0.18	0.12	nd	0.15
25	Sant Salvador Almenara	874	8.10	0.30	nd	0.29	0.44	nd	0.40
26	Sant Pere Almenara	1194	7.78	0.10	nd	0.11	0.51	nd	0.55
27	Mallà	569	8.28	4.99	0.62	3.62	0.15	nd	nd

7.7.2. Manantiales del Desert de les Palmes

En el Desert de les Palmes se han muestreado seis puntos, cuatro de ellos corresponden a manantiales (Miravet, Font Tallà, Sant Josep y Les Santes) y los otros dos a pozos (Bover y Madroño). La ubicación de los puntos de muestreo junto con el número de referencia y su nombre se muestran en la figura 7.9.

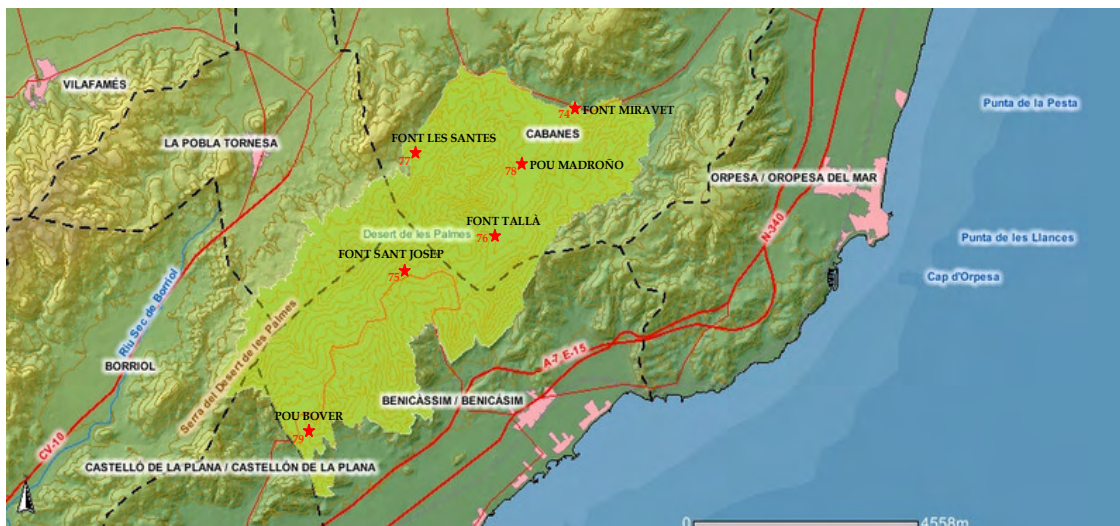


Figura 7.9. Situación de los puntos de muestreo del Desert de les Palmes

En octubre de 2007 se tomaron las primeras muestras de los cuatro manantiales; posteriormente, al analizar la concentración de arsénico en todos ellos y observar que el manantial de Miravet era el de mayor concentración se decidió estudiar su evolución realizando un seguimiento con periodicidad quincenal. En febrero de 2008 se tomaron de nuevo muestras de los cuatro manantiales y se decidió incluir en el análisis quincenal al manantial de Sant Josep. Los manantiales de Les Santes y Tallà no se incluyeron en el estudio de la evolución ya que en ellos no se podía medir correctamente el caudal de agua y por tanto, los resultados no se podían correlacionar con éste.

En cuanto a los pozos, en enero de 2008 se realizó un ensayo de bombeo en el sondeo Bover, que es un pozo de investigación realizado para reconocer la serie triásica en facies

Muschelkalk y captar aguas subterráneas en cantidad y calidad adecuadas para usos ambientales. Por último, en octubre de 2008 se muestreo el pozo Madroño.

En todos los casos se ha medido *in situ* la temperatura, el potencial redox, el pH y la conductividad, además del caudal en aquellos manantiales que ha sido posible. En el laboratorio se han analizado los iones mayoritarios y algunos elementos traza como el B, Sr, Li, As, Se, V, Fe, Mn y Ba.

En el Capítulo 4 se ha realizado la caracterización hidroquímica general de las muestras del Desert de les Palmes, ya que sólo se tenían en cuenta las primeras muestras de cada uno de los puntos muestreados. En este apartado se incluyen todas las muestras analizadas desde octubre de 2007 hasta finales de 2008, representándolas en un diagrama de Piper (figura 7.10). Para una mejor visualización global, todas las muestras de la Font de Miravet se encuentran dentro de la envolvente ovalada y las de la Font de Sant Josep dentro de la envolvente rectangular.

En el diagrama de Piper se puede observar que a excepción del pozo Bover, que tiene aguas de facies sulfatada cálcica, las demás muestras son bicarbonatadas cálcicas o cálcico-magnésicas. Las muestras de Miravet y Sant Josep tienen mayor contenido en bicarbonato que el resto, así como una mayor concentración de magnesio. A su vez, las muestras de la font de Miravet tienen mayores concentraciones de cloruro y sodio que las de Sant Josep.

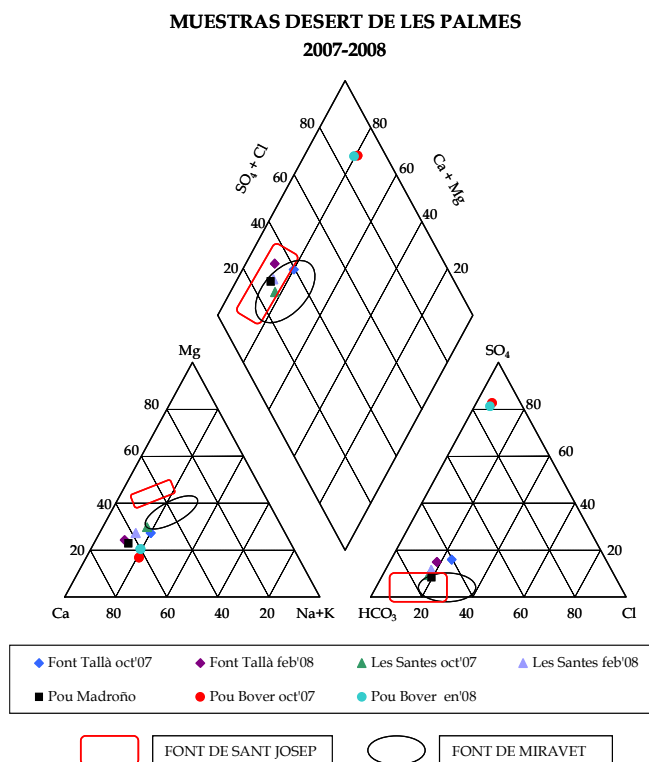


Figura 7.10. Diagrama de Piper de todas las muestras del Desert de les Palmes

En todas las muestras se ha realizado el análisis de las diferentes especies de arsénico y selenio antes de las 24 horas tras el muestreo. En la tabla 7.7 se puede observar que en la totalidad de las muestras procedentes de los mananciales y del pozo Madroño, la especie predominante de arsénico es la pentavalente, As (V), al igual que la especie de selenio dominante es la más oxidada, es decir, Se (VI). La única excepción se encuentra en el pozo Bover, donde la mayoría del arsénico se encuentra como especie reductora, As (III) debido a las condiciones reductoras que se encuentran en su entorno ($Eh = -271$ mV) (Renau et al., 2009).

El potencial redox (Eh) y el pH son los principales factores que controlan la especiación de As y Se y por tanto su movilidad. En la figura 7.11 se representa el potencial redox frente al pH de todas las muestras analizadas en el Desert de les Palmes; se puede observar que todas las muestras, excepto la del pozo Bover, tienen condiciones oxidantes y por tanto la especie dominante es el As (V), encontrándose mayoritariamente como especie $HAsO_4^{2-}$.

Tabla 7.7. Resultados de la especiación de As y Se en las muestras del Desert de les Palmes

MUESTRA	FECHA	Cond (µS/cm)	pH	[As], ppb	[As (III)], ppb	[As (V)], ppb	[Se], ppb	[Se (IV)], ppb	[Se (VI)], ppb	
Font de Miravet	03/10/2007	795	7.39	0.83	n.d.	0.92	0.70	n.d.	0.62	
	18/10/2007	774	7.35	0.60	n.d.	0.62	0.43	n.d.	0.48	
	24/10/2007	776	7.37	0.57	n.d.	0.63	0.62	n.d.	0.64	
	06/11/2007	818	7.57	0.65	n.d.	0.60	0.30	n.d.	0.36	
	22/11/2007	841	7.52	0.61	n.d.	0.62	0.13	n.d.	0.15	
	04/12/2007	899	7.51	0.56	n.d.	0.62	0.59	n.d.	0.64	
	20/12/2007	778	7.58	0.67	n.d.	0.77	0.69	n.d.	0.77	
	04/01/2008	782	7.24	0.44	n.d.	0.40	0.54	n.d.	0.59	
	21/01/2008	929	7.48	0.45	n.d.	0.43	0.50	n.d.	0.56	
	04/02/2008	815	7.39	0.60	n.d.	0.63	0.60	n.d.	0.46	
	14/02/2008	815	7.47	0.39	n.d.	0.55	0.51	n.d.	0.46	
	03/04/2008	880	7.48	0.45	n.d.	0.58	0.53	n.d.	0.45	
	24/04/2008	1063	7.73	0.81	n.d.	0.69	0.58	n.d.	0.63	
	13/05/2008	887	7.99	0.75	n.d.	0.60	0.48	n.d.	0.55	
	04/06/2008	853	7.88	0.48	n.d.	0.52	0.62	n.d.	0.46	
	19/06/2008	965	7.51	0.82	n.d.	0.71	0.97	n.d.	0.79	
	03/07/2008	814	7.62	1.24	n.d.	1.42	1.11	n.d.	1.10	
	17/07/2008	912	7.51	1.05	n.d.	1.03	0.87	n.d.	0.75	
	06/08/2008	783	7.29	1.13	n.d.	1.24	1.37	n.d.	1.15	
	27/08/2008	685	7.14	1.09	n.d.	1.36	1.49	n.d.	1.36	
	08/09/2008	683	6.79	1.11	n.d.	1.37	1.45	n.d.	1.31	
	28/09/2008	707	7.13	1.12	n.d.	0.99	0.38	n.d.	0.27	
	22/10/2008	798	6.66	1.04	n.d.	1.14	0.54	n.d.	0.40	
	05/11/2008	832	7.47	0.88	n.d.	0.82	0.55	n.d.	0.47	
	25/11/2008	814	7.11	1.24	n.d.	1.30	0.62	n.d.	0.60	
Font Sant Josep	03/10/2007	469	7.72	0.25	n.d.	0.32	0.57	n.d.	0.60	
	04/02/2008	476	7.74	0.15	n.d.	0.13	0.19	n.d.	0.18	
	03/04/2008	509	7.74	0.13	n.d.	0.15	0.10	n.d.	0.12	
	13/05/2008	519	8.50	0.25	n.d.	0.19	0.70	n.d.	0.69	
	04/06/2008	496	8.15	0.22	n.d.	0.12	0.48	n.d.	0.36	
	19/06/2008	480	7.95	0.27	n.d.	0.19	0.66	n.d.	0.51	
	03/07/2008	448	8.02	0.30	n.d.	0.36	0.77	n.d.	0.57	
	17/07/2008	452	7.76	0.34	n.d.	0.22	0.70	n.d.	0.57	
	06/08/2008	455	7.58	0.13	n.d.	0.11	0.56	n.d.	0.49	
	27/08/2008	367	7.52	0.69	n.d.	0.79	0.48	n.d.	0.32	
	08/09/2008	365	7.32	0.62	n.d.	0.71	0.67	n.d.	0.76	
	28/09/2008	390	6.71	0.24	n.d.	0.23	0.23	n.d.	0.12	
	22/10/2008	475	6.33	0.22	n.d.	0.21	0.24	n.d.	0.23	
	05/11/2008	451	7.88	0.25	n.d.	0.29	0.27	n.d.	0.26	
	25/11/2008	498	7.92	0.26	n.d.	0.27	0.29	n.d.	0.26	
	Font Tallà	03/10/2007	498	7.95	0.53	n.d.	0.59	0.65	n.d.	0.45
		04/02/2008	469	7.90	0.63	n.d.	0.70	0.42	n.d.	0.50
Les Santes	03/10/2007	686	7.25	0.50	n.d.	0.53	0.26	n.d.	0.34	
	14/02/2008	671	7.40	0.58	n.d.	0.61	0.32	n.d.	0.39	
Pou Madroño	22/10/2008	623	7.17	0.21	n.d.	0.21	0.28	n.d.	0.39	
Pou Bover	15/01/2008	3250	6.85	16.49	15.33	1.16	0.12	n.d.	0.21	

En la muestra del pozo Bover, con un potencial redox negativo (-271 mV) y un pH próximo a la neutralidad, la especie dominante es As (III), encontrándose como especie neutra H₃AsO₃. En cuanto al selenio, en todas las muestras se encuentra la especie oxidada Se (VI), coincidiendo con varios autores que señalan que el Se (VI) es la especie soluble de

selenio, mientras que el Se (IV) representa la especie de selenio adsorbida, mayoritariamente por óxidos e hidróxidos amorfos de Fe (Fio and Fujii, 1990).

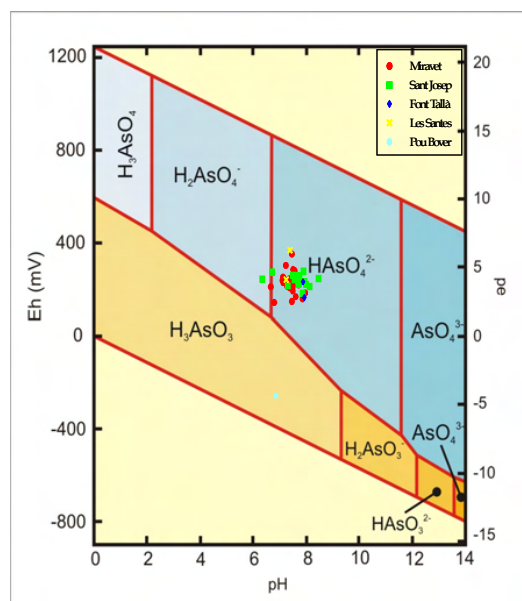


Figura 7.11. Diagrama Eh-pH para las muestras del Desert de les Palmes

En los manantiales de Miravet y Sant Josep se ha llevado a cabo el estudio de la evolución de los diferentes iones, tanto mayoritarios como traza, a lo largo del tiempo. Además, se han intentado correlacionar las características físico-químicas con las fluctuaciones del caudal.

Se obtuvieron valores de precipitación diaria proporcionada por una de las estaciones pluviométricas de la red de torres meteorológicas de la fundación CEAM de la Generalitat Valenciana (CEAMET), situada en el Desert de les Palmes, a una altitud de 708 m (esta torre empezó la toma de datos en mayo de 2008, por tanto sólo se dispone de información del periodo mayo a diciembre de 2008). Con estos valores y los datos recogidos *in situ* del caudal cada día de muestreo, se ha realizado una gráfica en la que se relacionan estas dos variables en ambos manantiales (figura 7.12). Se puede observar que la Font de Sant Josep

es mucho más sensible a las lluvias y reacciona más rápidamente, debido a que recibe flujos de corto recorrido mientras que la Font de Miravet drena una cuenca mayor.

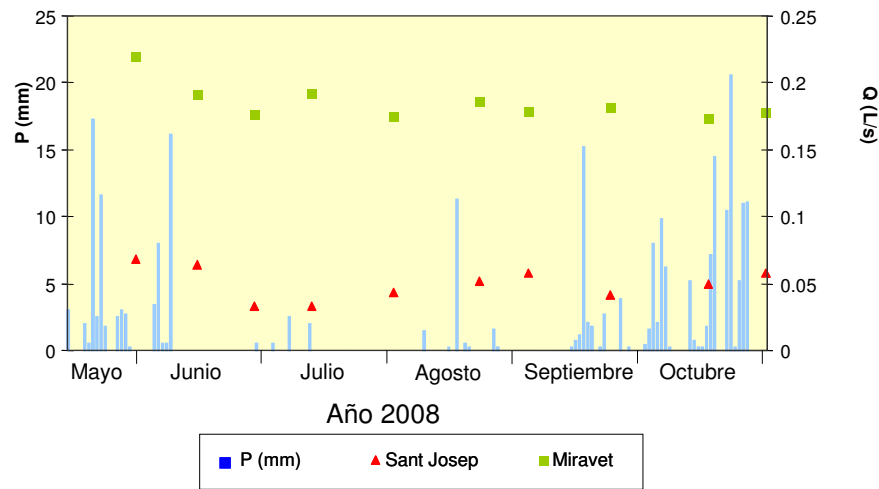


Figura 7.12. Evolución de la precipitación y los caudales en la Font de Miravet y Sant Josep

En ambos casos, pero sobre todo en la Font de Sant Josep, se aprecia una clara correspondencia entre los caudales y la conductividad eléctrica, en el sentido de que cuando disminuye el caudal aumenta la conductividad eléctrica, de manera más rápida y evidente en el manantial de Sant Josep, de más baja inercia, y más atenuada y con cierto retraso en el de Miravet (figura 7.13) que drena un sistema más complejo.

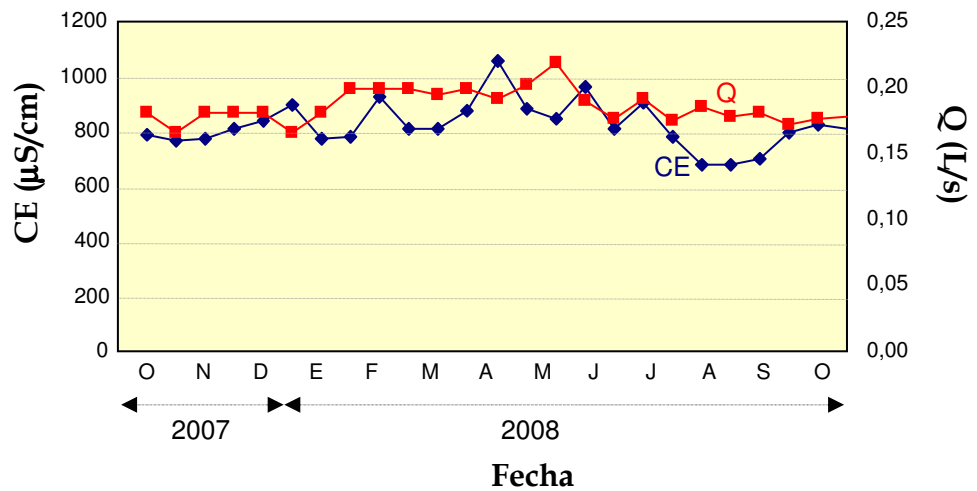


Figura 7.13. Evolución del caudal y la conductividad eléctrica en la Font de Miravet

Esta relación se interpreta como que los eventos lluviosos provocan un aumento de caudal por aportes rápidos de agua de bajo tiempo de residencia mientras que en los periodos secos, de menores caudales, los manantiales drenan reservas que deben recorrer trayectorias más largas en las que pueden adquirir mayor mineralización. También puede pensarse que en aguas altas el flujo puede ser especialmente activo en los conductos / fisuras más eficientes mientras que en aguas bajas se pueden drenar zonas menos transmisivas.

En la figura 7.14 se muestra la evolución del arsénico y del selenio en el manantial de Miravet entre octubre de 2007 y noviembre de 2008. Lo más llamativo es que a partir de mayo de 2008, coincidiendo con el inicio del estiaje, se registra un notable aumento de ambos elementos que llegan casi a triplicar su concentración, manteniéndose así hasta el mes de septiembre en que vuelven a bajar las concentraciones haciéndolo de manera brusca a consecuencia de un evento lluvioso que no se refleja claramente en la gráfica, quizás debido a que la ventana de observación era de dos semanas.

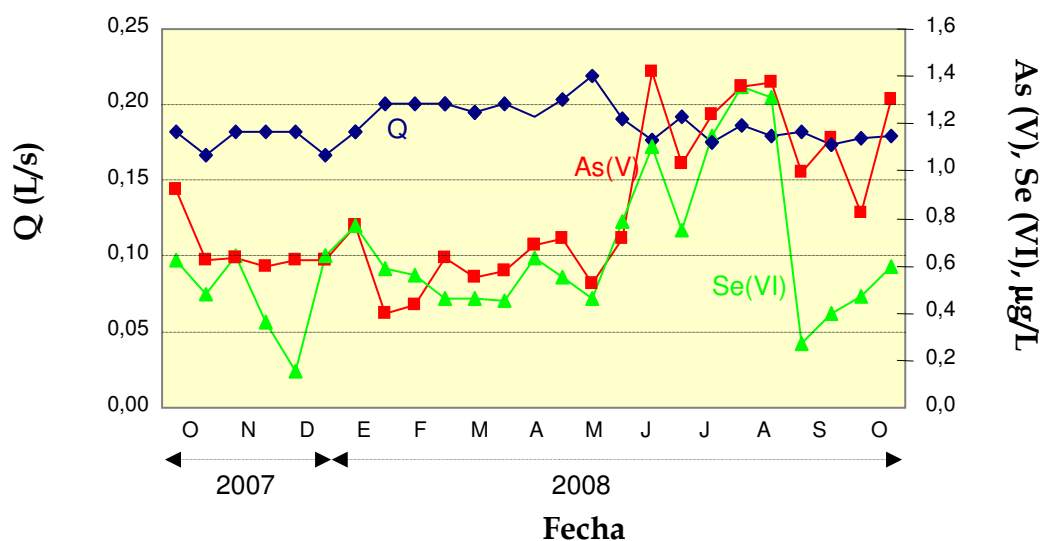


Figura 7.14. Evolución del arsénico y selenio en el manantial de Miravet

En cualquier caso, y sin olvidar que el periodo de observación es reducido y que los datos no permiten una interpretación de detalle, sí se puede concluir que las mayores

concentraciones de arsénico (también de selenio) están asociadas a periodos de aguas bajas, con caudales reducidos y correspondientes al vaciado de las reservas del sistema. Esta conclusión puede apoyar la hipótesis apuntada anteriormente de que el origen del arsénico está asociado a la liberación por disolución de especies minerales que contienen arsénico, como pueden ser los óxidos de hierro existentes en las areniscas cuarcíticas. Asimismo, las variaciones de concentración se deben a la mayor o menor influencia de aguas de recarga reciente (Renau et al., 2009).

En la figura 7.15 se muestra la evolución del boro, estroncio, bario y hierro en el manantial del Miravet para el mismo periodo. Estos cuatro elementos tienen un comportamiento algo diferente al del arsénico. Durante los meses de marzo y abril de 2008 experimentan un descenso que es muy apreciable en el estroncio y bario y de menor entidad para el boro y hierro; este descenso también se registra en el comportamiento del arsénico y selenio, pero de mucha menor relevancia. Quizás esta diferencia de comportamiento pueda estar relacionada con los distintos tiempos de tránsito en las areniscas y en las dolomías, a las que se puede asociar el bario y estroncio, fundamentalmente, como ya se indicó cuando se interpretó la procedencia de estos elementos en la Serra de Espadà.

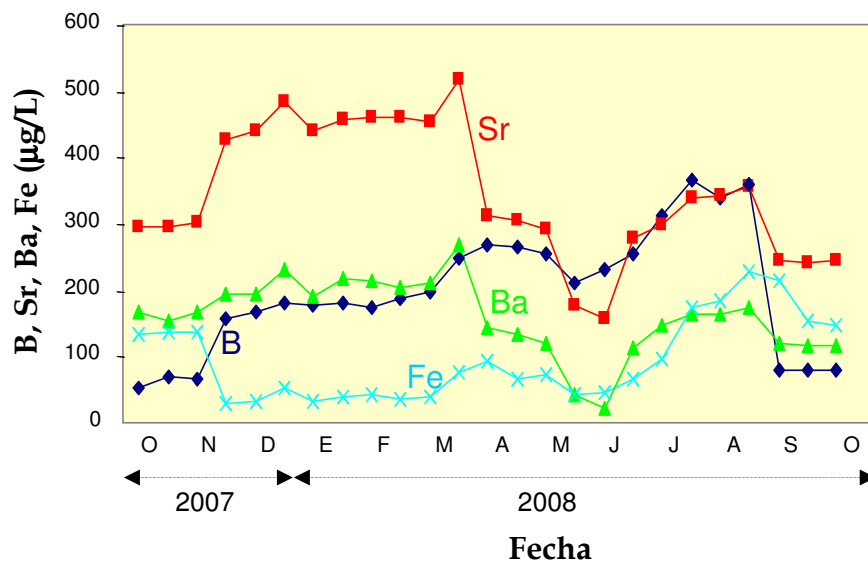


Figura 7.15. Evolución del boro, estroncio, bario y hierro en el manantial de Miravet

A partir de mayo de 2008 también se inicia un incremento de la concentración de estos cuatro elementos, del mismo modo que lo hacen el arsénico y el selenio. La explicación de que en verano se descarga agua de mayor tiempo de residencia también es válida en este caso y sirve para reforzar la hipótesis de partida.

Más difícil resulta explicar el comportamiento del manganeso, vanadio y litio (figura 7.16) ya que parece ser diametralmente opuesto o, al menos, mucho más atenuado que el del resto de los elementos. Quizás el rango bajo de concentraciones no permita distinguir comportamientos específicos.

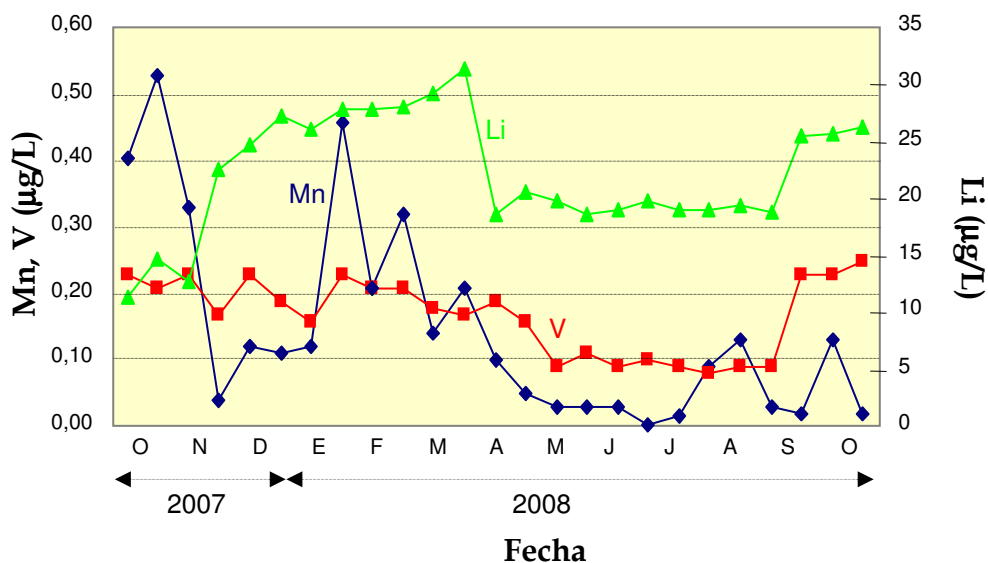


Figura 7.16. Evolución del litio, vanadio y manganeso en el manantial de Miravet

7.7.3. Pozo Bover (Desert de les Palmes)

El pozo Bover tiene una profundidad de 289 metros. Tiene tubería de emboquille de Ø250x258 mm en los primeros 6 metros. El resto de la perforación se ha llevado a cabo con Ø220 mm. Se ha procedido al ensanche del sondeo con Ø311 mm para habilitar la cámara de bombeo desde la superficie hasta los 216 metros de profundidad, entubándose ese tramo con tubería ciega de acero de carbono de Ø250x260 mm. El resto de la perforación ha quedado sin revestimiento.

A la finalización de la construcción del sondeo, se midió el nivel piezométrico a 172 metros de profundidad.

El sondeo se localiza en el término municipal de Benicàssim (Castelló) y tiene aproximadamente las siguientes coordenadas U.T.M.:

$$X = 244.921 \quad Y = 4.437.798 \quad Z = 220 \text{ m.s.n.m.}$$

La reconstrucción de la síntesis litoestratigráfica se ha llevado a cabo atendiendo a las litofacies del Trías en facies Muschelkalk, sin que se apoye en determinaciones micropaleontológicas (Jiménez, 2008) (tabla 7.8).

Tabla 7.8. Síntesis litoestratigráfica del sondeo del pozo Bover

INTERVALO	DESCRIPCIÓN	EDAD
000-010	Arcilla roja con cantos y gravas calcáreas.	CUATERNARIO - PLIOCENO
010-070	Caliza gris-beige con pasadas margosas y arcillosas.	MUSCHELKALK SUPERIOR
070-112	Arcillas plásticas grises. Pasadas de marga a margosas y de limos arcillosos.	MUSCHELKALK MEDIO
112-125	Arcillas grises y granates, con gravas y arenas.	
125-153	Arcilla ocre-granate, con calizas intraclásticas. A techo, caliza gris localmente arenosa.	
153-214	Calizas y dolomías negras, con arcilla gris.	MUSCHELKALK INFERIOR
214-262	Calizas y dolomías negras. A muro, pasadas de marga gris-verdosa.	
262-265	Calizas y margocalizas con intercalaciones de arenisca blanca poco cementada.	
265-280	Idem que (262-265). Pasadas de argilita granate.	TRÁNSITO
280-283	Argilita granate con intercalaciones de arenisca blanca. Pasadas de marga gris-verdosa.	MUSCHELKALK -
283-289	Calizas y margas gris oscuro. Niveles de arenisca blanca. Pasadas de argilita granate.	BUNTSANDSTEIN

El ensayo de bombeo que ha sido objeto de seguimiento hidrogeoquímico ha tenido lugar en tres fases, con sendas interrupciones entre ellas, debido al descuelgue del nivel piezométrico en las dos primeras.

La primera prueba de bombeo tuvo lugar con la bomba instalada a 200 metros de profundidad. En las siguientes, a 212 metros de profundidad.

Las condiciones de ejecución de cada uno de los bombeos se sintetizan a continuación.

1^{er} Bombeo:

Nivel inicial: 50,03 metros de profundidad.

Nivel final: 190,27 metros de profundidad.

Duración: 24 horas (de 17:30 h del día 09/01/08 a 17:30 h del día 10/01/08).

Caudal: 6 L/s las primeras 15 horas y 3.5 L/s el resto.

Características físicas del agua: Sucia inicialmente, aclarándose lenta y progresivamente. Limpia desde las 17 horas de bombeo. A las 19 h de bombeo, la conductividad era de 3.420 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y la temperatura de 27,3 °C. Al final del bombeo, la conductividad era ligeramente inferior (3200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y la temperatura próxima a 29 °C.

Incidencias: Durante las últimas 9 h de bombeo, el caudal se redujo a 3.5 L/s para conseguir mantener el nivel estabilizado alrededor de 190 metros de profundidad. Durante el primer minuto de recuperación, el nivel asciende hasta 179,30 metros, pero seguidamente se descuelga por debajo de la profundidad de instalación de la bomba. Se decide comprobar si al día siguiente se ha recuperado el nivel del agua en el sondeo y, en caso afirmativo, descender la posición de la bomba hasta 212 metros y repetir el ensayo.

Toma de muestras: Se tomaron muestras de agua, a intervalos de cada hora, desde las 11:30 h hasta las 17:30 h del día 10/01/08.

2º Bombeo:

Nivel inicial: 177,90 metros de profundidad.

Nivel final: 196.95 metros de profundidad.

Duración: 3 horas (de 09:00 h a 12:00 h del día 11/01/08).

Caudal: 3.5 L/s las primeras 1.5 horas, 10 L/s la hora siguiente y 7 L/s los últimos 30 minutos.

Características físicas del agua: Sucia al inicio de cada caudal de bombeo, con aclarado progresivo a lo largo del mismo y agua ligeramente coloreada al final.

Incidencias: Durante los últimos 30 minutos de bombeo, el caudal se redujo a 7 L/s en un intento de mantener el nivel dinámico estabilizado, pero este se descuelga impidiendo el funcionamiento de la bomba. Tras unas pocas horas de inactividad, no se recupera el nivel de agua en el sondeo. Se decide repetir nuevamente el ensayo tras el fin de semana, estabilizando el nivel hacia los 180 metros de profundidad.

3er Bombeo:

Nivel inicial: 167,10 metros de profundidad.

Nivel final: 180,21 metros de profundidad.

Duración: 24 horas (de 11:15 h del día 14/01/08 a 11:15 h del día 15/01/08).

Caudal: 10 L/s los primeros 30 minutos. El resto, con caudales decrecientes comprendidos entre 3.5 y 0.8 L/s.

Características físicas del agua: Sucia al inicio, clara a partir de las dos primeras horas de extracción. Al final del bombeo, la temperatura del agua era de 31,8 °C.

Incidencias: Se ha conseguido completar el ensayo de 24 horas con el nivel dinámico estabilizado alrededor de 180 metros de profundidad. La recuperación del nivel de agua en el sondeo es lenta y parecen acumularse descensos residuales como consecuencia de cada episodio de bombeo.

Toma de muestras: Se tomaron muestras de agua, a intervalos de cada hora, desde las 16:00 h del día 14/01/08 hasta las 11:00 h del día 15/01/08.

Se han analizado aniones y cationes mayoritarios y elementos minoritarios. Así mismo se ha determinado la presencia y evolución temporal de las especies de arsénico, As (III) y As (V), en las muestras obtenidas.

De dichos resultados analíticos se destaca la alta salinidad, la elevada presencia de estroncio y el progresivo descenso de la concentración de As en el transcurso del ensayo de bombeo. Resulta llamativa la mayor concentración de la especie reductora de arsénico, As (III), debido a las condiciones anóxicas de residencia del agua en el acuífero que ya se intuían por el fuerte olor a H₂S del agua extraída durante el bombeo y fueron confirmadas posteriormente por su potencial redox.

A modo de ejemplo, en la tabla 7.9 se muestra el resultado de los iones mayoritarios, elementos traza y de especiación de arsénico en la última muestra extraída en el tercer bombeo, es decir, la correspondiente a las 11:00 horas del día 15/01/08.

Uno de los principales objetivos del estudio del pozo Bover es observar la evolución de las diferentes especies de arsénico y selenio durante el proceso de bombeo. La concentración de selenio en todas las muestras se encuentra por debajo del límite de detección, pero esto no ocurre con el arsénico, del cual se pudo llevar un seguimiento detallado durante unas horas determinadas del primer y tercer ensayo de bombeo.

Tabla 7.9. Resultados analíticos de la muestra del pozo Bover de las 11 h del 15/01/08

COND(μ S/cm)	pH	Eh (mV)	T ($^{\circ}$ C)											
3250	6.85	-271	31.8											
HCO ₃ ppm	SO ₄ ppm	Cl ppm	NO ₃ ppm	PO ₄ ppm	F ppm	K ppm	Na ppm	Ca ppm	Mg ppm	SiO ₂ ppm	V ppb	Fe ppb		
426.36	2153.65	119.77	2.87	3.41	2.74	9.44	232.26	621.6	127.68	27.606	0.16	108		
Li ppb	B ppb	Ti ppb	Mn ppb	Co ppb	Ni ppb	As ppb	Sr ppb	Y ppb	Ba ppb	Ce ppb	Tl ppb	U ppb		
208	511	3.53	74.6	17.3	38.1	1.63	7395	0.52	6.81	0.43	0.39	6.94		
ESPECIACIÓN As		As (III)	As(V)											
		15.33	1.16	ppb										

En la figura 7.17 se puede observar el cromatograma conjunto obtenido en el primer ensayo de bombeo, día 10/01/08, así como los cromatogramas de cada muestra analizada por separado para una mejor visualización. Se puede observar que al principio de la toma de muestras, la concentración de arsénico total era superior a 40 μ g/L, descendiendo hasta los 27,6 μ g/L tras 6 h de bombeo. Además, también se puede observar que durante el ensayo de bombeo desciende tanto la concentración de As (III) como la de As (V), siendo este descenso más pronunciado en las primeras muestras (correspondientes a las primeras horas de muestreo).

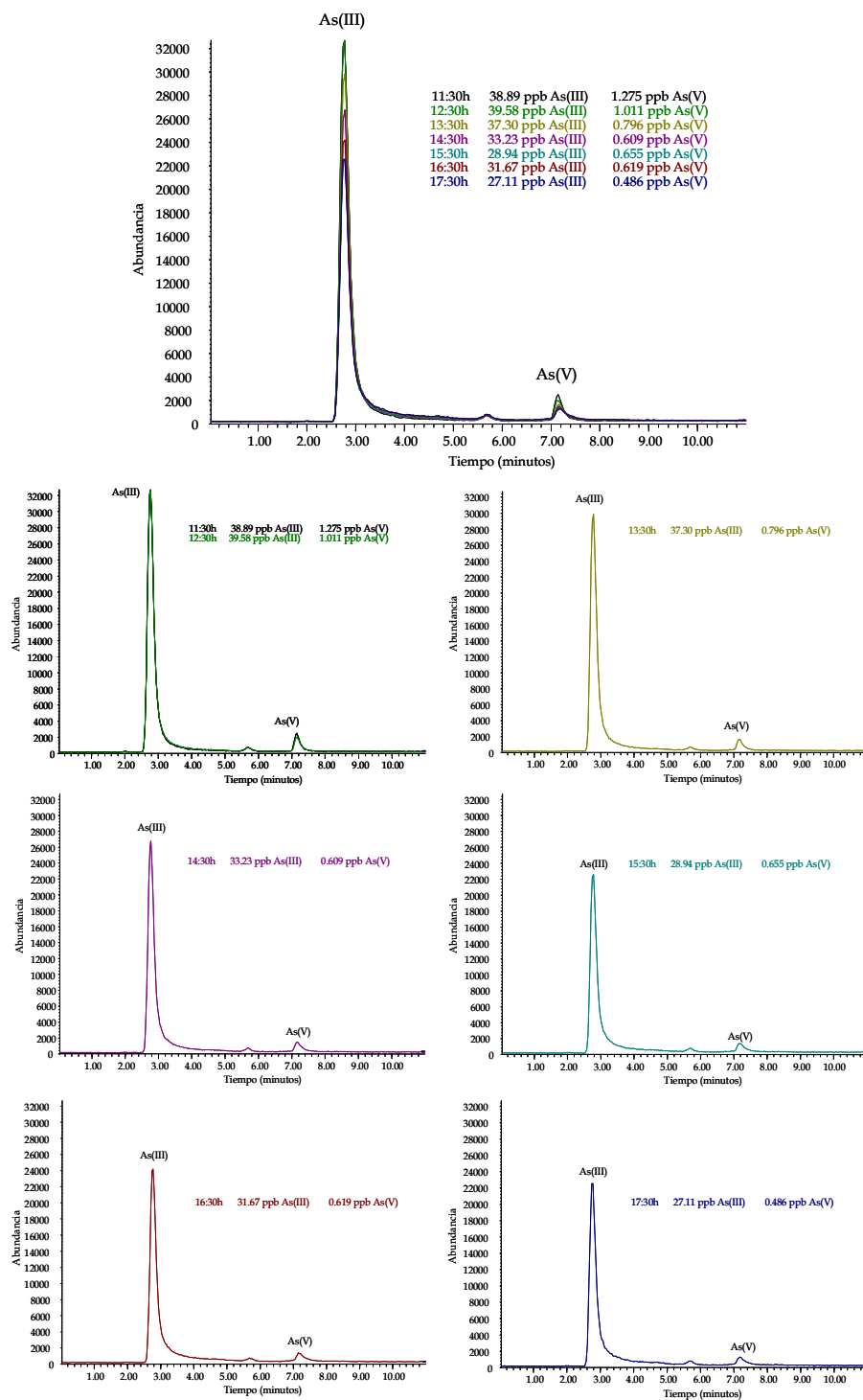


Figura 7.17. Cromatogramas del ensayo de bombeo del pozo Bover del día 10/01/08

En el tercer bombeo, días 14 y 15/01/08, se analizaron las muestras recogidas cada dos horas, con el fin de mantener el equipo analítico HPLC-ICP-MS estabilizado durante toda la jornada de análisis. Cabe destacar que al comienzo del análisis la concentración de arsénico total era de $21,75 \mu\text{g/L}$, ascendiendo en la siguiente muestra hasta los $28,08 \mu\text{g/L}$, y descendiendo progresivamente en las siguientes muestras hasta alcanzar los $16,5 \mu\text{g/L}$ al final del ensayo de bombeo. El descenso de la concentración de arsénico total a lo largo del tiempo se puede observar en la figura 7.18; además y como ocurría también en el primer ensayo, se representan los descensos de ambas especies.

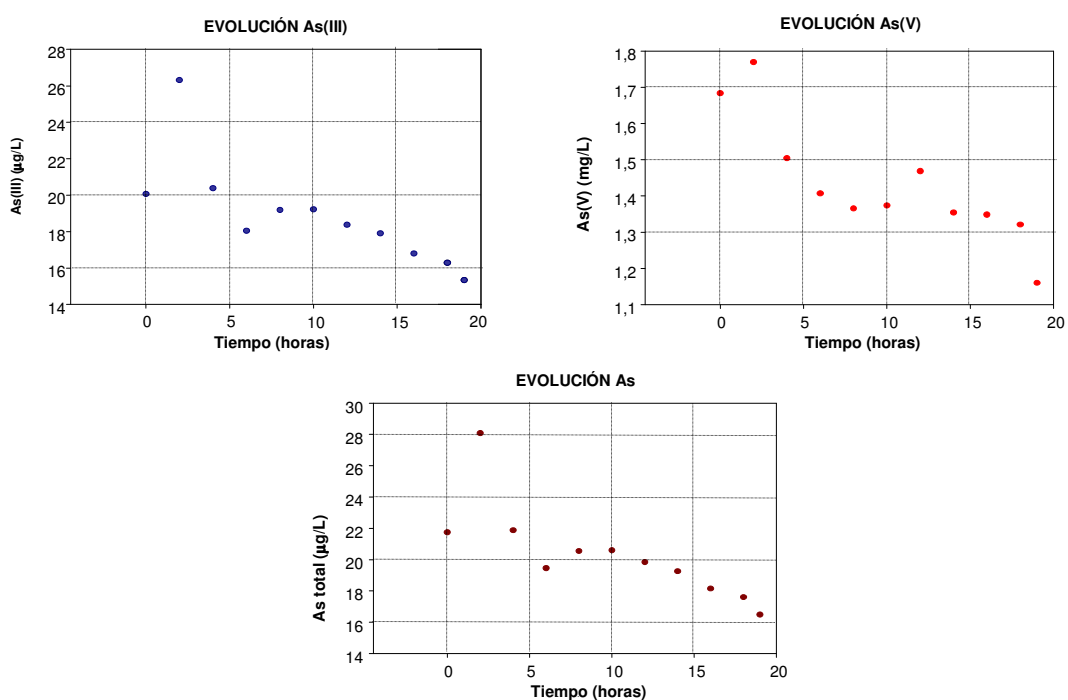


Figura 7.18. Evolución del As (III), As (V) y As total con el tiempo en el pozo Bover

El cromatograma obtenido para las muestras recogidas durante el ensayo de bombeo de los días 14 y 15/01/08 se puede observar en la figura 7.19. Al igual que en el primer bombeo, se ha representado un cromatograma conjunto para todas las muestras y por otra parte los cromatogramas por separado de cada una de las muestras para una mejor visualización.

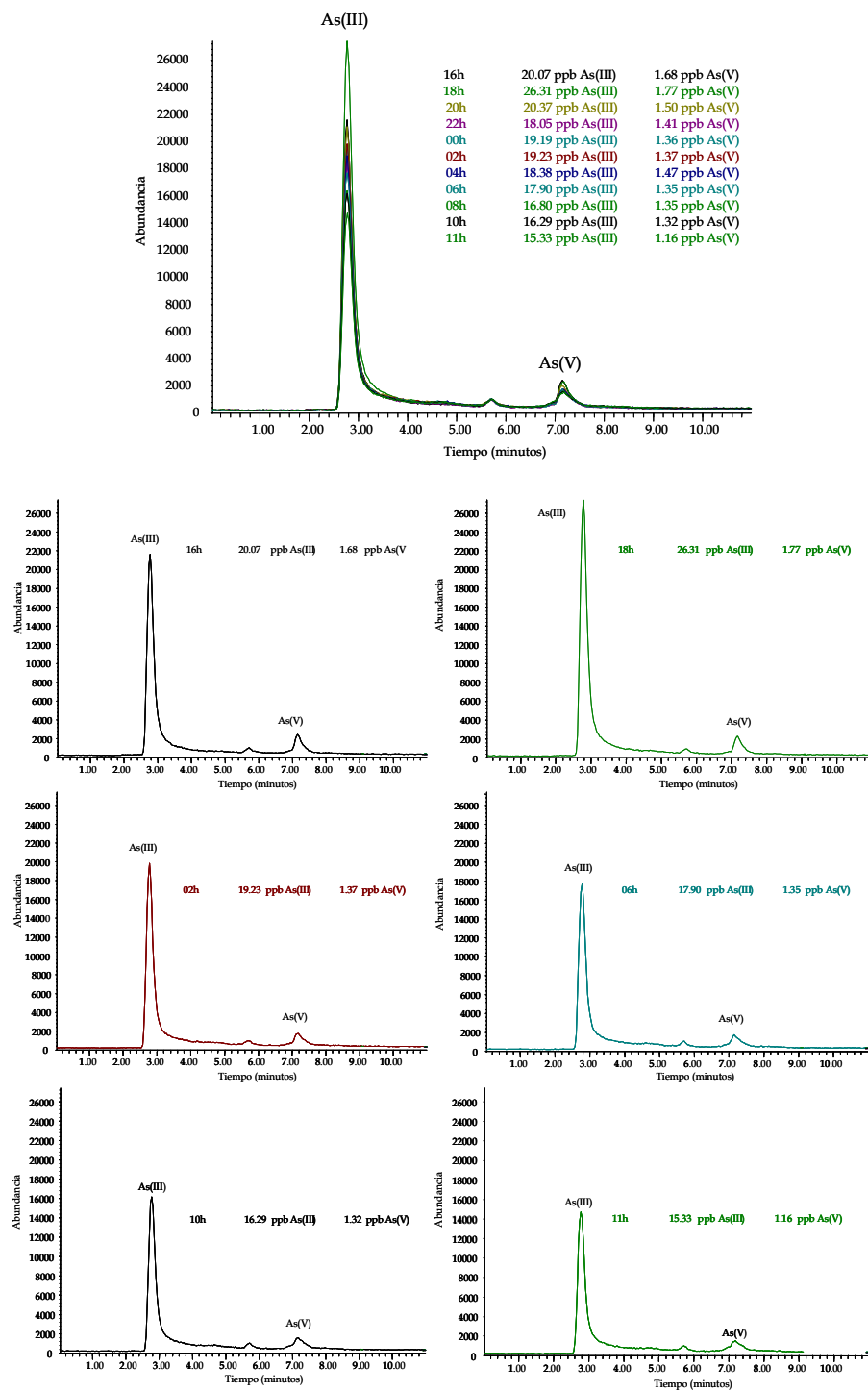


Figura 7.19. Cromatogramas del ensayo de bombeo del pozo Bover del día 15/01/08

Por último, si comparamos ambos bombeos en una gráfica donde se representa la concentración de As (III) y As (V) con el tiempo (figura 7.20), se puede observar que durante el bombeo, tanto la concentración de As (III) como As (V), disminuye con el tiempo; sin embargo, entre los bombeos, el As (III) disminuye pero el As (V) aumenta su concentración. El aumento de concentración de la especie más oxidada podría ser explicado por un posible proceso de oxidación debido probablemente al oxígeno atmosférico (Renau et al., 2009).

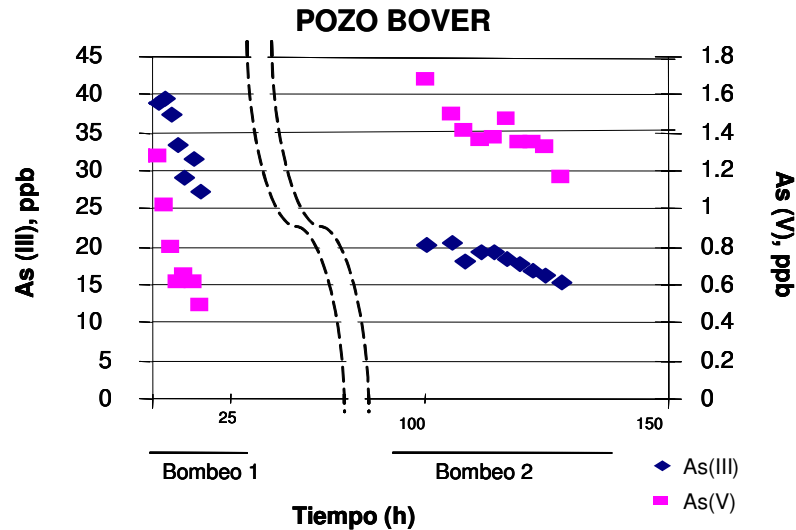


Figura 7.20. Evolución de las especies de As en ambos bombeos

7.8. Bario

La distribución de bario en el acuífero se puede observar en la figura 7.21. Las concentraciones más elevadas (150 - 205 $\mu\text{g/L}$) se encuentran en los alrededores de La Vilavella; también en la zona próxima a Xilxes y al sur de La Vall d'Uixó se superan los 100 $\mu\text{g/L}$, que es el nivel guía establecido por la normativa vigente de potabilidad. En el resto del acuífero la concentración de bario es inferior a 100 $\mu\text{g/L}$.

El bario parece tener un indudable origen geoquímico, ya que también se encuentra en concentraciones apreciables en algunas muestras asociadas al acuífero dolomítico de la vecina Serra d'Espadà (figura 7.22), donde no se conocen actividades potencialmente contaminantes. Como ya se ha comentado, el bario, junto con cobalto, mercurio y cobre, forma parte de la paragénesis mineral desarrollada en las facies Muschelkalk y Buntsandstein. De hecho, en algunos niveles triásicos se pueden encontrar cristalizaciones bien desarrolladas de barita. No es de extrañar, por tanto, que, a pesar de su baja solubilidad, el agua subterránea de estos acuíferos pueda contener concentraciones apreciables de bario y que los flujos laterales sean los responsables de su presencia en el acuífero pliocuaternario.

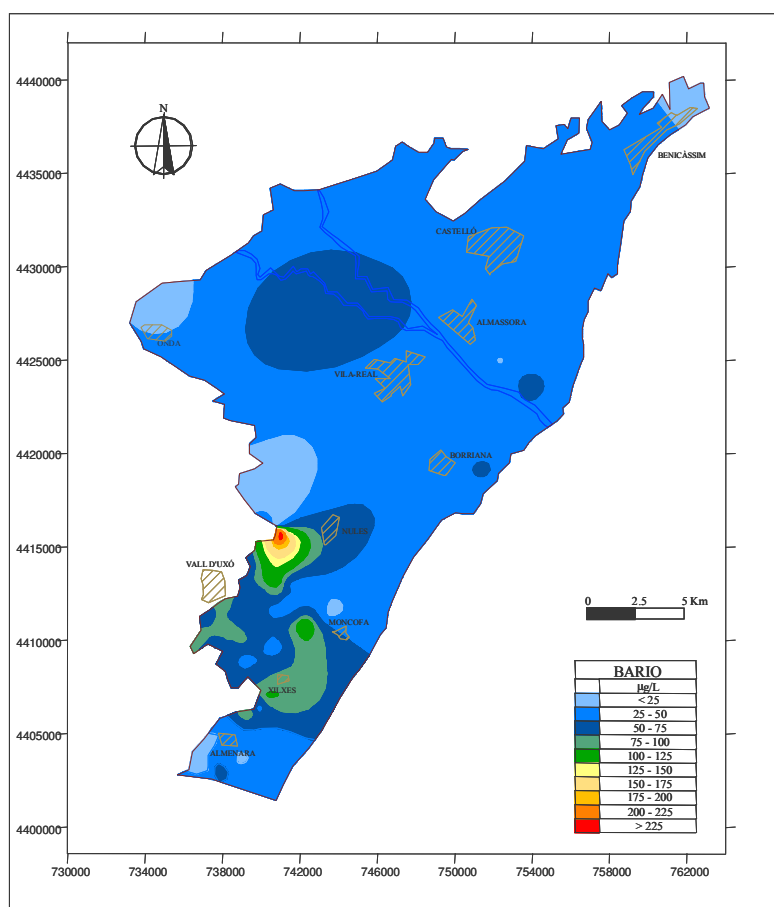


Figura 7.21. Mapa de distribución del bario en la Plana de Castelló, en 2007

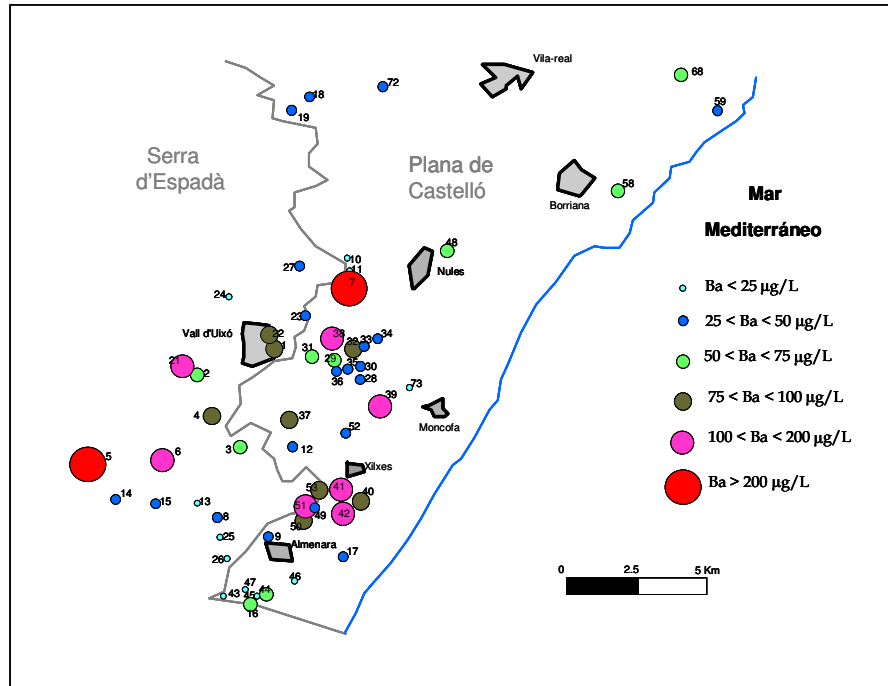


Figura 7.22. Mapa de distribución de concentración del ión bario en la zona meridional del acuífero pliocuaternario

7.9. Mercurio

En la figura 7.23 se muestra el mapa de distribución del mercurio. La zona conocida como la Rambleta, área situada en el centro del triángulo formado por las poblaciones de Nules, Moncofa y La Vall d’Uixó, es la más afectada, superando el valor máximo permitido por la normativa de aguas de consumo humano de 1 µg/L (BOE, 2003). Esta zona está muy castigada por la intensa extracción de agua subterránea para uso principalmente agrícola, lo que ha creado una profunda depresión piezométrica que provoca la migración de aguas de zonas aledañas independientemente del sentido natural de flujo, incluyendo aguas que, ya sea por su origen o por recoger aguas que han percolado por terrenos contaminados, pueden tener cierta carga contaminante. Esto, unido al proceso de intrusión marina, hace que esta zona deba recibir una atención especial.

En un estudio realizado por el grupo de investigación de Medio Ambiente y Recursos Naturales del departamento de Ciencias Experimentales de la Universitat Jaume I (Morell et al., 1999) se inventarió y caracterizó toda la información sobre los posibles focos contaminantes en la mitad meridional de la Plana de Castelló. En él se distinguieron cuatro grandes grupos de focos: las aguas residuales, el río Belcaire, los vertederos de residuos sólidos y las industrias. Aunque su origen también puede ser natural ya que en la Serra d'Espadà existen antiguas minas de mercurio asociadas a mineralizaciones de sulfuros, lo cual indica que pueden existir otros yacimientos desconocidos que a causa de la meteorización de la roca o bien por interacción con los flujos subterráneos pueden haber producido un enriquecimiento de mercurio en el área que nos ocupa.

La distribución del metal en el acuífero de la Plana de Castelló es compleja, apareciendo junto a pozos con altas concentraciones de mercurio otros en los que este metal no aparece o lo hace en baja concentración, además de puntos aislados con altas concentraciones de mercurio.

Como ya se ha comentado anteriormente, la zona de la Rambleta se halla sometida a una fuerte sobreexplotación que ha provocado un descenso generalizado de los niveles piezométricos (hasta 20 metros por debajo del nivel del mar en el punto 12 denominado Miranda (CHJ, 1998)) que favorece la intrusión marina y que, en todo caso, perturba notablemente las características hidrodinámicas del área. El aumento de la salinidad en esta zona puede ser el detonante de la movilización del mercurio ya presente o un catalizador de la velocidad de flujo cuando es filtrado directamente al acuífero, confirmándose con la alta correlación entre el Hg-Cl (0,67) en la matriz de correlación mostrada anteriormente.

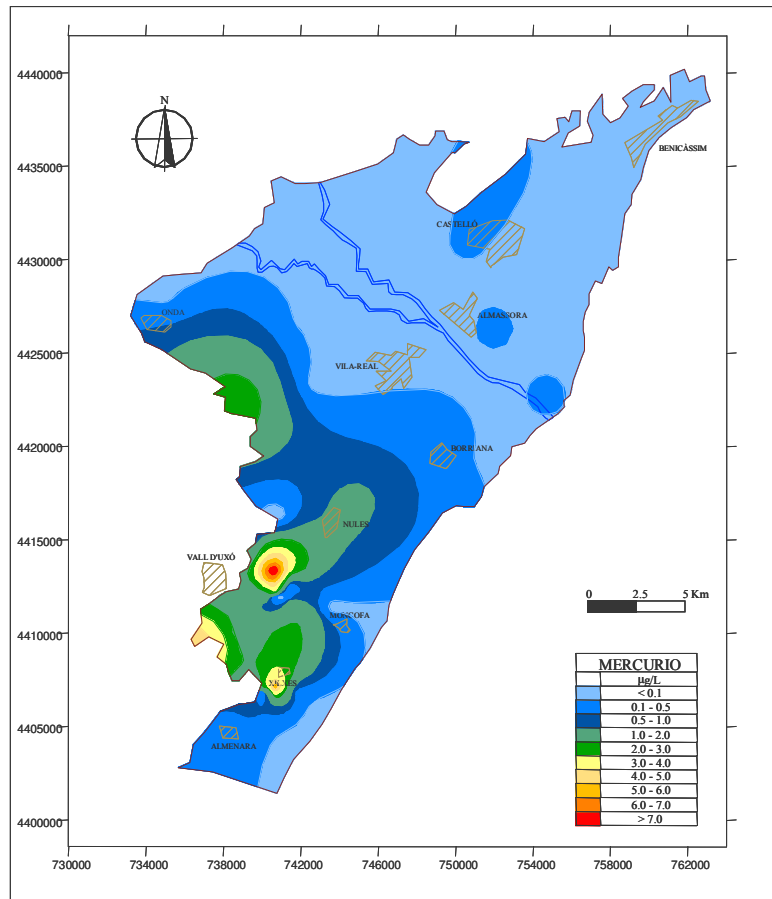


Figura 7.23. Mapa de distribución del mercurio en la Plana de Castelló, en 2007

En la figura 7.24 se puede observar el mapa de distribución del mercurio en el acuífero de la Plana de Castelló y en el acuífero de borde de la Serra d'Espadà. Las máximas concentraciones de Hg en la Serra d'Espadà se encuentran en el área de Montalar - Corral Blanch (muestras 3 y 4) con concentraciones superiores a 4,5 µg/L. Otras dos muestras (5 y 15) presentan concentraciones superiores a 1 µg/L, valor límite para agua de consumo humano (BOE, 2003). En el acuífero de la Plana de Castelló, las máximas concentraciones, superiores a 8 µg/L, se localizan en el área de la Rambleta, situada en el triángulo formado por las poblaciones de Nules, Moncofa y Vall d'Uixó, así como al sur de la población de Xilxes.

En la Rambleta se encuentran la mayor parte de los pozos con, concentraciones de mercurio superiores a 1 µg/L; al mismo tiempo, es una zona muy afectada por la extracción continuada de agua para uso principalmente agrícola.

La presencia de mercurio en el área de la Rambleta y al sur de Xilxes puede tener origen antrópico, asociado a vertidos industriales, u origen natural, proveniente de la alimentación lateral de la Serra d’Espadà, donde se han encontrado mineralizaciones de dicho metal.

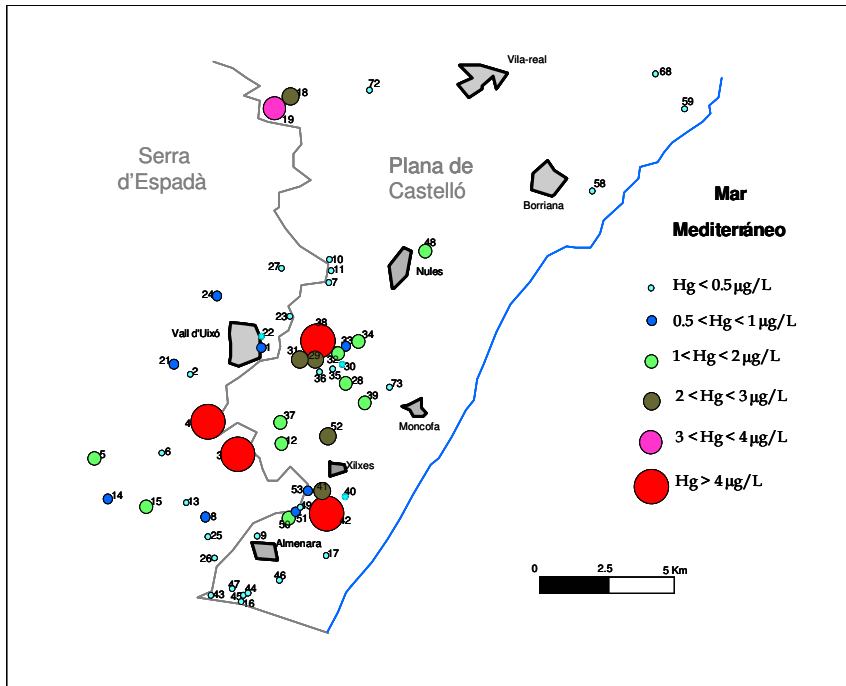


Figura 7.24. Mapa de distribución de concentración del ión mercurio en la zona meridional del acuífero pliocuaternario

Los primeros indicios de la presencia de mercurio en el acuífero de la Plana de Castelló se remontan a la segunda mitad de la década de los años 90, cuando se detectaron concentraciones de hasta 12 µg/L en pozos de abastecimiento del sector Nules-Moncofa-Vall d’Uixó. A partir de ese momento diferentes autores han estudiado este tema. Uno de los primeros trabajos fue realizado por la Confederación Hidrográfica del Júcar, en 1998, investigando el problema causado por la incorporación de Hg a las aguas subterráneas, en

concentraciones superiores a la reglamentación Técnica Sanitaria para consumo urbano, en los municipios de Vall d'Uixó, Moncofa, Nules y Vilavella. El resultado permitió identificar las zonas afectadas, situadas al este y sur oeste de Vall d'Uixó, ocupando parte del acuífero de la Plana de Castelló (sector de la Rambleta) y del acuífero de borde de la Serra d'Espadà (sector Corral Blanch-Montalar) (CHJ, 1998).

Los pozos del sector de la Rambleta son utilizados para el abastecimiento de la red municipal de Vilavella y Nules, así como para el abastecimiento de Vall d'Uixó y Moncofa mediante ósmosis inversa; los del sector de Corral Blanch-Montalar se emplean exclusivamente para uso agrícola.

Con los resultados obtenidos de este trabajo y de otros posteriores, Morell et al. (1999), IGME (2007), López Gutiérrez et al. (2010), junto con los obtenidos en el transcurso de esta investigación, se estudia la evolución de la concentración de mercurio en diversos pozos, tanto de la Plana de Castelló como del acuífero de borde de la Serra d'Espadà.

Los pozos Corral Blanch (nº 4) y Montalar (nº 3) se sitúan al sur de la Vall d'Uixó y pertenecen al acuífero de la Serra d'Espadà.

En ambos pozos se analizó la concentración de mercurio durante los meses de mayo a octubre (hasta julio en el pozo Montalar) de 1998, así como en julio de 2004, agosto de 2005 y noviembre de 2007. A partir de los resultados se ha construido la gráfica de la figura 7.25 para el pozo Corral Blanch y la figura 7.27 para el pozo Montalar. También se presentan las gráficas ampliadas para el periodo más muestreado (año 1998), para ver con más detalle su evolución durante esta etapa (figura 7.26 Corral Blanch y figura 7.28 Montalar).

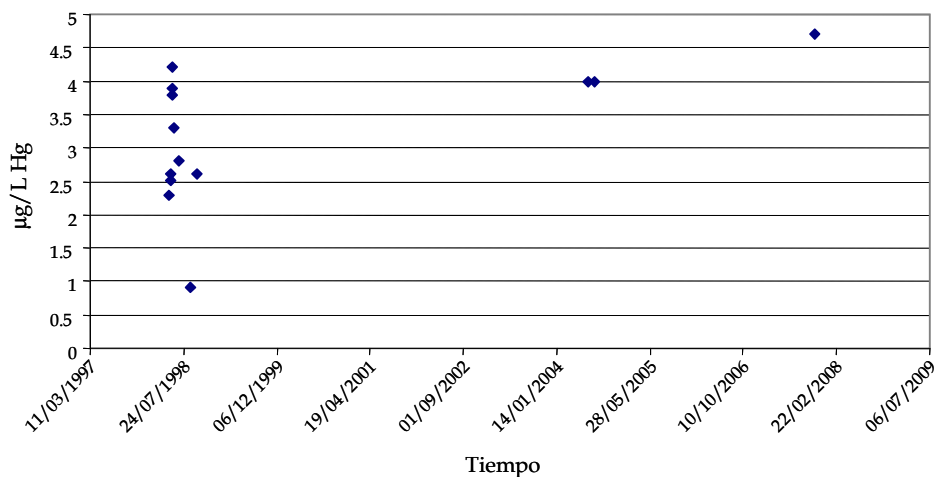


Figura 7.25. Evolución del contenido en mercurio en el pozo Corral Blanch (muestra 4)

En la figura 7.25 se puede observar que la concentración de mercurio en el pozo Corral Blanch es siempre superior a 1 µg/L, excepto en septiembre de 1998. A partir de los valores se puede afirmar que en los últimos años la concentración de mercurio ha ido en aumento, hasta alcanzar los casi 5 µg/L en noviembre de 2007.

Si nos fijamos en la evolución durante el año 1998 (figura 7.26), hasta el 21/05/1998 la concentración va en aumento y a partir de este punto disminuye hasta situarse por debajo de 1 µg/L en el mes de septiembre, a partir del cual vuelve a aumentar.

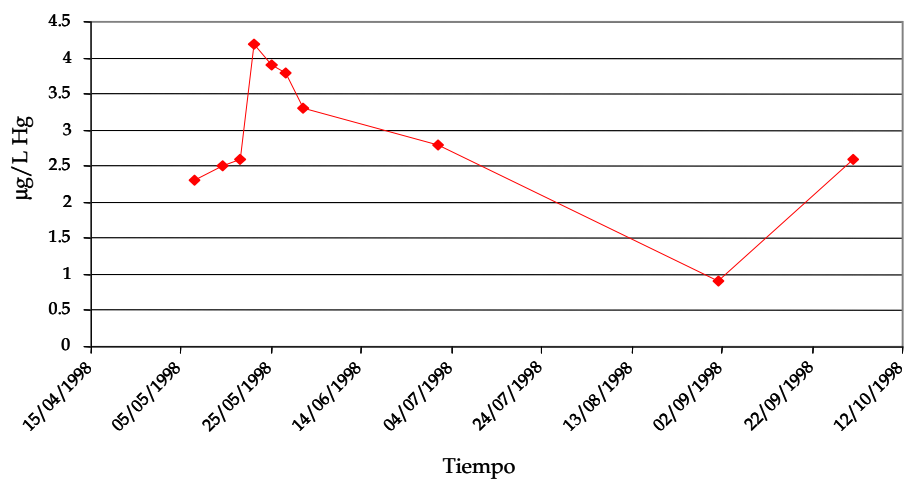


Figura 7.26. Evolución del contenido de mercurio en 1998 en Corral Blanch

En el caso del pozo Montalar, durante el año 1998 (figura 7.28.) se observa cierta tendencia al descenso de concentraciones hasta situarse en torno a valores de 1 µg/L.

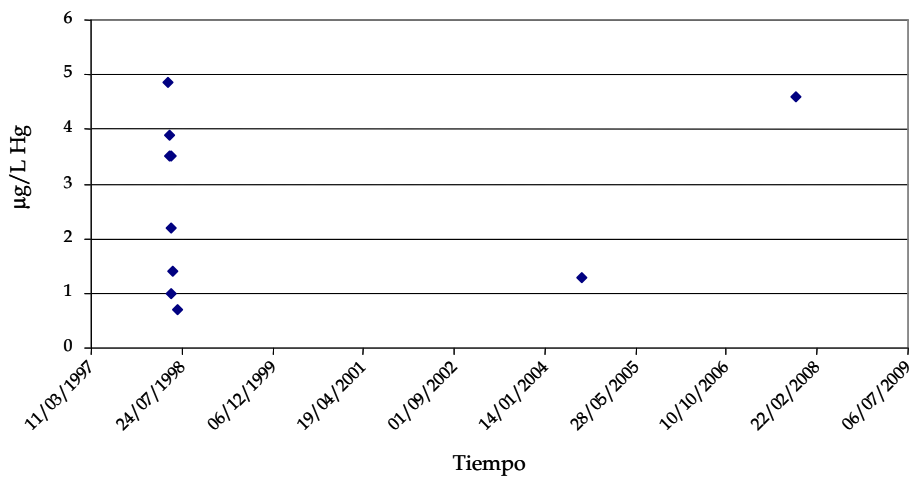


Figura 7.27. Evolución del contenido en mercurio en el pozo Montalar (muestra 3)

Sin embargo, en los muestreos de 2005 y 2007 (figura 7.27) los niveles de mercurio vuelven a ser superiores a 1 µg/L con una tendencia claramente ascendente.

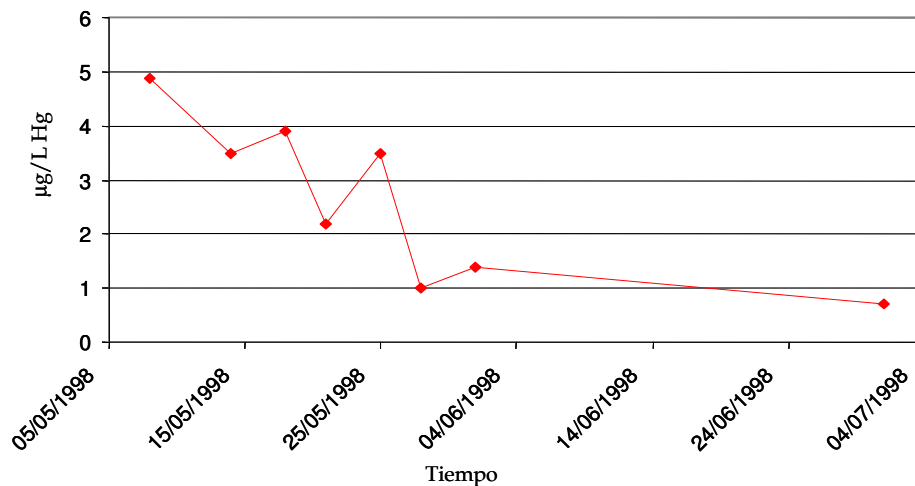


Figura 7.28. Evolución del contenido de mercurio en 1998 en Montalar

En el acuífero de la Plana de Castelló se han estudiado los pozos Unión Agrícola (nº 38) y Primitiva (nº 29), ambos ubicados en la zona de la Rambleta.

El área de la Rambleta, tiene especial interés en diversos estudios, ya que en ella se registran la mayor densidad de pozos contaminados por mercurio y es una zona muy castigada por la extracción continuada de agua para uso principalmente agrícola.

El mapa de la superficie piezométrica en 1998 (figura 7.29), muestra que la fuerte extracción a la que está sometida el área de la Rambleta, Moncofa y Xilxes, junto a la existencia de una zona de recarga interpenetrada entre ellas provoca una morfología digitada de la superficie piezométrica, de tal forma que en las zonas de gran extracción se producen entrantes de las curvas piezométricas desde el mar hacia tierra y son flexionadas hacia el mar cuando se aproximan a bordes de recarga (Morell y Hernández, 2000).

Esta morfología de las líneas isopiezas refleja una situación que podría influir en la migración y distribución del mercurio en esta zona del acuífero. En la figura 7.29 se observa un conoide de depresión instalado en el sector de la Rambleta hacia el que converge el flujo provocando incluso inversión del flujo natural. En las inmediaciones de este conoide se sitúa el río Belcaire cuyo curso transporta las aguas residuales que son vertidas en diversos puntos de su cauce. Estas aguas son infiltradas al acuífero a través de unos 30 metros de zona no saturada; una vez en el acuífero, sin duda, se dirigirían hacia el conoide piezométrico de la Rambleta (Morell y Hernández, 2000).

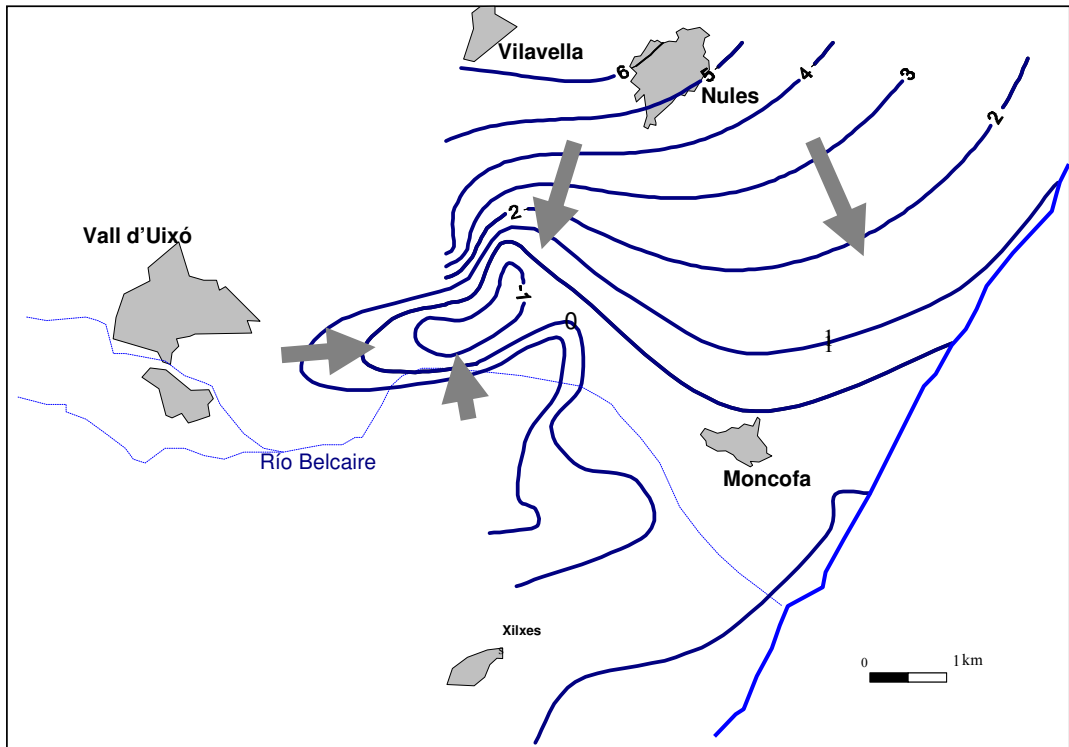


Figura 7.29. Mapa piezométrico, septiembre de 1998. Fuente: Morell y Hernández, 2000

En la figura 7.30 se presenta la gráfica de la evolución de la concentración de mercurio en el pozo Unión Agrícola (nº 38) durante el año 1998, observando grandes variaciones, ya que las concentraciones se encuentran entre 2 y 10 µg/L.

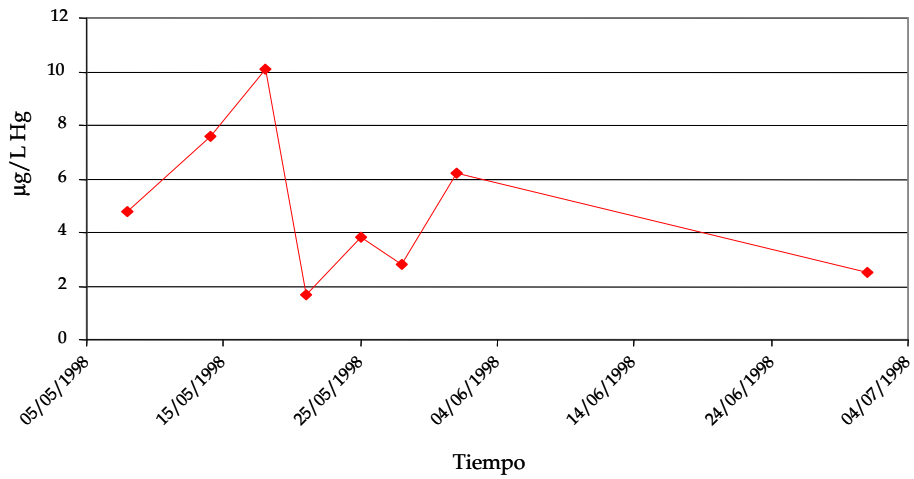


Figura 7.30. Evolución del contenido de mercurio en el pozo Unión Agrícola en 1998

Si se añaden los valores obtenidos desde 2004 hasta la actualidad (figura 7.31) se siguen observando las mismas oscilaciones, aunque cabe destacar que en este periodo las concentraciones son sustancialmente mayores, comprendidas entre 8 y 21 $\mu\text{g/L}$.

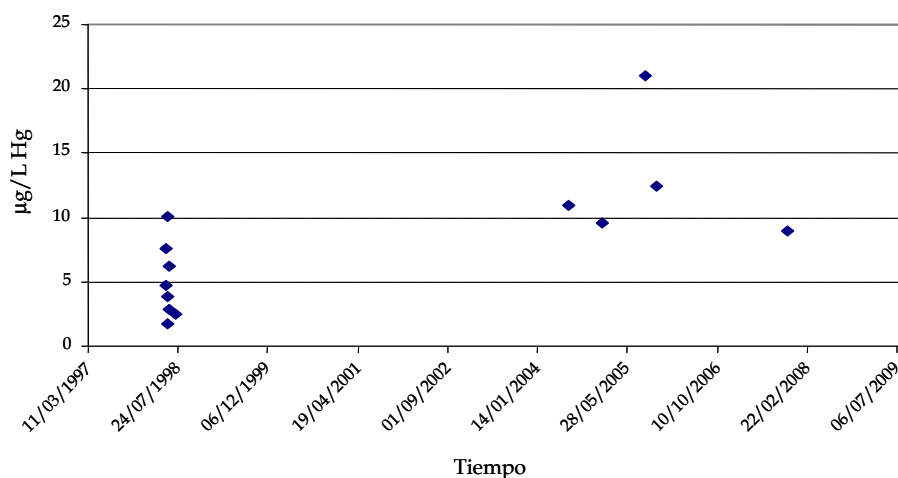


Figura 7.31. Evolución del contenido de mercurio en el pozo Unión Agrícola (muestra 38)

En el pozo Primitiva (nº 29) ocurre algo similar. En la figura 7.32 se observa una tendencia ascendente de la concentración de mercurio hasta el mes de septiembre de 1998 y un posterior descenso en octubre.

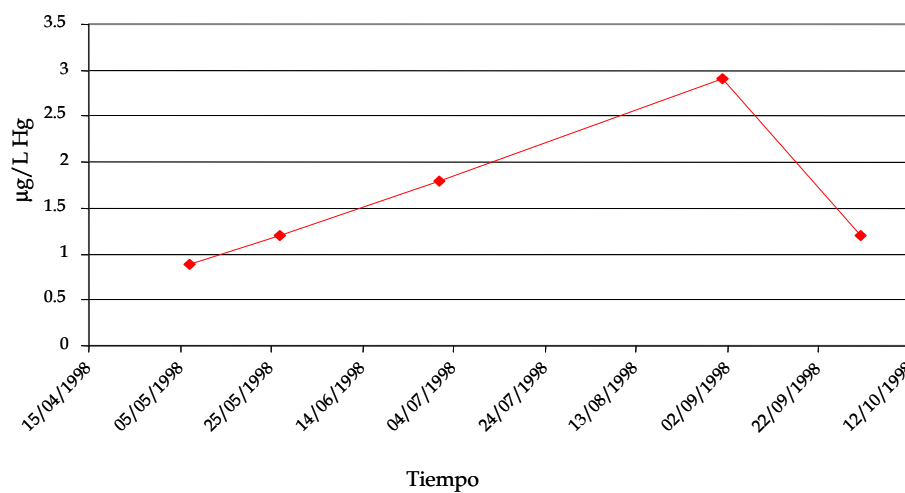


Figura 7.32. Evolución del contenido de mercurio en el pozo Primitiva en 1998

Si en la figura 7.32, a excepción de la muestra tomada en septiembre de 1998, las concentraciones de mercurio oscilan en un pequeño rango (1 ó 2 $\mu\text{g/L}$), la figura 7.33 muestra como a partir del año 2004 las concentraciones van en aumento, hasta alcanzar los 3 $\mu\text{g/L}$ en 2007.

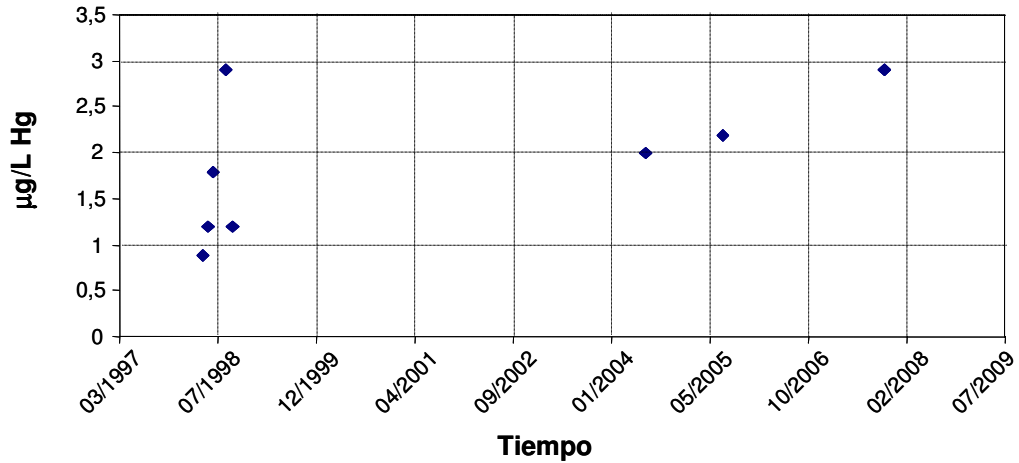


Figura 7.33. Evolución del contenido de mercurio en el pozo Primitiva (muestra 29)

La causa de estas variaciones no está clara, aunque pueden intervenir diversos factores. Las modificaciones hidrodinámicas originadas por los bombeos pueden influir dependiendo del radio de acción de los pozos que estén en funcionamiento así como por las altas velocidades que en comparación con el flujo natural se producen (Morell et al., 1999). Además, otros factores como el momento de toma de la muestra, el tratamiento de la muestra, así como los errores de laboratorio pueden influir en dicha variabilidad.

Las causas de tan elevadas concentraciones de mercurio en estas zonas pueden ser tanto de origen natural como antrópico.

Un posible origen natural del mercurio puede ser su aporte desde los sedimentos que constituyen el relleno del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló, cuya área fuente, en la mitad meridional, está ocupada por materiales triásicos que albergan mineralizaciones de mercurio (cinabrio pulverulento). En esta hipótesis, el mercurio está presente en la propia "matriz del acuífero", por lo que no hay una ruta de acceso, sino un proceso de incorporación directa del mercurio desde la formación acuífera a las aguas subterráneas. De

este modo, quedaría explicada la localización del problema a la mitad sur de la Plana de Castelló, ya que los sedimentos pliocuaternarios y cuaternarios de origen triásico sólo se han depositado en la mitad meridional de la misma (López Gutiérrez et al., 2010).

En la hipótesis del mercurio antrópico, el contaminante procedería básicamente de la superficie, y accedería a las aguas subterráneas a través de la zona no saturada del acuífero, donde estaría sometido a los factores atenuantes específicos del contaminante, como la adsorción en la materia orgánica y fracción arcillosa, y los factores potenciadores: concentración de la materia orgánica en fase soluble, vertidos con pH alcalinos ($\text{pH} > 10$) o muy ácidos ($\text{pH} < 2$), retornos de riego con elevada salinidad, etc. (López Gutiérrez et al., 2010).

En el caso del origen natural debe producirse la disolución del mercurio, que se encontraría en forma de sulfuro de mercurio (mineralización de origen). En los medios edáficos y en la zona saturada de los acuíferos puede tener lugar la solubilización favorecida por la presencia de ligandos con gran afinidad por el metal, como es el caso de los cloruros. El proceso estaría favorecido por el elevado tiempo de contacto, lo que puede compensar la cinética desfavorable de la reacción. Termodinámicamente, además, esta reacción está favorecida por las condiciones de pH y Eh que caracterizan al acuífero, es decir ligeramente oxidantes (entre 100 y 300 mV) y pH en el rango de la neutralidad (6-8). Varios autores, utilizando suelos con presencia de cinabrio, han demostrado que éste es capaz de solubilizarse (Mendoza et al., 2005; Craw, 2005). Igualmente, modelizaciones de la especiación de mercurio dan como mayoritaria, en estos rangos de pH y Eh, a la especie Hg^0 (Schuster, 1991; Murphy et al., 1994; Morell et al., 1999; Grassi y Netti, 2000; Protano et al., 2000). Esto implica que una vez solubilizado como Hg^{2+} , éste pasaría en su mayor parte a la forma elemental, estabilizándose en la solución del suelo por la adsorción en los minerales de la arcilla de su fase coloidal, y de este modo se podría desplazar por el acuífero (López Gutiérrez et al., 2010).

Para ver la relación entre la concentración de cloruros y mercurio se ha elaborado la figura 7.34, utilizando únicamente los pozos que captan el acuífero triásico de la Serra d'Espadà y el acuífero detrítico de la Plana de Castelló en la zona sur, obviando los puntos

de muestreo más septentrionales, en los cuales no se ha encontrado mercurio a excepción de algunos pozos con valores muy bajos. Se puede observar que, en el caso del acuífero pliocuaternario de la Plana de Castelló, para concentraciones de cloruro inferiores a 100 mg/L las concentraciones de mercurio son todas inferiores a 1 µg/L, y a medida que aumenta la concentración de cloruro los niveles de mercurio tienden a ser mayores, a pesar de que también existan aguas cloruradas y bajas cantidades de mercurio. Sin embargo, en las muestras de la Serra d'Espadà, todas las de facies Buntsandstein tienen concentraciones de mercurio menores de 1 µg/L, además de bajas concentraciones de cloruros, pero las procedentes de la facies Muschelkalk tienen elevadas concentraciones de mercurio independientemente de la cantidad de cloruro.

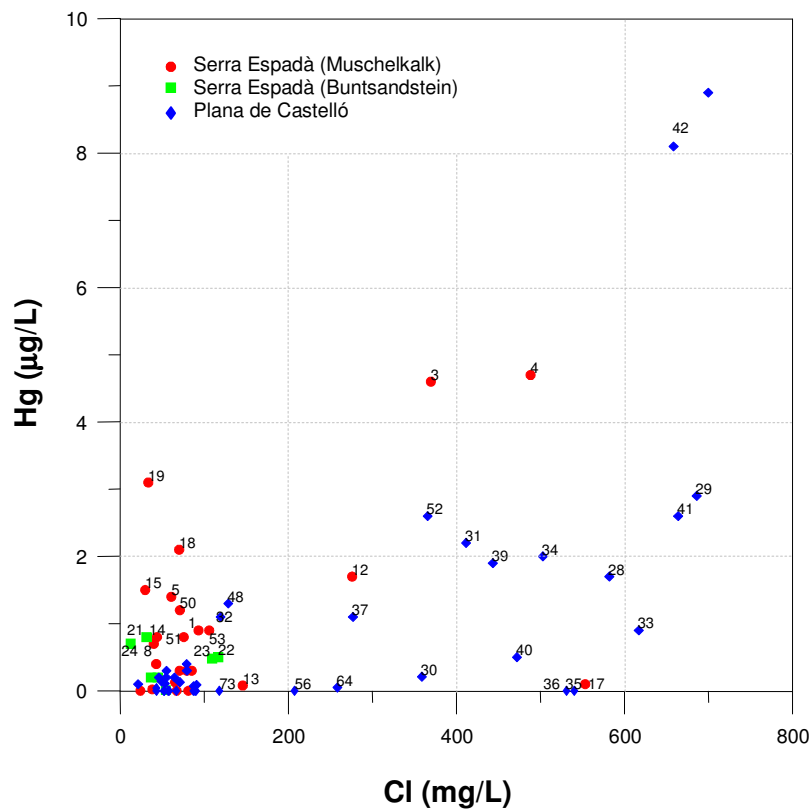


Figura 7.34. Relación entre el Cl y el Hg en las muestras de la zona meridional del acuífero pliocuaternario

Esta relación entre los iones cloruro y mercurio también se puede observar comparando los mapas de distribución del cloruro (figura 5.4) y de mercurio (figura 7.23), donde se aprecia claramente un aumento en las concentraciones de ambos iones en la zona de la Rambleta y en los alrededores de Xilxes.

Con todo lo expuesto, se puede concluir que el mercurio se adsorbe muy intensamente en los suelos, reduciendo su movilidad, aunque las formas más móviles de mercurio son sus compuestos con cloro, encontrándose en los sectores donde las aguas subterráneas son cloruradas.

La presencia de mercurio está relacionada con los materiales triásicos de la Serra d'Espadà que alimentan el acuífero de la Plana de Castelló por su mitad meridional y constituyen un distrito metalogénico en el que el mercurio es uno de sus elementos principales (López Gutiérrez et al., 2010).

Por otro lado, la distribución tan irregular de los pozos afectados, encontrándose pozos con elevadas concentraciones de mercurio junto a pozos con muy bajos niveles, estaría relacionado con las tasas de bombeo, de modo que las aguas de áreas sometidas a fuertes extracciones en la mitad sur de la Plana de Castelló tienen mayor riesgo de presentar altas concentraciones de mercurio que aquellas procedentes de pozos con escaso uso o con caudales moderados.

7.10. Cromo

El cromo sólo aparece con una elevada concentración, por encima de la concentración máxima permitida establecida en 50 µg/L (BOE, 2003), en un punto aislado (271 µg/L) de la Plana de Castelló, que no se ha tenido en cuenta en la elaboración del mapa de distribución con el fin de no distorsionar la geometría de las líneas que caracterizan el área en conjunto. El resto de los valores se sitúan por debajo de 15 µg/L (figura 7.35). Los mayores niveles se encuentran en la zona próxima al río Belcaire, entre las poblaciones de La Vall d'Uixó y Moncofa, así como en los alrededores de Betxí. Este metal no está presente

en las mineralizaciones del entorno de la Plana de Castelló y las concentraciones más elevadas se obtienen en puntos relacionados con actividades potencialmente contaminantes. Las fuentes más probables de este metal son: posibles vertidos de las industrias situadas en la zona, el lixiviado del antiguo vertedero incontrolado de residuos sólidos urbanos de La Vall d'Uixó, donde se han arrojado durante años restos cerámicos y lodos de depuradoras, o como consecuencia de antiguos depósitos de materiales teñidos, ricos en Cr, procedentes de industrias de calzado existentes en la zona de La Vall d'Uixó, que pueden haber favorecido la llegada del metal al acuífero por infiltración (Escrig, 1995). El valor más elevado se puede atribuir a una contaminación puntual de la zona industrial cercana. Por tanto la presencia en el medio de este metal, utilizado en los tintes tanto de la industria de los curtidos como cerámica, se atribuye únicamente a contaminación industrial de origen antrópico (López Gutiérrez et al., 2010).

El comportamiento geoquímico del cromo no es el mismo que el de otros metales, en lo que se refiere específicamente a su movilidad, ya que depende de su especiación y de los factores ambientales que la controlan pero, en todo caso, su presencia en el acuífero es una innegable evidencia de su migración y de que también otros metales pueden alcanzar el acuífero por la misma vía y a partir de los mismos focos contaminantes. Por tanto, parece necesario controlar la presencia de cromo en el acuífero, especialmente en la mitad sur de la Plana (Morell et al, 1999). Este hecho se hace más evidente si se comparan los resultados actuales con los datos obtenidos a principios de la década de los 90, cuando los valores no superaban los 7 µg/L, excepto en dos pozos puntuales en la campaña de abril de 1992, donde se alcanzaron 16,6 µg/L, localizados en la zona norte del acuífero (Escrig, 1995). Sin embargo, en el año 1998, en buena parte del sector meridional del acuífero, se superaban los 25 µg/L, cuya causa se relacionaba con los vertidos procedentes de las fábricas de curtidos de las poblaciones de Vall d'Uixó, Nules y Moncofa (Tuñón, 2000).

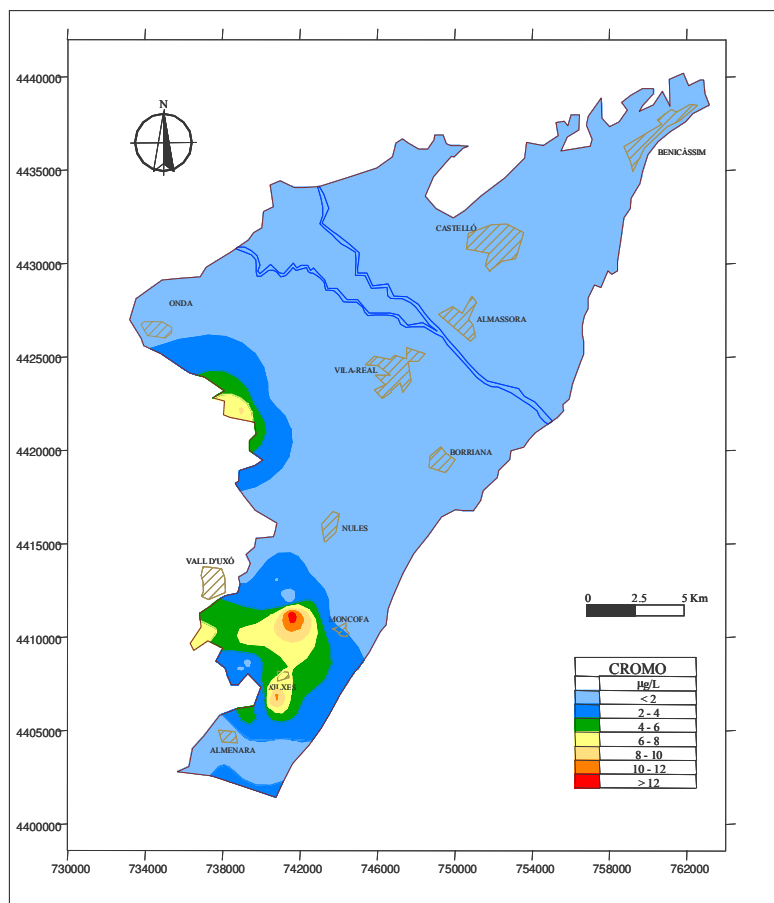


Figura 7.35. Mapa de distribución del cromo en la Plana de Castelló, en 2007

En la figura 7.36 se representa el mapa esquemático de distribución de concentración del cromo en el área de estudio. Las máximas concentraciones se dan en el acuífero de la Plana de Castelló, mayoritariamente en la zona de la Rambleta y al sur de la población de Xilxes, observándose una semejanza con la distribución de Hg. En el pozo 34 (Rambleta 1) hay una concentración puntual de 271 µg/L, posiblemente debido a una contaminación puntual de origen antrópico.

En la Serra d’Espadà, las concentraciones de cromo no superan los 10 µg/L, siendo la mayoría inferiores a 4 µg/L.

Como se ha comentado anteriormente, este metal no está presente en las mineralizaciones del entorno de la Plana de Castelló y las concentraciones más elevadas se obtienen en puntos relacionados con actividades potencialmente contaminantes en los alrededores de la Vall d'Uixó. Por lo tanto, la presencia en el medio del cromo, utilizado en los tintes tanto en la industria de los curtidos como cerámica, se puede atribuir a contaminación de origen industrial (López Gutiérrez et al., 2010).

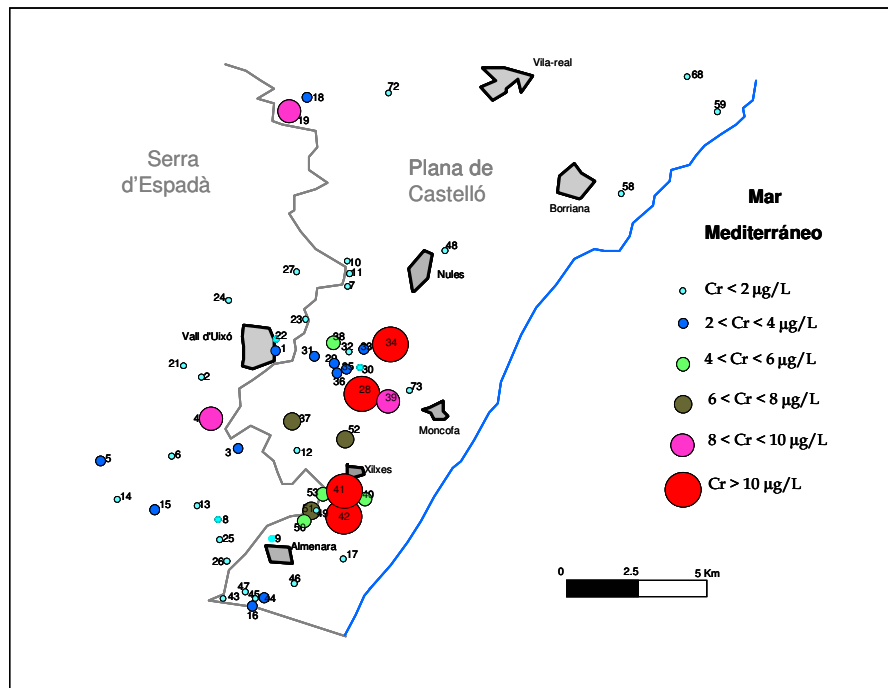


Figura 7.36. Mapa de distribución de concentración del ión cromo en la zona meridional del acuífero pliocuaternario

7.11. Hierro

Las concentraciones más elevadas de hierro en el acuífero detrítico se encuentran en la zona centro, sur y Almenara (figura 7.37). El hierro es un elemento común en la superficie terrestre, de manera que el origen más probable debe ser la disolución de minerales que contienen hierro. Los materiales triásicos del acuífero de borde, sobre todo las areniscas,

pueden tener elevadas cantidades de hierro. De hecho, en el mapa se observa muy claramente que las concentraciones más elevadas se encuentran en la orla interna del acuífero detrítico, en su contacto con el dominio triásico, y que la concentración disminuye rápidamente hacia la costa, quizás por la existencia de procesos de precipitación y/o adsorción.

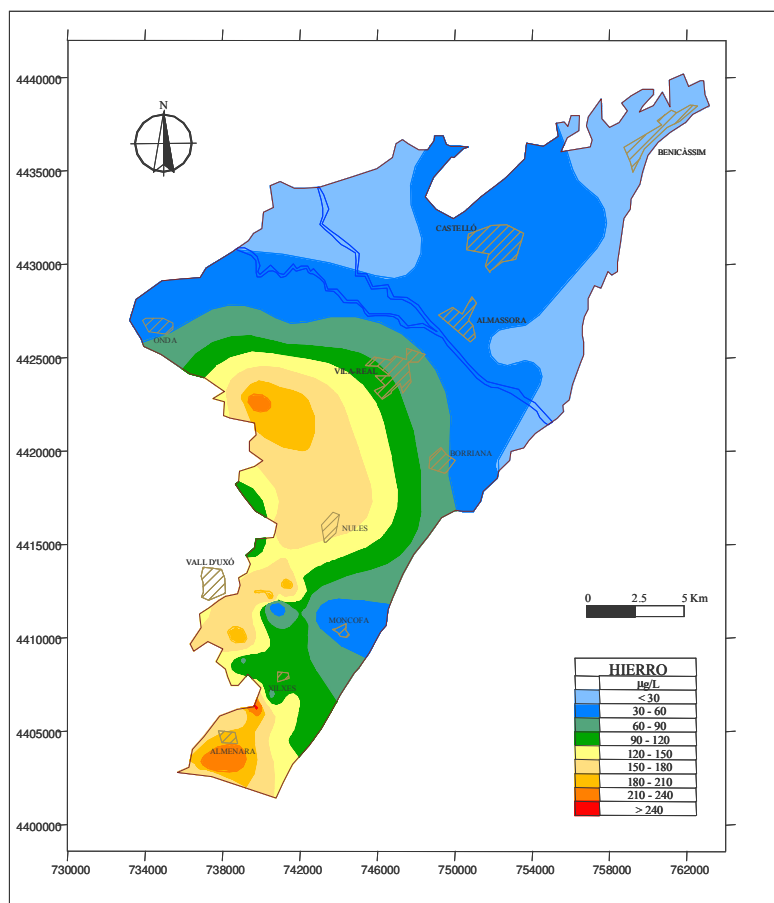


Figura 7.37. Mapa de distribución del hierro en la Plana de Castelló, en 2007

Como se puede observar en la figura 7.38, en toda la zona sur, tanto de la Serra d'Espadà como de la Plana de Castelló, existen varios puntos donde se superan los 200 µg/L establecidos como valor máximo para el agua de consumo humano por la legislación vigente (BOE, 2003).

En la Serra d'Espadà, las mayores concentraciones se encuentran en el manantial de L'Anogueret (muestra 24), que surge del interior de una cueva con un caudal medio de 3 a 4 L/s, y contribuye al abastecimiento urbano de la Vall d'Uixó (Garay, 2000). También se encuentran elevadas concentraciones en el área más meridional, en las muestras asociadas a las dolomías del Muschelkalk. Aunque la litología dominante en esta unidad es la dolomía, pueden también aparecer arcillas, margas y areniscas intercaladas. Las dolomías suelen presentar color ocre, con tamaño de cristal de medio a fino. Hacia la base, suelen tener alto contenido en granos de cuarzo, así como algunos niveles con alto contenido en hierro, situados tanto a la base como a techo (Márquez-Aliaga y López Gómez, 1989). Bien conocida es la mina Virgen del Amparo, situada en el término municipal de Artana y hoy día abandonada, en la que se extraía mineral de hierro de los niveles del Tm1 (tramo inferior de la facies Muschelkalk).

Por tanto, se puede afirmar que las elevadas concentraciones de hierro en los acuíferos triásicos y en el acuífero cuaternario son de origen natural, debido a la litología de la zona.

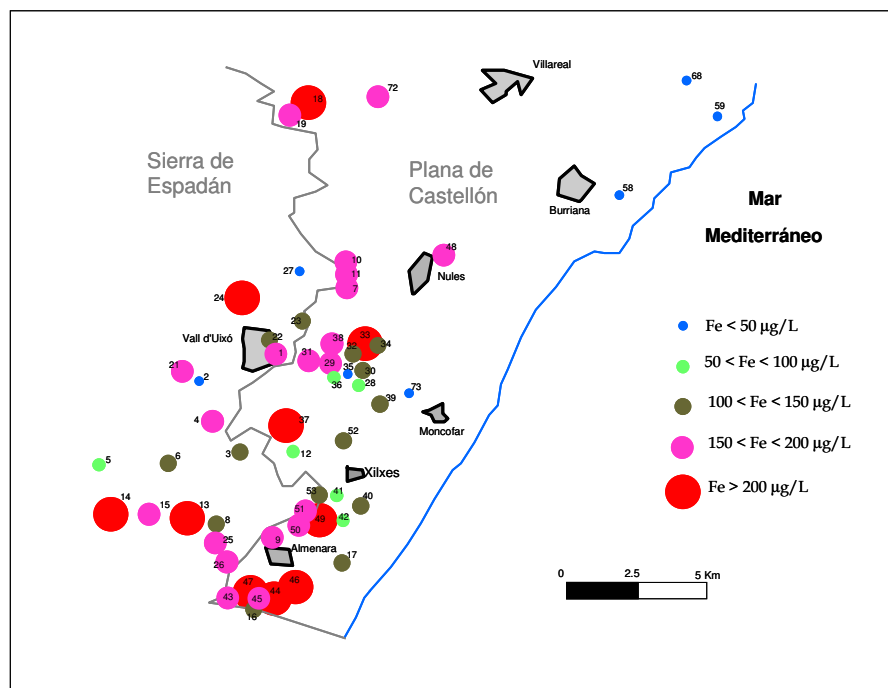


Figura 7.38. Mapa de distribución de concentración del ión hierro en la zona meridional del acuífero pliocuaternario

7.12. Manganeso

El mapa de distribución del manganeso se puede observar en la figura 7.39.

La Legislación Española para aguas potables de consumo público clasifica el manganeso como una sustancia no deseable, estableciendo un nivel guía de 20 $\mu\text{g/L}$ y una cantidad máxima admisible de 50 $\mu\text{g/L}$ (BOE, 2003). Estos valores se ven superados en la zona sur del acuífero y se localizan en las inmediaciones de la Vall d'Uixó y entre esta población y Xilxes. También en la zona interior centro se superan los 20 $\mu\text{g/L}$, descendiendo hacia la costa, lo que parece sugerir una alimentación lateral desde el acuífero de borde y la posible existencia de procesos de adsorción y/o precipitación, que hacen que disminuya la concentración del metal según el flujo del agua subterránea. Por otra parte, las concentraciones más elevadas también se pueden deber a algún vertido industrial de tipo puntual.

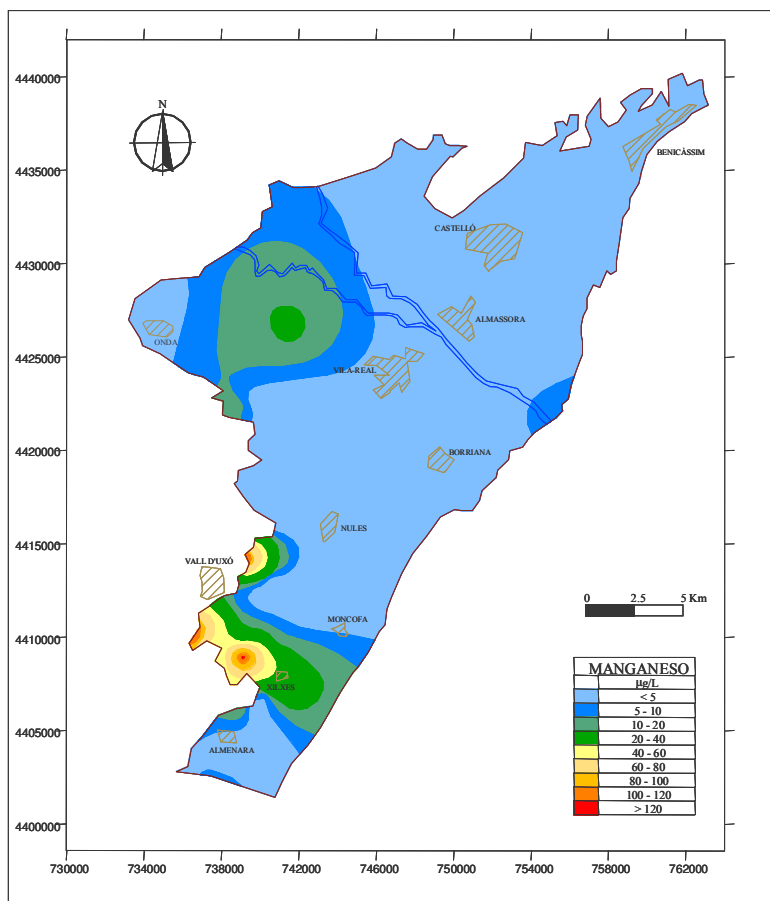


Figura 7.39. Mapa de distribución del manganeso en la Plana de Castelló, en 2007

7.13. Vanadio

La distribución de vanadio en la Plana de Castelló (figura 7.40) no sigue la misma pauta que los demás metales. Las mayores concentraciones no se dan en la zona sur del acuífero como ocurre con el resto de elementos, sino que se encuentran en la zona de Benicàssim y en la zona centro, siendo más evidente en el interior, entre las poblaciones de Onda, Vila-real y Betxí. Aunque no se tiene constancia de la presencia de vanadio en aguas residuales, se trata de un elemento utilizado como colorante en la industria cerámica y, por tanto, no se descarta que su origen pueda estar asociado a vertidos tanto líquidos como sólidos de las

numerosas fábricas de cerámica existentes en el sector Vila-real - Onda - Betxí. Más difícil resulta explicar las concentraciones relativamente elevadas que se encuentran en el extremo septentrional del acuífero, donde no se conoce actividad industrial alguna, aunque no se descarta que puedan estar relacionadas con aportes desde los relieves paleozoicos cercanos.

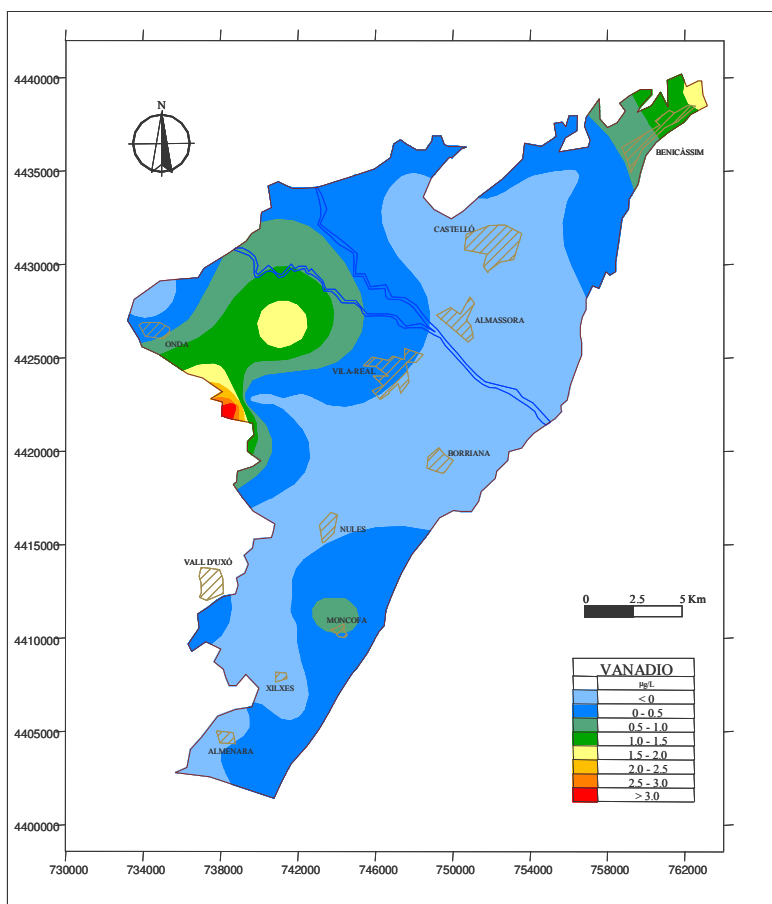


Figura 7.40. Mapa de distribución del vanadio en la Plana de Castelló, en 2007

7.14. Estudios isotópicos del boro

El boro en aguas subterráneas se encuentra normalmente en muy bajas concentraciones, como ión minoritario o como elemento traza; sin embargo, aportes naturales ligados al agua de mar, a salmueras, ciertos fluidos geotermales o a ambientes evaporíticos puede elevar apreciablemente su concentración hasta superar la concentración media del agua de mar.

El boro en el agua de mar tiene una concentración del orden de 4,5 mg/L. La relativa alta concentración en boro del agua de mar induce a considerarlo como indicador de procesos de intrusión marina (Giménez, 1994). El boro de origen antrópico está asociado principalmente a aguas residuales urbanas ($\approx 1,5$ mg/L) y a aguas residuales industriales del sector cerámico, muy desarrollado en la Plana de Castelló. Otros aportes podrían estar relacionados con las actividades agrícolas.

El boro natural tiene dos isótopos estables, ^{10}B y ^{11}B , cuya abundancia relativa aproximada es del 20 y 80%, respectivamente. Las variaciones en la relación entre los dos isótopos se expresa normalmente como desviación en tanto por mil ($\delta^{11}\text{B}$) respecto a un ácido bórico estándar (NIST SRM ó NBS 951) que tiene una relación $^{11}\text{B} / ^{10}\text{B}$ de 4.04367. La notación $\delta^{11}\text{B}$ se define como:

$$\delta^{11}\text{B} = \left\{ \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$

Debido a la notable diferencia de masas entre los dos isótopos y a la alta reactividad geoquímica del boro, los procesos de fraccionamiento isotópico dan lugar a importantes variaciones en la relación $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ en muestras naturales de diferentes ambientes geológicos. Los valores extremos conocidos son +59,0‰ en las salmueras de lagos salados de Australia y en el Mar Muerto (Israel), y -14‰ en algunos fluidos geotermales subaéreos (Vengosh et al., 1994)

El agua de mar actual en ambientes marinos abiertos tiene un valor apreciablemente constante de $\delta^{11}\text{B}$ de alrededor de +40,0‰. El notable enriquecimiento del agua de mar en

$\delta^{11}\text{B}$ se atribuye esencialmente al fraccionamiento isotópico asociado a la adsorción del boro en las arcillas detríticas, minerales secundarios formados a causa de alteraciones a baja temperatura de la corteza oceánica y minerales carbonatados.

Las aguas subterráneas presentan un amplio rango de valores de $\delta^{11}\text{B}$ que va desde -15‰ a $+30\text{‰}$, aproximadamente, en función de la procedencia del boro, que depende de la litología asociada y de los posibles fluidos involucrados en la mezcla.

La relación isotópica del boro ha sido utilizada para discriminar diversos procesos contaminantes. Los más característicos son los asociados a la infiltración de aguas residuales urbanas, a la utilización de fertilizantes que contengan boro y a los procesos de salinización inducida, singularmente la intrusión marina. El boro antropogénico en aguas residuales urbanas es isotópicamente distinto del boro natural en aguas subterráneas, particularmente en acuíferos costeros, de manera que puede ser utilizado para identificar fuentes de contaminación. Los valores de $\delta^{11}\text{B}$ en efluentes residuales, tanto crudos como tratados, es del orden del 5 a 13 ‰, significativamente distintos de las aguas subterráneas no contaminadas ($\approx 30\text{‰}$) y del agua de mar (39-40 ‰).

En julio de 2003 se realizó una campaña de muestreo en la Plana de Castelló para estudiar la relación isotópica del boro en sus aguas (Giménez et al., 2004).

En el mapa de la figura 7.41 se indican los puntos de muestreo que han sido utilizados en esta campaña. La relación isotópica del boro se ha determinado mediante la técnica de ICP-MS.

manifiesto que en este sector los aportes de boro están principalmente relacionados con el proceso de intrusión marina, con algunas notables excepciones (muestras 16 y 26) en las que la relación es muy superior, lo que se atribuye a procesos locales de contaminación por vertidos industriales. En las aguas del sector central la relación B/Cl está comprendida en un rango de $1,3$ a $4,6 \cdot 10^{-3}$, que se puede relacionar con contaminación antrópica, bien debido a vertidos industriales directos al acuífero o bien al riego con aguas superficiales contaminadas. En el sector septentrional, en el que el proceso de intrusión marina es evidente, deben existir también otros aportes de boro de origen antrópico, ya que la relación B/Cl presenta en algunas muestras valores superiores a los de agua de mar.

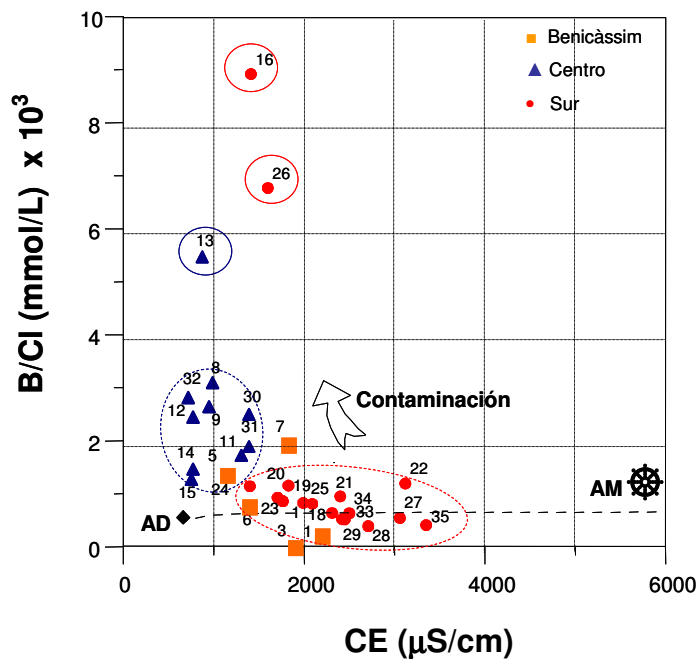


Figura 7.42. Relación entre la conductividad eléctrica y la relación B/Cl en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003

La gráfica de la figura 7.43 permite discriminar mejor los aportes de boro no relacionados con el agua de mar. En las aguas más salinas parece existir una clara correspondencia entre los excesos de sulfatos y de boro respecto a las concentraciones teóricamente aportadas por el agua de mar, pero en algunas muestras y sobre todo en el

sector central del acuífero, con valores de conductividad inferiores a 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, las aguas evolucionan claramente hacia valores muy elevados de la relación B/Cl que es indicativa de aportes antrópicos de boro.

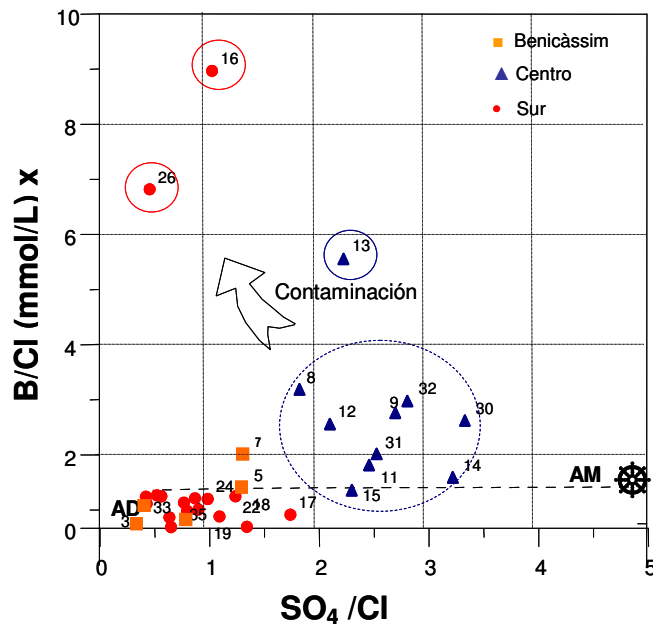


Figura 7.43. Relación sulfatos - boro en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003

En definitiva, se puede concluir que en los sectores más salinizados del acuífero el principal aporte de boro es el agua de mar, aunque también existen aportes asociados a los flujos sulfatados regionales de alimentación lateral. En los sectores menos salinizados existen aportes asociados a los flujos sulfatados pero la contaminación antrópica parece ser dominante debido a la aplicación de aguas de riego de alto contenido en boro y especialmente intensa de manera localizada por vertidos directos al acuífero, independientemente de la salinidad del agua.

Como ha quedado establecido, el agua de mar no es la única fuente de boro en las aguas subterráneas de la Plana de Castelló, sino que existen otros orígenes asociados a flujos regionales sulfatados y a aguas residuales de distinta naturaleza.

El agua dulce característica del acuífero, con muy bajo contenido en boro, tiene una relación isotópica de $\delta^{11}\text{B} = +10\text{‰}$ y la del agua de mar es de 40‰ . Como se puede observar en la figura 7.44 la mayor parte de las muestras salinas evolucionan hacia valores altos de $\delta^{11}\text{B}$, en un rango comprendido entre $+10$ y $+20\text{‰}$, conservando a grandes rasgos una relación B/Cl semejante a la del agua de mar, lo que pone de manifiesto que en estas muestras el proceso geoquímico dominante es la mezcla agua dulce-agua de mar y que la evolución isotópica responde bastante bien a una mezcla aproximadamente conservativa, aunque existen algunas desviaciones interesantes desde el punto de vista geoquímico. Algunas de las muestras más salinas (nº 27 y 35) tienen valores de $\delta^{11}\text{B}$ bajos, del orden de $+7\text{‰}$, e incluso llegan a ser negativos ($-0,86\text{‰}$ en la muestra 26). Estas muestras corresponden al sector situado entre las poblaciones de Vall d'Uixó y Moncofa, en el entorno del río Belcaire. Con la excepción de algunos días al año después de fuertes lluvias, el caudal de este río está formado casi exclusivamente por aguas residuales procedentes de la población de Vall d'Uixó (30.000 habitantes) y de vertidos dispersos procedentes de fábricas de curtidos, fundamentalmente. Se trata, por tanto, de aguas de elevada salinidad y altos contenidos en metales pesados (Hg, Cr, Zn, Cd) y boro. En el área denominada La Rambleta, donde se encuentran los pozos mencionados, parte del caudal del río se infiltra hacia el acuífero dando lugar a una intensa contaminación local (Morell et al., 1999). La concentración media de boro en el agua del río es de 2 a 2,5 mg/L y la $\delta^{11}\text{B}$ es de $-1,5\text{‰}$, aunque puede variar en función de la temporalidad de los vertidos.

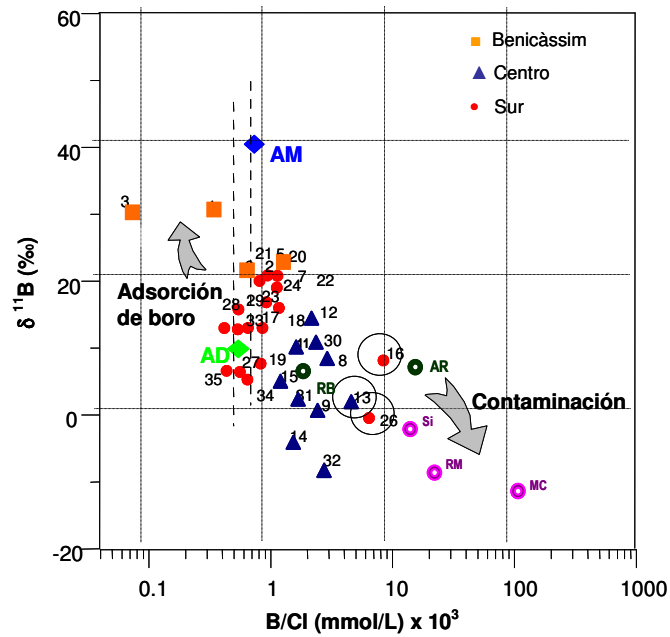


Figura 7.44. Relación isotópica del boro vs. Relación B/Cl en el acuífero de la Plana de Castelló, en la campaña de 2003

De acuerdo a esta situación hidrogeoquímica, se puede concluir que este sector del acuífero está afectado por procesos de contaminación por aguas residuales infiltradas desde el cauce del río Belcaire, que se manifiesta por bajos valores de la relación isotópica del boro, mucho menores que los que le correspondería en función de su salinidad, debida básicamente a la mezcla agua dulce-agua salada (Giménez, 1994).

Las muestras 1 y 3 corresponden a aguas salinas del sector septentrional del acuífero y presentan valores de $\delta^{11}\text{B}$ de +29‰, claramente debidos a la influencia del agua marina, si bien la menor relación B/Cl puede apuntar la posibilidad de que hayan existido procesos de adsorción de boro que tienden a aumentar la relación $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$.

Las aguas del sector central del acuífero tienen valores de la relación B/Cl comprendidos entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ y $4,6 \cdot 10^{-3}$ ($0,63 \cdot 10^{-3}$ en el agua de mar y $0,48 \cdot 10^{-3}$ en el agua dulce) y valores de $\delta^{11}\text{B}$ comprendidos entre +13 y -9‰, con una clara tendencia hacia los valores correspondientes a las aguas del río Mijares, que se utilizan para riego en ese sector.

El agua del río Mijares está claramente condicionada por los vertidos industriales realizados en el embalse de María Cristina ($B = 4,8 \text{ mg/L}$; $\delta^{11}\text{B} = -12\text{‰}$) y, en menor medida, en el embalse de Sitjar. El agua del río Mijares ($B = 0,23 \text{ mg/L}$; $\delta^{11}\text{B} = -8,9\text{‰}$) debe ser la fuente principal de boro en este sector, aunque no se descartan vertidos industriales puntuales (que deben tener relaciones isotópicas del mismo rango) que pueden afectar a sectores no regados con agua del río Mijares, como podría ser el caso de las muestras 14 y 15, que corresponden a las inmediaciones de un núcleo industrial importante.

Capítulo 8

Conclusiones



Las principales conclusiones extraídas de la presente investigación son las siguientes:

- La situación hidrogeoquímica general del acuífero detrítico de la Plana de Castelló es muy compleja ya que está afectada por diversos procesos como son la intrusión marina, la contaminación de origen agrícola e industrial y la descarga de aguas sulfatadas desde los acuíferos triásicos de borde.
- El proceso de intrusión marina afecta al extremo septentrional (área de Benicàssim) y al sector meridional (área de Nules - Moncofa - Vall d'Uixó). La alimentación lateral desde los acuíferos carbonatados del Maestrazgo hacia la mitad norte del acuífero es de naturaleza bicarbonatada cálcica (al norte del río Mijares) y de tipo sulfatada - bicarbonatada cálcico-magnésica desde los acuíferos dolomíticos y areniscosos del Triásico de la Serra d'Espadà. La contaminación de origen agrícola afecta a todo el acuífero aunque en el sector meridional se utiliza agua más salina para el riego. La contaminación industrial se manifiesta de manera más intensa en el área de Vall d'Uixó (industrias de curtidos y cerámica) y en el triángulo Onda - Betxí - Vila-real (industria cerámica).
- De acuerdo a sus características físico-químicas, se pueden diferenciar cinco familias de aguas en el acuífero cuaternario: sur (cloruradas cálcico-sódicas), norte (bicarbonatadas-sulfatadas cálcicas), centro (sulfatadas cálcicas), Benicàssim (sulfatadas-cloruradas sódico-cálcicas) y Almenara (sulfatadas cálcicas).
- El índice SITE, que refleja el estado de la intrusión marina en el acuífero, es ELL1(0,6), que significa que afecta a la mayor parte del acuífero, con baja

intensidad, escasa variabilidad temporal y un ligero incremento en los últimos años. La presión por intrusión marina es alta.

- Los procesos modificadores asociados a la mezcla de agua dulce y agua de mar en la mitad meridional son muy intensos. Las muestras del sector sur presentan deltas iónicos positivos de calcio, magnesio y sulfatos, y deltas iónicos negativos de sodio y potasio. La disminución de potasio se debe sin duda a su facilidad para fijarse en la fracción arcillosa. Las reacciones de cambio iónico inverso pueden justificar parte del incremento de calcio y la pérdida de sodio. No se descarta que otra parte del calcio ganado se deba a procesos de disolución de carbonatos, pero resulta más difícil explicar los incrementos de sulfatos y magnesio. No se conoce la existencia de yeso en la matriz del acuífero ni parece probable que el magnesio esté involucrado en procesos de cambio iónico con el sodio.
- Si se considera que la mezcla se produce entre el agua de mar y un agua sulfatada magnésica (Pla de Llobet) los deltas iónicos de sulfatos y magnesio se anulan y se ajusta mejor el delta iónico de calcio, que no obliga a pensar en procesos de disolución intensos. El miembro sulfatado utilizado para justificar estos procesos es la muestra del pozo Pla de Llobet, que capta el acuífero triásico dolomítico y que tiene 2,40 meq/L de cloruros, 15,85 meq/L de sulfatos y 6,56 mg/L de magnesio. En consecuencia, se refuerza la hipótesis de la existencia de flujos sulfatados procedentes desde los acuíferos de borde.
- Se ha detectado la presencia de elementos minoritarios y traza en concentraciones apreciables. Estos elementos son boro, estroncio, litio, manganeso, hierro, bario, arsénico, selenio, vanadio, flúor, mercurio y cromo. Algunos de estos elementos tienen clara procedencia geoquímica pero otros pueden estar asociados a procesos contaminantes.
- El boro, estroncio y litio también están claramente asociados a los flujos sulfatados procedentes de la Serra d'Espadà. Las mayores concentraciones se

encuentran en los alrededores de la población de Xilxes donde parecen existir flujos locales intensos, probablemente asociados a altos estructurales del sustrato triásico.

- En la mitad meridional del acuífero se han encontrado concentraciones elevadas de mercurio, sobre todo en el área de la Rambleta. La presencia de mercurio en algunas aguas residuales industriales y en los vertidos al río Belcaire apunta hacia un origen antrópico del mismo. La salinidad del área favorece la movilidad del mercurio mediante la formación de complejos clorurados. No obstante, la presencia de mercurio en otros sectores en los que no cabe aplicar la influencia de los vertidos permite pensar también en un origen natural asociado a la movilización de mercurio por probable oxidación de cinabrio, que está presente en algunos puntos de la Serra d'Espadà.
- La presencia de cromo se relaciona exclusivamente con vertidos industriales, lo que revela que los mecanismos de migración de metales son eficientes y pueden afectar también a otros elementos.
- El arsénico aparece en captaciones realizadas en las areniscas ortocuarcíticas de la facies Buntsandstein. Su presencia parece estar ligada a situaciones de intensa explotación local que afecta a sectores de circulación muy restringida en los que reinan condiciones favorables a la lixiviación del arsénico asociado a los óxidos de hierro. El hecho de que el arsénico no aparezca en captaciones realizadas en las dolomías triásicas ayuda a descartar al sulfuro de hierro (quizás arsenopiritas) como fuente de arsénico, aunque esta posibilidad no se puede descartar totalmente con los datos disponible.
- En los sectores más salinizados del acuífero el principal aporte de boro es el agua de mar, aunque también existen aportes asociados a los flujos sulfatados regionales de alimentación lateral. En los sectores menos salinizados existen aportes asociados a los flujos sulfatados pero la contaminación antrópica parece ser dominante debido a la aplicación de aguas de riego de alto contenido en

boro y especialmente intensa de manera localizada por vertidos directos al acuífero, independientemente de la salinidad del agua. Las aguas del sector central del acuífero tienen valores de la relación B/Cl comprendidos entre $1,3 \cdot 10^{-3}$ y $4,6 \cdot 10^{-3}$ ($0,63 \cdot 10^{-3}$ en el agua de mar y $0,48 \cdot 10^{-3}$ en el agua dulce) y valores de $\delta^{11}\text{B}$ comprendidos entre +13 y -9‰, con una clara tendencia hacia los valores correspondientes a las aguas del río Mijares, que se utilizan para riego en ese sector. El agua del río Mijares está claramente condicionada por los vertidos industriales realizados en el embalse de María Cristina (B=4,8 mg/L; $\delta^{11}\text{B}=-12\text{‰}$) y, en menor medida, en el embalse de Sitjar. El agua del río Mijares (B=0,23 mg/L; $\delta^{11}\text{B}=-8,9\text{‰}$) debe ser la fuente principal de boro en este sector, aunque no se descartan vertidos industriales puntuales (que deben tener relaciones isotópicas del mismo rango) que pueden afectar a sectores no regados con agua del río Mijares.

Bibliografía



- Adepelumi, A.A.; Ako, B.D.; Ajayi, T.R.; Afolabi, O.; Omotoso, E.J. 2008. Delineation of saltwater intrusion into the freshwater aquifer of Lekki Peninsula, Lagos, Nigeria. *Environ Geol*. Doi: 10.1007/s00254-008-1194-3.
- Albuixech, J. 1986. Flora del Desierto de las Palmas y sus alrededores. Col·lecció Universitària. Diputació de Castelló.
- Almagro, L. y Custodio, E. 2004. Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas en la formación Chuy, en la franja costera del Este de Uruguay, frontera con Brasil. Hydrogeochemical characterization of groundwater in the Chuy Formation, Uruguay's eastern coastal fringe. *Bol Geol Min* 115: 357-377.
- Álvarez, C.; Garrido, M.; Macías, J.M.; Peralta, F.; Quang, N. 1976. Regadíos de la Plana de Castellón y su relación con el acuífero miocuaternario. I Simposio Nacional de Hidrogeología. Valencia. I: 453-470.
- Antonelli, M.; Mollena, P.; Giambastini, B.; Bishop, K.; Caruro, L.; Minchic, A.; Pellegrini, L.; Sabia, M.; Udazzi, E.; Gabianelli, G. 2008. Salt water intrusion in the coastal aquifer of southern Po Plain, Italy. *Hydrogeologi Journal* 16: 1541-1556.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Ed. : A.A. Balkema. Rotterdam. Brookfield.
- Arauzo, M.; Rivera, M.; Valladolid, M.; Noreña, C.; Cedenilla, O. 2003. Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Asociación Española de Limnología, Madrid, Spain. Limnetica* 22 (3-4): 85-98.
- Arche, A. y López-Gómez, J. 1992. Una nueva hipótesis sobre las primeras etapas de la evolución tectosedimentaria de la cuenca pérmico-triásica del SE de la Cordillera Ibérica. *Cuaternos de Geología Ibérica*, 16: 115-143.
- Back, W. and Freeze, R.A. (eds). 1983. *Chemical hydrogeology. Benchmark Papers in Geology*, 73. Hutchinson Ross, Stroudsburg, PA.

Badon Ghijben, W. 1899. Nota in verband met de voorgenomen putboring nabij Amsterdam. Notes on the behaviour of wells near Amsterdam. Tijdschrift het koninklijk Instituut voor Ingenieurs, KIVI, The Hague, pp. 8-22.

Ballesteros, B.; Marina, M.; Mejías, M.; Domínguez, J.A. 2007. Caracterización hidroquímica del acuífero carbonatado profundo de El Maestrazgo (Castellón). In: Pulido Bosch, A.; López-Geta, J.A.; Ramos González, G. (Eds.). Los acuíferos costeros: retos y soluciones. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas nº 23: 549-564.

Ballesteros, B.J. 2008. Tipología y caracterización de la intrusión marina en acuíferos litorales. Método SITE. Documento inédito.

Ballesteros, B.J.; Morell, I.; Renau, A.; Gómez, J.D. 2010. Application of a new seawater intrusion index: SITE method. Global Forum on Salinization and Climate Change. Valencia. España.

Barcelona, M.J. and Holm, T.R. 1991. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids. Environmental Sciences & Technology 25 (9): 1565-1572.

Barlow, P.M. 2003. Ground water in freshwater-saltwater environments of the Atlantic coast. US Geol Surv Circ 1262.

Barlow, P.M. and Reichard, E.G. 2010. Saltwater intrusion in coastal regions of North America. Hydrogeology Journal 18: 247-260.

Baur, W.H. and Onishi, B.-M.H. 1969. Arsenic. In: Wedepohl, K.H. (Ed.). Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 33A1-33O5.

Bear, J. 2007. Sea water intrusión into coastal aquifers. Pulido Bosch, A; López Geta, J.A. y Ramos González, G. (Eds.). Los acuíferos costeros: retos y soluciones. Coastal aquifers: challenges and solutions. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

Beltrán, J. 1995. Análisis de residuos de plaguicidas seleccionados en suelos y aguas. Estudio de movilidad en la zona no saturada. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I. Castelló.

Blair, P.M. and Turner, N. 2004. Groundwater a crucial element of water recycling in Perth, Western Australia. Available via WSUD. www.wsud.org/literature.ttm

Bocanegra, E. y Custodio, E. 1995. Utilización de acuíferos costeros para abastecimiento. Dos casos de estudio: Mar de Plata (Pcia. De Buenos Aires, Argentina) y Barcelona (Cataluña, España). Use of coastal aquifers for water supply. Two case studies: Mar de Plataa (Buenos Aires Province, Argentina) and Barcelona (Spain). *Ing Agua* 1(4): 49-78.

Bocanegra, E.; Cardoso, G.; Custodio, E.; Manzano, M.; Montenegro, S. 2010. State of knowledge of coastal aquifer management in South America. *Hydrogeology Journal* 18: 261-267.

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

Böhlke, J.K.; Horan, M. 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams sffected by agriculture, Locust Grove, MD. *Applied Geochemistry* 15: 599-609.

Boi, M. 2003. Studio idrogeologico e strategie di gestione delle risorse idriche dell' acquifero della Piana di Castellón. Tesis Doctoral. Università degli studi di Cagliari.

Bonorino, A.G.; Limbozzi, F.; Albouy, R.; Lexow, C. 2008. Movilidad de metales y ptros elementos en el acuífero loésico regional del suroeste bonaerense. *Geoacta* [online]. Vol.33: 31-42. ISSN 1852-7744.

Boyle, R.W. and Jonasson, I.R. 1973. The geochemistry of As and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* 2: 251-296.

Bridger, D.W. and Allen, D.M. 2006. An investigation into the effects of diffusion on salinity distribution beneath the Fraser River Delta, Canada. *Hydrogeology Journal*, 14: 1423-1442.

Bustillo, M.A.; García-Guinea, J.; Martínez-Frías, J.; Delgado, A. 1999. Unusual sedimentary geodes filled by gold-bearing hematite laths. *Geological Magazine* 136 (6): 671-679.

Cabezas, F.; Cabrera, E.; Morell, I. 2008. El agua: una cuestión de estado. Perspectiva desde la Comunidad Valenciana. Asociación Valenciana de Empresarios (AVE).

California Department of Water Resources. 1985. Sea water intrusion in California. Bulletin 63, California Department of Water Resources, Sacramento, CA.

Canerot, J. 1974. Recherches géologiques aux confins des Chaines Ibériques et Catalanes. Espagne. Univ. Paul Sabatier. Toulouse.

Canerot, J.; Goy, A. 1985a. Le Jurassique des Iberides Orientales (Espagne). Actes du Laboratoire de Géologie Sédimentaire et Paléontologie de l'Université Paul Sabatier. Toulouse. Série 2 : Mémoires. Generalites Livret d'Excursion. Vol 2.

Canerot, J.; Faure, Ph.; Rahal, M. 1985b. Massif du Desierto de las Palmas (Castellón). *Strata*, 2 (2): 85-100.

Carr, P.A. 1969. Salt-water intrusion in Prince Edward Island. *Can J Earth Sci* 6: 63-74.

CHJ (Confederación Hidrográfica del Júcar). 1998. Detección de mercurio en los sectores acuíferos de la rambleta (U.H. Plana de Castellón) y Corral Blanc-Montalar (U.H. Medio Palancia). Valencia.

CHJ, 2007. Balances hídricos y evaluación de riesgo conforme al estado cuantitativo de las masas de agua subterránea de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

Coletto, I. y Maestro, M.T. 1988. Medición en campo de constituyentes inestables. In: Candela, L. y Gurgui, A. (Eds.). Aguas subterráneas. Instrumentación, medida y toma de muestras. Prensa XXI, S.A.: 107-144.

Comte, J.C. and Banton, O. 2006. Modelling of seawater intrusion in the Magdalen Islands (Québec, Canada). Proceedings 1st SWIM-SWICA Joint Saltwater Intrusion Conference, Cagliari-Chia Laguna, Italy, 24-29 September 2006.

Craw, D. 2005. Potential anthropogenic mobilisation of mercury and arsenic from soils on mineralised rock, Northland, New Zealand. *Journal of Environmental Management*, 74: 283-292.

Custodio, E. y Llamas, M.R. 2001. Hidrología subterránea. 2^a Edición. Ediciones Omega. Barcelona.

- Custodio, E. 2010. Coastal aquifers of Europe: an overview. *Hydrogeology Journal* 18: 269-280.
- Dakin, R.A.; Farvolden, R.N.; Cherry, J.A.; Fritz, P. 1983. Origin of dissolved solids in groundwaters of Mayne Island, British Columbia, Canada. *J Hydrol* 63: 233-270.
- De Vries, J.J. 1981. Fresh and SALT ground water in the Dutch coastal area in relation to geomorphological evolution. *Geol Mijnbouw* 60(3): 362-380.
- Dion, N.P. and Simioka, S.S. 1984. Seawater intrusion into coastal aquifers in Washington. *Water-Supply Bulletin* 56. Washington Department of Ecology. Olympia. Washington.
- Domingo, L. y Piñero, A. 1976. Distribución, selección y mantenimiento de la red piezométrica en el proyecto de investigación hidrogeológica de la Cuenca Media y Baja del río Júcar. I Simposio Nacional de Hidrogeología. Valencia. I: 571-588.
- Edmunds, W.M.; Smedley, P.L. 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry* 12: 737-752.
- Elhassadi, A. 2008. Sea water intrusion in Derna located in the Green Mountain region, Libya: a threatening recurrent phenomenon calling for desalination. *Desalination* 220: 189-193.
- Escrig, I.; Giménez, E.; Morell, I.; López, F.J. 1993. Relación entre el contenido de metales pesados (Cd, Co y Pb) y la salinidad en la Plana de Castellón. *Hidrogeología*, 9: 19-34.
- Escrig, I. 1995. Origen y comportamiento de metales pesados en la Plana de Castellón. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I. Castelló.
- Esteller, M.V. 1989. Recarga artificial en el sector nororiental de la Plana de Castellón. Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada.
- Esteller, M.V.; Giménez, E.; Morell, I. 1989a. Los nitratos en las aguas subterráneas de la Plana de Castellón. *Bol. Soc. Cast. Cult.*, LXIV: 500-512.

Esteller, M.V.; Morell, I.; Pulido, A. 1989b. Posibilidades de utilización de recarga artificial y riego de excedentes de agua en el sector nororiental de la Plana de Castellón. *Tecnología del Agua*, 62: 25-34.

Esteller, M.V.; Morell, I. 1991. Usos alternativos de los excedentes de aguas existentes en la Plana de Castellón. XXIII AIH Congreso Internacional sobre explotación de acuíferos. I: 217-220. Islas Canarias.

Esteller, M.V.; Morell, I. 1993. Irrigation with treated wastewater and its effects on the Castellon Plain Aquifer (Spain). In: Nath, Candela, Hens, Robinson (Eds.) *Environmental Pollution*. European Center for Pollution Research., I: 249-253.

Esteller, M.V. 1994. Consideraciones sobre el aprovechamiento de los recursos hídricos en la Plana de Castellón. Utilización de aguas residuales para riego. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Esteller, M.V.; Durán, A.; Morell, I.; García-Agustín, P.; Lapeña, L. 1994. Experimental citrus irrigation with reclaimed wastewater on a Spanish coastal aquifer. In: C. Reeve y J. Watts (Eds.). *Groundwater: Drought, Pollution and Management*. Balkema. Rotterdam, pp: 55-63.

Esteller, M.V.; Giménez, E.; Morell, I. 2009. Arsenic in a Triassic sandstone aquifer, Castellón, Spain. In: *Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Arsenic in the environment*. Vol.1. Bundschuh, J.; Armienta, M.A.; Birkle, P.; Bhattacharya, P.; Matschullat, J.; Mukherjee, A.B. (Eds.). Routledge Pub. ISBN: 978-0-415-40771-7 (hardback) 978-0-203-88623-6 (electronic).

Fabregat, V.; Navarrete, P. 1987. Evolución de la concentración de nitratos en las aguas subterráneas, en el sector norte de la Plana de Castellón. IV Simposio Nacional de Hidrogeología, XII: 149-165. Palma de Mallorca.

FACSA, 2004. Informe sobre la presencia de arsénico en los pozos de La Mallá, Nules, Castellón. Inédito

Faye, S.; Faye, S.C.; Ndoye, S.; Faye, A. 2003. Hydrogeochemistry of the Saloum (Senegal) superficial coastal aquifer. *Env Geo* 44 (2): 127-136.

Fidelibus, M.D. 1991. Trazadores geoquímicos ambientales. I Curso de Contaminación de Aguas Subterráneas. Universitat Jaume I. Inédito.

Fidelibus, M.D.; Giménez, E.; Morell, I.; Tulipano, L. 1992. Salinization processes in the Castellón plain aquifer. In: Custodio, E.; Galofré, A. (Eds.). *Study and Modelling of Salt Water Intrusion into Aquifers*. Proc. 12th Saltwater Intrusion Meeting. 267-283. Barcelona.

Fio, J.L. and Fujii, R. 1990. Selenium Speciation Methods and Application to Soil Saturation Extracts from San Joaquin Valley, California. *Soil Science Society of America Journal* 54: 363-369.

Galindo, E.; Pozo, M.; Martí, B. 2007. Caracterización hidroquímica y problemas de intrusión marina en la zona Este de Gran Canarias. In: Pulido Bosch, A.; López-Geta, J.A.; Ramos González, G. (Eds.). *Los acuíferos costeros: retos y soluciones*. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas nº 23: 117-130.

Garay, P. 2000. El dominio triásico Espadán-Calderona. Contribución a su conocimiento geológico e hidrogeológico. Tesis Doctoral. Universitat de Valencia.

Generalitat Valenciana, 1990. Apéndice a la guía de La naturaleza de la Comunidad Valenciana: Parques y paisajes naturales. 43. Paraje natural del Desert de les Palmes. Levante-El Mercantil Valenciano.

Geoscan, 1994. Informe sobre el emplazamiento de sondeos en el área de confluencia entre el río Mijares y la Rambla de la Viuda para abastecimiento al municipio de Burriana. Ministerio Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente.

Giménez, E. 1988. Caracterización hidroquímica de la intrusión marina en acuíferos detríticos costeros. Aplicación a los acuíferos de Oropesa, Castellón y Gandía (provincias de Castellón y Valencia). Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza.

- Giménez, E. y Morell, I. 1988. La intrusión marina en los acuíferos costeros de la provincia de Castellón. *Tecnología de la intrusión marina (TIAC'88)*, III: 99-109. Almuñecar (Granada).
- Giménez, E.; Morell, I.; Esteller, M.V. 1989. La sobreexplotación en relación con el incremento del cultivo de regadío en la provincia de Castellón. *Temas Geológicos-Mineros*, 10, III: 357-370.
- Giménez, E.; Morell, I. 1990. El ión bromuro como indicador hidroquímico de la intrusión marina. *IV Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*: 279-286.
- Giménez, E.; Morell, I. 1991. Consideraciones sobre la utilización de iones minoritarios en la caracterización de la intrusión marina. *El Agua en Andalucía*, I: 401-412. Córdoba.
- Giménez, E.; Morell, I. 1992. Utilización del boro como indicador de contaminación en la Plana de Castellón. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XXI, Sec. IV: 285-292.
- Giménez, E. 1994. Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Giménez, E.; Morell, I.; Renau, A. 2004. Geoquímica isotópica del boro en el acuífero de la Plana de Castellón. *VIII Simposio de Hidrogeología. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos XXVI*: 137-146. Zaragoza.
- Giménez, E.; Morell, I. 2008. Contributions of boron isotopes to understanding the hydrogeochemistry of the coastal detritic aquifer of Castellón Plain, Spain. *Hydrogeology Journal*, 16:547-557
- Giner, P. 1980. Estudio sedimentológico y diagenético de las formaciones carbonatadas del Jurásico de los Catalánides, Maestrazgo y rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.
- Gómez, J.D.; Ballesteros, B.J.; Morell, I.; Renau, A. 2010. Characterization of seawater intrusion in coastal aquifers by application of index SITE. *European Groundwater Conference*. Madrid, España.

- Graas, S. and Savenije, H.H.G. 2008. Salt intrusion in the Pungue estuary, Mozambique: effects of sand banks as a natural temporary salt intrusion barrier. *Hydrol Earth Syst Sci Discuss* 5: 2523-2542.
- Grassi, S. y Netti, R. 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany-Italy). *Journal of Hydrology*, 237: 198-211.
- Guerequiz, R.; da Rosa, E.F.; Lima, A.V.; Morales, E.; Chemas, E. 2005. Estudios preliminares de la hidrogeoquímica de un acuífero fracturado uruguayo: estudio de caso punta Espinillo. *Boletim Paranaense de Geociencias*, n. 53, 49-64. Editora UFPR.
- Guimerá, J. 1987. Precisiones sobre la estructura y la edad de las deformaciones en el área de Llucaena-Ribesalbes (prov. de Castellón de la Plana). *Boletín Geológico y Minero*, 98, 3: 318-334.
- Hanson, R.T.; Izbicki, J.A.; Reichard, E.G.; Edwards, B.D.; Land, M.T.; Martin, P. 2009. Comparison of ground-water flow in southern California coastal aquifers. In: Lee, H.J., Normak, B. (Eds.). *Earth science in the urban ocean: the southern California continental borderland*. *Geol Soc Am Spec Pap* 454: 345-373. doi:10.1130/2009.2454(5.3).
- Heier, K.S. and Billings, G.K. 1970. Lithium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Chap. 3 (B-O). Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.
- Heinrichs, G. and Udluft, P. 1999. Natural arsenic in Triassic rocks: A source of drinking-water contamination in Bavaria, Germany. *Hydrogeology Journal* 7 (5): 468-476.
- Herczeg, A.L. and Edmunds, W.M. 2000. Inorganic ions as tracers. In: Cook, P.; Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic, Boston, pp 31-77.
- Heredia, J.; Vives, L.; Carrera, J.; Varela, M. 1987. Modelo del sistema acuífero de la Plana de Castellón. *IV Simposio Nacional de Hidrogeología*. Palma de Mallorca. XI: 703-721.

- Herrera, C. 2001. Caracterización hidrogeoquímica del macizo de Betancuria, Fuerteventura, archipiélago de Canarias. Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Ingeniería del Terreno.
- Herzberg, A. 1901. Die wasserversorgung einiger Nordseebäder. The water supply in a North Sea site. *J Gasbeleucht Wasserversorg* 44: 815-819; 45: 842-844.
- ICV (Institut Cartogràfic Valencià). Hojas topográficas 1:50.000. Generalitat Valenciana. Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge. Edició 1998.
- ICV (Institut Cartogràfic Valencià). Hojas topográficas 1:10.000. Generalitat Valenciana. Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urbanisme i Habitatge. Edició 2006/2008.
- IGME, 1973. Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000, Hoja 616 (Vilafamés). Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- IGME, 1974. Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000, Hoja 641 (Castellón de la Plana). Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- IGME, 1979. Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 668 (Sagunto). Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- IGME, 1980. Estudio de control y protección de la calidad de las aguas subterráneas. Provincia de Castellón. Ministerio de Industria y Energía. Comisaría de la Energía y Recursos Minerales. Excma. Diputació provincial de Castelló.
- IGME, 1981. Problemática de las aguas subterráneas en la provincia de Castellón. Programa Nacional de Gestión y Conservación de Acuíferos. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- IGME, 1982. Estudio para la gestión integral de los recursos hidráulicos en la Plana de Castellón y Plan de acción para el control de la intrusión marina. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.
- IGME, 1983. Mapa Hidrogeológico de España. Hoja 48. Vinarós. Escala 1: 200.000. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.

IGME, 1984. Actualización de los recursos hidráulicos subterráneos existentes en la comarca de Sagunto. Comunidad Valenciana. I-II. IGME.

IGME, 1985a. Mapa Geológico de España. Escala 1:200.000, Hoja 48 (Vinarós). Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.

IGME, 1985b. Mapa Geológico de España. Escala 1:200.000, Hoja 56 (Valencia). Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.

IGME, 1986. Las aguas en la Comunidad Valenciana. Uso, calidad y perspectivas de utilización. Ministerio de Industria y Energía. Madrid.

IGME, 1987. Atlas hidrogeológico de la provincia de Castellón. Eds. Diputación de Castellón- IGME. Ministerio de Industria y Energía.

IGME, 2007. Evaluación del riesgo de contaminación de las aguas subterráneas por metales pesados en el acuífero de la Plana de Castellón. Aplicación al caso del mercurio. Volumen I. Memoria.

IGME-DGA. 2009. Propuesta de indicador de estado de intrusión marina. Aplicación a las masas de agua subterránea de la provincia de Castellón. Madrid.

ITGE, 1989-90. Planas de Castellón y Sagunto. Serie manuales de utilización de acuíferos. Dirección de aguas subterráneas. Instituto Tecnológico y Geominero de España.

ITGE-GIMARN, 1992. Contaminación de las aguas subterráneas por plaguicidas. Determinación de residuos. Evolución y procesos físico-químicos en la zona saturada y no saturada. Secretaría General de la Energía y Recursos Minerales. Ministerio de Industria, Comercio y Turismo.

Jiménez, J.R. 2008. Informe final del sondeo de investigación para captación de aguas subterráneas denominado "Pou Bover", en el paraje del Desierto de las Palmas (Benicàssim). Peticionario: El Bover Blanc, S.L.

Klein, C. and Hurlbut, C. S. Jr. 2003. Manual de mineralogía. Cuarta edición. Basado en la obra de J. D. Dana. Editorial Reverté, S.A. Barcelona España.

- Kouzana, L.; Ben Mammou, A.; Sfar Felfoul, M. 2009. Seawater intrusion and associated processes: Case of the Korba aquifer (Cap-Bon, Tunisia). *C.R. Geoscience*, 341: 21-35.
- Lacombe, P.J. and Carleton, G.B. 2002. Hydrogeologic framework, availability of water supplies, and saltwater intrusion, Cape May County, New Jersey. *US Geol Surv Water-Resources Invest Rep* 01-4246.
- La Vaissière, R. ; Lalbat, F. ; Blaroux, B. 2007. Hydrological consequences of the Messinian salinity in the Rhone river basin, France. In: Cherry, L.; de Marsily, G. (Eds.). *Aquifer systems management: Darcy's legacy in a world of impending water shortage*. Taylor and Francis, London. *IAH selected papers* 10: 291-302.
- Livesey, N.T. and Huang, P.M. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science* 131: 88-94.
- Lloyd, J.W. and Heathcote, J.A, 1985. *Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater. An introduction*. Ed.: Clarendon Press: Oxford.
- López-Gómez, J. and Arche, A. 1992. Las unidades litoestratigráficas del Pérmico y el Triásico inferior y medio en el sector SE de la Cordillera Ibérica. *Estudios Geológicos*, 48: 123-143.
- López Gutiérrez, J.; García Menéndez, O.; Ballesteros Navarro, B.J. 2010. El origen del mercurio presente en el acuífero costero de la Plana de Castellón (Este de España). *Boletín Geológico y Minero* 121 (3): 279-298.
- Lotze, F. 1929. *Stratigraphie und Tektonik des keltiberischen Grundgebirges (Spanien)*. *Diese Abh., Math-phys. Kl.*, 14. Traducido por San Miguel de la Cámara (1954): *Estratigrafía y tectónica de las cadenas paleozoicas celtibéricas en Publ. Ext. sobre Geología de España*, t. VIII. Instituto Lucas Mallada. Madrid.
- Maccall, P.J.; Walter, L.M.; Szramek, K.J. 2002. Arsenic sources and links in a surface water/groundwater system: tracking recharge to discharge in glacial drift deposits (Hell, Michigan). *Denver Annual Meeting, October 27-30. Paper No. 131-137. The Geological Society of America. Denver, CO.*

- Márquez-Aliaga, A. y López Gómez, J. 1989. Paleontología y ambientes sedimentarios del Triásico Medio, Muschelkalk, de la Cordillera Ibérica. I: Cuenca y Valencia, España. *Estudios geol.*, 45: 387-398.
- Martin, R.R. 1997. Sustainability of supplies from a coastal aquifer and the impact of artificial recharge: Lefevre Peninsula, South Australia. Masters Thesis, Flinders University. Adelaide.
- Martín, J.D. 1998. Geologia i mineralogia de les lutites permotriàsiques de la Serra de Vilafamés (Castelló). Tesis de Licenciatura. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Martínez-Bravo, Y.; Roig-Navarro, A.F.; López, F.J.; Hernández, F. 2001. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium (VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 926: 265-274.
- Mathes S.E.; Rasmussen T.C., 2006, Combining multivariate statistical analysis with geographic information systems mapping: a tool for delineating groundwater contamination. *Hydrogeology Journal* 14:1493-1507.
- Matisoff, G.; Khourey, C.J.; Hall, J.F.; Varnes, A.W.; Strain, W.H. 1982. The nature and source of arsenic in northeastern Ohio groundwater. *Ground Water* 20: 446-456.
- Mendoza, J.L.; Navarro, A.; Viladevall, M; Doménech, L.M. 2005. Caracterización y tratamiento térmico de suelos contaminados por mercurio. VI Simposio del Agua en Andalucía, Sevilla, 1077-1088.
- Molina, L. 2002. Los acuíferos costeros y la intrusión marina. Principales aspectos hidroquímicos. Jornadas sobre contaminación y protección de los acuíferos. El caso Almeriense. G.I. Recursos Hídricos y Geología Ambiental.
- Montenegro, S.M.G.L.; Montenegro, A.A. de A.; Cabral, J.J da S.; Cavalcanti, G.L. 2006. Intensive exploitation and groundwater salinity in Recife coastal plain (Brazil): monitoring and management perspectives. In: Barrocu, G. (Ed.). *Proceeding of the First International Joint Salt Water Intrusion Conference*. Calabria, Italy, September 2006, pp 79-85.

Morell, I. 1985. Caracterización hidroquímica de la intrusión marina en la Plana de Oropesa-Torreblanca (prov. Castellón). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Morell, I.; Giménez, E.; Esteller, M.V. 1987. Ejemplo de utilización de registros verticales de conductividad, temperatura, pH y oxígeno disuelto. Aplicación a los acuíferos de Oropesa-Torreblanca y Moncofar (Castellón). *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XI: 171-182.

Morell, I. 1988. Intrusión marina y salinización en la Comunidad Valenciana. *Jornadas del Agua. Factor el Desarrollo Valenciano*. Valencia.

Morell, I.; Giménez, E.; Esteller, M.V. 1988. Comportamiento iónico y procesos físico-químicos en acuíferos detríticos costeros de las Planas de Oropesa, Castellón y Gandía. *Hidrogeología* 3: 21-34.

Morell, I. 1992. Manantiales de la provincia de Castellón. *Col·lecció Universitaria*. Diputació de Castelló.

Morell, I.; Tuñón, J.; Gascón, M.; Jiménez, J.R. 1996a. Caracterización hidroquímica de flujos preferenciales en un acuífero detrítico. *Contribuciones a la investigación y gestión del agua subterránea*. Morell, I.; Fagundo, J.R. (Eds.). pp: 179-189.

Morell, I.; Esteller, M.V.; Cerezo, M.; Lapeña, L.; García, P. 1996b. Balance de masas de nitrato en una parcela experimental de cítricos regados con agua subterránea y agua residual urbana depurada. En: Morell y Facundo (Eds.). *Contribuciones a la investigación*.

Morell, I.; Giménez, E.; Esteller, M.V. 1996c. Application of the Principal Components Analysis to the study of salinization of the Castellón Plain (Spain). *The Science of the Total Environment*, 177: 161-171.

Morell, I.; Hernández, F.; Romero, A.; Vega, R.; Tuñón, J.; Escalada, s.; Romero, P. 1999. Estudio sobre la presencia de metales pesados en el sector meridional del acuífero de la Plana de Castellón. Informe técnico. Grupo de investigación de medio ambiente y recursos naturales. Universitat Jaume I.

- Morell, I. 2000. The Castellón Plain Aquifer. European network infrastructures for studying chemodynamics and water quality protection in natural porous media. COST Action 67, European Commission, pp: 79-97. ISBN: 92-828-9343-X.
- Morell, I. y Hernández, F. 2000. El agua en Castellón. Un reto para el siglo XXI. Athenea. I Premi d'Investigació Consell Social. Universitat Jaume I. Castellón.
- Morell, 2003. Acuíferos detríticos costeros. Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: Países mediterráneos. López, J.A.; Gómez, J.D.; Orden, J.A.; Ramos, G.; Rodríguez, L. (Eds.). TIAC'03. Alicante. Tomo II: 31-43.
- Morell, I.; Esteller, M.V.; Bandenay, L.; Renau, A.; Quintana, V.; Renau, A. 2006. Estudio hidrogeoquímico sobre la presencia de arsénico en los pozos de la Mallà, Nules, Castellón. Grupo de Investigación de Gestión de Recursos Hídricos. Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas. Universitat Jaume I. Castellón. Inédito.
- Morell, I.; Pulido-Bosch, A.; Sánchez-Martos, F.; Vallejos, A.; Daniele, L.; Molina, L.; Calaforra, J.M.; Rpig, A.F.; Renau, A. 2008. Characterization of the salinisation processes in aquifers using boron isotopes; application to South-Eastern Spain. *Water Air Soil Pollution* 187: 65-80.
- Morell, I.; Bandenay, L.; Renau, A.; Renau, A. 2010. Recarga artificial de acuíferos con aguas residuales urbanas regeneradas. Ayudas a la investigación 2006. Fundación Davalos-Fletcher.
- Murphy, E.A.; Dooley, J.; Windom, H.L.; Smith, R.G. 1994. Mercury species in potable ground water in southern New Jersey. *Water, Air and Soil Pollution*, 78: 61-72.
- Narayan, K.A.; Schleeberger, C.; Bristow, K.L. 2007. Modelling seawater intrusion in the Burdekin Delta irrigatio area, North Queensland, Australia. *Agri Water Manage* 89: 217-228.
- Navarrete, P.; Fabregat, V.; López-Geta, J.A. 1988. Evolución y estado actual de la intrusión marina en el litoral de la provincia de Castellón. Tecnología de la intrusión marina (TIAC'88), II: 111-128. Almuñecar (Granada).

- Neal, W.; Ehman, K.D.; Witebsky, S.; Nuckolls, H.M.; Harbaugh, D.W. 2005. Natural acidic groundwater-surface water occurrence, Ladera Sandstone, San Mateo County, California. Geological Society of America. Abstracts with Programs 37: 4, Cordilleran Section, 101st Annual Meeting, April 29-May 1, San Jose, California, Paper No. 2-7.
- Niñerola, J.M.; Queralt, E.; Custodio, E. 2009. Llobregat delta aquifer. In: Quevauviller, P.; Fouillac, A.M.; Grath, J.; Ward, R. (Eds.). Case studies for groundwater assessment and monitoring in the light of E.U. legislation. Wiley, Chichester: 289-301.
- Nordstrom, D.K. 2000. An overview of arsenic mass poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. In: Young, C. (Ed.). Minor elements 2000: Processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te and Bi. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc. (SME), Littleton CO, UK pp. 21-30.
- Orti, F. 1974. El keuper del levante español. Estudios Geológicos, 30: 7-46. C.S.I.C.
- Paniconi, C.; Khlaifi, I.; Lecca, G.; Giacomelli, A.; Tarhouniy, J. 2001. Modeling and analysis of seawater intrusion in the Coastal Aquifer of Eastern Cap-Bon, Tunisia. 1st International Conference on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers (SWICA). Essaouira, Morocco, April 2001.
- Pascual, M. and Custodio, E. 1990. Geochemical observations in a continuously seawater intruded area: Garraf, Catalonia (Spain). In: Kozerski, B.; Sadurski, A. (Eds.). *Proc. of the 11th Salt Water Intrusion Meeting*. Gdansk, 1990.
- Pérez, A. 1979. El cuaternario continental de la Plana de Castellón. Cuad. de Geolgr., 24: 39-54. Universidad de Valencia.
- Pérez Cueva, A. 1988. Geomorfología del sector ibérico valenciano, entre los ríos Mijares y Turia. Tesis Doctoral. Departamento Geografía. Universitat de València.
- Pichler, T.; Veizer, J.; May, G.E.M. 1999. Natural input of arsenic into a coral reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe (III) oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology* 33: 1373-1378.

Piqueras, J.; Segura, F.; Obiol, E.; Quereda, J.; Ortells, V.; Membarno, J.C.; Domingo, C.; Viruela, R. 1995. Les comarques septentrionals. Del riu de la Sénia a la serra d'Espadà. En: Geografia de les Comarques Valencianes. J. de Dios (Eds.). Vol. 2. Foro Ediciones, S.L. Valencia.

Plummer, L.N. 1977. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridian aquifer. *Water Resources Research*, 13 (5): 801-812.

Post, V. 2004. Groundwater salinization processes in the coastal area of the Netherlands due to transgressions during the Holocene. PhD Thesis, Vrije Universiteit, The Netherlands.

Post, V. and Abarca, E. 2010. Preface: Saltwater and freshwater interactions in coastal aquifers. *Hydrogeology Journal*, 18: 1-4.

Protano, G.; Riccobono, F.; Sabatini, G. 2000. Does salt water intrusion constitute a mercury contamination risk for coastal fresh water aquifers? *Environmental Pollution*, 110: 451-458.

Pulido-Leboeuf, P.; Pulido-Bosch, A.; Calvache, M.A.; Vallejos, A.; Andreu, J.M. 2003. Strontium, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratios as tracers for the evolution of seawater into coastal aquifers: the example of Castell de Ferro aquifer (SE Spain). *C.R. Geoscience*, 335:1039-1048.

Pulido-Leboeuf, P. 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* 19: 1517-1527.

Pulido Bosch, A. 2007. Nociones de hidrogeología para ambientólogos. Editorial Universidad de Almería.

Ravenscroft, P.; Burgess, W.G.; Ahmed, K.M.; Burren, M.; Perrin, J. 2005. Arsenic in groundwater of the Bengal Basin, Bangladesh: Distribution, field relations, and hydrogeological setting. *Hydrogeology Journal* 13: 5/6, 727-751.

Renau Llorens, A. 2004. Geoquímica isotópica del boro. Trabajo de Investigación. Departamento de Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I de Castelló.

Renau, A. ; Morell, I. ; Roig, A.F. ; Jiménez, J.R. 2009. Geochemical application of arsenic speciation: a case study. IV Reunión Sociedad Española de Espectrometría de masas (SEEM). Universitat Jaume I. Castelló de la Plana. 30 sep-2 oct de 2009.

Renau Pruñonosa, A. 2009. Cálculo de volúmenes ambientales de descarga al mar en situación de explotación sostenible. Aplicación a la Plana de Oropesa-Torreblanca (prov. de Castellón). Trabajo de Investigación. Institut Universitari de Plagicides y Aigües. Universitat Jaume I de Castelló.

Renken, R.A.; Dixon, J.; Koehmstedt, J.; Ishman, S.; Lietz, A.C.; Marella, R.L.; Telis, P.; Rogers, J.; Memberg, S. 2005. Impact of anthropogenic development on coastal groundwater hydrology in southeastern Florida, 1900-2000. US Geol Surv Circ 1275.

Robledo, P.A.; Durán Valsero, J.J. 2007. Caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas en los sistemas endokársticos de la plataforma carbonática de Santanyí, Mallorca, España. In: Pulido Bosch, A.; López-Geta, J.A.; Ramos González, G. (Eds.). Los acuíferos costeros: retos y soluciones. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas nº 23: 677-684.

Roig-Navarro, A.F.; Martínez-Bravo, Y.; López, F.J.; Hernández, F. 2001. Simultaneous determination of arsenic species and chromium (VI) by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 912: 319-327.

Roselló, M.V. 1963. Notas preliminares a la morfología litoral del norte de Valencia. Saitabi XIII. Valencia.

Royo, J. 1926. Notas geológicas sobre la provincia de Valencia. Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural, XXVI: 66-68. Madrid.

Sahuquillo, A. 1976. Los estudios de recursos hidráulicos totales del Servicio Geológico de Obras Públicas en la Cuenca del Júcar. I Simposio Nacional de Hidrogeología. Valencia. I: 658-683.

Samper, F.J.; Medina, A.; Sahuquillo, A.; Varela, M. 1989. Análisis geoestadístico de las variaciones espacio-temporales de la calidad química en la Plana de Castellón. La Sobreexplotación de Acuíferos. Almería: 647-661.

Sanchis, E. y Morell, I. 1982. Recursos hidràulics. Demanda hidràulica. Contaminació de les aigües subterrànies. Problemàtica hidràulica zonal. Secció XVI de L'Economia del País Valencià: Estratègies Sectorials. Ed. Inst. Alfons el Magnànim, II: 356-394. València.

Sanchis, E.; Morell, I.; Rodríguez-Estrella, T. 1988. Monografía: Geología de la Comunidad Valenciana. "La Naturaleza Valenciana". Instituto Valenciano de Est. e Invest. Generalitat Valenciana.

Sanchis, E.; Rodríguez, T.; Morell, I. 1989. La naturaleza de la Comunidad Valenciana. El Medio Físico, Geología. Institución Valenciana de Estudios e Investigación. Edicions Alfons el Magnanim.

Sanz, D. 2009. Tesis doctoral. Análisis del yeso empleado en revestimientos exteriores mediante técnicas geológicas. Departamento de construcción y tecnología arquitectónica. Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid. UPM.

Schoeller, H. 1962. Les eaux souterraines. Ed.: Masson. Paris.

Schreiber, M.J.; Simo, J.; Freiberg, P. 2000. Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. Hydrogeology Journal, 8 (2): 161-176.

Schuster, E. 1991. The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes- A review of the literature. Water, Air and Soil Pollution, 56: 667-680.

Serrano, R. 2003. Introducción al análisis de datos experimentales: Tratamiento de datos en bioensayos. Col.lecció "Ciències experimentals". Publicacions de la Universitat Jaume I.

SGOP, 1970. Estudio hidrogeológico preliminar de la zona de Vall de Uxó. Servicio Geológico de Obras Públicas. Inédito.

SGOP, 1977. Estudio hidrogeológico de la Plana de Castellón. Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo. Madrid.

SGOP, 1978. Sondeos en la Plana de Castellón (1969-1977). Informe interno inédito.

SGOP, 1983. Informe sobre la situación actual y perspectivas de la explotación de aguas subterráneas en el término municipal de Nules (Castellón de la Plana). Informe 04/83. Servicio Geológico de Obras Públicas y Urbanismo. Inédito.

SGOP, 1986. Informe acerca del peligro de intrusión salina en el acuífero de la Plana de Burriana. Informe 03/86. Dirección General de Obras Hidráulicas. Servicio Geológico.

Sherif, M.M. 1999. The Nile Delta aquifer in Egypt, chap 17. In: Bear, J.; Cheng, A.; Sorek, S.; Ouazar, D.; Herrera, A. (Eds.). Theory and application of transport in porous media, book series: 59-590. Kluwer. The Netherlands.

Simón, J.L. 1982. Compresión y distensión alpinas en la Cadena Ibérica Oriental. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.

Simón, J.L. 1984. Compresión y distensión alpinas en la cadena ibérica oriental. Tesis Doctoral. Instituto de Estudios Turolenses. Teruel.

Slotnick, M.J.; Meliker, J.; Nriagu, J. 2003. Natural sources of arsenic in Southeastern Michigan groundwater. *Journal de Physique IV France* 107: 1247.

Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the sources, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.

Smith, J.V.S.; Jankowski, J.; Sammut, J. 2003. Vertical distribution of As (III) and As(V) in a coastal sandy aquifer: factors controlling the concentration and speciation of arsenic in the Stuarts Point groundwater system, northern New South Wales, Australia. *Applied Geochemistry* 19: 1479-1496.

Sos Baynat, V. 1929. El Triásico de la Sierra de Espadán. *Memorias de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 15: 731-744. Madrid.

- Steyl, G. and Dennis, I. 2010. Review of coastal-area aquifers in Africa. *Hydrogeology Journal* 18: 217-225.
- Tellam, J.H. and Lloyd, J.M. 1986. Problems in the recognition of seawater intrusion by chemical means: an example of apparent chemical equivalence. *Q J of Engineering Geology* 19: 389-398.
- Tovar, J.A.; Sayán, J.L.; Pérez, G.; Guzmán, A. 2006. Estado del conocimiento de la hidrogeología en Perú. State of the art of Peru's hydrogeology knowledge. *Bol Geol Min* 117(1): 147-161.
- Trabelsi, R.; Zairi, M.; Ben Dhia, H. 2007. Groundwater salinization of the Stax superficial aquifer, Tunisia. *Hydrogeology Journal* 15: 1341-1355.
- Tritlla, J. y Solé, J. 1999. A new dated Cretaceous hidrothermal event in the Iberian Ranges (Eastern Spain) and its significance within the Mesozoic termal history in the Iberian Peninsula. *Ore Geology Reviews*, 15: 243-259.
- Tuñon, J. 1998. Caracterización hidrogeoquímica del area Río Mijares – Rambla de la Viuda en la Plana de Castellón. Tesis de licenciatura. Universidad de Granada.
- Tuñón, J. 2000. Determinación experimental del balance hídrico del suelo y evaluación de la contaminación asociada a las prácticas agrícolas. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I. Castelló.
- Vallejos, A. 1997. Caracterización hidrogeoquímica de la recarga de los acuíferos del Campo de Dalías a partir de la Sierra de Gádor (Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Vallejos, A.; Sánchez-Martos, F.; Jorreto, S.; Gisbert, J.; Francés, I.; Pulido-Bosch, A. 2007. Seguimiento de la intrusión marina mediante técnicas isotópicas e hidroquímicas en el delta del río Andarax (Almeria). In: Pulido Bosch, A.; López-Geta, J.A.; Ramos González, G. (Eds.). *Los acuíferos costeros: retos y soluciones*. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas n° 23: 1005-1014.

- Vandenbohede, A.; Van Houtte, E.; Lebbe, L. 2009. Sustainable groundwater extraction in coastal areas: a Belgian example. *Env Geol* 57: 735-747.
- Van der Kamp, G. 1981. SALT-water intrusion in a layered coastal aquifer at York Point, Prince Edward Island. National Hydrology Research Institute Paper 14, Inland Waters Directorate Series 121, NHRI, Ottawa, Canada.
- Vázquez-Suñé, E.; Abarca, E.; Carrera, J.; Capino, B.; Gámez, D.; Pool, M.; Simó, T.; Batlle, F.; Niñerola, J.M.; Ibáñez, X. 2006. Groundwater modelling as a tool for the European Water Framework Directive (WFD) application: the Llobregat case. *Phys Chem Earth* 31 (17): 1015-1029.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Chivas, A.R. 1994. Boron isotopes in Heletz-Kokhav oilfields brines, the Coastal Plain, Israel. *Israel Journal of Earth Sciences* 43: 231-237.
- Vengosh, A.; Helvaci, C.; Karamanderesi, I.H. 2002. Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Applied Geochemistry* 17: 163-183.
- Vilanova y Piera, J. 1859. Memoria geognóstico-agrícola sobre la provincia de Castellón. *Memorias de la Real Academia de Ciencias*, 4: 575-803. Madrid.
- Volzone, C. y Garrido, L.B. 2004. Adición de aniones y ligantes en arcillas intercaladas con polihidroxialuminio para la retención de Cr (III) en efluentes. Congreso CONAMET/SAM.
- Werner, A.D. and Gallagher, M.R. 2006. Characterisation of sea-water intrusion in the Pioneer Valley, Australia using hydrochemistry and three-dimensional numerical modelling. *Hydrogeology Journal* 14: 1452-1469.
- Werner, A.D. 2010. A review of seawater intrusion and its management in Australia. *Hydrogeology Journal* 18: 281-285.

Anexo I
Aspectos geoquímicos de los elementos
minoritarios y traza



1. Introducción

En las aguas naturales las sustancias disueltas están esencialmente en forma iónica; los constituyentes inorgánicos disueltos en las aguas subterráneas son clasificados como *constituyentes mayoritarios* si están en concentraciones mayores de 5 mg/l, *constituyentes minoritarios*, con concentraciones en el rango de 0,01 a 10 mg/l, y *elementos traza* con concentraciones menores de 0,01 mg/l (Davis and De Wiest, 1966; Domenico and Schwartz, 1990). Dentro de los iones minoritarios y traza se encuentran cationes como Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ , y otros iones metálicos tales como As, Cr, Ba, Hg, Cu, Pb... (Pulido-Bosch, 2007).

El término *elemento traza* es ampliamente utilizado en la literatura, pero con diferentes significados en las diversas disciplinas científicas. A menudo se refiere a un grupo de elementos que se encuentran en los sistemas naturales en concentraciones muy bajas. A veces se definen como elementos utilizados por los organismos en pequeñas cantidades pero que son esenciales para su nutrición. Los geólogos, generalmente, los definen como el resto de elementos además de los ocho elementos formadores de roca más abundantes encontrados en la biosfera (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Mg). En general, un elemento en el medio natural se considera traza cuando presenta niveles menores de 0.1%. Otros términos utilizados como sinónimos de elementos traza son: metales traza, metales pesados, micronutrientes, microelementos, elementos menores. Normalmente, se utiliza micronutrientes para aludir a aquellos elementos requeridos por las plantas (B, Fe, Zn, Mn, Cu,...). El término metal pesado, normalmente, hace referencia a los elementos con densidades mayores de 5,0 g/cm³ y denota a los metales y metaloides asociados con la contaminación y toxicidad, aunque también incluye a los elementos necesarios para el organismo en muy bajas concentraciones (Adriano, 2001). Los elementos traza estudiados

en este trabajo son: arsénico (As), bario (Ba), boro (B), cromo (Cr), estroncio (Sr), flúor (F), hierro (Fe), litio (Li), manganeso (Mn), mercurio (Hg), selenio (Se), y vanadio (V).

Los metales traza se encuentran presentes en pequeñas cantidades en los sistemas naturales, en geoquímica se considera que son aquellos cuya concentración sea menor de 100 ppb. Como grupo, los metales traza contienen la mayor proporción de elementos de la tabla periódica.

Algunos de estos metales son nutrientes esenciales para los humanos y otros organismos en bajas dosis, pero resultan tóxicos a altas concentraciones (As, Se, Cr, Fe, Mn, V,...), pero otros, como el mercurio, no son esenciales. Además, algunos de estos elementos son considerados como metales pesados, definidos como elementos dadores de electrones y por tanto capaces de formar cationes en solución acuosa y con una densidad mayor de 4 g/cm³ (As, Cr, Hg, Se,...) (Ondřej Šrámek - Josef Zeman, 2004). La importancia que tiene el estudio de estos metales en aguas es debida a su elevada toxicidad, su alta persistencia en el ambiente y la rápida bioacumulación por parte de los seres vivos. Los metales son difíciles de eliminar del medio, puesto que los propios organismos los incorporan a sus tejidos y de éstos a sus depredadores, siguiendo la cadena trófica. Además, al no ser biodegradables no se pueden eliminar del medio por procesos naturales.

Ciclo hidrogeoquímico de los metales

El aporte de los metales al ciclo hidrológico procede de diversas fuentes, siendo una de ellas de origen natural o geoquímico a partir de los minerales que por meteorización, erosión, lluvias, etc. incorporan los metales al agua. No obstante, actualmente la mayor concentración es de origen antropogénico o debida a la actividad humana. La industria minera, los procesos industriales, los residuos domésticos, la aplicación de fertilizantes, son fuentes importantes de contaminación, que aportan metales al aire, al agua y al suelo.

Los metales tienen tres vías principales de entrada en el medio acuático (Rosas, 2001) (figura A.1):

a) La vía atmosférica, se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).

b) La vía terrestre, producto de filtraciones de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.

c) La vía directa, de entrada de metales es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

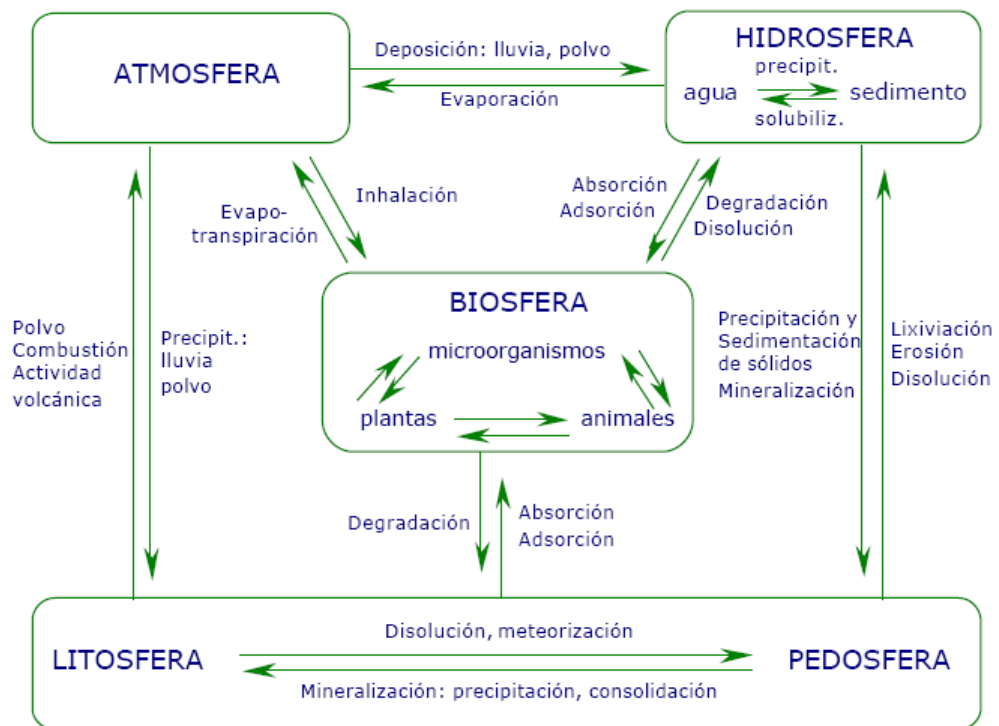


Figura A.1. Ciclo biogeoquímico general de los metales (varios autores). Fuente: Rosas, 2001

Especiación química

La determinación total de un metal no es suficiente para evaluar el impacto ambiental, ya que diversas propiedades como la estabilidad, movilidad, reactividad, toxicidad, biodisponibilidad y distribución dependen de la forma química en la que se encuentre el metal (Templeton et al., 2000). De ahí, la importancia de disponer de métodos adecuados para la determinación de las distintas formas químicas de cada elemento necesarios para realizar los estudios de especiación (Herbello, 2002).

Los términos especie y especiación, originalmente han sido tomados de la biología. Su uso en el campo de la química ha supuesto cierta controversia por los distintos significados que se le han asociado. Para solucionar este conflicto recomendaciones de la IUPAC, 2000 (International Union of Pure and Applied Chemistry) proponen las siguientes definiciones (Cabon and Le Bihan, 1995):

- ✓ Especie química. Forma específica de un elemento definido como composición isotópica, estado de oxidación y/o estructura molecular, compleja.
- ✓ Análisis de especiación. Actividades analíticas de identificación y/o cuantificación de una o más especies químicas individuales en una muestra.
- ✓ Especiación. Distribución de un elemento entre las especies químicas definidas en el sistema.

La especiación de un elemento, y por tanto su movilidad y biodisponibilidad (o grado de toxicidad) dependen de las características del sistema, principalmente de factores como el pH o el potencial redox (Eh).

El pH afecta a la especiación química y por tanto a la movilidad de los metales. El potencial redox es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. Los diagramas Eh-pH se utilizan para mostrar la estabilidad de compuestos de metales pesados y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales frente a un cambio en las condiciones ambientales.

Un cambio en las condiciones redox, puede producir un cambio de valencia en los metales; por ejemplo, en condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , mucho más soluble. En segundo lugar, pueden afectar indirectamente a la movilidad de los metales, ya que muchos metales están asociados o adsorbidos a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Éstos no son estables a Eh bajos y dependiendo de las condiciones químicas, los metales que estaban asociados con los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn se movilizan.

Las asociaciones químicas y físicas de un elemento tóxico con el medio ambiente pueden influenciar fuertemente su distribución, movilidad, y disponibilidad biológica; por lo tanto, hay una necesidad de análisis de especiación de metales en muestras medioambientales (Sarkar, 2002).

La especiación química es una herramienta importante en estudios ambientales, toxicológicos y analíticos, ya que como se ha comentado anteriormente, la toxicidad, disponibilidad y reactividad de los metales traza depende de la forma química en la cual estén presentes.

Existen diversas técnicas instrumentales para la determinación de las diferentes especies químicas. Técnicas como la cromatografía líquida y de gases (y electroforesis capilar) acoplada a diferentes sistemas de detección espectrométricos han sido utilizadas para la separación de las especies. La propuesta más prometedora parece ser la combinación de cromatografía iónica o cromatografía líquida de fase reversa (LC) acoplada a espectrometría de adsorción atómica de generación de hidruros (AAS), o más recientemente, la espectrometría de plasma acoplado inductivamente con detector de masas (ICP-MS). Una de las principales ventajas del ICP-MS tras la separación cromatográfica es que ofrece excelentes límites de detección y capacidad de análisis multielemental (Roig-Navarro et al., 2001; Martínez-Bravo et al. 2001).

2. Geoquímica del arsénico

2.1. Introducción

El arsénico (As) es un metaloide cristalino, frágil y de color gris acero. Pertenece al grupo V-A de la tabla periódica y sus propiedades químicas están estrechamente relacionadas con las del fósforo. Sus estados de oxidación más comunes son -III, 0, III y V. Las arsinas y metilarsinas, con estado de oxidación -III, son generalmente inestables en el aire y son usadas en las industrias microelectrónicas y en la fabricación de semiconductores. El arsénico elemental (As^0) se forma por reducción de óxidos de arsénico. El trióxido de arsénico (As^{3+}) es un producto de las operaciones de fundición y es la materia prima usada en la formación de la mayoría de arsenicales. El trióxido de arsénico (As^{3+}) es oxidado catalíticamente o por bacterias a pentóxido de arsénico (As^{5+}) o a ácido ortoarsénico (H_3AsO_4). Los compuestos de arsénico compiten con sus análogos de fósforo por los lugares de enlace químico. El arsénico se enlaza covalentemente con la mayoría de metales y no metales, y forma compuestos orgánicos estables tanto en estado trivalente como pentavalente. Los compuestos más importantes son: el arsénico blanco (As_2O_3), el sulfuro, el arseniato de calcio, el arseniato de plomo y el verde Paris (acetoarsenito de cobre, $[3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2]$), estos tres últimos utilizados como pesticidas y venenos (Adriano, 2001).

El arsénico es un elemento ubicuo presente en la atmósfera, en suelos y rocas, en aguas y organismos naturales. Una característica importante es que puede encontrarse en diferentes estado de oxidación (elemental, trivalente y pentavalente), así como su capacidad para formar compuestos inorgánicos, combinándose con otros metales (Co, Zn, Pb,...) y orgánicos, uniéndose al carbono e hidrógeno. Es movilizado por una combinación de procesos naturales, tales como actividad biológica, emisiones volcánicas, reacciones de meteorización, y procesos antropogénicos como actividades mineras, usos de pesticidas, conservantes de la madera, aditivo de piensos... El principal problema ambiental del arsénico es su movilización bajo condiciones naturales (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Los compuestos de arsénico son usados principalmente en la agricultura y silvicultura como pesticidas, herbicidas y silvicidas. En los Estados Unidos, los productos agrícolas representaban alrededor del 81% del As usado durante los años 1970, las cerámicas y vidrio el 8%, productos químicos el 5% y el resto para otros usos. Durante los años 1980, las aplicaciones agrícolas representaban solo el 46% del As utilizado en los Estados Unidos. El arsénico trivalente es la materia prima de los pesticidas arsenicales, incluyendo arseniato de calcio, arseniato de plomo, arsenito de sodio y arsenicales orgánicos. Estos compuestos son utilizados en insecticidas, herbicidas, fungicidas, algicidas, desinfectante de ovejas, conservadores de la madera, y materias colorantes, y para la erradicación de la tenia en ovejas y ganado vacuno.

El arsénico es utilizado principalmente por sus propiedades tóxicas. Hasta los años 1940, el As inorgánico era ampliamente utilizado para el tratamiento de diversas enfermedades, tales como la sífilis y la soriasis, así como en medicina veterinaria, y remedios caseros y homeopáticos.

2.2. Fuentes de Arsénico

El arsénico es ampliamente distribuido en el ambiente y bien conocido por su alta toxicidad en humanos. Su presencia en el ambiente es resultado tanto de actividades naturales como antropogénicas.

El arsénico es liberado al ambiente a través de procesos naturales como la erosión y meteorización de rocas y erupciones volcánicas y puede ser transportado a largas distancias como partículas en suspensión a través del agua y aire. La actividad industrial es, sin embargo, la fuente más importante de As y explica la extensa contaminación de arsénico. A continuación se explican más ampliamente estas fuentes de arsénico (Kinniburgh and Smedley, 2001).

- *Fuentes naturales.* El arsénico es constituyente principal en más de 245 minerales, incluyendo As elemental, arseniuros, sulfuros (como la pirita, arsenopirita (FeAsS), rejalgar (AsS) y oropimente (As_2S_3)), óxidos (mayoritariamente de Fe y Mn), arseniatos y arsenitos.

El mineral de As más abundante es la arsenopirita (FeAsS). Aunque a menudo esté presente en depósitos minerales, la arsenopirita es mucho menos abundante que la pirita rica en arsénico (Fe(S,As)₂) la cual es, probablemente, la mayor fuente de As en zonas mineras (Nordstrom, 2000). Las rocas, sedimentos y suelos tienen diferentes concentraciones de arsénico como se puede apreciar en la tabla A.1. Generalmente, las concentraciones medias de As en rocas ígneas están comprendidas entre 1,5 y 3 ppm, mientras que en rocas sedimentarias el rango se eleva desde 0,3 a 500 ppm. Los sulfuros como pirita, calcopirita, galena y marcasita tienen concentraciones de As mayores del 10% en peso.

Entre las fuentes naturales la meteorización de las rocas, los incendios forestales, las emisiones por la vegetación, los volcanes y el aerosol marino son las más importantes.

Tabla A.1. Contenido de As en diferentes rocas, sedimentos y suelos

TIPO DE ROCA/SEDIMENTO	CONTENIDO As(mg/kg) (rango)
Rocas Ígneas	< 5 (0.09-113)
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	< 4 (0.6-120)
Depósitos arcillosos	13
Rocas carbonatadas	<5
Rocas ricas en Fe	1-2900
Rocas Metamórficas	
Pizarra	18 (0.5-500)
Sedimentos	
Arenas Aluviales	1-6.2
Ríos	1.2-5.9
Lagos	0.5-44
Suelos	
Turba	2-36
Minería	80-52000 (UK)
Pesticidas	366-732

▪ *Fuentes antrópicas.* La fuente más importante de arsénico es la minería. En el Reino Unido se han encontrado suelos contaminados por esta actividad con valores de hasta 52.000 mg de arsénico por kilo (Smedley and Kinniburgh, 2002). La principal fuente de As en la industria minera es la oxidación de la arsenopirita, que libera arsénico. Otra de las fuentes de origen antrópico es el uso de pesticidas que contienen As; en áreas agrícolas donde se usan estos pesticidas se han llegado a encontrar suelos con concentraciones de As de hasta más de dos órdenes de magnitud mayores que los suelos no tratados. Por ejemplo, en Washington, en suelos no tratados el rango es de 8-80 ppm, mientras que en suelos tratados con pesticidas arsenicales aumenta hasta 106-2.553 ppm (Adriano, 2001). Otras fuentes antrópicas son la fundición de metales, fungicidas, insecticidas, conservantes de la madera, la fabricación de vidrios, pigmentos, textiles, papel, en la industria de transistores, láser, semiconductores, así como en productos farmacéuticos, donde todavía hoy en día se utiliza el trióxido de arsénico para el tratamiento de pacientes con leucemia promielocítica aguda.

Las emisiones naturales de arsénico a la atmósfera se estiman alrededor de 2,8 gigagramos/año como polvo y 21 gigagramo/año como fases volátiles. Las emisiones de arsénico antropogénico son mayores de 78 gigagramos/año, siendo significativamente mayores que las entradas naturales.

2.3. *Arsénico en el agua*

Abundancia y distribución

En condiciones naturales, las concentraciones más elevadas de As se encuentran en las aguas subterráneas, debido a la fuerte influencia de las interacciones agua-roca y a las condiciones físicas y geoquímicas que se dan en los acuíferos, favorables a la movilización y acumulación de arsénico (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Los valores de fondo hidrogeoquímico de As en aguas de río son relativamente bajos, en general inferiores a 0,8 µg/L. Concentraciones relativamente altas de As natural pueden ocurrir en algunas áreas debido a la influencia de fuentes geotermales o aguas subterráneas

con altas concentraciones de As, así como alguna actividad humana relacionada con la minería.

Los valores de fondo hidrogeoquímico de As en los *lagos* son muy parecidos a los observados en los ríos, ya que están controlados básicamente por los mismos factores. Estos valores aumentan si existe alguna influencia geotermal o minera.

El valor medio de la concentración de As en el *agua de mar*, normalmente, presenta muy pocas variaciones, situándose en torno a 1,5 µg/L. Las concentraciones en los estuarios son más variables, como resultado de las desembocaduras de los ríos, variaciones en la salinidad y gradientes redox, aunque bajo condiciones naturales son inferiores a 4 µg/L.

Los valores de fondo hidrogeoquímico de As en *aguas subterráneas* son generalmente inferiores a 10 µg/L (Edmunds et al, 1989, Welch et al, 2000) y muchas veces sustancialmente menores. Sin embargo, la literatura muestra un amplio rango de concentraciones que van desde valores inferiores a 0,5 µg/L hasta 5.000 µg/L, en condiciones naturales y diversidad de ambientes hidrogeoquímicos, tanto en acuíferos oxidantes como reductores y en áreas afectadas por actividad geotermal, minera e industrial.

Ocurrencia: especiación química

El arsénico es quizás el único entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones (por ejemplo As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U, Re) que puede movilizarse a valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5) y bajo condiciones oxidantes y reductoras. El arsénico ocurre en el ambiente en varios estados de oxidación (-3, 0, +3 y +5), pero en las aguas naturales se encuentra mayoritariamente en forma inorgánica como oxianiones de arsénico trivalente (arsenito, As(III)) o arsénico pentavalente (arseniato, As(V)). Las formas orgánicas de arsénico pueden producirse por actividad biológica, principalmente en aguas superficiales, o por contaminación industrial, pero normalmente a muy pequeñas concentraciones.

El potencial redox (Eh) y el pH son los principales factores que controlan la especiación de As, y por tanto su movilidad. Como se observa en el diagrama Eh-pH de las especies de As (figura A.2), bajo condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre el As(III), encontrándose como H_2AsO_4^- a pH bajos, inferiores a 6,9, mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (H_3AsO_4 y AsO_4^{3-} son las especies presentes en condiciones extremadamente ácidas o básicas, respectivamente). Bajo condiciones reductoras, donde predomina el As(III), a pH inferior a 9,2, la especie neutra H_3AsO_3 será la predominante (Brookins, 1988; Yan et al, 2000).

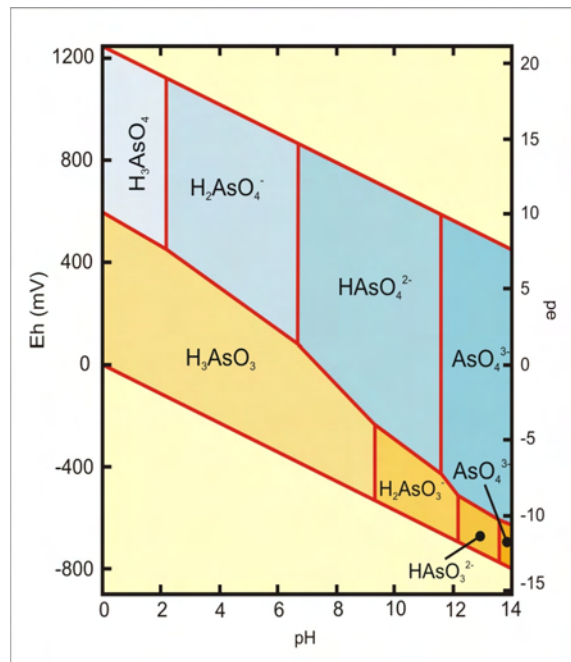


Figura A.2. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O a 25°C y 1 bar de presión total

En general, la forma pentavalente de arsénico As (V) tiende a predominar frente a la forma trivalente As (III) en las aguas superficiales, más oxigenadas que las aguas subterráneas. Sin embargo, en estas últimas no siempre predomina la forma trivalente, pudiéndose encontrar ambos estados de oxidación (Lillo, 2005).

2.4. Mecanismos de liberación de arsénico

La concentración de As en las aguas naturales está controlada en gran medida por procesos de interacción sólido-solución. Los procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida más importantes que controlan la movilidad de arsénico en el agua son las reacciones de adsorción/desorción y las reacciones de precipitación-disolución. Los mecanismos de liberación de As en el agua más estudiados en la bibliografía (Smedley and Kinniburgh, 2002), son:

- *Desorción en condiciones oxidantes a pH alto.* Bajo condiciones típicas próximas a la neutralidad de muchos medios naturales, el arsénico es fuertemente adsorbido por minerales óxidos como ion arseniato. Las condiciones de adsorción-desorción son descritas mediante isothermas de adsorción (o desorción). La isoterma de adsorción relaciona la concentración de un determinado componente en solución con su concentración en la superficie de la partícula.

Las isothermas para los dos estados de oxidación del arsénico [As(III) y As(V)] son muy diferentes, incluyendo su dependencia del pH (figura A.3). La naturaleza sumamente no lineal de la isoterma de adsorción del arseniato asegura que la cantidad de As adsorbido es relativamente grande, incluso cuando las concentraciones disueltas de As son bajas. La adsorción protege a muchos medios naturales de la extensión de problemas de toxicidad de As. Al incrementar el pH, especialmente por encima de 8.5, el As se desorbe de la superficie de los óxidos, y por tanto, se incrementa la concentración de As en solución.

El pH puede incrementarse por varias razones, pero la más importante en este contexto es la adsorción de protones por los minerales y las reacciones de intercambio iónico, combinado con el efecto de evaporación en regiones áridas y semiáridas. La desorción a pH altos es, probablemente, el principal mecanismo de liberación de As en el agua bajo condiciones oxidantes. Esto se refleja en una correlación positiva entre la concentración de As y el incremento de pH (Robertson, 1989; Smedley et al, 2002).

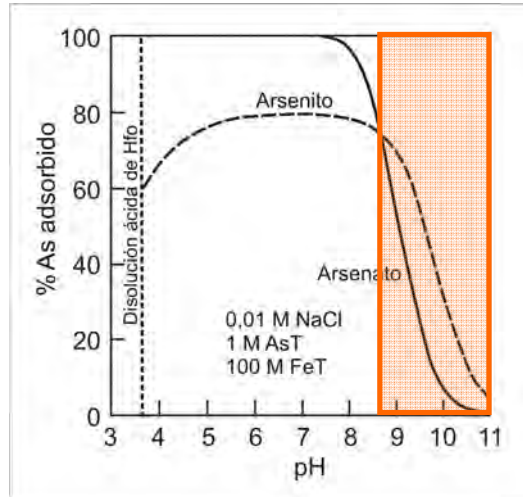


Figura A.3. Curvas de adsorción de As(III) y As(V) en función del pH. Fuente: Smedley and Kinniburgh, 2002

El aumento de pH, induce la desorción de una gran variedad de oxianiones, aunque otros, como el fosfato, vanadato, uranilo y molibdato tenderán a acumularse. Estos aniones específicamente adsorbidos interaccionan con los lugares de adsorción de los óxidos de forma competitiva. El fosfato en particular juega un papel muy importante al ocupar lugares de adsorción, ya que es más abundante que el As y se une más fuertemente a la superficie de los óxidos. A pH 7, el As(V) se adsorbe tan fuertemente como el fosfato (Kingston et al, 1971).

- *Desorción y disolución de As debido a cambios a condiciones reductoras.* La aparición de condiciones fuertemente reductoras permiten la reducción de Fe(III) y probablemente de SO_4 , favoreciendo la liberación de As. La principal causa para llegar a condiciones reductoras es la rápida acumulación y enterramiento de sedimentos. La cantidad de C orgánico enterrado determinará la rapidez con que se alcanzarán las condiciones reductoras. Una de las primeras consecuencias de alcanzar condiciones reductoras es el cambio de As(V), fuertemente adsorbido, a As(III), menos fuertemente adsorbido. El cambio en el estado redox de los iones adsorbidos puede tener repercusiones, ya que afecta a la intensidad con la que otros aniones puedan competir por los lugares de

adsorción. En ausencia de otros aniones adsorbidos específicamente, la adsorción de As(III) en los óxidos de Fe es independiente del pH.

- *Disolución de minerales.* Las reacciones de disolución de los minerales tienden a ser más rápidas bajo condiciones extremas de pH y Eh. Los óxidos de hierro se disuelven bajo condiciones fuertemente ácidas y reductoras. Los elementos minoritarios, incluido el As, presentes en el mineral serán liberados durante su disolución. Esto puede explicar, en parte, la presencia de altas concentraciones de As áreas mineras y en aguas subterráneas fuertemente reductoras.

La oxidación de sulfuros, particularmente la oxidación de la pirita, puede ser una fuente importante de As, especialmente, donde estos minerales estén expuestos a la atmósfera debido a un descenso de nivel piezométrico. Esto puede ocurrir en aguas subterráneas altamente reductoras ricas en SO_4 , Fe y metales traza. El Fe disuelto tiende a precipitar como óxidos y oxihidróxidos de Fe produciendo así, la readsorción y coprecipitación del As(V) disuelto. Como señalan BGS y DPHE (2001), la readsorción de arsénico en el óxido (que puede llegar al 90% del arsénico codisuelto de la pirita), hace que el mecanismo de movilización de As por oxidación de la pirita no se considere como el más eficiente en cuanto a la movilización de arsénico.

La disolución reductiva de óxidos de Fe(III) ha sido extensamente discutida en la literatura. Las aguas con pH cercano al neutro y altas concentraciones de Fe son aguas anaeróbicas. La disolución congruente de un óxido de Fe típico sin precipitación de fases secundarias de Fe solo podría liberar unos pocos $\mu\text{g}/\text{l}$, lejos de los valores encontrados en aguas subterráneas reductoras ricas en As. La secuencia precisa de acontecimientos que ocurren durante la disolución reductiva de óxidos de Fe(III), incluidos adsorción y coprecipitación de As, es compleja y no se ha estudiado con detalle. La reducción de ambos, el óxido de Fe(III) y el As(V) está catalizada microbianamente y la velocidad relativa depende de la viabilidad y el suministro de nutrientes de la variedad microbiana específica (Ehrlich, 1996). Por supuesto, la disolución reductiva no puede explicar, las altas concentraciones de As en ambientes oxidantes.

- *Desorción por reducción del área superficial de los minerales.* El área superficial de los minerales se reduce debido a su evolución a fases de mayor cristalinidad, donde las partículas y agregados aumentan su tamaño, reduciendo así su superficie específica, y por tanto las sedes de intercambio donde se halla el arsénico adsorbido, con la consiguiente movilización de este a la fase acuosa. Debido al carácter no lineal más acusado de la isoterma de As(V), la desorción mediante este mecanismo es mucho más acusada para el As(V) que para el As(III) (Lillo, 2005).

- *Desorción por reducción de la fuerza de enlace As-mineral.* Bajo condiciones fuertemente reductoras, especialmente en los óxidos de Fe, se produce la reducción de Fe(III) a Fe(II). Esto tiende a reducir la carga positiva neta de la superficie (o aumentar la carga negativa neta) y por tanto reduce la interacción electrostática entre la superficie y los iones (BGS y DPHE, 2001).

3. Geoquímica del Mercurio

3.1. Introducción

El mercurio (Hg) es el único metal que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y el único que aparece en forma gaseosa en la naturaleza. Además, es el más móvil de todos los metales (Clarkson, 2002).

El mercurio se presenta en la naturaleza en tres estados de oxidación; 0 (Hg^0 , mercurio metálico o elemental), I (Hg^{1+} , ión mercurioso) y II (Hg^{2+} , ión mercúrico). Las propiedades y el comportamiento del mercurio dependen de su estado de oxidación. La mayoría de Hg presente en la atmósfera se encuentra como vapor de mercurio elemental. En aguas, suelos y sedimentos, el mercurio se puede encontrar como sales inorgánicas y complejos orgánicos (Adriano, 2001). El ión mercúrico (Hg^{2+}) es, generalmente, la especie inorgánica más abundante en el medio y puede formar parte de diferentes compuestos, principalmente HgO , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 y HgS . Los compuestos orgánicos son muy importantes a causa de su abundancia y su alta toxicidad. En comparación con los compuestos inorgánicos el mercurio tiene constantes de estabilidad muy altas con ligandos

orgánicos, lo que explica que estas sustancias persistan en el medio ambiente. Además, son muy peligrosos ya que pueden acumularse en el organismo a causa de su lenta degradación, y en ciertas cantidades puede afectar al sistema central de animales superiores (Morell y Hernández, 2000).

El proceso que origina los compuestos orgánicos se denomina metilación y las principales formas (entre otras) de mercurio orgánico son el metilmercurio [CH_3Hg^+] y el dimetilmercurio [$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$], aunque este último es menos soluble que el primero. Este proceso se da en el medio ambiente a partir de mercurio inorgánico y a veces suele estar implicada la acción de varios tipos de bacterias, entre ellas las bacterias reductoras de sulfatos. La metilación puede ocurrir tanto en condiciones aerobias como anaerobias, aunque estas últimas son las más favorables. Los factores que influyen en la formación de las especies metiladas son varios y entre ellos podemos citar: la cantidad de oxígeno disuelto presente, la concentración de S^{2-} , el pH, la presencia de arcillas o materia orgánica, la presencia de bacterias y las condiciones redox. De hecho, aunque la proporción de metilmercurio con respecto al mercurio total oscila entre el 1-2% en medios acuáticos, en peces puede superar el 80% (Morell y Hernández, 2000).

Tiene siete isótopos estables con las siguientes abundancias; ^{195}Hg (0.15%), ^{198}Hg (10.1%), ^{199}Hg (17.0%), ^{200}Hg (23.3%), ^{201}Hg (13.2%), ^{202}Hg (29.6%) y ^{204}Hg (6.7%).

Existen muchos minerales de mercurio; los más comunes son los sulfuros cinabrio ($\alpha\text{-HgS}$, 86.2% Hg) y metacinabrio ($\beta\text{-HgS}$); otras fuentes menos importantes son la livingstonita ($\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{O}_3$) y alrededor de otros 25 minerales que contienen mercurio.

Desde el siglo XVI el mercurio se ha utilizado en la cura de la sífilis, aunque su origen debe ser mucho más antiguo, pues este uso ya lo mencionan Plinio y Discórides. Esta utilización terapéutica del mercurio responde a la visión general de la época, en la que se veía al mercurio como la panacea de todos los males, ya que los medicamentos que contenían mercurio producían un exceso de salivación que era considerado como un síntoma de buena terapia (Fergusson, 1990).

Debido a sus diversas propiedades, el mercurio tiene aplicaciones en los campos de la ciencia, industria y agricultura. La industria aprovecha sus propiedades físicas y químicas como son su baja conductividad eléctrica, su buena conducción del calor, su color brillante y sus propiedades desinfectantes y conservativas. Los compuestos de mercurio se utilizan en interruptores y termostatos, en sistemas de refrigeración, bactericidas, fungicidas e insecticidas, en pinturas, en el mercuriocromo y en el thimerosal, pilas, fluorescentes, empastes, bombillas de alta intensidad, etc. (Morell y Hernández, 2000).

Uno de los principales usos del mercurio es como cátodo móvil en células cloroalcalinas para la producción de NaOH y Cl₂ a partir de salmuera, lo que ha sido una de las principales causas de los altos niveles de mercurio en el mar Mediterráneo.

3.2. Fuentes de Mercurio

- *Fuentes naturales.* La corteza terrestre contiene aproximadamente 50 ppm de mercurio, principalmente como sulfuros. El mercurio está presente en todo tipo de rocas; en las rocas ígneas el contenido de Hg es, generalmente, menor de 200 ppb; las rocas sedimentarias, en general, tienden a contener más Hg que las ígneas. Las pizarras con altos contenidos en materia orgánica son particularmente ricas en Hg.

Los minerales de mercurio son principalmente cinabrio rojo (HgS), metacinabrio negro (sulfuro mixto), o ambos (polimorfos de HgS), y otros asociados a piritas (sulfuro de hierro), a estibina (sulfuros de antimonio) y a otros sulfuros: Zn, Cu y Pb. El cinabrio contiene más del 96% de mercurio y se asocia a rocas volcánicas y manantiales termales, lo que sugiere un origen cortical profundo o mantélico. Las concentraciones de mercurio en los distintos compartimentos ambientales se observan en la tabla A.2

Tabla A.2. Concentración (ppb) de Hg en el medio ambiente. Fuente: Adriano, 2001

TIPO DE ROCA/SEDIMENTO	CONTENIDO Hg (ppb) (rango)
Rocas Ígneas	5-250
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	55 (<10-300)
Rocas carbonatadas	40 (40-220)
Rocas fosfatadas	120
Rocas Metamórficas	
Pizarra	5-3250
Suelos	70 (20-250)
Sedimentos	5-100
Suelos cercanos a depósitos de Hg	> 250 ppm
Medio Hidrológico	
Agua de lluvia, nieve	0.2 (0.01-0.48)
Agua de mar	0.3-1.0
Agua subterránea	0.05 (0.01-0.10)
Ríos	0.2-0.7
Lagos	1-5

El mercurio también puede tener otros orígenes naturales como el que se da en algunos ambientes, como las islas de Hawai, las altas concentraciones de Hg en aire, agua, suelos, rocas,... son debidas a zonas geotermales. Además, también pueden indicar zonas de mineralización de sulfuros, yacimientos de petróleo y gas o de estructuras profundas, como zonas de rift y fallas regionales (Morell y Hernández, 2000).

▪ *Fuentes antrópicas.* Las industrias que comercializan productos que contienen mercurio (citados anteriormente) emiten, directa o indirectamente, altas cantidades de metal al medio. La explotación de yacimientos, los procesos metalúrgicos e industriales, las centrales térmicas de carbón, las aguas residuales urbanas, el uso de plaguicidas, termómetros, catalizadores, barómetros, pinturas, amalgamas, fármacos, baterías, son las

fuentes principales. Además, se deben añadir las emisiones derivadas de la combustión de combustibles fósiles, la incineración de residuos, pinturas, actividades de minería y fundición, y la industria de cloro-alcálinos que también arrojan mercurio a la atmósfera (Adriano, 2001).

Todas estas actividades liberan mercurio al medio ambiente ya sea en estado gaseoso, en disolución o por vertido accidental de mercurio en estado libre, contaminando así la atmósfera, el suelo y la hidrosfera. Por medio de diversas reacciones, este metal puede formar compuestos orgánicos fácilmente asimilables por los organismos, introduciéndose de este modo en la cadena trófica.

La comparación entre los datos actuales y los históricos indica que la carga de Hg atmosférico global total ha aumentado desde principios del periodo industrial en un factor de entre 2 y 5, donde las emisiones antropogénicas superan en la actualidad a las emisiones de origen natural, con un 70-80% del mercurio total de la atmósfera originado por fuentes artificiales (Mason et al. 1994).

3.3. Mercurio en el agua

Abundancia y distribución

La concentración de mercurio en los ríos varía entre 0,2 y 0,7 $\mu\text{g/L}$. Estos valores pueden verse superados en zonas mineras de extracción de mercurio y zonas geotermales. Cabe destacar el caso de varios ríos del Amazonas en Brasil, donde se estima que entre 70 y 130 toneladas de mercurio son liberadas anualmente (procedentes de actividades mineras), de los cuales 30-60 toneladas son liberadas a suelos y ríos. Como consecuencia, en el río Madeira, el afluente con mayor caudal y carga sedimentaria del río Amazonas, las concentraciones de mercurio, encontrado en el tejido muscular de peces carnívoros supera los 2,7 $\mu\text{g/g}$. Además, alrededor del 95% del contenido total de mercurio está en forma de metilmercurio (Pfeiffer et al., 1989; Adriano, 2001).

Los valores de fondo hidroggeoquímico de Hg en los lagos son muy parecidos a los observados en los ríos, ya que están controlados básicamente por los mismos factores,

aunque podemos encontrar concentraciones un poco más elevadas, normalmente menores de 5 ó 6 $\mu\text{g/L}$.

El *agua de mar* y los sedimentos marinos tienen, generalmente, bajas concentraciones de mercurio (Cossa et al., 1997). Las altas concentraciones en sedimentos tienen origen natural, como es el caso del mar Mediterráneo (Bargagli et al., 1988), en cuya base se encuentra el 65% de los minerales de Hg totales en el mundo (Buffoni et al., 1982), o son el resultado de la contaminación industrial (Marins et al., 1999).

Normalmente, las concentraciones de mercurio en las *aguas subterráneas* son bajas. Por ejemplo, las aguas subterráneas de Suecia muestran niveles de mercurio en el rango de 0,02 a 0,07 $\mu\text{g/L}$, con una media de 0,05 $\mu\text{g/L}$ (Wicklander, 1969; Adriano, 2001). Estas concentraciones pueden aumentar tanto por causas naturales, debido a la presencia de zonas geotermales, como por causas antrópicas, como son las actividades mineras de extracciones del metal.

Ocurrencia: especiación química

La movilidad y biodisponibilidad del mercurio depende de la especie química en la cual se encuentre. Factores como el pH, el potencial redox, tipo de suelo y la presencia de materia orgánica afectan a la especiación química. En la figura A.4 se muestra el diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Hg-O-H-S-Cl, donde se puede observar que para valores de pH típicos de las aguas subterráneas, las especies dominantes son HgO y Hg₂Cl₂ en condiciones oxidantes; al ir disminuyendo el valor del potencial redox, predomina el mercurio elemental; y en condiciones reductoras domina la especie HgS.

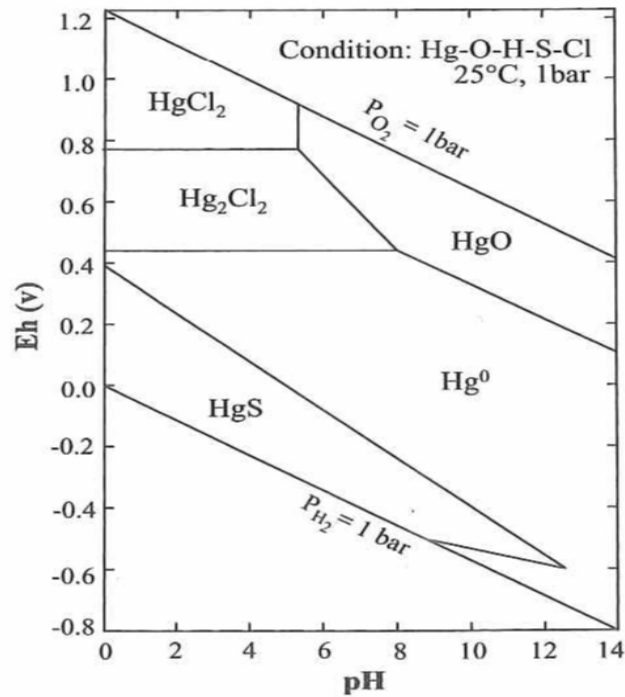


Figura A.4. Diagrama de estabilidad Eh-pH para el mercurio en el sistema Hg-O-H-S-Cl a 25°C y 1 bar de presión total. Fuente: Adriano, 2001

La materia orgánica, la presencia de arcillas y/o óxidos de hierro y manganeso en el suelo también juegan un papel muy importante en la movilidad del mercurio, ya que según diversos autores el Hg (II) se adsorbe en estas matrices (Adriano, 2001). Esta adsorción depende tanto de las propiedades del suelo como de la forma química del mercurio (Hogg et al., 1978). La mayor adsorción de todos los compuestos del mercurio se da en suelos con altos contenidos en materia orgánica y arcillas. La adsorción incrementa en el orden cloruro de metilmercurio < acetato fenilmercurio < cloruro mercúrico.

La adsorción de mercurio depende de varios factores, entre ellos, la forma química del mercurio, la reactividad de los coloides orgánicos e inorgánicos del suelo, el pH del suelo, el tipo de aniones y cationes en los complejos de intercambio, la materia orgánica y el potencial redox. Debido a su fuerte afinidad por el Hg, la concentración de cloruro podría ser un factor muy importante, afectando a la adsorción de mercurio. Barrow y Cox (1992)

ya relataron que el aumento de Cl^- disminuía la adsorción de Hg(II) en suelos margoarenosos a pH bajos, y con pequeños efectos al aumentar el pH. Al añadir Cl^- , se produjo un incremento considerable en la liberación de Hg de los sedimentos, confirmando la fuerte complejación Hg-Cl (Wang et al., 1991).

4. Geoquímica del Cromo

4.1. Introducción

El cromo (Cr) es un metal de transición que existe en todos los estados de oxidación, desde el -II hasta el VI, pero en aguas naturales, las formas III y VI son las más estables. Dentro del rango de pH y potenciales redox, el cromo puede existir de cuatro formas, dos trivalentes, como catión Cr^{3+} y anión CrO_2^- , y dos hexavalentes, como aniones $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} . La importancia de la química del cromo en biología, ecología y salud es debida a su presencia en varios compartimentos medioambientales, tanto como Cr (III) como Cr (VI). De las dos formas encontradas en la naturaleza, la forma trivalente es relativamente benigna, mientras que la hexavalente es tóxica.

El cromo tiene cuatro isótopos estables con las siguientes abundancias: ^{50}Cr (4.31%), ^{52}Cr (83.76%), ^{53}Cr (9.55%) y ^{54}Cr (2.38%).

El cromo es un elemento esencial para las plantas y los animales, ya que interviene en el metabolismo de la glucosa y aminoácidos y en la síntesis de los ácidos nucleicos. Su deficiencia puede causar diabetes, arterosclerosis, cataratas y problemas en el crecimiento.

La ingesta recomendada para un adulto es de 50 a 200 μg Cr (III)/día. A altas concentraciones puede tener efectos tóxicos, causando, entre otros, sensibilidad en la piel o cáncer de pulmón (Gaulhofer and Bianchi, 1991; De Haan y Zwerman, 1991).

El mineral de cromo más importante es la cromita (FeOCr_2O_3), que contiene un 68% de óxido crómico (Cr_2O_3) y el 32% de óxido de hierro (FeO).

La mayoría de Cr obtenido es utilizado en la industria metalúrgica, sobre todo en forma de aleaciones, destacando la producción de acero inoxidable (un 60%); la industria

refractaria (20%) y la industria química (20%). Las aleaciones de cromo, con Fe, Ni o Co, aumentan las propiedades anticorrosivas y mejora las propiedades mecánicas, incluyendo la dureza, fuerza y resistencia a la temperatura. Su uso en la industria refractaria es debido a que es químicamente inerte y a su elevado punto de fusión, produciendo ladrillos refractarios, morteros,... En la industria química los compuestos de Cr tienen aplicaciones en distintos campos: el óxido de Cr (III) se emplea como pigmento, catalizador y para la producción de metal puro; el óxido de Cr (VI) se utiliza en los audios y videos, debido a sus propiedades magnéticas; y los cromatos se utilizan para la oxidación de compuestos orgánicos y en la impregnación de la madera. Otras aplicaciones de los compuestos del Cr son el teñido de pieles (sulfato de Cr (III)), como pigmento en la industria de la construcción, en procesos de reproducción fotomecánica, como anticorrosivo en la industria petrolífera y como aditivo en las mezclas inflamables. En la industria cerámica el Cr_2O_3 se utiliza como materia prima en la fabricación de colorantes. Su color varia con el tipo de vidriado utilizado y la temperatura de cocción (Barba, 2005).

El Cr (III) es un elemento esencial para humanos y animales, pero el Cr (VI) no lo es, y actúa como un potente cancerígeno, especialmente en el marco laboral.

4.2. Fuentes de Cromo

- *Fuentes naturales.* Es un elemento omnipresente en el medio ambiente, encontrándose en diferentes concentraciones en el aire, suelo, agua y en toda la materia biológica. Es el elemento 21 en cuanto a abundancia de la corteza terrestre, encontrándose concentraciones alrededor de 100 ppm en rocas; además, ocupa el cuarto lugar entre los metales de importancia biológica. Aunque son conocidos alrededor de 40 minerales con diferentes contenidos de cromo, cabe citar la *chromita* (FeOCr_2O_3) como único mineral de interés económico (ya que es utilizado para la producción de Cr) y con menor importancia la *krokoita*. La concentración de cromo en los distintos compartimentos ambientales se observan en la tabla A.3.

Tabla A.3. Concentraciones de cromo (ppm) en diversos ambientes

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Cr (rango) (mg/l)
Rocas Ígneas	
Ultramáficas	1800 (1000-3400)
Granito	20 (2-90)
Basalto	200 (40-600)
Rocas Sedimentarias	
Arenas/ areniscas	35
Arcillas	120 (30-590)
Rocas carbonatadas	10 (<1-120)
Rocas Metamórficas	
Pizarra	100 (26-1000)
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de mar	0.3 (0.2-50)
Aguas dulces	1 (0.1-6)

▪ *Fuentes antrópicas.* El cromo de origen antrópico puede ser originado por las siguientes industrias: productos de papel, químicos orgánicos incluyendo petroquímicos, químicos inorgánicos, fertilizantes, trabajos con metal y fundición, productos textiles, taninos y acabado del cuero y centrales eléctricas. Todas estas industrias emiten cromo a la atmósfera, siendo la metalúrgica la principal fuente antropogénica de este metal. Además de vertidos de aguas residuales capaces de contaminar las aguas superficiales y subterráneas. Por otro lado fertilizantes típicamente utilizados contienen desde trazas hasta, a veces, cientos de ppm de Cr (por ejemplo fertilizantes de P, contienen entre 30-3.000 ppm de Cr, superfosfatos de 60-250 ppm) (Adriano, 2001).

4.3. Cromo en el agua

Abundancia y distribución

El contenido de cromo en el *agua de mar* varía en un amplio rango, normalmente entre 0,2 y 0,6 µg/L.

La concentración media de cromo en el *agua dulce* varía de 1 a 10 µg/L.

Los *ríos* contienen aproximadamente 1 µg/L de cromo, aunque se pueden encontrar concentraciones mayores, por ejemplo, 5-20 µg/L en el río Rin, y 10-40 µg/L en el río Elba.

El fitoplancton contiene aproximadamente 4 mg/L de cromo, los peces entre 0,03 y 2 mg/L, y los crustáceos aproximadamente 0.7 mg/L (todos los valores en masa seca).

Bajo condiciones normales, las plantas contienen aproximadamente de 0,02 a 1 mg/L de cromo (masa seca), aunque se dan valores hasta de 14 mg/L.

En aguas naturales el cromo trivalente es más abundante.

Ocurrencia: especiación química

La movilidad, solubilidad, transformación, especiación y absorción del cromo dependen de factores como el pH, estado de oxidación del Cr, presencia de materiales oxidantes o reductores, óxidos de Fe y Mn, y potencial redox.

El pH afecta a la solubilidad de las formas de Cr y por tanto a la adsorción en suelos y su biodisponibilidad por las plantas, la adsorción disminuye con el incremento de pH.

El estado de oxidación del cromo es muy importante en relación a su movilidad y papel en la nutrición de las plantas y los humanos. La forma hexavalente es más tóxica y móvil que la forma trivalente, y su movilidad aumenta a pH relativamente bajos.

Ambos, Cr (VI) y Cr (III) se encuentran en la naturaleza, pero el último es el predominante. El Cr (III), un estado inactivo biológicamente, existe, pero al ponerse en contacto con el aire es oxidado rápidamente a Cr (VI), una forma activa biológicamente del cromo (Wexler, 1998). El estado de oxidación depende del pH y del potencial redox (Eh); en

la figura A.5 se puede observar el diagrama de estabilidad pH-Eh de las especies de cromo en sistemas acuosos. A potenciales redox y pH bajos, la especie Cr (III) es dominante. A pH neutro, el Cr (VI) puede ser la forma de cromo dominante en sistemas naturales; a pH 7, la concentración de CrO_4^{2-} puede igualarse a la de $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ en suelos bien aireados.

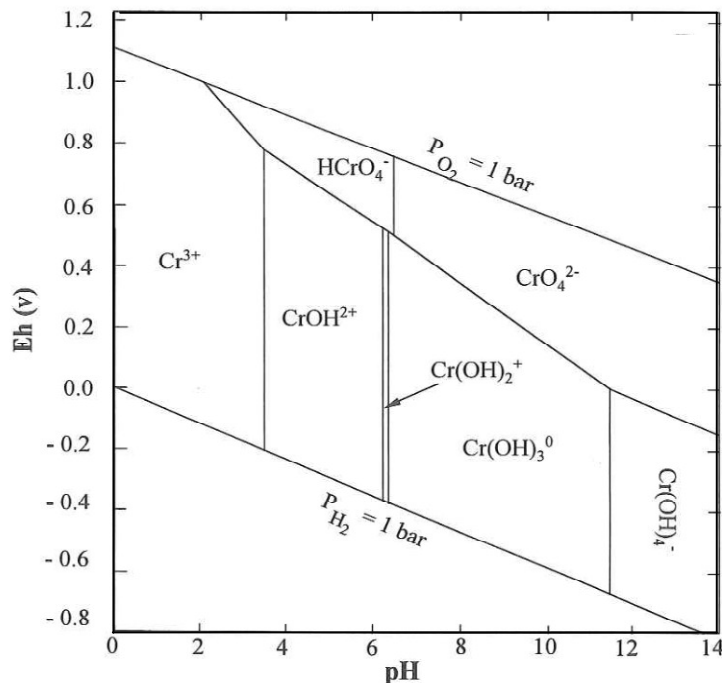


Figura A.5. Diagrama de estabilidad Eh-pH de las especies de cromo en un sistema acuoso.
Fuente: Adriano, 2001

5. Geoquímica del Selenio

5.1. Introducción

El selenio (Se) pertenece al mismo grupo de la tabla periódica (grupo IV) que el oxígeno y el azufre. Junto con el As, se clasifica como un elemento metaloide, con propiedades de ambos, metales y no metales (Sarkar, 2002). Debido a su similitud química con el S, ambos tienen los mismos estados de oxidación, tienen formas alotrópicas monoclinicas y rómbicas similares, forman compuestos orgánicos e inorgánicos parecidos y tienen radios iónicos similares (Se, 1.91 Å y S, 1.84 Å), el selenio puede sustituir al azufre, tanto en compuestos

orgánicos como inorgánicos. Esto sumado al amplio intervalo de estados de oxidación permite a ambos elementos participar en reacciones como aceptores y dadores de electrones, convirtiéndolos en elementos ideales para sistemas biológicos activos (Matamoros, 2001).

El selenio tiene varios estados de oxidación: -II, 0, II, IV y VI, pero los más importantes en estado natural son -II (seleniuros), 0 (estado elemental), IV (selenitos), y VI (seleniats). El selenio elemental (Se^0) está asociado con compuestos de azufre como sulfuros y piro-sulfuros. El selenito (SeO_3^{2-})[Se(IV)] y seleniato (SeO_4^{2-})[Se(VI)] son iones comunes en suelos y aguas naturales, siendo altamente solubles en agua. El selenio puede ser fácilmente oxidado de selenio elemental a Se(IV) y Se(VI) (Adriano, 2001).

El selenio tiene seis isótopos naturales estables con las siguientes proporciones: ^{74}Se , 0.87%; ^{76}Se , 9.02%; ^{77}Se , 7.58%; ^{78}Se , 23.52%; ^{80}Se , 49.82%; y ^{82}Se , 9.19% (Faure and Mensing, 2005).

El selenio, geoquímicamente, se encuentra asociado con el cobre y se asocia en menor medida a elementos como la plata, plomo, mercurio, bismuto, cobalto y níquel, con los que forma seleniuros. La ocurrencia de minerales de selenio es rara, sin embargo, se conocen más de 40 minerales de selenio entre los cuales se encuentran: la ferroselita (FeSe_2), la clausalita (PbSe), la aquilarita (Ag_2Se), la selenobismutita (Bi_2Se_3) y la tiemanita (HgSe). El selenio también forma un gran número de compuestos orgánicos similares a los del azufre, pero ni el Se ni el S son constituyentes esenciales en minerales de silicato formadores de rocas.

Los compuestos de selenio son utilizados en la fabricación de celdas fotoeléctricas, medidores de exposición fotográfica y celdas solares aprovechando sus propiedades fotovoltaicas y fotoconductoras. También se utiliza en serigrafía, tintas fotográficas, como aditivo del acero inoxidable, como pigmentos naranjas y marrones, en plásticos y cerámicas, fabricación de vidrio, como aditivo del caucho con el fin de aumentar su resistencia al calor, abrasión y oxidación, así como en insecticidas y fungicidas (Matamoros, 2001).

El selenio es un antioxidante que se utiliza en aceites vegetales y minerales, lubricantes, y tintas; y en combinación con la vitamina E se puede encontrar como suplemento de la dieta. El sulfuro de selenio (Se_2O_2) es usado como agente terapéutico en champús para ciertas condiciones capilares (Adriano, 2001).

5.2. Fuentes de Selenio

- *Fuentes naturales.* La abundancia del selenio en la corteza terrestre es del orden de 0,05 a 0,09 mg/Kg, lo cual representa 1/6000 de la abundancia del azufre y 1/50 de la abundancia del arsénico. Ocupa la posición 68 de abundancia terrestre, por delante del Hg. Aunque el selenio se encuentra en muchos materiales geológicos, las mayores concentraciones las encontramos en las rocas sedimentarias, donde pueden alcanzar los 675 mg/Kg (en pizarras negras); también se encuentra en altas concentraciones en rocas fosfatadas, oscilando entre 1 y 300 mg/Kg. En contrapartida, las rocas ígneas contienen pequeñas cantidades de selenio, normalmente menores de 0,20 ppm, mientras las cenizas y tobas volcánicas pueden tener cantidades mayores. Así mismo, las rocas carbonatadas contienen cantidades pequeñas de selenio. La tabla A.4 muestra las diferentes concentraciones de Se en el medioambiente.

Tabla A.4. Concentraciones de Se en diferentes ambientes geológicos

TIPO DE ROCA/AGUA	CONCENTRACIÓN Se (rango) (ppm)
Rocas Ígneas	0.05 (< 0.20)
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	0.05
Rocas fosfatadas	<20 (1-300)
Calizas	0.08 (0.1-6)
Arcillas	0.00017
Rocas Metamórficas	
Pizarra	0.60 (<1-675)
Pizarra negra	24.1
Medio Hidrológico	µg/1
Agua de mar	0.2 (0.1-0.2)
Aguas dulces	0.2 (0.1-400)

Las principales fuentes naturales de Se son las erupciones volcánicas y los sulfuros metálicos asociados con actividades ígneas.

Los niveles máximos de Se en minerales son: pirita, 5%; marcasita, 0,65% y calcocita, 5%(Adriano, 2001).

▪ *Fuentes antrópicas.* Las prácticas agrícolas, la combustión de carbón y sus residuos, y la deposición atmosférica son las principales fuentes antropogénicas. Se ha demostrado la eficacia del tratamiento de cultivos con Se (como Na_2SeO_3), produciendo un incremento en la concentración de selenio en las plantas. Los fertilizantes macronutrientes son otra fuente de Se en la agricultura, especialmente en fertilizantes fosfatados. La quema de combustibles fósiles, incluyendo carbón y fuel-oil, puede ser una importante fuente de Se a la atmósfera. El selenio de las cenizas derivadas de la combustión está totalmente disponible para las plantas y pueden poner algunas restricciones a la aplicación de este subproducto en el suelo (Adriano y Weber, 1998; Adriano, 2001). Esto puede acumularse en el tejido de las plantas en un rango de cientos de ppm y más de dos órdenes de magnitud por encima de

la media necesaria para el crecimiento de las plantas. Además, la solubilidad y posterior filtrado del Se de las cenizas pueden resultar tóxicas para el medio acuoso (por ejemplo, la bioacumulación de selenio en peces). Por último, la deposición atmosférica ha incrementado en un 15% la concentración de Se en el suelo en el último siglo, y representa entre el 33 y el 82% del Se depositado en las hojas de las plantas. La deposición atmosférica se ve influenciada por la proximidad geográfica al foco de emisión, con niveles mayores asociados a zonas industriales y costeras; también se ve afectada por las características climatológicas, siendo mayor en los meses de invierno (Adriano, 2001).

5.3. Selenio en el agua

Abundancia y distribución

En la *atmósfera* el selenio se presenta como constituyente traza; sin embargo, existen emisiones naturales de selenio a la atmósfera que se cifran en $4,1 \cdot 10^8$ g/año y alrededor de $140 \cdot 10^8$ g/año las emisiones antrópicas (Salomons y Förstner, 1984).

En el *agua dulce*, la concentración de selenio se sitúa en el intervalo de 0,02 a 1 $\mu\text{g/L}$, siendo las formas químicas más habituales el HSeO_3^- y SeO_4^{2-} .

El *agua de mar* tiene una concentración en selenio muy baja, del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g/L}$.

Ocurrencia: especiación química

La solubilidad y movilidad del selenio depende de diversos procesos, tales como adsorción, precipitación, y transformaciones, lo cual depende a su vez, de la especie química de selenio, el pH, potencial redox, etc. El selenio en la naturaleza presenta cuatro estados de oxidación: VI (seleniatos), IV (selenitos), 0 (Se elemental) y -II (seleniuros). Aunque los datos de solubilidad de los minerales de Se son todavía incompletos, las reacciones de precipitación-disolución pueden jugar un importante papel en la determinación de concentraciones de Se en fase acuosa. Las especies de Se en disolución se presentan en tres estados de oxidación:

1. Seleniatos (VI): SeO_4^{2-} , HSeO_4^- y H_2SeO_4 (ácido selénico)
2. Selenitos (IV): SeO_3^{2-} , HSeO_3^- y H_2SeO_3 (ácido selenioso)
3. Seleniuros (-II): Se^{2-} , HSe^- , H_2Se (seleniuro de hidrógeno) y R_2Se (seleniuros orgánicos)

En la figura A.6 se representa el diagrama pH-Eh para el selenio. En condiciones altamente oxidantes, el SeO_4^{2-} es la especie dominante en solución, tanto en condiciones ácidas como alcalinas. En el rango medio de valores de Eh, HSeO_3^- y SeO_3^{2-} son las especies en solución más importantes; la especie HSeO_3^- predomina en condiciones ácidas y SeO_3^{2-} es la especie principal bajo condiciones alcalinas. En condiciones fuertemente reductoras, HSe^- es la especie en solución más importante, especialmente en el rango de pH alcalinos; en condiciones fuertemente ácidas, predomina la especie H_2Se . En estudios sobre terrenos alcalinos oxidantes de las zonas áridas del valle de San Joaquin, California, se observó que el Se (VI) es la forma soluble de selenio, mientras que Se (IV) representa la especie de selenio adsorbida (Fujii et al. 1988; Fio y Fujii, 1990).

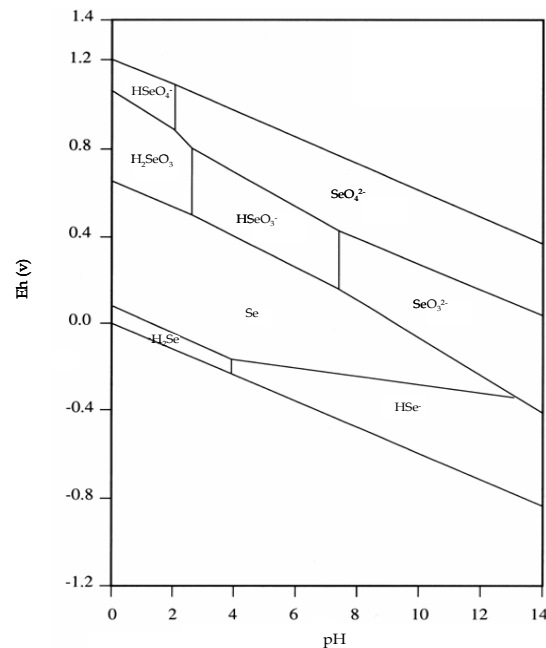


Figura A.6. Diagrama Eh-pH del sistema Se-H₂O

El Se (VI) es muy soluble y estable en ambientes oxidantes, y muy móvil en suelos, por tanto, fácilmente disponible por las plantas. Se convierte a formas más reducidas muy lentamente; no se adsorbe tan fuertemente como el Se (IV).

El Se (IV) es la forma soluble en condiciones medianamente oxidantes. Es fácilmente reducible a selenio elemental por el ácido ascórbico (vitamina C) o dióxido de sulfuro en ambientes acidificados por microorganismos. Es fácilmente inmovilizado por óxidos de Fe, hidróxidos amorfos de Fe y sesquióxidos de aluminio.

El selenio se encuentra en aguas naturales, principalmente, como Se (VI).

6. Geoquímica del Bario

6.1. Introducción

El bario (Ba) pertenece al grupo de los elementos alcalinotérreos, tiene estado de oxidación II y geoquímicamente es similar al calcio y estroncio.

El compuesto de bario más importante es la barita (BaSO_4). La mayor parte de la barita comercializada se utiliza como aditivo en fluidos de perforación. La barita circula por el pozo lubricando y refrigerando los equipos de perforación, eliminando colapsos en el sondeo y controlando la presión. Otro uso de la barita es en la producción de productos químicos de bario, y en la industria de pinturas, vidrios y plásticos.

El bario está presente en la naturaleza y representa aproximadamente el 0,04% de la corteza terrestre, con concentraciones entre 300 y 500 ppm; ocupa el número 14 en cuanto a abundancia.

La concentración de bario en suelos está en el rango de 100 a 3.000 ppm, siendo la media alrededor de 500 ppm. Los suelos cercanos a depósitos de barita pueden contener más de 3.7 % de bario.

El bario se acumula en los óxidos de Mn de los suelos, por tanto, el contenido de bario en depósitos sedimentarios manganésicos son normalmente altos (Peterson and Girling, 1981). Asimismo, la fijación de bario por los nódulos ferromanganésicos en el fondo del

océano, es considerado la mayor fuente de este elemento. En minerales como micas y feldespatos, el bario puede sustituir al potasio en la estructura. Debido a esto, cantidades elevadas de bario pueden ser disueltas y liberadas a la columna de agua bajo una combinación de condiciones altamente anaeróbicas y pH bajos (Carbonell et al., 1999).

El bario se usa en pirotecnia, como muchos otros elementos de los grupos A. El bario metálico tiene pocas aplicaciones prácticas, aunque a veces se usa para recubrir conductores eléctricos en aparatos electrónicos y en sistemas de encendido de automóviles. El sulfato de bario (BaSO_4) se utiliza también como material de relleno para los productos de caucho, en pintura y en el linóleo. El nitrato de bario se utiliza en fuegos artificiales y el carbonato de bario en venenos para ratas. Una forma de sulfato de bario, opaca a los Rayos X, se usa para examinar el sistema gastrointestinal.

6.2. Fuentes de Bario

- *Fuentes naturales.* El bario es un oligoelemento presente en las rocas ígneas y sedimentarias. Aunque no se encuentra libre en la naturaleza, está presente en diversos compuestos, el más común es el sulfato de bario (barita), y menos extendido, el carbonato de bario (witherita). Sus compuestos tienen una gran diversidad de aplicaciones industriales, pero el bario presente en el agua proviene principalmente de fuentes naturales. Los alimentos son la fuente principal de consumo para la población que no está expuesta por motivos laborales, aunque si la concentración de bario del agua es elevada, el agua de consumo puede contribuir significativamente a la ingesta total. La concentración de bario en diferentes compartimentos ambientales se puede observar en la tabla A.5.

Tabla A.5. Concentraciones de Ba en diferentes ambientes geológicos.
Fuente: Salomons and Förstner, 1984; ATSDR, 2007

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Ba (ppm)
Rocas Ígneas	423
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	400 (20-1.500)
Calizas	520 (150-1.500)
Arcillas	535 (150-1.500)
Rocas Metamórficas	
Pizarra	580
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de mar	6.5-7.6
Aguas dulces	30-300

▪ *Fuentes antrópicas.* Debido al uso extensivo del bario en las industrias, este elemento ha sido liberado al ambiente en grandes cantidades. Como resultado, las concentraciones de bario en el aire, agua y suelo pueden ser mayores que las concentraciones que ocurren de forma natural en muchos lugares. El bario es liberado a la atmósfera por las industrias mineras, de proceso de refinado, combustión del carbón y aceites, y durante la producción de compuestos de bario. Algunos de estos compuestos del bario, liberados durante los procesos industriales, se disuelven fácilmente en agua y son encontrados en lagos, ríos y arroyos, incluso a distancias alejadas de los puntos de emisión. Los compuestos del bario que son persistentes usualmente permanecen en la superficie del suelo, o en el sedimento de las aguas. El bario se encuentra en la mayoría de los suelos a bajas concentraciones. Estos niveles pueden ser más altos en vertederos de residuos peligrosos.

El Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) recomienda, respecto al aire, un límite de exposición (REL) de 0,5 mg/m³ para los compuestos solubles de bario. NIOSH también recomienda límites de 10 mg/m³ para polvos de sulfato de bario y 5 mg/m³ para la fracción respirable (NIOSH, 2005a y b).

6.3. Bario en el agua

El bario en el agua proviene principalmente de fuentes naturales. El acetato, nitrato y haluro son solubles en agua, pero el carbonato, cromato, fluoruro, oxalato, fosfato y sulfato son bastante insolubles. La solubilidad de los compuestos de bario incrementa al aumentar el pH (U.S. EPA, 2005). Los valores más altos encontrados en agua de bebida están asociados a aguas subterráneas de pH bajos de rocas ígneas graníticas, rocas volcánicas alcalinas y rocas sedimentarias ricas en manganeso.

El bario está presente en el *aire*, generalmente en forma particulada como resultado de emisiones industriales, como combustión de carbón y gasolina diesel e incineración de residuos. Las concentraciones están en el rango de 0,00015 a 0,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2004b).

En la mayoría de *aguas superficiales* y suministros de agua pública, aproximadamente en el 99%, se han encontrado concentraciones de bario en el rango comprendido entre menos de 5 y 15.000 $\mu\text{g}/\text{L}$, con concentraciones medias del orden de 10-60 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Saleh and Wilson, 1999; Neal et al., 1996; EPA, 2005).

A veces, las concentraciones de bario en suministros de *aguas subterráneas* exceden el nivel máximo de 2 mg/L recomendado por la EPA (EPA, 2002); esto puede ser debido a la erosión y lixiviación de bario de las rocas sedimentarias.

Para *aguas oceánicas*, Anderson y Hume (1968) han reportado una concentración media de bario igual a 6,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, correspondiente a un rango 0,8-37 $\mu\text{g}/\text{L}$, en la zona ecuatorial, y una concentración media de bario igual a 7.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, correspondiente a un rango 0,04-22,8 $\mu\text{g}/\text{L}$, para la región norte (Gobierno Argentina, 2004).

La cantidad de bario que se encuentra en el *suelo* varía entre 15 y 3.500 ppm.

7. Geoquímica del Vanadio

7.1. Introducción

El vanadio (V) es un elemento de transición blanco, dúctil y brillante. Se parece a algunos otros elementos de transición en que forma muchos compuestos que con frecuencia son complejos por su valencia variable. Presenta varios estados de oxidación, siendo los más comunes, II, III, IV y V. La forma pentavalente es la más soluble y la predominante en las aguas superficiales (Moore, 1991). Su tendencia a formar diversos oxianiones es una propiedad que comparte con el molibdeno (Mo), arsénico (As), wolframio (W) y fósforo (P).

En la naturaleza, el vanadio no se encuentra nunca en estado nativo, pero está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la patronita (VS_4), vanadinita [$Pb_5(VO_4)_3Cl$], roscoelita [$K(Al,V)_2(AlSi_3O_{10})(OH,F)_2$] y la carnosita [$[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$]. También se encuentra en rocas fosfatadas, arcillas y en algunos minerales de hierro, plomo, cobre y cinc, así como en depósitos que contienen carbono, como por ejemplo en carbón, petróleos, crudo y alquitrán.

En la naturaleza se puede encontrar un isótopo estable, el ^{51}V . Además, se han caracterizado quince radioisótopos siendo los más estables el ^{50}V , con un periodo de semidesintegración de $1,5 \times 10^{17}$ años, el ^{49}V , de 330 días, y el ^{48}V , de 15,9735 días. El resto tienen periodos de semidesintegración de menos de una hora, siendo la mayoría de menos de diez segundos.

Aproximadamente el 80% del vanadio producido se emplea como ferrovanadio (aleación de vanadio al 86%, hierro al 2% y carbono al 12%) o como aditivo en aceros. El pentóxido de vanadio (V_2O_5) se utiliza en la industria cerámica como agente colorante y como catalizador en la industria química, concretamente en la producción de anhídrido maleico y ácido sulfúrico. Este metal es el principal constituyente en las aleaciones de titanio de alta resistencia. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del aerosol del agua salada mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico. También forma parte

de algunos imanes superconductores y se emplea en algunos componentes de reactores nucleares. Es un importante estabilizador y se utiliza en las llantas de los coches para darle un mayor agarre, así como en aceros para los ejes de las ruedas, en cigüeñales, engranajes y otros componentes críticos (Adriano, 2001). Los compuestos del vanadio también son utilizados como mordientes en el teñido e impresión del algodón y para fijar la anilina negra en la seda.

El vanadio es un oligoelemento, lo que significa que el cuerpo lo utiliza en cantidades sumamente pequeñas. Realmente, en el caso del vanadio no sabemos aún si debe ser considerado un nutriente esencial a la salud. Sin embargo, se ha encontrado que puede tener una gran utilidad en el tratamiento de la diabetes. En 1985 investigadores canadienses encontraron que el vanadio volvió a la normalidad los niveles elevados de azúcar, en experimentos llevados a cabo con ratas. Estudios subsiguientes han demostrado que el vanadio también puede ayudar a reducir los niveles de colesterol y triglicéridos.

El vanadio y sus compuestos son tóxicos y deben manejarse con cuidado. Provocan daños crónicos y, en grandes dosis, paralizan los centros respiratorios. La máxima cantidad de vapor (o polvo) de V_2O_5 admitida es de 0.05 mg/m^3 .

7.2. Fuentes de Vanadio

- *Fuentes naturales.* El vanadio es omnipresente en la naturaleza, ocupa el puesto 22 entre los elementos de la corteza terrestre en cuanto a abundancia (110 ppm). Sus compuestos más comunes tienen estado de oxidación trivalente. Zenz (1980) estableció una concentración media de V en la corteza terrestre de 150 ppm. El V natural está presente en rocas ígneas, magnetitas titanioferrosas, ciertos depósitos de rocas fosfatadas, pizarras, algunos minerales de uranio y en depósitos asfálticos. El contenido de V de algunos suelos se encuentran entre 3 y 500 ppm, con una concentración media de 90 ppm (Bowen, 1979). En la tabla A.6 podemos observar las concentraciones de vanadio en los distintos compartimentos ambientales.

Tabla A.6. Concentraciones de V en diferentes ambientes geológicos.
Fuente: Siegel, 2002; Adriano, 2001; GTZ/BMZ, 1995.

TIPO DE ROCA/AGUA	CONCENTRACIÓN V (ppm)
Rocas Ígneas	135
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	20
Calizas	20
Arcillas marinas	120
Rocas Metamórficas	
Pizarra	130
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de mar	0.2-29
Aguas dulces	0.04-220
Ríos (Rhin)	0.1-11.6
Lagos (Constanza)	1.1-1.9

▪ *Fuentes antrópicas.* Los procesos industriales que pueden introducir directa o indirectamente V en el medioambiente son, principalmente; la producción de productos químicos y farmacéuticos, la minería, fundición y producción de aceros, aleaciones y catalizadores y el proceso de refinado del petróleo. Todos estos procesos emiten vanadio a la atmósfera, mayoritariamente, debido a la combustión de combustibles fósiles. En Estados Unidos, prácticamente todo el carbón quemado contiene altas concentraciones de V con un contenido medio de 30 ppm. En los años 70, se emitieron a la atmósfera alrededor de 1.750 toneladas de V debido a la combustión de carbón bituminoso, y alrededor de 375 toneladas procedentes de la combustión de carbón antracita (Zenz, 1980). Además, las cenizas de la combustión del petróleo pueden contener más del 38% de V en forma de pentóxido, dependiendo de la fuente de crudo. Se han encontrado crudos en Venezuela muy enriquecidos en V, con concentraciones de 1.400 ppm. La adopción del uso de la energía eléctrica como medida de reducción de la contaminación ha disminuido en un 85% la liberación de V al medioambiente procedente de cenizas.

A modo de comparación, en los años 80, las emisiones naturales de vanadio a la atmósfera se cifraban en $650 \cdot 10^8$ g/año, sin embargo, las emisiones de origen antropogénico alcanzaban los $2.100 \cdot 10^8$ g/año (Salomons y Förstner, 1984).

7.3. Vanadio en el agua

Abundancia y distribución

Las concentraciones de vanadio en el *aire* son bajas, aunque las áreas urbanas contienen mayores cantidades. En Illinois se han encontrado concentraciones medias entre 3,0-3,7 ng/m³ en áreas urbanas y entre 0,8-1,2 ng/m³ en áreas rurales.

En el agua, el vanadio pasa de forma trivalente a forma pentavalente. Los niveles encontrados en *aguas superficiales* se encuentran comprendidas entre 0,04 y 220 µg/L, dependiendo de la zona geográfica. Valores de 1,0-1,2 µg/L se han medido en aguas de grifo de Estados Unidos (ATSDR, 2009).

El *agua de mar* tiene concentraciones de vanadio comprendidas entre 0,2 y 29 µg/L; las aguas de *río*, en concreto del Rin se estiman entre 0,1-11,6 µg/L. En cuanto a los valores de vanadio en *lagos*, en el lago de Constanza se han encontrado valores de 1,1-1,9 µg/L (GTZ/BMZ, 1995).

Los compuestos de vanadio son más densos que el agua y se depositan en el fondo. El pentóxido de vanadio se disuelve lentamente y forma mezclas tóxicas.

Ocurrencia: especiación química

El vanadio es un elemento esencial, la carencia de este elemento es letal, pero a concentraciones elevadas es tóxico. La toxicidad y biodisponibilidad del vanadio, sin embargo, depende mucho más de la especiación que de la concentración total: el V (V) es la forma más tóxica (Taylor and van Staden, 1994). Estos dos estados de oxidación son los más comunes en muestras medioambientales. Ambas especies de vanadio son utilizadas por plantas y animales, y ambas V (IV) y V (V) se encuentran en el fitoplancton y las bacterias (Baran, 2000). La especie dominante en aguas oxidantes es el V (V), aunque

también se puede encontrar V(IV). La forma reducida de V se encuentra en ambientes reductores (Wang y Sañudo-Wilhelmy, 2008).

Como se puede observar en la figura A.7, en condiciones oxidantes domina el V (V); a pH's ácidos (pH<3) la especie dominante es VO_2^+ , a pH's superiores a 8 se encuentra el HVO_4^{2-} , y a pH's intermedios y habituales en las aguas, la especie presente es H_2VO_4^- . La especie dominante de V(IV) a pH's normales de las aguas subterráneas es HVO_2^+ , y en condiciones ácidas (pH<4), predomina la forma VO^{2+} . A valores de Eh menores, se encuentra el V(III) como V_2O_3 sólido, aunque en condiciones ácidas (pH<3,5) la especie que domina es el catión V^{3+} (Peacock y Sherman, 2004).

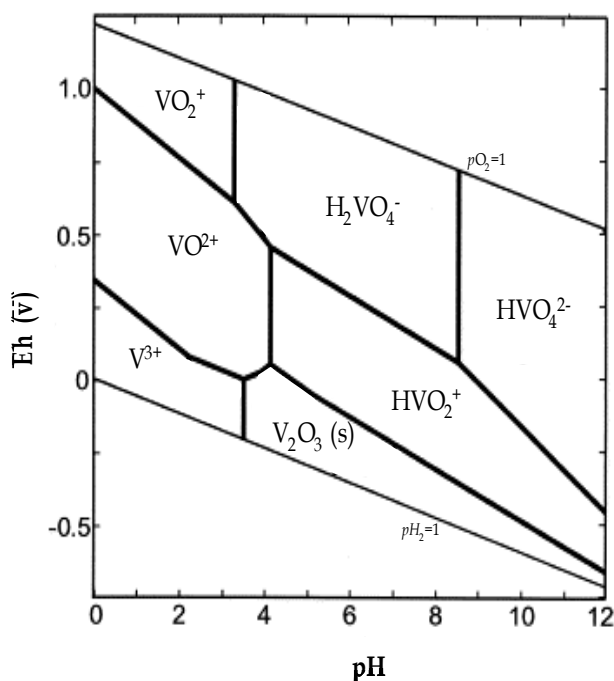


Figura A.7. Diagrama Eh-pH para las especies de vanadio en aguas naturales. Modificado de: Wang and Sañudo-Wilhelmy, 2008.

8. Geoquímica del Estroncio

8.1. Introducción

El estroncio (Sr) es un elemento alcalinotérreo divalente. Su radio iónico (1.18 Å) es similar al del calcio (1.00 Å), al que sustituye en minerales, incluidos feldespatos, apatitos, plagioclasas, sulfatos como yeso y anhidrita, y carbonatos (calcita, dolomita y especialmente aragonito). En algunos minerales el Sr puede sustituir al K⁺, cuando el Si⁴⁺ es reemplazado por el Al³⁺ (por ejemplo; vermiculita, esmectita) (Capo et al. 1998).

El estroncio se encuentra disperso en la naturaleza como elemento traza, aunque ocasionalmente puede encontrarse suficientemente concentrado como para formar minerales propios en depósitos hidrotermales, rocas sulfatadas y carbonatadas. Como minerales propios destacan la celestina (SrSO₄) y la estroncianita (SrCO₃). En la actualidad se conocen 25 minerales de estroncio y en la mayoría de ellos se enlaza exclusivamente con oxígenos, grupos OH ó H₂O.

El estroncio tiene cuatro isótopos naturales, con las siguientes abundancias aproximadas; ⁸⁴Sr (0.56%), ⁸⁶Sr (9.87%), ⁸⁷Sr (7.04%) y ⁸⁸Sr (82.53%). Los cuatro isótopos son estables, aunque la fracción de ⁸⁷Sr varía debido a la desintegración radioactiva del ⁸⁷Rb. Una pequeña cantidad de ⁹⁰Sr, un isótopo radioactivo de corta vida (periodo de desintegración de 30 años), está presente en el ambiente actual.

8.2. Fuentes de Estroncio

▪ *Fuentes naturales.* El estroncio se encuentra presente en varios minerales naturales. La concentración media de Sr en rocas es 370 ppm, pero puede variar desde 1 ppm en rocas ultramáficas a varios cientos de ppm en algunos corales aragoníticos. La concentración media de Sr en suelos es 240 ppm, pero puede estar por debajo de 10 ppm o exceder los 1000 ppm en algunos casos (Bohn et al. 1979). La concentración de Sr en rocas ígneas es muy variable. Las rocas ultramáficas tienen valores mínimos, mientras que en las carbonatitas se pueden encontrar los valores máximos (2350 ppm), que ocasionalmente

pueden superar concentraciones de 4000 ppm (Giménez, 1994). En las rocas sedimentarias el contenido en estroncio es variable y dependiente del tipo litológico. El contenido medio de Sr en arcillas de aguas dulces es de 73 ppm, valor que contrasta con las concentraciones medias en arcillas de aguas salobres y marinas de 247 y 283 ppm respectivamente, esta diferencia de valores puede atribuirse a la proporción respectiva de carbonatos (Giménez, 1994). La tabla A.7 muestra las concentraciones medias de estroncio en los diferentes materiales de la corteza terrestre.

Tabla A.7. Media o rangos de concentraciones de estroncio en materiales terrestres. Fuente Giménez, 1994; Capo et al. 1998; Faure and Mensing, 2005

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Sr (mg/l)
Rocas Ígneas	
Sienita	200
Granito con poco Ca	100
Granito con Ca alto	440
Basalto	465
Rocas Sedimentarias	
Arenas/ areniscas	40-150
Depósitos arcillosos	73-283
Rocas carbonatadas	610
Rocas carbonatadas marinas	2000
Rocas Metamórficas	
Pizarra	300
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de lluvia	0.7-383
Ríos	6-800
Agua de mar	7620
Aguas dulces	200-1000

- *Fuentes antrópicas.* En regiones agrícolas, la geoquímica del Sr puede verse alterada significativamente por la adición de fertilizantes. El estroncio puede estar como constituyente traza en la mayoría de componentes fertilizantes (incluyendo dolomita,

potasa, nitrógeno y fosfatos), o los contaminantes agrícolas pueden causar cambios en el ratio de liberación e intercambio de Sr en los suelos (Böhlke and Horan, 2000). Entre otros fertilizantes, los nitrogenados (amonio, nitratos, urea) tienen concentraciones de Sr bajas, en un rango que varía desde menos de 1 hasta 9 $\mu\text{mol/Kg}$. Las mayores concentraciones de Sr se encuentran en los fertilizantes calcáreos con alta concentración de calcio (caliza), con concentraciones de hasta 3.410 $\mu\text{mol/Kg}$ (Böhlke and Horan, 2000).

8.3. Estroncio en el agua

En las aguas naturales el estroncio se presenta como componente minoritario debido a la escasez de sus componentes más habituales en rocas sedimentarias (Morell et al. 1986) Sin embargo, las solubilidades del carbonato y sulfato de estroncio son bastante altas como para permitir concentraciones detectables en muchas aguas naturales.

En las *aguas dulces* el contenido de estroncio oscila normalmente entre 0,2 y 1 mg/L (Castillo y Morell, 1988), aunque puede variar en un rango más amplio.

En el *agua de mar*, la concentración de Sr varía, según diversos autores, entre 8 y 13 mg/L, aunque, del trabajo de Turekian (1978) se extrae que la concentración media de Sr^{2+} en el agua de mar es de 7,65 mg/L. Además, este valor no es constante, sino que su concentración aumenta ligeramente con la profundidad.

En el *agua de lluvia* la concentración de estroncio se encuentra en el rango de 0,7 a 383 $\mu\text{g/L}$.

En los *ríos* las concentraciones están entre 6 y 800 $\mu\text{g/L}$. la presencia de estroncio en las aguas de los océanos se debe en gran parte al aporte de los ríos.

En la *atmósfera*, el Sr puede proceder de la evaporación del agua de mar. Además, puede mezclarse con el Sr evaporado del agua dulce, el transpirado por la vegetación y el particulado de origen terrestre. La concentración de Sr en zonas de interior está normalmente por debajo de 0,1 $\mu\text{g/L}$, concentración que se incrementa paulatinamente con la cercanía a la costa (Andersson et al., 1991; Löfvendahl et al., 1990).

9. Geoquímica del Litio

9.1. Introducción

El litio (Li) es un metal alcalino monovalente. El radio iónico del Li^+ (0.60 Å) es similar al del Mg^{2+} (0.65 Å), permitiendo que estos dos elementos tengan una afinidad mutua. Su pequeño tamaño, le impide entrar en la estructura de los minerales de los otros metales alcalinos, pero sin embargo puede sustituir al Mg, Fe ó Al, dada la similitud de los radios iónicos de estos elementos, aunque las diferencias de cargas y, por tanto, del potencial eléctrico, restringe las analogías geoquímicas entre ellos (Giménez, 1994).

En muchos aspectos su comportamiento es intermedio entre el grupo de los metales alcalinos y los alcalinotérreos. Muchas propiedades físicas y químicas son más parecidas a las de los metales alcalinotérreos que a las de su grupo, especialmente con el magnesio. La posible sustitución del Mg por el Li se ha reconocido en varias estructuras minerales. Hay, sin embargo, algunos minerales de litio independientes: amblygonita, espodumena, neptunita, lepidolita, etc., en su mayoría silicatos y fosfatos (Giménez, 1994).

El litio tiene dos isótopos estables, ^6Li y ^7Li , siendo éste último el más abundante (92,5%).

La concentración de Li^+ en las aguas está principalmente controlada por su incorporación en los minerales de las arcillas en suelos y sedimentos, y también por la actividad biológica, aunque esta última está muy poco estudiada.

El principal uso industrial del litio es en forma de estearato de litio como espesante para grasas lubricantes. Otras aplicaciones importantes de compuestos de litio son en cerámica, de modo específico en la formulación de esmaltes para porcelana; como aditivo para alargar la vida y el rendimiento en acumuladores alcalinos y en soldadura autógena y soldadura para latón. El carbonato tiene aplicación en la industria de cerámica y en la medicina como un antidepresivo. Tanto el bromuro como el cloruro de litio forman salmueras concentradas que tienen la propiedad de absorber humedad en un intervalo

amplio de temperaturas; estas salmueras se emplean en los sistemas comerciales de aire acondicionado.

9.2. Fuentes de Litio

▪ *Fuentes naturales.* La concentración media de litio en la corteza continental es de 13 $\mu\text{g/g}$. Los principales minerales de litio son: espodumena $[\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2]$, lepidolita (mica con litio), amblygonita $[\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4]$ y el mineral arcilloso hectorita $[(\text{Li}_{0.66}\text{Mg}_{5.34})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ (Grim, 1968; Faure and Mensing, 2005). Los cloruros, carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos de Li son solubles en agua y no se encuentran como minerales en las rocas terrestres. La concentración media de Li en las rocas carbonatadas puede establecerse en 5 ppm, mientras que en sedimentos arcillosos el rango de la concentración de litio es de 17-207 ppm, con una media de 66 ppm. Por su parte, la cantidad de Li contenida en los minerales detríticos de los suelos depende de la mineralogía de la roca madre. En general, el contenido de Li es función de la mineralogía detrítica, minerales recién formados, materia orgánica y composición de la solución del suelo (Giménez, 1994). La tabla A.8 muestra las concentraciones medias de litio en los diferentes materiales de la corteza terrestre.

Tabla A.8. Media o rango de concentraciones de litio en materiales terrestres. Fuente Giménez, 1994; Faure and Mensing, 2005, Aral and Vecchio-Sadus, 2008

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Li ($\mu\text{g/g}$)
Rocas Ígneas	
Granito con poco Ca	24
Granito con Ca alto	40
Basalto	16
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	38
Depósitos arcillosos	66 (17-207)
Rocas carbonatadas	7.5
Rocas Metamórficas	
Pizarra	66
Medio Hidrológico	$\mu\text{g/l}$
Agua de origen termal	10-27000
Ríos	23
Lagos	89
Agua de mar	170-180
Aguas superficiales	3 (1-10)
Aguas subterráneas	48

Las aguas superficiales tienen muy bajas concentraciones de litio porque los minerales de Li-silicatos resisten la meteorización química y además, el Li^+ es adsorbido por los minerales arcillosos.

- *Fuentes antrópicas.* Una fuente de origen antropogénico que provoca impacto en el medioambiente son las baterías de litio agotadas. Las baterías de litio, además de varios compuestos de litio, como bromuro de litio o perclorato de litio, pueden estar asociadas con metales pesados tales como cobalto y manganeso.

Otras fuentes antrópicas son las derivadas de las emisiones de los abonos de residuos de jardines y casas (4,64 mg Li/Kg), filtrado de vertederos (0,2-49 $\mu\text{g/L}$), gases de incineradoras de residuos sólidos urbanos (10 $\mu\text{g/m}^3$), plantas de tratamiento de aguas

residuales (11,4-21,2 $\mu\text{g/L}$), así como los lubricantes a base de litio de los vehículos (hidróxido de litio monohidratado), encontrándose en sedimentos próximos a las autopistas niveles de litio entre 15,5-16,3 mg/Kg (Kjólholt et al., 2003).

9.3. Litio en el agua

En el agua de mar la concentración media de Li^+ es de 0,17 mg/L (Lloyd and Heathcote, 1985) ó 0,18 mg/L (Drever, 1997).

En las aguas dulces los valores pueden ser extraordinariamente variables, especialmente en aguas fluviales donde se establece un valor medio de 23 $\mu\text{g/L}$. En regiones ricas en litio del norte de Chile, la concentración de litio en agua de río puede alcanzar los 5.170 $\mu\text{g/L}$.

Los datos de concentración de Li en los lagos son muy escasos, aunque puede decirse que es superior al de los ríos, con una concentración media de 89 $\mu\text{g/L}$.

En las aguas subsuperficiales el valor medio de litio es de 19 mg/L, en un rango que oscila entre 0,04 ppm para las aguas dulces y 100 ppm para las salmueras.

En el agua de origen hidrotermal los contenidos de litio son del orden de 8 mg/L dentro de un intervalo de 0,01-27 ppm, variando según el tipo de roca lixiviada (Giménez, 1994).

Respecto a las aguas subterráneas Heier and Billing (1970) proponen concentraciones medias de litio de 48 $\mu\text{g/L}$.

Los niveles más altos de litio, por encima de 100 mg/L, se han detectado en algunas aguas minerales naturales (Schrauzer, 2002).

10. Geoquímica del Boro

10.1. Introducción

El boro (B) es el único no metal entre los micronutrientes de las plantas. El boro es uno de los elementos más ligeros, móviles y menos abundantes de la naturaleza. El boro se

encuentra en la naturaleza, mayoritariamente, como ácido bórico $B(OH)_3$ (con estructura trigonal) o como anión borato $B(OH)_4^-$ (con estructura tetraédrica).

El boro tiene dos isótopos estables en la naturaleza, ^{10}B y ^{11}B , cuya abundancia relativa aproximada es del 19,78% y 80,22%, respectivamente. A temperatura ambiente, el boro es inerte excepto a agentes fuertemente oxidantes como el HNO_3 .

El único óxido importante es el óxido bórico (B_2O_3), el cual es ácido, soluble en agua y forma ácido bórico $B(OH)_3$, un ácido muy débil. En la naturaleza, el boro es poco frecuente y se encuentra principalmente como boratos de calcio y sodio. El bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) es el compuesto más común de boro, junto con el ácido bórico. La principal fuente natural de boro es el mineral kernita ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), presente en depósitos evaporíticos.

Aunque su número de oxidación es +3 nunca actúa como catión B^{3+} , debido a su alto potencial de ionización; por tanto, los complejos de boro establecen enlaces covalentes más que iónicos. La química del boro es similar a la química del silicio. El boro puede sustituir a los iones Al^{3+} y Si^{4+} en la estructura de las arcillas. Hay numerosos minerales de borosilicato, pero la turmalina y axinita son los más significativos.

El boro se utiliza en la industria, en la agricultura, en cosmética y en usos domésticos. Los boratos son utilizados en la fabricación de vidrio especial con borosilicato (cristal, cerámica, y esmaltes) y en compuestos de limpieza y blanqueadores. Una de las mayores aplicaciones del boro es su uso como perborato en detergentes, que lógicamente aumenta el contenido de boro en las aguas residuales domésticas. Se cree que el 60-70% de boro existente en el ambiente acuático es de origen antropogénico, principalmente proveniente de detergentes. Otras aplicaciones del boro son su uso en industrias metalúrgicas y nucleares, así como en fertilizantes y pesticidas. El ácido bórico es utilizado en medicina como antiséptico suave, especialmente como colirio (Adriano, 2001).

10.2. Fuentes de Boro

- *Fuentes naturales.* El elemento boro no ocurre en la naturaleza, se encuentra normalmente en combinación química con el oxígeno como borato. Los boratos naturales

más comunes son el bórax y la kernita, en depósitos evaporíticos. La turmalina [(Na, Ca) (Li, Mg, Fe, Al)₃ (Al, Fe(III))₆B₃Si₆O₂₇ (O, OH, F)] es un típico mineral pegmático y el borosilicato más importante con una proporción de boro alrededor del 10%. El boro es liberado al medioambiente por fuentes naturales tales como volcanes y vapores de agua geotermales. La mayoría de las rocas ígneas contienen insignificantes cantidades de boro, menores de 10 ppm. Los gases volcánicos y soluciones de alta temperatura son comparativamente más ricos en boro, con concentraciones que varían en un rango de 4 a 36 ppm (Giménez, 1994). Respecto a la presencia de boro en las rocas sedimentarias, es de esperar que las lutitas de ambiente marino ofrezcan contenidos de boro (200-300 mg/l) superiores a los procedentes de aguas dulces (< 100mg/l), e inferiores a los depositados en medios evaporíticos (300-2.000 mg/l) (Tena, et al. 1988). El contenido en boro en arenas y areniscas varía considerablemente, las concentraciones medias en areniscas son normalmente de algunas decenas de ppm. La presencia de boro en las rocas carbonatadas se debe principalmente a su concentración en la fracción arcillosa, si bien en todos los esqueletos calcáreos o conchas que puedan contener boro hay cierta cantidad de este elemento. Dentro de las rocas carbonáticas parece ser que las dolomías contienen más boro que las calizas (Weber, 1964), asumiéndose que este hecho está en relación con la salinidad del medio de depósito. Normalmente los sedimentos evaporíticos de origen marino contienen abundantes y variadas series de minerales de boro como los boratos hidratados de calcio, sodio y magnesio (Sonnenfeld, 1984). La concentración de boro en los diversos compartimentos ambientales se observan en la tabla A.9.

Tabla A.9. Concentraciones de boro en varios compartimentos medioambientales.

Fuente: Adriano, 2001

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN B (mg/l)
Rocas Ígneas	
Granito	15
Basalto	5
Rocas Sedimentarias	
Arenas/ areniscas	2-35
Depósitos arcillosos	35-70
Rocas carbonatadas	20
Rocas carbonatadas marinas	500
Rocas Metamórficas	
Pizarra	100
Medio Hidrológico	
Agua de lluvia	<0.1
Aguas subterráneas	0.01-0.22
Agua de mar	4440
Aguas dulces	0.015 (0.007-0.5)
Fertilizantes	1.2-382
Cultivos comunes	20-100

▪ *Fuentes antrópicas.* El proceso de *intrusión marina* puede incrementar la presencia de boro en las aguas subterráneas, debido a aportes directos desde el agua de mar, donde la concentración media de este elemento se estima en 4,6 mg/l. Gran cantidad de *fertilizantes* comúnmente utilizados, como el bórax (11% B) y el tetraborato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (14% B) contienen boro, ya que es uno de los micronutrientes necesarios para las plantas. El boro es indicado como estimulador del crecimiento de las plantas y utilizado para prevenir ciertas enfermedades. También se utilizan otros boratos sódicos, como el pentaborato de sodio (18% B) y Solubor ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (20% B). El ácido bórico se utiliza sólo en contadas ocasiones. El boro queda retenido en la fracción illítica y montmorillonita de los suelos (Schwertmann, 1962) y como resultado de la descomposición

de las plantas, el boro se incorpora en la fracción arcillosa, húmica y turbas (Harder, 1974). El boro, de esta forma, puede entrar posteriormente en disolución (Travi et Faye, 1990). También se utiliza como fungicida y herbicida no selectivo y puede estar presente como impureza en ciertos fertilizantes. En el *sector industrial*, los boratos son utilizados en la fabricación de vidrios borosilicatados y en la fabricación de detergentes. El agente blanqueante utilizado en la fabricación de detergentes, es el perborato sódico ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el cual está en proporciones entre 0.7 y 2.1%. El incremento en el agua de recarga por efecto de este agente contaminante, si no tiene lugar la adsorción, podría ser del orden de 0.5 a 1.4 mg/l de B (Gerritse et al., 1990). En el *vidriado* utilizado en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos, son esenciales los compuestos de boro que actúan como fundente. El boro es fácilmente lixiviado en el lavado de colorantes, maquinaria y en general de las plantas de producción, especialmente las dedicadas a la fabricación de vidriados y pigmentos cerámicos. Aunque estas plantas cuentan con procesos para eliminar los componentes tóxicos, suelen ser ineficaces en la separación del boro dada su elevada solubilidad y la de sus compuestos. La composición media de las aguas residuales recogidas en empresas del sector, en la provincia de Castellón, durante los últimos años, dan valores de boro comprendidos entre 10 y 300 mg/l (Enrique, 1991). Una fuente importante de boro antropogénico es la forma de perborato sódico monohidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), un agente blanqueante en *detergentes* domésticos e industriales. Se fabrica mediante tratamiento de minerales de borato sódico con peróxido de hidrógeno (Hoehn, 1999). La principal fuente de perborato sódico son minerales de borato sódico no marino de California y Turquía (90% de la producción mundial). Como consecuencia, las aguas residuales, tanto domésticas como industriales contienen concentraciones de boro del orden de 1,5 mg/l. Según Vengosh et al. (1994), la descarga antropogénica (10^{11} g B/año sólo en Europa occidental) es comparable a la descarga de los ríos a los océanos (3×10^{11} g B/año en todo el planeta). Los *lixiviados de los vertederos* pueden contener concentraciones de boro total varias veces superior al fondo geoquímico, convirtiendo al boro en un buen trazador de aguas subterráneas contaminadas por lixiviados de antiguos vertederos de residuos sólidos (Uhlmann, 1991).

10.3. Boro en el agua

Abundancia y distribución

Demuth y Heumann (1999) analizaron el boro en *agua de lluvia* de Alemania y Suiza. La concentración encontrada está en el rango de 0,3 a 7 ng/mL y no encontraron diferencias significativas debidas a la altitud o a la cercanía al mar, aunque apuntan la posibilidad de que el boro emitido a nivel del suelo sólo puede alcanzar niveles altos de la atmósfera en condiciones climáticas muy específicas. Sin embargo, en la provincia de Castellón se han encontrado concentraciones de boro en agua de lluvia por encima de 7 mg/L, debido a los efluentes, tanto líquidos (> 10 mg/l) como gaseosos (> 24 m³/año), de las industrias cerámicas (Morell et al. 2008).

La concentración de boro en *aguas subterráneas*, como ion minoritario o como elemento traza, es normalmente muy baja. Sin embargo, aportes naturales ligados al agua de mar, a salmueras, a ciertos fluidos geotermales o a ambientes evaporíticos pueden elevar su concentración hasta incluso superar la concentración media del agua de mar. Las concentraciones medias de boro en Italia y España se encuentran entre 0.5 y 1.5 mg/L, pero en una región de Turquía con minas de bórax se han encontrado concentraciones en el rango de 2.0 a 29.0 mg/L (Cöl & Cöl, 2003).

La presencia de boro en las aguas subterráneas depende de su salinidad y del contenido de boro en las rocas asociadas. La adsorción de boro y retención por las arcillas está afectada por diversos factores: salinidad de las aguas, tipo de arcilla y cristalinidad, pH, temperatura, fuerza iónica de la solución y composición, ciclos de humedad y sequedad de la arcilla y presencia de sustancias orgánicas. Además, se ha podido comprobar que la concentración de boro es inversamente proporcional al tamaño de partícula de la fracción arcillosa. El anión B(OH)₄⁻ es adsorbido por los hidróxidos de hierro y aluminio, por la materia orgánica y por las arcillas, preferentemente las de tipo illítico y montmorillonítico. No obstante, existe un fuerte antagonismo con los grupos oxhidrilo que provocan el fuerte descenso de su adsorción cuando el pH supera el valor de 9. Por tanto, cuando el pH está por debajo de 7, al predominar la especie B(OH)₃, su adsorción es muy débil y su lavado alto, lo que puede causar un descenso del grado de adsorción de boro. El

comportamiento del boro está también, en parte, controlado por el magnesio, de forma que si el magnesio está presente, en solución o en la superficie de los minerales arcillosos, la retención del boro es mucho mayor. Debido a estos procesos de adsorción, el boro tiene cierto retardo hidrogeoquímico en medios de aguas subterráneas con alto contenido arcilloso, pero en acuíferos de alta transmisividad puede ser considerado como un trazador conservativo (Davidson and Basset, 1993).

Las concentraciones de boro en *aguas superficiales*, excepto en áreas con valores particularmente altos de boro natural, son menores de 0.5 mg/L. Wyness et al. (2003) hizo un estudio del boro en las aguas superficiales de la Unión Europea, encontrando valores que van desde menos de 1 hasta 46 µg/L en lagos de Finlandia, hasta valores desde no detectados hasta 7490 µg/L en España. Otros valores están en el rango de 25-2029 µg/L en Bélgica; 30-3860 µg/L en Portugal; hasta 894 µg/L en Italia; o hasta 2670 µg/L en Francia.

Las especies dominantes del boro en el *agua de mar* son el ácido bórico trigonal $B(OH)_3$ y el ácido bórico tetraédrico $B(OH)_4^-$ encontrando una concentración total del orden de 4,5 mg/L. La relativa alta concentración en boro del agua de mar induce a considerarlo como indicador de procesos de intrusión marina (Giménez, 1994). Aunque en ocasiones se encuentra que el contenido en boro es superior al de la línea de mezcla teórica agua de mar - agua dulce, estos hechos se relacionan con la influencia de otros tipos de salinización: contaminación de origen antrópico, (Uhlman, 1991; Mirecki and Parks 1994; Vengosh et al, 1994) y/o flujos de circulación profunda (Giménez y Morell 1991, 1992; Giménez et al. 2004).

Salmueras. Algunos autores (Frederickson and Reynolds, 1960; Adams et al.; 1965), han estudiado la existencia de una correlación entre la salinidad del medio y el contenido en boro de los sedimentos debido a su gran solubilidad y a su tendencia a concentrarse en ambientes con limitada circulación de agua, evaporitas o salmueras de origen marino o continental. Permitiendo utilizar conjuntamente el contenido en boro y su relación con otros iones con el fin de distinguir el origen de la salinidad (Arad et al. 1986). No obstante, la concentración en algunas aguas está relacionada con el lixiviado de arcillas tipo illita o glauconita ya que estos procesos de adsorción y retención están afectados por otros factores

además de la salinidad, puesto que la alta concentración en boro de algunas aguas congénitas está relacionada directamente con el contenido en K, Li, Mg, Sr, y I (Macpherson and Land, 1989).

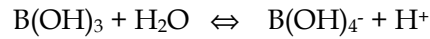
Aguas termales. El boro está relacionado con procesos termales. Constancia de ello son las altas concentraciones de boro presentes en algunas áreas geotermales, con diferente tectónica, litología y régimen (Ellis and Mahon, 1977). Estos altos valores pueden ser debidos a la alteración meteórica de rocas volcánicas y a la actividad hidrotermal (Risacher, 1984) o estar relacionadas con el lixiviado meteórico y/o hidrotermal de rocas ricas en boro (Murray, 1996), si bien se ha constatado que la temperatura controla principalmente su liberación por interacción agua-roca (Arnorsson and Andresdottir, 1995).

Aguas de formación. En esta agua el boro es un elemento relativamente minoritario, con concentraciones que varían entre 10 mg/l y 300 mg/l, valores que son, sin embargo, muy superiores a las concentraciones del agua de mar. La concentración de boro en estas aguas aumenta con la profundidad, aunque, según Macpherson y Land (1989) no está relacionado con la salinidad. Frecuentemente, las altas concentraciones de boro van acompañadas también de altas concentraciones de K, Li, Mg, Sr y I.

Ocurrencia: especiación química

El boro en disolución acuosa se encuentra como ácido bórico $B(OH)_3$ (coordinación 3), como anión borato $B(OH)_4^-$ (coordinación 4) o como poliboratos y boratos del tipo $NaB(OH)_4^+$, $MgB(OH)_4^+$ y $CaB(OH)_4^+$.

Como muestra la figura A.8, en disoluciones acuosas con concentraciones de boro inferiores a 10 mg/L, la especiación del boro está principalmente controlada por el pH, de manera que en el rango de valores de pH normales en aguas naturales la especie dominante es el ácido bórico ($B(OH)_3$). Al aumentar la alcalinidad, la ionización del ácido bórico conduce a la formación de ión borato ($B(OH)_4^-$), según la reacción:



A concentraciones de boro mayores la especiación está adicionalmente controlada por la temperatura, la salinidad y la presencia de algunos cationes que pueden afectar a la distribución de las especies mediante la formación de pares iónicos y su efecto sobre los coeficientes de actividad y las constantes de equilibrio.

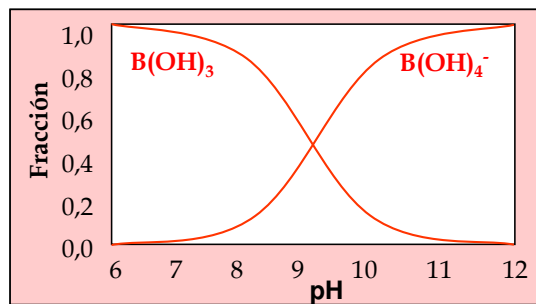


Figura A.8. Especiación del boro en función del pH

La disponibilidad del boro, y por tanto su presencia en las aguas, está relacionada con procesos químicos como: intercambio iónico, precipitación y disolución, adsorción, formación de complejos orgánicos, y fijación del boro en arcillas. La mayor adsorción del boro se produce en compuestos hidróxidos de Fe y Al asociados a minerales arcillosos, en óxidos de Fe y Al en suelos, en minerales arcillosos (especialmente tipo micáceos) y en hidróxidos de Mg situados en la superficie de los minerales ferromagnesianos.

Por tanto, el pH, la matriz del suelo, la presencia de minerales arcillosos, óxidos de aluminio y hierro, materia orgánica, especies cultivadas, así como la interacción con otros elementos o incluso la variación estacional son factores que afectan a la movilidad y biodisponibilidad del boro.

10.4. Isótopos y fraccionamiento isotópico del boro

En los últimos años empieza a ser habitual analizar el contenido en boro de las aguas subterráneas, sobre todo en áreas con problemas de intrusión marina o en áreas potencialmente afectadas por vertidos industriales. Sin embargo, no son frecuentes los trabajos específicos sobre el boro y menos aún los que estudian su variabilidad isotópica.

Su relación con la salinidad de origen marino y su relativa alta concentración en el agua de mar, en relación a los bajos contenidos en la mayoría de las aguas dulces subterráneas, hace pensar en el interés del boro como indicador de procesos de intrusión marina en acuíferos costeros.

El boro es un elemento que permite estudiar la salinización por intrusión marina, dada su buena correlación con el ion cloruro (Morell et al., 2008). En aquellas zonas en que existe una fuerte contaminación de origen antrópico: industrias cerámicas, fertilizantes, etc. los niveles de boro pueden alcanzar valores importantes. Se han detectado incluso en el agua de lluvia, que ve incrementada su concentración de boro por la contaminación atmosférica debido a las emisiones de las industrias de fabricación de esmaltes cerámicos.

Debido a que la relación isotópica de boro varía según sea un ambiente natural o un ambiente alterado antropogénicamente, la fuente de contaminación puede identificarse mediante el estudio de la relación isotópica del boro. El estudio de los isótopos de boro en la naturaleza es de gran interés para la geoquímica por muchas razones. El boro, siendo un elemento ligero, tiene una gran diferencia de masas entre sus dos isótopos naturales, de masas 10 y 11, cuya abundancia natural es aproximadamente del 20 y 80%, respectivamente. La determinación de la relación isotópica de boro ha sido determinada por diversos métodos, incluyendo absorción atómica, ionización química, impacto de electrones e ICP-MS (Renau, 2004).

11. Geoquímica del Hierro

11.1. Introducción

El hierro (Fe) es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre, y cuarto de todos los elementos. Además es uno de los elementos más importantes del Universo, encontrándose en el sol y en muchos tipos de estrellas en cantidades considerables, y el núcleo de la Tierra está formado principalmente por hierro y níquel, generando al moverse un campo magnético. El hierro es un constituyente vital en la vida de las plantas y animales, y es el componente clave de la hemoglobina.

Se conocen varios estados de oxidación que van desde II hasta VI, pero los más comunes son el ión ferroso, Fe(II), y el ión férrico, Fe(III).

El hierro tiene cuatro isótopos estables naturales: ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe y ^{58}Fe . Las abundancias relativas en las que se encuentran en la naturaleza son, aproximadamente: ^{54}Fe (5,8%), ^{56}Fe (91,7%), ^{57}Fe (2,2%) y ^{58}Fe (0,3%).

En la naturaleza, el hierro, raramente se encuentra en estado libre, pero forma parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos. Los minerales más usuales de hierro son la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4), la pirita (FeS_2), la siderita (FeCO_3), la limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$), la ilmenita (FeTiO_3), etc.

Evidencias arqueológicas sugieren que el hierro se ha utilizado por la humanidad desde hace más de 6000 años. Los primeros indicios por parte de los sumerios y egipcios, datan de cuatro milenios antes de Cristo. Entre los siglos XII a.C. y X a.C. se produjo la sustitución del bronce por el hierro, la conocida como Edad de Hierro, aunque su procesamiento moderno no comenzó en Europa central hasta la segunda mitad del siglo XIV d.C.

El hierro es el metal más ampliamente utilizado, justificando el 95% en peso de la producción mundial de metal. El hierro puro (pureza a partir de 99,5%) no tiene demasiadas aplicaciones, salvo excepciones para utilizar su potencial magnético. La mayoría del hierro se combina con otros metales para formar aceros (aleaciones férreas con

un contenido máximo de carbono del 2%). Su bajo coste y alta resistencia lo hacen indispensable en aplicaciones de ingeniería tales como la construcción de maquinaria y herramientas, automóviles, cascos de grandes buques, equipos ferroviarios y componentes estructurales para construcción. También se producen grandes cantidades de hierro fundido y de hierro forjado.

Algunos compuestos del hierro son empleados para propósitos medicinales en el tratamiento de la anemia, en la preparación de tónicos, como mordiente en el teñido, en la fabricación de tinta y pigmentos, como abrasivo para pulir, o en la fabricación de imanes.

11.2. Fuentes de Hierro

▪ *Fuentes naturales.* El hierro es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre (6.3%) y ocupa el cuarto puesto de todos los elementos, detrás del oxígeno (46%), silicio (27%) y aluminio (8.2%). Como se ha indicado anteriormente, el hierro forma parte de numerosos minerales, siendo los más abundantes la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4), la pirita (FeS_2), la siderita (FeCO_3), la limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$) y la ilmenita (FeTiO_3). Se encuentra distribuido en todo tipo de rocas, así como en suelos, sedimentos y aguas. Las concentraciones de hierro en los diferentes compartimentos ambientales se pueden observar en la tabla A.10.

Tabla A.10. Concentraciones de Fe en diferentes ambientes geológicos. Fuente: Salomons and Förstner, 1984; Siegel, 2002.

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Fe (%)
Rocas Ígneas	
Granito	1.42
Basalto	8.6
Rocas Sedimentarias	
Arenas/ areniscas	2.9
Calizas	0.38-1.7
Arcillas marinas	6.5
Rocas Metamórficas	
Pizarra	4.7-5.1
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de mar	1-3
Aguas dulces	40
Ríos (Rhin)	35

Los óxidos e hidróxidos de hierro juegan un papel muy importante en la retención de metales pesados. Tienen una alta capacidad de fijar a los metales pesados e inmovilizarlos. Pero, en contrapartida, también pueden liberar esos metales pesados en ciertas condiciones. Además, minerales como la calcopirita (CuFeS_2) o la arsenopirita (FeAsS) se descomponen rápidamente bajo condiciones acuosas oxidantes, pudiendo liberar diversos metales pesados. Por ejemplo, metales potencialmente tóxicos como el As, Cu, Mo, Zn, V, Mn o Ni son absorbidos en los óxidos de hierro y liberados posteriormente.

Varios mecanismos geoquímicos, incluyendo la disolución reductiva de óxidos e hidróxidos de hierro y la oxidación de minerales de sulfuro que contienen As, liberan el arsénico absorbido en la superficie del mineral, pudiendo ser responsables de las altas concentraciones de As en aguas naturales (Gotkowitz, et al. 2004).

▪ *Fuentes antrópicas.* La mayoría de hierro introducido directa o indirectamente al medio ambiente por fuentes antropogénicas son los producidos por los diversos procesos industriales. La minería y fundición, la industria del hierro, acero y aleaciones, la manufactura de tuberías, chapas y maquinaria, la industria del automóvil y la construcción, o la fabricación de pigmentos son los principales procesos, que ya sea por emisión atmosférica o por eliminación de residuos introducen hierro al medio.

11.3. Hierro en el agua

Abundancia y distribución

El agua de mar contiene aproximadamente de 1 a 3 µg/L. La concentración varía y es diferente en el océano Atlántico y el Pacífico.

La concentración de hierro en los ríos varía entre 5-55 µg/L, siendo la más baja la del río Mississippi (5 µg/L) y la más alta la del río St. Lawrence (55 µg/L). Valores de 35 µg/L se han encontrado en el río Rhin. Incluso concentraciones que exceden las concentraciones normales de hierro en un factor de más de 10.000, se han encontrado en aguas afectadas por efluentes mineros en Sudáfrica, registrándose valores cercanos a 550.000 µg/L (Salomons y Förstner, 1984).

En las aguas subterráneas, la concentración de hierro es muy variable según las características litológicas del acuífero. Un estudio realizado en Argentina muestra unas concentraciones de hierro comprendidas entre 0,02 y 1,62 mg/L (Blanes y Giménez, 2006). Las aguas con altas concentraciones de sustancias con ácido húmico pueden contener hasta 10 mg/L. El agua de bebida no debe superar los 300 µg/L de hierro, según recomendaciones de la OMS.

En la atmósfera, el hierro varía su concentración dependiendo de si la zona es urbana o no. En zonas no urbanas los valores se encuentran entre 29 y 96 ng/Kg de aire, sin embargo, en las zonas urbanas estos valores aumentan hasta 680 y 940 ng/Kg de aire.

Ocurrencia: especiación química

La biodisponibilidad del hierro depende de la especiación de las formas solubles del metal. En este caso, El Fe(II) es mucho más soluble que el Fe(III) y por tanto es más probable que esté presente en grandes cantidades en los organismos (Rich and Morel, 1990). El estado de oxidación Fe(III) predomina en aguas oxigenadas y es sumamente insoluble por la formación de oxihidróxidos. El Fe(II) es termodinámicamente inestable en agua oxigenada y rápidamente se oxida a Fe(III), pero es la especie dominante en las aguas subterráneas anóxicas. Como se puede observar en la figura A.9, el hierro se encuentra principalmente como ión Fe^{3+} en condiciones ácidas y oxidantes. Al aumentar los valores de Eh y pH, la especie dominante es el hidróxido. Para valores de pH alrededor de 7, y Eh menores de 300 mV, la especie existente es el ión Fe^{2+} . En condiciones básicas (pH>8) y reductoras domina la especie hidróxido.

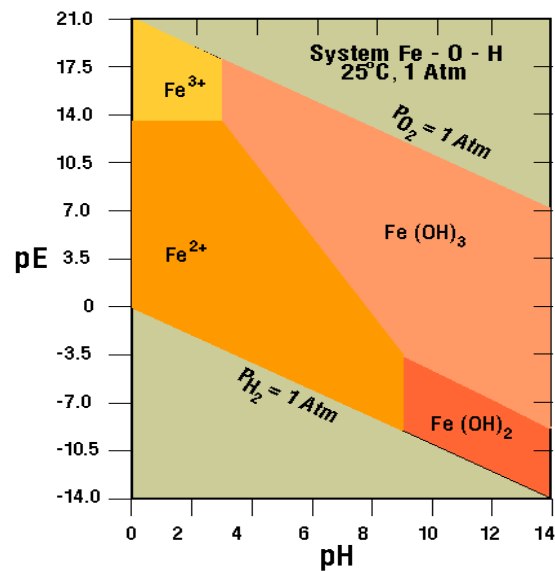


Figura A.9. Diagrama pE-pH para el sistema Fe-O-H, a 25°C y 1 atm de presión

12. Geoquímica del Manganeso

12.1. Introducción

El manganeso (Mn) es un elemento esencial, próximo al Fe en la tabla periódica, con un comportamiento químico similar, y a menudo coexistentes en la naturaleza. Sus compuestos pueden existir en los estados de oxidación I, II, III, IV, VI y VII, aunque los más estables son II, IV, VI y VII.

El manganeso es un metal omnipresente en la corteza terrestre, ocupa la posición 12 en cuanto a abundancia (0,10% de la corteza terrestre). Es el principal componente metálico en los depósitos del fondo oceánico. Los minerales de manganeso están ampliamente distribuidos, siendo los más comunes los óxidos, carbonatos y silicatos. Las principales menas son pirolusita (MnO_2), rodocrosita (MnCO_3), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hausmanita (Mn_3O_4), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), y rodonita (MnSiO_3).

El Mn divalente es muy estable en soluciones ácidas y el MnO_2 es muy estable en soluciones alcalinas en presencia de oxígeno; el Mn^{2+} no forma complejos con ligandos tan fuertes como otros micronutrientes.

El manganeso es esencial para el organismo ya que actúa como cofactor en la piruvato carboxilasa y como activador no específico en otras enzimas como la arginasa y la superóxido dismutasa. Una ausencia total de Mn podría causar intoxicación por amoníaco (debido a la imposibilidad de sintetizar urea), bloqueo en el ciclo del ácido cítrico y destrucción de mitocondrias por radicales oxígeno (Kieffer, 1991).

Es raramente tóxico en las concentraciones a las que aparece habitualmente, pero cuando se ingiere a dosis elevadas es un veneno que afecta fundamentalmente al sistema nervioso central.

La Legislación Española para aguas potables de consumo público clasifica al Mn como sustancia no deseable, estableciendo un nivel guía de 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ y una cantidad máxima admisible de 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ (BOE, 2003), a partir de la cual aparece mal gusto y olor. Estas

cantidades coinciden con las establecidas por la Directiva de la Comunidad Europea relativa a la calidad del agua destinada a consumo humano (80/778/EEC, 1980).

Desde 1939, el Mn se ha utilizado principalmente en la industria metalúrgica, como ingrediente esencial de aceros, neutralizador de los efectos perjudiciales del sulfuro, antioxidante y proporciona fuerza, resistencia y dureza. Por estas razones, también es utilizado en la producción de aleaciones de acero, aluminio y cobre, destinadas a la industria eléctrica y la fabricación de hélices de barcos. Además, el Mn o sus compuestos, son utilizados en baterías alcalinas, bobinas eléctricas, cerámicas, cerillas, varillas de soldar, vidrio, colorantes, pinturas, aditivos alimenticios, fertilizantes, catalizadores, productos farmacéuticos, y en tintorerías. En la industria cerámica, el óxido de manganeso se utiliza como materia prima en la fabricación de colorantes, dando vidriados pardos o pardos purpúreos (Enrique, 1991).

12.2. Fuentes de Manganeso

▪ *Fuentes naturales.* El contenido medio de manganeso en la litosfera es alrededor de 1.000 mg/L. El Mn elemental no existe en la naturaleza. El manganeso es extensamente distribuido en rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas. Una de las razones de su amplia distribución en diferentes tipos de roca es su radio iónico, parecido al del magnesio y calcio, permitiendo reemplazar a estos dos elementos en la estructura de los silicatos. El Mn también reemplaza al hierro en la magnetita. Hay más de 100 minerales (óxidos, sulfuros, carbonatos, silicatos, fosfatos, arseniatos, tungstenos y boratos) que contienen Mn como componente esencial, y es un elemento accesorio en más de otros 200 minerales. El mineral más importante es la pirolusita (MnO_2). En rocas ígneas, el Mn está presente en forma de silicato con estado de oxidación II. En la naturaleza, el Mn tiene un comportamiento químico similar al Fe. En la tabla A.11 se muestran las concentraciones de Mn en diferentes ambientes.

Tabla A.11. Concentraciones (ppm) de Mn observadas en diversos medios ambientales
Fuente: Adriano, 2001; Salomons and Förstner, 1984

TIPO DE ROCA/ AGUA	CONCENTRACIÓN Mn (mg/l)
Rocas Ígneas	390-1620
Rocas Sedimentarias	
Arenas/areniscas	460
Calizas	620
Arcillas	6.7
Rocas Metamórficas	
Pizarra	850
Medio Hidrológico	µg/l
Agua de mar	0.2 (0.03-21)
Aguas dulces	8 (0.02-130)
Ríos	5.2-10
Lagos	<100-400
Suelos	1000 (20-10000)

▪ *Fuentes antrópicas.* Las fuentes antropogénicas de contaminación de Mn están principalmente asociadas con ciertas actividades industriales, tales como el fundido y refinado de metal. Otras fuentes están relacionadas con las prácticas agrícolas (uso de fertilizantes, aguas residuales, y eliminación de desechos animales), y las deposiciones atmosféricas producidas por la combustión de combustibles fósiles y de incineradoras municipales. El fertilizante más común es $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ (24% Mn), con alta solubilidad en agua tanto en condiciones ácidas como alcalinas. El óxido de manganeso (MnO) con el 78% de Mn también es ampliamente utilizado. Las cantidades aplicadas se mueven en un rango de 7 a 45 Kg Mn/ha, dependiendo del pH y tipo de suelo, el método de aplicación y el tipo de cultivo. En ciertos suelos alcalinos, calcáreos y sumamente orgánicos, el Mn aplicado es rápidamente inmovilizado y por tanto la deficiencia de Mn no puede ser totalmente corregida, en este caso, la aplicación es foliar.

Las emisiones naturales (cenizas volcánicas, flujos de emanaciones volcánicas, polvo) de Mn a la atmósfera se cifran en $6.100 \cdot 10^8$ g/año. Las emisiones debidas a procesos antropogénicos equivalen a $3.200 \cdot 10^8$ g/año (Salomons y Förstner, 1984).

12.3. Manganeso en el agua

Abundancia y distribución.

Las concentraciones de manganeso en aguas naturales libres de fuentes antropogénicas están en el rango de 10 a >10.000 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, concentraciones de manganeso en aguas superficiales naturales raramente exceden los 1.000 $\mu\text{g/L}$ y son normalmente menores de 200 $\mu\text{g/L}$ (Reimer, 1999).

La concentración media de Mn en las aguas dulces es 7 $\mu\text{g/L}$, según los datos recogidos por Peacor y Wedepohl (1978), y 8 $\mu\text{g/L}$, según Drever (1997).

En el agua de mar, según Schiele (1991), la concentración media de Mn es del orden de $0,01$ $\mu\text{g/L}$, variando en un rango entre $0,03$ y $0,08$; Drever (1997) cita una concentración media de 2 $\mu\text{g/L}$ y Peacor y Wedepohl (1978) de $1,3$ $\mu\text{g/L}$ en las partes centrales del océano y 3 $\mu\text{g/L}$ en aguas costeras, debido al aporte del elemento procedente de la atmósfera, ríos y de la removilización desde los sedimentos. Estudios más recientes dan concentraciones de manganeso en mar abierto en el rango de $0,4$ a 10 $\mu\text{g/L}$ (Zeri, et al. 2000).

La concentración de Mn en la atmósfera tiende a ser relativamente baja en lugares aislados ($0,5$ - 15 ng/m^3 de media), más altas en áreas rurales (40 ng/m^3 de media) y todavía más altas en áreas urbanas (65 - 166 ng/m^3 de media). Llegando a alcanzar valores de 8000 ng/m^3 en zonas cercanas a fuentes antropogénicas (fundiciones e industrias relacionadas con Mn) (WHO, 2004a).

En un estudio alrededor del mundo sobre elementos traza en las precipitaciones, las concentraciones medias de manganeso fueron de 23 , $5,7$ y $0,19$ $\mu\text{g/L}$ para zonas urbanas, rurales y aisladas, respectivamente.

En los ríos, el fondo geoquímico de Mn se sitúa alrededor de 6 $\mu\text{g/L}$, encontrándose valores de hasta 10 $\mu\text{g/L}$ en el río Mississippi.

En *lagos*, las concentraciones de Mn encontradas en Escandinavia y América del Norte, según Haines (1981), varía con el pH. En lagos con pH's entre 6,0-7,8 las concentraciones de Mn no superan los 100 µg/L, esta concentración aumenta hasta valores de 400 µg/L cuando los pH's del lago son ácidos, entre 4,1-5,3.

Ocurrencia: especiación química

La biogeoquímica del Mn es muy compleja debido a las siguientes razones: el Mn en suelos puede existir en varios estados de oxidación; los óxidos de Mn pueden estar en varios estados cristalinos o pseudocristalinos; los óxidos pueden formar coprecipitados con los óxidos de Fe: los hidróxidos de Mn y Fe presentan comportamiento anfótero y muestran tendencia a interactuar específicamente tanto con aniones como con cationes; las reacciones de oxidación-reducción que involucran al Mn están influenciadas por factores físicos, químicos y microbiológicos (Adriano, 2001).

Según la figura A.10, en condiciones ácidas, neutras e incluso un poco alcalinas, el Mn^{2+} es la especie dominante, independientemente del valor del Eh. Sin embargo, a valores de pH básicos (mayores de 8-9), las especies dominantes dependen de los valores de Eh. En condiciones oxidantes, los compuestos óxidos son los dominantes, mientras que en condiciones reductoras, las especies dominantes son los sulfuros, carbonatos e hidróxidos, respectivamente, según aumenta el valor del pH.

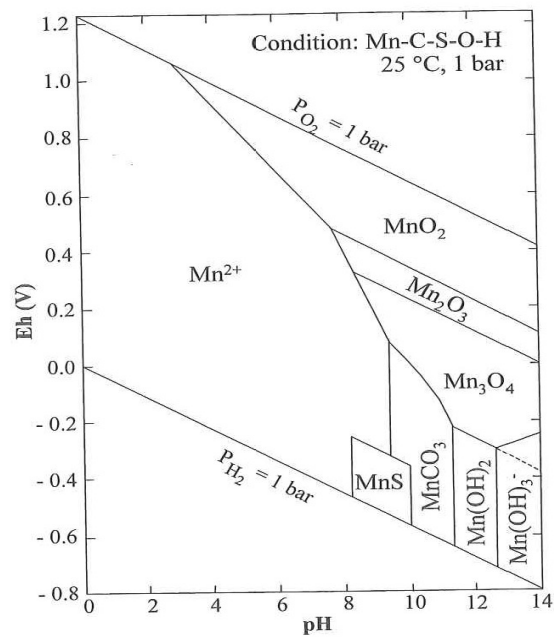
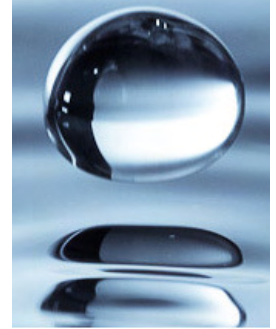


Figura A.10. Diagrama Eh-pH para el manganeso. Fuente: Adriano, 2001

Bibliografía Anexo



Adams, T.D.; Haynes, J.R.; Walker, C.T. 1965. Boron in Holocene illites of the Dovey estuary, Wales, and its relationship to paleosalinity in ciclothem. *Sedimentology*, 4 (3): 189-195.

Adriano, D.C. and Weber, J. 1998. Coal ash utilization for soil amendments to enhance water relations and turf growth. EPRI Rep TR-111318. Electric Power Res Inst, Palo Alto, CA.

Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2nd Edition. Springer, New York.

Anderson, N.R. and Hume, D.N. 1968. The strontium and barium content of sea water. In: Trace organics in water. Washington, D.C., American Chemical Society, pp.296-307 (Advances in Chemistry Series N° 73). En: IPCS (International Programme on Chemical Safety). 1990. Environmental Health Criteria 107. Barium. World Health Organization. Geneva.

Andersson, P.; Löfvendahl, R.; Åberg, G. 1991. Major elements chemistry $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a snow profile across central Scandinavia. *Atmospheric Environment*, 24A (10): 2601-2608.

Arnorsson, S. and Andresdottir, A. 1995. Process controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 59 (20): 4125-4146.

Arad, A.; Kafri, U.; Halicz, L.; Brenner, I. 1986. Genetic identification of the saline origin of groundwaters in Israel by means of minor elements. *Chemical Geology*, 54: 251-270.

Aral, H. and Vecchio-Sadus, A. 2008. Toxicity of lithium to humans and the environment- A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 70: 349-356.

ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. 2007. *Reseña Toxicológica del Bario y Compuestos de Bario (versión actualizada) (en inglés)*. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.

ATSDR. Agency for Toxic Substance and Disease Registry. 2009. *Toxicological Profile for Vanadium. (Draft for Public Comment)* Atlanta. G.A.: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Baran, E.J. 2000. Oxovanadium (IV) and oxovanadium (V) complexes relevant to biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry*. Vol. 80: 1-10.

Barba, A. 2005. From chemical engineering to ceramic technology: a review of research at the Instituto de Tecnología Cerámica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Vol. 44 [3]: 155-168.

- Bargagli, R.; Ferrara, R.; Maserti, B.E. 1988. Assessment of mercury distribution and partitioning in recent sediments of the western Mediterranean Basin. *Science of the Total Environment*. Vol. 72: 123-130.
- Barrow, N.J. and Cox, V.C. 1992. The effects of pH and chloride concentration on mercury sorption. II. By a soil. *European Journal of Soil Science*. Vol. 43 (2): 305-312.
- BGS y DPHE. 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. In: Kinniburgh, D.G.; Smedley, P.L. (eds.) Volume 1: Summary. BGS Technical Report WC/11/19, British Geological Survey.
- Blanes, P.S. y Giménez, M.C. 2006. Evaluación de los niveles de hierro y arsénico en aguas naturales subterráneas de la región Centro-Oeste de la provincia del Chaco - Argentina. *Información Tecnológica*. Vol. 17, nº 3: 3-8.
- BOE, 2003
- Böhlke, J.K.; Horan, M. 2000. Strontium isotope geochemistry of groundwaters and stream affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Applied Geochemistry* 15: 599-609.
- Bohn, H.L.; McNeal, B.L.; O'Connor, G.A. 1979. *Soil Chemistry*. Wiley. New York.
- Bowen, H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. Academic Press, New York.
- Brookins, D.G. 1988. *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Buffoni, G.; Bemhard, M.; Renzoni, A. 1982. Mercury in the Mediterranean tuna. Why is their level higher than Atlantic tuna? A model. *Thalassia Jugosl.* 18: 231-243.
- Cabon, J.Y. and Le Bihan, A. 1995. The determination of Cr, Cu and Mn in seawater with transversely heated graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B* 50: 1703-1716.
- Capo, R.C.; Stewart, B.W.; Chadwick, O.A. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82: 197-225.
- Castillo, E. y Morell, I. 1988. La hidroquímica en los estudios de intrusión marina en los acuíferos españoles. *Tecn. Int. Sal. En Acuíf. Cost. (TIAC)*. Almuñecar (España). I. REstado del arte a nivel Nacional e Internacional.: 19-73.
- Carbonell, A.A; Pulido, R.; DeLaune, R.D.; Patrick, W.H. 1999. Soluble barium in barite and phosphogypsum amended Mississippi River alluvial sediment. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 28: 316-321.
- Clarkson, T.W. 2002. Mercury. *Heavy metals in the environment*. Bibudhendra Sarkar ed. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel.

- Cohen, M.D.; Kargacin, B.; Klein, C.B.; Costa, M. 1993. *Crit Rev Toxicol* 23: 25-281.
- Cöl, M. and Cöl, C. 2003. Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya province of Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 41 (10): 1417-1420.
- Cossa, D.; Martin, J.M.; Takayanagi, K.; Sanjuan, J. 1997. The distribution and cycling of mercury species in the Western Mediterranean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Vol. 44: 721-740.
- Davidson, G.R. and Bassett, R.L. 1993. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater. *Environmental Science and Technology*. Vol. 27 (1): 172-176.
- Davis, S.N. and De Wiest, R.J.M., 1966. *Hydrogeology*. John Wiley. New York. 463 p.
- De Haan, F.A.M. and Zwerman, P.J. 1991. Pollution of soil. In: G.H. Bolt and M.G.M. Bruggenwert (Eds.). *Soil Chemistry. A: Basic elements*. Elsevier Science Publishers. Netherlands, pp. 192-263.
- Demuth, N. and Heumann, K.G. 1999. Determination of trace amounts of boron in rainwater by ICP-IDMS and NTI-IDMS and the dependence on meteorological and anthropogenic influences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14: 1449-1453.
- Domenico, P.A. and Schwartz, F.W. 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons, Inc. 824p.
- Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3rd Edition. Hardcover. Prentice-Hall, New York.
- Edmunds, W. M.; Cook, J.M.; Kinniburgh, D.G.; Miles, D.L.; Trafford, J.M. 1989. Trace-element occurrence in British groundwaters. Res. Report SD/89/3, British Geological Survey, Keyworth.
- Ehrlich, H.L. 1996. *Geomicrobiology*, 3rd ed. Marcel Dekker, New York.
- Ellis, A.J.; Mahon, W.A.J. 1977. *Chemistry and geothermal systems*. Academic Press. New York, pp. 392.
- Enrique, J. 1991. Residuos en la industria cerámica. Tratamiento de residuos industriales en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. I Curso Contaminación de Aguas Subterráneas. Universitat Jaume I. 71 pp. Inédito.
- EPA. Environmental Protection Agency. 2002. National primary drinking water regulations. Washington, D.C.: Office of Ground Water and Drinking Water, U.S. Environmental Protection Agency. EPA816F02013.
<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>. February 15, 2005.

EPA. Environmental Protection Agency. 2005. Technical factsheet on: Barium. Ground water and drinking water. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.

Faure, G.; Mensing, T.M. 2005. Isotopes: principles and applications. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

Fergusson, J.E. 1990. The heavy elements. Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press. Oxford, England.

Frederickson, A.F. and Reynolds, R.C. 1960. Geochemical method for determining paleosalinity. Clays and Clay Minerals. Proceedings of the 8th National Conference. Pergamon Press, London.

Fujii, R.; Deverel, S.J.; Hatfield. 1988. Distribution of Selenium in Soils of Agricultural Fields, Western San Joaquin Valley, California. Soil Science Society of America Journal 52: 1274-1283.

Fio, J.L., and Fujii, R. 1990. Selenium Speciation Methods and Application to Soil Saturation Extracts from San Joaquin Valley, California. Soil Science Society of America Journal 54: 363-369.

Gaughhofer, J. and Bianchi, V. 1991. Chromium. Metals and their compounds in the environment. In E. Merian (Ed.). Weinheim and New York: VCH. Pp. 853-878.

Gerritse, R.G.; Barber, C.; Adeney, J.A. 1990. The impact of residential urban areas on groundwater quality. Swan coastal plain, western Australia. CSIRO Australia. Water Resources Series, 3: 1-27.

Giménez, E. y Morell, I. 1991. Consideraciones sobre la utilización de iones minoritarios en la caracterización de la intrusión marina. El Agua en Andalucía, I: 401-412. Córdoba.

Giménez, E. y Morell, I. 1992. Utilización del boro como indicador de contaminación en la Plana de Castellón. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos, XVI, Sec. IV: 285-292.

Giménez, E. 1994. Tesis Doctoral. Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Universidad de Granada.

Giménez, E.; Morell, I.; Renau, A. 2004. Geoquímica isotópica del boro en el acuífero de la Plana de Castellón. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos. VIII Simposio de Hidrogeología. Tomo XXVI, Sección: Calidad y contaminación: 137-146.

Gobierno de Argentina. 2004. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a bario. República de Argentina. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación. Julio 2004. (WEB: www.hidricosargentina.gov.ar/pdfs/bario.pdf).

Gotkowitz, M.B.; Schreiber, M.E.; Simo, J.A. (Toni). 2004. Effects of water use on arsenic release to well water in a confined aquifer. *Ground Water*. Vol. 42 (4): 568-575.

Grim, R.E. 1968. *Clay mineralogy* (second ed.). McGraw-Hill. New York.

GTZ/BMZ, 1995. *Environmental Handbook*. Volume III: Compendium of environmental standards.

Haines, T.A. 1981. Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: A review. *Trans. Am. Fish Soc.* 110: 669-707.

Harder, H. 1974. Boron. I: *Handbook of Geochemistry*. Chap. 5 (B-O). Wedepohl, K.H. (Ed.). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

Heier, K.S. and Billing, G.K. 1970. Lithium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Chap. 3 (B-O). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.

Herbello Hermelo, P. 2002. Tesis Doctoral. Especiación de metales pesados mediante la formación de quelatos. Distribución de las especies inorgánicas de As y Cr en la Ría de Arousa. Universidade de Santiago de Compostela.

Hoehn, E. 1999. Preliminary analysis of boron isotope ratios in leachate-contaminated groundwater. In: *Integrated methods in catchment hydrology: tracer, remote sensing and new hydrometric techniques*. IAHS-AISH publication. No. 258: 193-197. IAHS, Wallingford, UK.

Hogg, T.J.; Steward, J.W.B.; Bettany, J.R. 1978. Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils. *Journal of Environmental Quality* 7: 440-445.

Kieffer, F. 1991. Metals as essential trace elements for animals and humans. In: *Metals and their compounds in the environment, Occurrence, analysis and biological relevance*. Merian, E. (Ed.). pp: 481-490. New York, VCH.

Kingston, F.J.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. 1971. Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. In: *Discussions of the Faraday Society*, No. 52. The Faraday Society, London, pp: 334-342.

Kinniburgh, D.G. and Smedley, P.L. (ed.) 2001. Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. Vol 3: Hydrochemical atlas. Technical Report WC/00/19. British Geological Survey, Keyworth.

Kjølholt, J.; Stuer-Lauridsen, F.; Skibsted Mogensen, A.; Havelund, S. 2003. The elements in the second rank-Lithium. Miljøministeriet. Copenhagen, Denmark.

- Lillo, J. 2005. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Textos de Estudio (Biblioteca Virtual) del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.
- Lloyd, J.W. and Heathcote, J.A. 1985. Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater. An introduction. Ed.: Clarendon Press: Oxford.
- Löfvendahl, R.; Åberg, G.; Hamilton, P.J. 1990. Strontium in rivers of the Baltic Basin. *Aquatic Science*, 52 (4): 315-329.
- Macpherson, G.L. y Land, L.S. 1989. Boron in saline brines, Gulf of Mexico sedimentary basin, USA. In: Miles (Ed.). *Water-Rock Interaction (WRI-86)*: 457-460. Balkema, Rotterdam.
- Matamoros Veloza, A. 2001. Distribución espacial del selenio en suelos y su comportamiento geoquímico local al oriente de los municipios de Utica y Villeta. Subdirección de georreconocimiento. Proyecto compilación y levantamiento de la información geoquímica. Ingeominas. Bogotá, D. C. República de Colombia. Ministerio de Minas y Energía. Instituto de Investigación Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear.
- Marins, R.V.; de Lacerda, L.D.; Villa Boas, R.C. 1999. Relative importance of non-point sources of mercury to an industrialized coastal system, Spetiba Bay, SE Brazil. In: Ebinghaus, R.; Turner, R.R.; de Lacerda, L.D.; Vasiliev, O.; Salomons, W. (Eds.). *Mercury Contaminated Sites*. Springer, Berlin, pp. 207-220.
- Martínez-Bravo, Y.; Roig-Navarro, A.F.; López, F.J.; Fernández, F. 2001. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium (VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 926: 265-274.
- Mason, R.P.; Fitzgerald, W.F.; Morel, F.M.M. 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 3191-3198.
- Mirecki, J.E. y Parks, W.S. 1994. Leachate geochemistry at a municipal landfill, Memphis, Tennessee. *Ground Water*. Vol. 32 (3): 390-398.
- Moore, J.W. 1991. *Inorganic contaminants in surface waters*. Springer-Verlag, New York.
- Morell, I.; Medina, J.; Pulido, A.; Fernandez-Rubio, R. 1986. The use of bromide and strontium ions as indicators of marine intrusion on the aquifer of Oropesa-Torreblanca (Castellón, Spain). 9th Salt Water Intrusion Meeting: 61-72. Delft.
- Morell, I. y Hernández, F. 2000. El agua en Castellón. Un reto para el siglo XXI. Atenea. I Premi d'Investigació Consell Social. Publicacions de la Universitat Jaume I.

Morell, I.; Pulido-Bosch, A.; Sánchez-Martos, F.; Vallejos, A.; Daniele, L.; Molina, L.; Calaforra, J.M.; Rpig, A.F.; Renau, A. 2008. Characterization of the salinisation processes in aquifers using boron isotopes; application to South-Eastern Spain. *Water Air Soil Pollution* 187: 65-80.

Murray, K.S. 1996. Hydrology and geochemistry of thermal waters in the upper Napa Valley, California. *Ground Water*, 34 (6): 1115-1124.

Neal, C.; Smith, C.J.; Jeffery, H.A. 1996. Trace element concentrations in the major rivers entering the Humber estuary, NE England. *Journal of Hydrology* 182: 37-64.

NIOSH. 2005a. Barium chloride. NIOSH pocket guide to chemical hazards. Atlanta, G.A.: National Institute for Occupational Safety and Health, Centers for Disease Control and Prevention.

<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgdname.html>. February 15, 2004.

NIOSH. 2005b. Barium sulfate. NIOSH pocket guide to chemical hazards. Atlanta, G.A.: National Institute for Occupational Safety and Health, Centers for Disease Control and Prevention.

<http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgdname.html>. February 15, 2004.

Nordstrom, D.K. 2000. An overview of arsenic mass poisoning in Bangladesh and West Bengal, India. In: Young, C. (Ed.). *Minor elements 2000: Processing and environmental aspects of As, Sb, Se, Te and Bi*. Society for mining, metallurgy and exploration, pp. 21-30.

Ondřej Šrůček - Josef Zeman. 2004. Introduction to environmental Hydrogeochemistry. Masaryk university in BRNO faculty of science.

Peacor, D.R. and Wedepohl, K.H. 1978. Manganese. In: Wedepohl, K.H., (ed.). *Handbook of Geochemistry*, 1. Chap. 25. Springer-Verlag, Berlin.

Peacock, C.L. and Sherman, D.M. 2004. Vanadium (V) adsorption onto goethite (α -FeOOH) at pH 1.5 to 12: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 68: 1723-1733.

Peterson, P.J. and Girling, C.A. 1981. Effects of heavy metal pollution on plants, vol 1. In N.W. Lepp, ed. Applied Science Publ, London.

Pfeiffer, W.C.; Lacerda, L.D.; Malm, O.; Souza, C.M.; Silveira, E.G.; Bastos, W.R. 1989. Mercury concentrations in inland waters of gold-mining areas in Rondonia, Brazil. *Science of the Total Environment* 87/88:233-240.

Pulido Bosch, A. 2007. *Nociones de Hidrogeología para ambientólogos*. Editorial Universidad de Almería.

- Rosas Rodríguez, H. 2001. Tesis Doctoral. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Reimer, P.S. 1999. Environmental effects of manganese and proposed freshwater guidelines to protect aquatic life in British Columbia (MSc thesis). Vancouver, B.C. , University of British Columbia.
- Renau, A. 2004. Trabajo de Investigación. Geoquímica isotópica del boro. Departamento de Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I. Castellón.
- Rich, H.W. and Morel, F.M.M. 1990. Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology & Oceanography*. Vol. 35 (3): 652-662.
- Risacher, F. 1984. Origine des concentrations extrêmes en bore et lithium dans Saumeres de L'Altiplano Bolivien. *Comptes Rendues de l'Académie des Sciences (Paris)* 299 (II): 701-708.
- Robertson, F.N. 1989. Arsenic in groundwater under oxidizing conditions, south-west United States. *Environ Geochem Health* 11: 171-185.
- Roig-Navarro, A.F.; Martínez-Bravo, Y.; López, F.J.; Fernández, F. 2001. Simultaneous determination of arsenic species and chromium (VI) by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 912: 319-327.
- Saleh, M.A. and Wilson, B.L. 1999. Analysis of metal pollutions in the Houston Ship Channel by inductively coupled plasma/mass spectrometry. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44: 113-117.
- Salomons, W. and Förstner, U. 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. ISBN: 3-540-12755-0.
- Sarkar, B. 2002. *Heavy metals in the environment*. Sarkar, B. ed. Marcel Dekker, Inc. New York-Basel.
- Schiele, R. 1991. Manganese. In: Merian, E. (ed.). *Metals and their components in the Environment*. VCH. Weinheim.
- Schrauzer, G.N. 2002. Lithium: occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *Journal of the American College of Nutrition*. Vol. 21 (1): 14-21.
- Schwertmann, U. 1962. Eigenschaften und Bildung aufweitbarer (quellbarer) Dreischicht-Tonminerale in Böden aus Sedimenten. *Beitr. Mineral. Petrog.* 8: 199-209.
- Siegel, F.R. 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer-Verlag Heidelberg.

- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the sources, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-568.
- Smedley, P.L.; Nicolli, H.B.; Macdonald, D.M.J.; Barros, A.J.; Tullio, J.O. 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* 17: 259-284.
- Sonnenfeld, P. 1984. Brines and evaporites. Academic Press, Inc. 613 p.
- Taylor, M. and van Staden, J. 1994. Spectrophotometric determination of vanadium (IV) and vanadium (V) in each other's presence: review. *Analyst*. Vol. 119: 1263-1276.
- Templeton, D.M. et al, 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definition, structural aspects, and methodological approaches. (IUPAC recommendations 2000). Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobinsky, R. *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 72, No. 8, pp.1453-1470. IUPAC, 2000.
- Tena, J.M.; Gimeno, M.J.; Gomez, J. 1988. Indicadores geoquímicos de salinidad. Universidad de Zaragoza. Inédito.
- Travi, Y. et Faye, A. 1990. Concentrations en bore de la "nappe maestrichtienne" du Sénégal: leur influence sur l'aptitude des eaux a l'irrigation. *Journal of African Earth Science*, 11 (3/4): 253-259.
- Turekian, K.K. 1978. Strontium. In: Wedepohl, K.H. (Ed.). *Handbook of Geochemistry*. Chap. 38. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.
- Uhlman, K. 1991. The geochemistry of boron in a landfill monitoring program. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 11 (4): 139-143.
- U.S. EPA. 2005. Toxicological review of barium and compounds. Integrated Risk Information System (IRIS). National Center for Environmental Assessment. Washington, DC; NCEA-S-1683. <http://www.epa.gov/ncea/iris>.
- Vengosh, A.; Starinsky, A.; Kolodny, Y.; Chivas, A.R. 1994. Boron isotope geochemistry of thermal spring from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162: 155-169.
- Wang, J.S.; Huang, P.M; Liaw, W.K.; Hammer, U.T. 1991. Kinetics of the desorption of mercury from selected freshwater sediments as influenced by chloride. *Water, Air and Soil Pollution* 56: 533-542.
- Wang, D. and Sañudo-Wilhelmy, S.A. 2008. Development of an analytical protocol for the determination of V (IV) and V(V) in seawater: Application to coastal environments. *Marine Chemistry* 112: 72-80.

- Weber, J.N. 1964. Trace elements composition of dolostone and dolomites and its bearing on the dolomite problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 28 (10-11): 1817-1832.
- Welch, A.H.; Westjohn, D.B.; Helsel, D.R.; Wanty, R.B. 2000. Arsenic in ground water of the United States: occurrence and geochemistry. *Ground Water* 38: 589-604.
- Wexler, P. 1998. *Encyclopedia of Toxicology*. Volume 1 (A-E). Academic Press.
- Wiklander, L. 1969. The content of mercury in Swedish ground and river water. *Geoderma* 3: 75-79.
- WHO. 2004a. Manganese and its compounds: Environmental Aspects. IPCS (International Programme on Chemical Safety). Concise International Chemical Assessment Document; 63. ISBN: 92-4-153063-4.
- WHO. 2004b. Barium in drinking-water. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/76.
- Wyness, A.J.; Parkman, R.H.; Neal, C. 2003. A summary of boron surface water quality data throughout the European Union. *The Science of the Total Environment*, 314-316: 255-269.
- Yan, X.-P.; Kerrich, R.; Hendry, M.J. 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol.64: 2637-2648.
- Zenz, C. 1980. Metals in the environment. In H.A. Waldron, ed. Academic Press, New York.
- Zeri, C.; Voutsinou-Taliadouri, F.; Romanov, A.S.; Ovsjany, E.I.; Moriki, A. 2000. A comparative approach of dissolved trace element exchange in two interconnected basins: Black Sea and Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 40(8):666-673.

