

Modelización Hidrogeológica e
Hidrogeoquímica del Sistema Termal
de Alicún de Las Torres (Provincia de
Granada). Hidroquímica Isotópica y
Gases en Aguas

A. J. Prado Pérez

A. Delgado ⁽¹⁾

M. T. Crespo

A. Martín ⁽²⁾

O. Vaselli ⁽³⁾

L. Pérez del Villar

⁽¹⁾ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC, Granada)

⁽²⁾ Universidad de Extremadura

⁽³⁾ Universidad de Florencia

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Catálogo general de publicaciones oficiales
<http://www.060.es>

Depósito Legal: M -14226-1995

ISSN: 1135 - 9420

NIPO: 471-10-037-8

Editorial CIEMAT

CLASIFICACIÓN DOE Y DESCRIPTORES

S54

HYDROLOGY; SPAIN; GEOLOGY; GEOCHEMICAL SURVEYS; TEMPERATURE SURVEYS; RADIOACTIVE MATERIALS; NATURAL ANALOGUE; CARBON DIOXIDE; GREENHOUSE GASES

Modelización Hidrogeológica e Hidrogeoquímica del Sistema Termal de Alicún de Las Torres (Provincia de Granada). Hidroquímica Isotópica y Gases en Aguas.

Prado Pérez, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Vaselli, O.; Pérez del Villar, L.

147 pp. 52 fig. 23 tablas 114 refs.

Resumen:

El Proyecto Singular Estratégico: "Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO₂", cofinanciado por el MICINN y los Fondos FEDER (UE), contemplaba, en el subproyecto: "Almacenamiento Geológico de CO₂", el estudio detallado del análogo natural de escape de CO₂ en forma de DIC (Carbono Inorgánico Disuelto), del sistema termal de Alicún de Las Torres (Prov. de Granada), el cual se caracteriza por tener asociada una importante masa de travertinos. Para explicar la formación de estos travertinos era necesario establecer un modelo hidrogeológico e hidrogeoquímico de la zona, utilizando los datos hidroquímicos de las aguas de dicho sistema termal, así como las características isotópicas de las aguas, del carbono inorgánico disuelto y la composición química e isotópica de los gases libres y disueltos en ellas.

Hidrogeological and Hydrogeochemical Modelling of the Alicún de las Torres Thermal System (Province of Granada). Isotope Hydrochemistry and Gases in Groundwaters

Prado Pérez, A. J.; Delgado, A.; Crespo, M. T.; Martín, A.; Vaselli, O.; Pérez del Villar, L.

147 pp. 52 fig. 23 tablas 114 refs.

Abstract:

In the framework of a Singular Strategic Project entitled: "Advanced Technologies of Carbon, Capture and Storage (CCS)", supported by the MICINN (Spain) and the FEDER funds (EU), specifically in the Carbon Storage Task, a comprehensive study on the CO₂ leakage as DIC (Dissolved Inorganic Carbon) in the Alicun de Las Torres (Prov. of Granada) natural analogue thermal system was envisaged. This analogous system is characterised by the presence of a very important travertine formation, which can be considered as a permanent and stable sink for CO₂. In order to explain the formation of these travertine mass an hydrogeological and hydrogeochemical model of the area has been established by using the hydrochemical data, the stable and radioactive isotope characteristics, the dissolved inorganic carbon, as well as the chemical and isotopic composition of the free and dissolved gases of the abovementioned Thermal System.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro del Proyecto Singular Estratégico: “Procesos Avanzados de Generación, Captura y Almacenamiento de CO₂ (PSE-120000-2008-6), Subproyecto 3: Almacenamiento Geológico de CO₂, Línea de Análogos Naturales (PSS-120000-2008-31)”, financiado por el MICINN y los FONDOS FEDER. Los autores quieren agradecer al Grupo de Modelización Geoquímica (GMG) de la Universidad de Zaragoza, dirigido por el Prof. Dr. Luís F. Auqué, por su colaboración en la modelización hidrogeoquímica del sistema termal estudiado. Los autores quieren agradecer a al equipo del Prof. Dr. Alejandro Martín de la Universidad de Extremadura por su ayuda en las determinaciones de los isótopos radiactivos en las aguas. Finalmente nuestro agradecimiento al grupo de geoquímica de gases de la Universidad de Florencia (Italia), dirigido por el Prof. Dr. Orlando Vaselli, por su inestimable enseñanza en las técnicas de toma de muestras y análisis de gases. Igualmente, agradecemos a Miguel Ángel Labajo su colaboración en el estudio de solutos mediante MEB, así como a Raul Saldaña su desinteresada ayuda en las campañas de toma de muestras de agua.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. METODOLOGÍA Y MUESTRAS	4
3. MODELO HIDROGEOLOGICO CONCEPTUAL	45
3. 1. La Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza.....	46
3. 2. La Unidad Hidrogeológica de la Sierra de El Mencal.....	50
3. 3. Modelo Hidrogeológico Conceptual	54
4. ESTUDIO HIDROQUÍMICO	58
4. 1. Muestras.....	58
4. 2. Análisis Estadístico Univariante Descriptivo.....	58
4. 3. Clasificación Hidroquímica de las Aguas.....	61
4. 4. Relaciones Iónicas (Análisis Bivariante)	66
4. 5. Análisis Multivariante	84
4. 5. 1. <i>El análisis cluster</i>	84
4. 5. 2. <i>Análisis de los Componentes Principales (ACP)</i>	86
5. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA	89
5. 1. Muestras.....	89
5. 2. Cálculo de especiación-solubilidad e índices de saturación.....	89
5. 3. Modelización inversa (balance de masas)	96
5. 4. Geotermometría	103
5. 5. Estudio de solutos.....	109
6. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA	121
6. 1. Isótopos Estables	121
6. 1. 1. <i>Muestras</i>	121
6. 1. 2. <i>Valores de δD y $\delta^{18}O$ en las aguas</i>	121
6. 1. 3. <i>Valores de $\delta^{13}C$ del DIC de las aguas</i>	127
6. 2. Isótopos Radiactivos.....	131
6. 2. 1. <i>Muestras</i>	131
6. 2. 2. <i>El U disuelto y la relación $^{234}U/^{238}U$ (A.R)</i>	131
6. 2. 3. <i>Actividad del ^{226}Ra disuelto</i>	134
6. 2. 4. <i>Actividad del ^{222}Rn disuelto</i>	135
6. 2. 5. <i>Discusión y conclusiones preliminares.</i>	136
7. GASES EN AGUAS	140
8. RESUMEN Y CONCLUSIONES	143
9. REFERENCIAS	151

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El Proyecto Singular Estratégico PSE 120000-2008-6 (08/184) "Tecnologías Avanzadas de Generación, Captura y Almacenamiento de CO₂", concedido el 31 de Octubre de 2008 por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN), contempla, en su subproyecto PSS 120000-2008-31 "Almacenamiento Geológico de CO₂" el estudio detallado del Análogo Natural de Escape de CO₂ en forma de DIC (Carbono Inorgánico Disuelto) del balneario de Alicún de Las Torres (Prov. de Granada), para lo que se necesitaba la realización de un modelo hidrogeológico de la zona en el que se incluyera la Cuenca de Guadix-Baza y los relieves Alpujárrides, Nevado-Filábrides y Subbéticos circundantes. La finalidad de este modelo hidrogeológico era la de encuadrar en él el Sistema Termal de Alicún de las Torres, para realizar después un modelo hidrogeoquímico, incluyendo los datos isotópicos de los elementos estables y radiactivos disueltos en las aguas. Además se ha determinado la composición y la signatura isotópica de los gases de efecto invernadero libres y disueltos de dichas aguas, ya que se trata de un sistema análogo natural de escape de CO₂ en forma de DIC (Carbono Inorgánico Disuelto) y con el objeto de conocer el origen de dicho C, así como la asociación física entre en CO₂ y el ²²²Rn. Los datos de partida para la realización de dicho modelo hidrogeológico han sido los existentes en la zona y obtenidos desde la década de los años 60 hasta la actualidad por particulares, empresas y organismos oficiales como el IGME, la Universidad de Granada, la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y la Junta de Andalucía.

La caracterización hidroquímica de las aguas de la zona se ha realizado a partir los datos procedentes del inventario de puntos de agua recogido en el apartado de hidrogeología (IGME 2009), y de los análisis de las muestras de aguas recogidas en el marco de esta investigación. Sin embargo, para el estudio hidrogeoquímico se han tenido solamente en cuenta estas últimas muestras.

El estudio hidroquímico y de la evolución hidrogeoquímica del sistema se ha realizado desde tres puntos de vista diferentes complementarios entre sí y que son: i) de las relaciones existentes entre las distintas variables químicas y fisicoquímicas de las muestras; ii) de su distribución espacial; y iii) del análisis de los procesos de interacción

agua/roca que tienen lugar durante la evolución de las aguas en el sistema. No obstante, la caracterización **hidroquímica** del sistema y su **evolución hidrogeoquímica** se han tratado por separado.

La caracterización hidroquímica comienza con un apartado dedicado al análisis estadístico descriptivo de las diferentes variables analizadas en todas las muestras, independientemente de que provengan de la base de datos del IGME o de las obtenidas en este trabajo. Además, se hace un tratamiento estadístico independiente de estas últimas. Seguidamente se explica la caracterización hidroquímica general de las muestras de agua, para lo que se han clasificado según su composición química, identificándose además las aguas menos evolucionadas que pueden ser las que dan origen a las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres. Para finalizar, se ha realizado el análisis estadístico multivariante de las muestras y sus variables, usando el análisis Cluster y el de componentes principales (ACP), respectivamente. El primero, ha permitido agrupar las muestras según sus características químicas y fisicoquímicas, mientras que el segundo ha permitido establecer las relaciones existentes entre las variables químicas y fisicoquímicas de las muestras.

En el apartado dedicado a la evolución hidrogeoquímica, basado en el análisis de especiación-solubilidad y la modelación inversa, se confirman las principales conclusiones obtenidas del estudio hidroquímico y se explican convenientemente, mediante el análisis de los índices de saturación de los principales minerales, los procesos de interacción agua/roca que han tenido lugar durante la evolución de las aguas; mientras que la modelización inversa ha permitido cuantificar la importancia de dichos procesos. Además, se ha realizado el cálculo geotermométrico de las aguas del sistema, el cual ha permitido establecer la temperatura aproximada del reservorio, lo que de manera indirecta indica la profundidad a la que éste se encuentra. Por último, el estudio mediante SEM+EDX de los filtros usados en la toma de muestras ha permitido identificar las principales fases minerales heredadas y neoformadas durante la desecación de dichos filtros. Estas últimas fases minerales han servido para complementar la interpretación de los índices de saturación calculados para las aguas estudiadas.

La caracterización isotópica de las aguas se ha estructurado de la siguiente manera:

1º) El estudio de los isótopos estables de las aguas del Sistema Termal para el que se han determinado los valores de δD ; $\delta^{18}O$ (V-SMOW), $\delta^{13}C_{DIC}$ y $\delta^{13}C_{DOC}$ (V-PDB), éste último cuando las muestras lo han permitido. Los dos primeros se han determinado con el fin de conocer las condiciones ambientales en las zonas de recarga del sistema (altitud, condiciones climáticas, etc), así como para evaluar la posible existencia de mezcla de diferentes acuíferos y los procesos secundarios capaces de modificar la signatura isotópica original de las aguas, esencialmente los de evaporación y, en menor medida, los de interacción agua/roca y/o desgasificación de las aguas. A su vez, el análisis de los isótopos del C se ha realizado con el fin de conocer el origen de éste, ya sea mantélico, de la disolución de calizas o de la descomposición de la cobertera vegetal. Además, el análisis de estos isótopos ha servido también para determinar el fraccionamiento isotópico que tiene lugar a lo largo del proceso continuo de desgasificación de las aguas y la subsiguiente precipitación de travertinos.

2º) El estudio de los de isótopos radiactivos, para el que se ha determinado la concentración U y algunos de los isótopos hijos de la parte alta de la serie de desintegración radiactiva del ^{238}U , como el ^{234}U , ^{226}Ra y ^{222}Rn , se ha realizado para conocer: i) la capacidad de movilización de elementos tóxicos, en este caso radiactivos, que tienen estas aguas termales; ii) la capacidad de transportarlos hacia la superficie; y iii) para profundizar en el conocimiento de los procesos de interacción agua/roca que tienen lugar en el sistema, utilizando esencialmente la relación de actividades (AR) entre el ^{234}U y ^{238}U . Además, el CO_2 , tanto en estado gaseoso como disuelto en el agua, es un excelente *carrier* del isótopo radiogénico ^{222}Rn (Etiope y Lombardi, 1995; Martinelli 1998; Batiot-Guilhe et al., 2007 y Perrier et al., 2009)

El último apartado de este trabajo está dedicado al estudio de la composición química de la fase gaseosa libre y disuelta en las aguas, así como a sus signaturas isotópicas, ya que, como se ha dicho anteriormente, se trata de un sistema análogo natural de escape de CO_2 en forma de DIC y al objeto de conocer el origen de dicho C.

2. METODOLOGÍA Y MUESTRAS

Para establecer el modelo hidrogeológico conceptual de la zona se procedió a recopilar la información hidrogeológica existente de la misma, para lo que se ha utilizado el servicio documental y de la base de datos de aguas del IGME. Hay que destacar que en la zona de estudio, desde la década de los años 60, se han realizado y siguen realizándose numerosos estudios por el IGME y la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir (CHG), fundamentalmente. Entre ellos destacan los debidos a la FAO-IGME (1975); IGME (1983, 1984 y 1988); MOPU-IGME (1988); CHG-ITGE (1993); DGOH-IGME (1993a, b); CHG (1994); ITGE (1996a, b); Junta de Andalucía-ITGE (2000); CHG-IGME (2001a, b); ICA. (2001). A partir de estos datos se procedió a elaborar de dos cortes hidrogeológicos: uno, a escala de cuenca, y otro, a escala local del Sistema Termal de Alicún, los cuales contribuyen a explicar y a establecer el modelo conceptual del funcionamiento hidrogeológico de dicho Sistema en relación con el sistema hidrogeológico más regional de la zona. A partir de dicho modelo se pueden establecer las posibles conexiones hidráulicas existentes entre cada una de las unidades hidrogeológicas definidas y explicar así el posible origen del agua termal que surge en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres.

La toma de muestras de aguas se realizó en dos campañas. Durante la primera, entre el 9 y el 20 de Febrero de 2009, se tomó solamente una muestra de las aguas del manantial termal principal de Alicún de las Torres (AL-35), mientras que durante la segunda, realizada en Septiembre del mismo año, se tomaron un total de 13, 4 de las aguas termales del manantial del balneario, y las restantes de los manantiales y pozos de las inmediaciones del mismo (Tabla 1).

Además, para poder interpretar y dilucidar el origen de las aguas del manantial termal, se han tenido en cuenta también las muestras recogidas en las base de datos hidroquímicos del IGME, que están recogidas en la Tabla 2.

Tabla 1. Muestras de aguas recogidas durante las campañas de Febrero y Septiembre de 2009

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y	Observaciones	Topónimo
Campaña de Febrero de 2009						
AI-35	MCB	CO ₃ ⁼	490630	4151520	Manantial	Balneario
Campaña de Septiembre de 2009						
G1	BMP	Detrítico	496052	4147866	Sondeo	Gorafe
G2	BMP	Detrítico	494657	4148604	Sondeo	Gorafe
G3	BMP	Detrítico	494382	4150719	Sondeo	Gorafe
LECH	BHV	CO ₃ ⁼	495324	4141338	Sondeo	Gorafe
ST	BBQ	CO ₃ ⁼	495520	4133730	Manantial	Hernán Valle
AI1	MCB	CO ₃ ⁼	490630	4151520	Manantial	Balneario
AI2	MCB	CO ₃ ⁼	490659	4151527	Manantial	Balneario
AI3	MCB	CO ₃ ⁼	490618	4151466	Manantial	Balneario
AI4	MCB	CO ₃ ⁼	490595	4151438	Manantial	Balneario
LaTeja	MOT	Detrítico	490266	4150723	Fuente	Gorafe
OI	MOT	CO ₃ ⁼	484849	4152204	Fuente	Pedro Martínez
ADT1	MCB	CO ₃ ⁼	487759	4162420	Manantial	Alicún de las Torres
VDT	MFD	Detrítico	491073	4152473	Sondeo	Villan.de las Torres

Tabla 2. Muestras de aguas de la base de datos del IGME

Siglas	Acuífero	Litología	X	Y
BBQ-5	BBQ	CO ₃ ⁼	522732	4135668
BBQ-6	BBQ	CO ₃ ⁼	522732	4135668
BMP-21	BMP	Detrítico	508900	4151100
BMP-23	BMP	Detrítico	508376	4151759
BMP-28	BMP	Detrítico	515300	4153224
BNF-9	BNF	CO ₃ ⁼	523207	4132327
HV-1	BHV	CO ₃ ⁼	494872	4135932
HV-2	BHV	CO ₃ ⁼	494872	4135932
HV-3	BHV	CO ₃ ⁼	494667	4136379
HV-4	BHV	CO ₃ ⁼	499561	4138534
BBQ-12	BBQ	CO ₃ ⁼	523243	4137735
BBQ-14	BBQ	CO ₃ ⁼	497324	4138442
BMP-18	BMP	Detrítico	518279	4148956
BMP-27	BMP	Detrítico	504900	4152900
BMP-30	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-31	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-32	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-33	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-34	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-35	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-36	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-37	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-38	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-40	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-41	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-42	BMP	Detrítico	514825	4153598
BMP-43	BMP	Detrítico	514825	4153598

BMP-44	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-45	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-46	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-47	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-48	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-49	BMP	Detritico	514825	4153598
BMP-50	BMP	Detritico	514028	4154054
BMP-52	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-53	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-54	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-56	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-57	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-58	BMP	Detritico	515437	4154184
BMP-63	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-64	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-65	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-66	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-67	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-68	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-69	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-70	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-71	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-72	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-73	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-74	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-75	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-76	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-77	BMP	Detritico	515559	4155140
BMP-78	BMP	Detritico	515781	4155169
BMP-79	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-80	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-81	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-82	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-83	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-84	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-85	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-86	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-87	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-88	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-89	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-90	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-91	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-92	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-93	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-94	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-95	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-96	BMP	Detritico	515337	4155416
BMP-97	BMP	Detritico	515337	4155416
BNF-10	BNF	CO ₃ ⁼	523207	4132327
BNF-11	BNF	CO ₃ ⁼	523207	4132327
BNF-12	BNF	CO ₃ ⁼	519500	4132550
BNF-13	BNF	CO ₃ ⁼	519500	4132550
BNF-14	BNF	CO ₃ ⁼	520700	4133375
BNF-7	BNF	CO ₃ ⁼	523207	4132327

BNF-8	BNF	CO ₃ ⁼	523207	4132327
BSB-2	BSB	CO ₃ ⁼	503510	4128600
BBQ-18	BBQ	CO ₃ ⁼	516900	4142100
BBQ-3	BBQ	CO ₃ ⁼	495526	4133636
BBQ-4	BBQ	CO ₃ ⁼	520775	4135175
BBQ-7	BBQ	CO ₃ ⁼	521200	4135775
BNF-15	BNF	CO ₃ ⁼	504493	4133768
BNF-16	BNF	CO ₃ ⁼	504493	4133768
BNF-6	BNF	CO ₃ ⁼	516700	4131000
BSB-10	BSB	CO ₃ ⁼	513387	4133249
BSB-11	BSB	CO ₃ ⁼	517625	4135900
BSB-12	BSB	CO ₃ ⁼	513550	4135975
BSB-13	BSB	CO ₃ ⁼	517025	4136750
BSB-17	BSB	CO ₃ ⁼	513875	4138900
BSB-3	BSB	CO ₃ ⁼	511100	4129400
BSB-4	BSB	CO ₃ ⁼	511100	4129400
BSB-5	BSB	CO ₃ ⁼	510075	4130075
BSB-6	BSB	CO ₃ ⁼	510500	4130200
BSB-7	BSB	CO ₃ ⁼	510582	4132571
BSB-8	BSB	CO ₃ ⁼	510582	4132571
BSB-9	BSB	CO ₃ ⁼	513387	4133249
MFD-1	MFD	Detrítico	486198	4145880
Q-1	BQU	CO ₃ ⁼	515600	4131150
Q-10	BQU	CO ₃ ⁼	510900	4136100
Q-12	BQU	CO ₃ ⁼	512650	4141000
Q-2	BQU	CO ₃ ⁼	508475	4131300
Q-4	BQU	CO ₃ ⁼	515125	4131800
Q-5	BQU	CO ₃ ⁼	516125	4132200
Q-6	BQU	CO ₃ ⁼	512400	4133900
Q-7	BQU	CO ₃ ⁼	511445	4134214
Q-8	BQU	CO ₃ ⁼	511445	4134214
Q-9	BQU	CO ₃ ⁼	512250	4134350
MCB-10	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-11	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-12	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-14	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-15	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-17	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-19	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-21	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-24	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-26	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-27	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-28	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-29	MCB	CO ₃ ⁼	487710	4155185
MCB-8	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MCB-9	MCB	CO ₃ ⁼	490700	4151575
MFD-3	MFD	Detrítico	487380	4148251
MFD-4	MFD	Detrítico	488390	4149852
MFD-8	MFD	Detrítico	486516	4145664
MCB-1	MCB	CO ₃ ⁼	487745	4162334
MFD-10	MFD	Detritico **	490598	4147877
MFD-11	MFD	Detritico	491101	4153968
MFD-12	MFD	Detritico	493920	4158075

MFD-7	MFD	Dtritico	486516	4145664
MFD-9	MFD	Dtritico	487084	4147358
MGH-1	MGH	Dtritico	491050	4160950
MGH-2	MGH	Dtritico	491050	4160950
MGH-3	MGH	Dtritico	491050	4160950
MGH-4	MGH	Dtritico	488114	4162488
BBQ-10	BBQ	Cbtos	498799	4136870
BBQ-17	BBQ	Cbtos	509344	4141406
BMP-1	BMP	Dtritico	503250	4137241
BMP-10	BMP	Dtritico	506296	4142049
BMP-11	BMP	Dtritico	504944	4142172
BMP-12	BMP	Dtritico	498014	4142602
BMP-15	BMP	Dtritico	501847	4143496
BMP-16	BMP	Dtritico	502535	4144143
BMP-24	BMP	Dtritico	502779	4151909
BMP-29	BMP	Dtritico	511688	4153550
BMP-3	BMP	Dtritico	503692	4138751
BMP-4	BMP	Dtritico	500595	4139397
BMP-5	BMP	Dtritico	500004	4139489
BMP-51	BMP	Dtritico	503981	4154067
BMP-6	BMP	Dtritico	495898	4139645
BMP-7	BMP	Dtritico	500299	4141924
BMP-8	BMP	Dtritico	506296	4142049
BMP-9	BMP	Dtritico	506296	4142049
MFD-2	MFD	Dtritico	486641	4146404
MGH-5	MGH	Dtritico	487770	4162993
MOT-2	MOT	Dtritico	484932	4152138
O-1	OTR	Otros	465755	4163229
O-10	OTR	Otros	468865	4162353
O-11	OTR	Otros	469689	4165987
O-13	OTR	Otros	469597	4167775
O-14	OTR	Otros	471525	4169000
O-18	OTR	Otros	478745	4161891
O-20	OTR	Otros	455193	4159149
O-21	OTR	Otros	455193	4159149
O-24	OTR	Otros	472778	4151738
O-25	OTR	Otros	472778	4151738
O-26	OTR	Otros	472778	4151738
O-3	OTR	Otros	465701	4161996
O-4	OTR	Otros	465135	4161290
O-6	OTR	Otros	464057	4161633
O-7	OTR	Otros	462713	4162810
O-8	OTR	Otros	463357	4164102
O-9	OTR	Otros	468579	4164265

Para la caracterización química de las muestras hay que tener en cuenta que éstas son, en sí mismas, un sistema en continua evolución temporal y que aisladas de su entorno continúan evolucionando en función de las condiciones iniciales de su sistema natural y de la variables que intervienen en el proceso de transporte desde el punto de toma de la muestra hasta el laboratorio. Esto supone, por tanto, una variación de los

parámetros químicos que definen su estado fisicoquímico y, por consiguiente, un alejamiento de las condiciones reales del sistema al que representan. Este carácter dinámico de las muestras de agua constituye la primera limitación para obtener un análisis correcto de las mismas. Por ello, se precisa determinar *in situ* los parámetros que evolucionan más rápidamente, como son: el pH, Eh, la temperatura, la conductividad eléctrica y la alcalinidad, y realizar el análisis químico lo más pronto posible.

Por estos motivos, en la toma de muestras realizada en el marco de este trabajo se ha tenido especial esmero en la preparación de los equipos empleados para medir *in situ* las características fisicoquímicas de las muestras y, por supuesto, en las determinaciones analíticas básicas realizadas en los diferentes laboratorios. Los principales procedimientos llevados a cabo en cada una de las etapas citadas han sido los siguientes:

a) La preparación previa del instrumental y de los recipientes para las muestras.

Antes de comenzar las campañas se procedió a la preparación del instrumental para medir los parámetros fisicoquímicos *in situ* y de los contenedores de las muestras. La preparación del citado instrumental consistió en su calibración previa, utilizando los patrones adecuados para cada uno de los parámetros. Esta calibración se alcanzó sin problemas para el pH, la conductividad eléctrica y la temperatura, pero no para el potencial redox, como suele ser habitual.

Los equipos utilizados para realizar las medidas físico-químicas de las aguas *in situ* y sus métodos de calibración fueron los siguientes:

- pH-metro, compuestos de un voltímetro con microprocesador, electrodo de pH y sonda de temperatura con compensación automática de la misma. Su calibración consistió en registrar la señal eléctrica obtenida al medir el pH de dos soluciones patrón, tamponadas a pH 4 y 7. Con ambas medidas, el microprocesador del equipo genera una recta de calibración que aplica a las medidas de las muestras problema. Por ello, es primordial que las muestras problema tengan valores de pH comprendidos entre los valores extremos usados para la calibración, así como que, simultáneamente a las medidas de pH, se realice, tanto en las soluciones patrón como en las muestras problema, la medida de la temperatura, ya que esta variable influye directamente sobre el valor del pH.

- Medidor del potencial redox (Eh), formado por un voltímetro con microprocesador, un electrodo, habitualmente combinado de Pt-Ag-ClAg, y una sonda de temperatura. Para medir el Eh no se realiza una calibración sino una comprobación de que el equipo mide correctamente. Para ello, se comprueba generalmente la exactitud y reproducibilidad de las medidas realizadas en varias soluciones tampon, con Eh conocido.
- Conductivímetro, compuesto de un voltímetro con microprocesador, un electrodo y una sonda de temperatura, con corrección automática del efecto de la misma. Su calibración consiste en registrar la señal eléctrica que se produce al medir la conductividad de dos soluciones patrones tamponadas. Con dichas medidas, el microprocesador del equipo genera una recta de calibración que aplicará a las medidas que se realiza sobre las muestras problema. Es importante que dichas muestras tengan también una conductividad comprendida entre los valores extremos usados para la calibración, así como que se mida simultáneamente la temperatura en las soluciones patrón y en las muestras problema, ya que dicha variable influye significativamente en el valor de conductividad.

La preparación de los viales de plástico para las muestras consistió en lavarlos con jabón; enjuagarlos con agua destilada; y llenarlos con HCl diluido. Tras mantenerlos con ácido durante unas 12 horas, se vaciaron y aclararon tres veces con agua destilada, dejándolos secar antes de usarlos. Cada muestra de agua consistió en: i) una alícuota de aproximadamente 1L que, sin tratar químicamente, se utilizó para analizar los aniones; ii) otra alícuota de aproximadamente 100 mL, filtrada y acidificada con HNO₃ 65% calidad análisis, para la determinación de cationes; y iii) la tercera, también filtrada y acidificada (pH<2) con HCl 32% calidad análisis, para la determinación de Fe (II) y Fe (III)

Para filtrar las muestras se empleó un equipo de filtración por presión, tipo jeringa, con portafiltros y filtros de 0.45; 0.2 y 0.1µm. Dependiendo de la turbidez de las muestras, para su filtración se emplearon los tres filtros en cascada o bien el más adecuado de los tres, generalmente el de 0.2 µm. Todos los componentes del sistema, incluidos los filtros, están fabricados con sustancias químicamente inertes para evitar cualquier tipo de contaminación. Antes de tomar las muestras el sistema de filtrado fue cuidadosamente lavado con agua destilada.

b) Procedimiento para medir los datos fisicoquímicos y tomar las muestras en el campo.

En cada punto de agua o manantial se anotaron los siguientes datos: i) la fecha y hora de la toma de la muestras, ii) las coordenadas UTM del punto mediante un equipo GPS, iii) las condiciones climáticas y iv) cualquier otro dato singular que pudiera resultar de interés en la interpretación posterior de los resultados, como olor del agua, evidencias de eutrofización, presencia de precipitados, caudal, presencia de vegetación, etc. En la mayor parte de los casos se realizaron esquemas de campo y se tomaron fotografías.

Para cada muestra se midieron y anotaron los valores de pH; Eh; conductividad y T, todos ellos medidos *in situ*. Las muestras se recogieron en los recipientes previamente acondicionados en el laboratorio, los cuales además se lavaron tres veces con el agua problema. Igualmente se operó con el sistema de filtración. Los recipientes se llenaron totalmente, evitando dejar cámara de aire alguna entre el agua y el tapón del recipiente. Las muestras así obtenidas se conservaron en neveras portátiles con hielo seco, con el fin de mantenerlas a una temperatura aproximada de 4°C. Los filtros utilizados se etiquetaron con las siglas de su correspondiente muestra de agua, se guardaron en bolsas de plástico y se transportaron a los laboratorios para su posterior estudio mineralógico por Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a un sistema analítico de Energías Dispersivas de Rayos X (MEB+EDX)

Además de los parámetros fisicoquímicos mencionados, en cada muestra se determinó también *in situ* **su alcalinidad total**, siguiendo la norma UNE-EN ISO 9963-1 y el método 2320, descrito en “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (Fig.1) Para el cálculo de los volúmenes de equivalencia se utilizó el método de Gran.

La alcalinidad total del agua se define como su capacidad cuantitativa para reaccionar con los iones H^+ o, en otras palabras, su capacidad de neutralización ácida. Este parámetro es función de las concentraciones en bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos en el agua, aunque otras sustancias tampón (X), como el amoníaco, boratos, fosfatos, silicatos y aniones orgánicos, pueden influir en su determinación. De esta manera, la alcalinidad total del agua (A_T) se expresa mediante la siguiente ecuación [1]:

$$A_T \approx 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{X}] \dots \dots \dots \text{ [1]}$$

Y se obtiene por valoración con ácido hasta el viraje de un indicador combinado de verde bromocresol y rojo de metilo, proporcionando así una medida del bicarbonato, carbonato e iones hidróxido disueltos en el agua.

Para la valoración se utiliza una alícuota de de 50mL de la muestra problema, que se acidifica con HCl 0.1M, añadiéndolo en volúmenes de 0.1 a 0.2mL y anotando los valores potenciométricos de pH que sucesivamente va adquiriendo el agua (Fig. 1)



Fig. 1. Medida de la alcalinidad en el campo

La valoración se realiza por el método de Gran, el cual está basado en el hecho de que, al adicionar pequeños incrementos de ácido tras el punto de equivalencia del CO_2 , el ión H^+ sea el dominante en el agua. De esta manera, a valores de pH comprendidos entre 3 y 4, la representación de la concentración de protones $[\text{H}^+]$ en el agua frente a la concentración de ácido añadido es una línea recta que corta el eje de abscisas en un punto que corresponde a la alcalinidad de la muestra.

Por último, los sulfuros disueltos se analizaron por colorimetría, utilizando un espectrofotómetro portátil y siguiendo el método del azul de metileno, equivalente al método USEPA 376.2.

Tanto las medidas de alcalinidad total como la de los sulfuros disueltos se realizaron en los 20 minutos posteriores a la toma de la muestra para minimizar así la desgasificación o el enfriamiento de las mismas.

c) Determinaciones analíticas en el laboratorio

El análisis de los cationes (Ca, Na, Mg, K, Fe y Mn) en las muestras previamente filtradas, acidificadas y conservadas a 4°C y, por lo tanto, estabilizadas, se realizaron mediante espectrometría de absorción atómica, por absorción y emisión, mientras que los elementos en traza (Sr, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Y, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Au, Tl, Pb, Bi, Th, U, Li, B) se determinaron mediante espectrometría de masas con fuente de plasma (ICP-MS), modelo Perkin Elmer Sciex Elan 5000.

El Al se midió por espectrometría de absorción atómica, usando una cámara de grafito modelo Perkin Elmer, modelo 5100 ZL Zeeman.

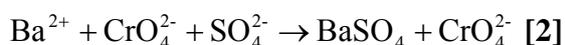
Todas estas determinaciones se realizaron en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Por último, la sílice se midió mediante espectrometría de emisión óptica y espectrometría de masas de plasma de inducción acoplada (ICP-OES y ICP-MS, respectivamente), en los laboratorios de los servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona.

La determinación de los aniones, que se hizo casi inmediatamente después de tomar las muestras, por ser éstas sumamente inestables, se realizó en los laboratorios de geoquímica de la Universidad de Zaragoza. Los métodos utilizados para los citados análisis fueron los siguientes:

- Los cloruros se determinaron por medida potenciométrica directa, con un potenciómetro ORION 710-A, dotado de compensación automática de temperatura, e incorporando un electrodo específico de cloruro, modelo ORION 94-17BN, y un electrodo de referencia ORION 90-0200. La muestra fue previamente tratada con CISA, como supresor de interferencias, y con solución de NaNO₃ 5M, para ajustar la fuerza iónica de la solución (ISA).

- Para la determinación de fluoruros se utilizó la misma técnica, el mismo equipo y el mismo electrodo de referencia que para los cloruros. Como electrodo selectivo de fluoruros se utilizó el modelo ORION 94-09BN. Como supresor de interferencias y ajustador de la fuerza iónica (ISA) se añadió TISAB III
- El contenido en sulfatos se determinó de forma indirecta, mediante espectrometría de absorción molecular, según el método de Nemeth. Este método consiste en la determinación colorimétrica del equivalente en cromato del sulfato presente en la muestra: el ión cromato se añade a la muestra en forma de cromato bórico, en medio ácido, para producir la reacción siguiente [2] :



El BaSO₄ formado precipita y el exceso de BaCrO₄ se elimina alcalinizando el medio mediante una solución amoniacal. De esta manera, el BaCrO₄ se insolubiliza, quedando solamente en solución el cromato equivalente al sulfato de la muestra. Este método permite la obtención de soluciones coloreadas susceptibles de ser mediadas colorimétricamente a 436nm, para lo que se utilizó un espectrofotómetro PYE UNICAM SP6-200.

- Para la determinación de los fosfatos se utilizó el método basado en que el fosfato disuelto en el agua reacciona con el vanadomolibdato amónico y forma ácido fosfovanado-molibdico (PO₄(NH₃)₃VONH₄·11MoO₃), de color amarillo. La intensidad del color se mide espectrofotométricamente a 420nm, usando el mismo espectrofotómetro utilizado para medir el sulfato total disuelto.

La calidad de los resultados analíticos se garantizó mediante el análisis de blancos, duplicados y patrones multielementales cada 10 muestras, obteniéndose generalmente resultados reproducibles dentro de un rango de error del 3 al 5 %. Como comprobación adicional de la calidad de los resultados se calculó el balance de cargas para cada muestra, usando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001) Para la mayor parte de las muestras, los errores en el balance de cargas fueron inferiores al 5%, siendo mayores únicamente para muestras de muy baja conductividad, lo cual es lo habitual en muestras de aguas.

Para la determinación de la alcalinidad en el laboratorio se han utilizado dos alícuotas de 30 mL y 40 mL de la muestra refrigerada hasta el momento de su análisis, y previamente filtrada con filtros de nylon acoplados a una jeringa y de 0.22 μm de tamaño de poro. La primera alícuota se valoró directamente sin tratamiento previo, reduciendo la agitación para evitar la pérdida del $\text{CO}_{2(\text{g})}$ disuelto, mientras que la segunda se valoró después de mantenerse en estufa a 60°C durante 12 a 15h, con el fin de eliminar del $\text{CO}_{2(\text{g})}$ disuelto, y a temperatura ambiente.

Las muestras con mayor alcalinidad se valoraron con HCl 0.1M, mientras que para las de menor alcalinidad se utilizó HCl 0.02M.

Simultáneamente se midió el potencial redox de las muestras mediante un electrodo Crison 52-62 (Combinado Pt+Ag/AgCl 3M), calibrado previamente con un patrón de referencia comercial.

El tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) se empleó para la tipificación de los ácidos, en vez del carbonato sódico.

El instrumental utilizado incluye una bureta automática de precisión Crisol, controlada mediante el programa LabView; un agitador magnético, y un electrodo comercial estándar Crison 52.02.

Los cálculos necesarios para obtener la alcalinidad de la muestra son los siguientes:

Tras la valoración de la muestra se representan los resultados para calcular los volúmenes de equivalencia según el método de Gran, para lo cual se aplican las expresiones siguientes:

(1) Antes del volumen de equivalencia:

$$y = 10^{-E/g} \times (V_0 - v) \quad [3]$$

(2) Después del volumen de equivalencia:

$$y = 10^{\frac{E}{g}} \times (V_0 - v) \quad [4]$$

En las que: **E**: es el potencial del electrodo medido en cada punto y expresado en mV. **V₀**: es el volumen de la alícuota de la muestra, expresado en mL. **v**: es el volumen de ácido añadido en cada punto, en mL. **g**: es un valor que se obtiene de la aplicación de la expresión [5]

$$g(mV) = \frac{nF}{RT} \quad [5]$$

Donde **F**: es 96485.31 C/mol; **R**: es 8.314 J/Kmol, $n = y$. **T**: es la temperatura

Los valores de **y** se representan en función del volumen de ácido añadido, obteniéndose dos rectas que se cortan en el punto en el que **y** es igual a cero, que representa el volumen de equivalencia, expresado en mL de HCl.

Los resultados se expresan mediante la expresión [6]

$$A = \frac{c(\text{HCl}) \times V_e}{V_0} \quad [6]$$

En la que **A**: es la alcalinidad expresada en mol/L; **c (HCl)**: es la concentración de ácido clorhídrico utilizado en la valoración, el mol/L. **V_e**: es el volumen de equivalencia calculado y expresado en mL y **V₀**: es el volumen utilizado de la muestra, expresado en mL.

En el caso de que los cálculos se realicen utilizando el volumen de equivalencia necesario para alcanzar un pH cercano al punto de viraje del indicador combinado verde de bromocresol-rojo de metilo, se obtiene el valor de la alcalinidad total, definido anteriormente, mientras que si se realizan usando el volumen de equivalencia necesario para alcanzar un pH cercano al punto de viraje de la fenoftaleina, se obtiene el valor de la alcalinidad compuesta, que es la medida de la cantidad de iones hidróxido y de la mitad de los carbonatos disueltos en la muestra. Estos cálculos se realizan tanto para las valoraciones realizadas en el campo como para las realizadas en el laboratorio, si bien la alcalinidad calculada a partir de las valoraciones realizadas en el campo son las más fiables y útiles, ya que durante el transporte hasta el laboratorio las muestras de agua se desestabilizan, perdiendo gran parte de los aniones comprometidos en este parámetro fisicoquímico.

Por último, los valores de potencial redox medidos se expresan respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

Para la determinación de las firmas isotópicas (isótopos estables) de las aguas y compuestos disueltos en ellas se han seguido los procedimientos rutinarios del Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra del CSIC de Granada. Este tipo de análisis está fundamentado en la medida de las razones isotópicas de un elemento en un determinado compuesto. Los diferentes isótopos de dicho elemento se separan de acuerdo con sus diferentes masas mediante un campo magnético en un espectrómetro de masas. Dado que las abundancias y los valores absolutos de los isótopos de un elemento no pueden determinarse con la suficiente exactitud para los propósitos biogeoquímicos, no se utilizan los valores absolutos sino las diferencias relativas en las razones isotópicas, por lo que las medidas se realizan siempre frente a una muestra patrón de composición perfectamente conocida. La unidad empleada en la medida es el δ [7], expresado como:

$$\delta = (R_m - R_s / R_s) * 1000 \text{ [7]}$$

Donde R_m y R_s : son las razones isotópicas para la muestra y el patrón de referencia, respectivamente.

Por tanto, los resultados isotópicos siempre se expresan referidos a un patrón de referencia internacional. Así, en las muestras acuosas, para el oxígeno e hidrógeno se ha utilizado el V-SMOW; las muestras que contienen carbono están referidas a V-PDB (originariamente PDB, Pee Dee Belemnites); mientras que las muestras que contienen nitrógeno se refieren a la razón isotópica de este elemento en el aire (AIR). El prefijo V- significa que se trata de patrones internacionales preparados en Viena por la OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica).

Para la determinación de los valores $\delta^{18}\text{O}$ en aguas se ha seguido una modificación del método de equilibrio de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Epstein y Mayeda, 1953), el cual consiste en equilibrar isotópicamente el par $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a una temperatura constante (25°C) en presencia de He. Una alícuota de este CO_2 equilibrado se transfiere al sistema automático GasBench II y posteriormente al espectrómetro de masas para medir la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. El sistema de flujo continuo (GasBench + IRMS) permite el paso de $\text{CO}_2 + \text{He}$ por diferentes capilares, de manera que, en primer lugar, se elimine el agua (capilares de Naflon) y, posteriormente, se separe el CO_2 de otros gases contaminantes

(columna cromatográfica). Finalmente, el gas es introducido en el espectrómetro de masas, arrastrado por una corriente de He, lo que permite su análisis isotópico. Debido a que la razón $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en CO_2 y en el agua son diferentes, el valor de $\delta^{18}\text{O}$ que se obtiene debe ser corregido considerando el correspondiente factor de fraccionamiento isotópico α . Los valores se dan en ‰ frente al estándar internacional V-SMOW. Todas las muestras se analizaron por triplicado. Patrones internos (EEZ-3, EEZ-4 y EEZ-6), previamente contrastados con los patrones internacionales: V-SMOW, SLIP y SLAP, suministrados por la IAEA, se introdujeron cada 3 muestras. Es decir, cada 9 análisis. El error experimental de las determinaciones de valores $\delta^{18}\text{O}$ es menor que 0,15‰.

Para la determinación de los valores $\delta^2\text{H}$ en aguas, el H_2 se extrajo mediante la reducción del agua con Zn metálico a 480°C (Coleman et al., 1982). La alícuota de la muestra (5 μl) se introdujo en un portamuestras totalmente seco, secado en estufa de vacío, que contiene 0.5mg de Zn y Ar, para evitar cualquier contaminación procedente de la humedad atmosférica. Después se congeló el agua con N_2 líquido (-180°C) y se expulsó el Ar; de modo que en el portamuestras quedó únicamente el agua y el Zn. A continuación se calentó el portamuestras a 480°C para producir la reacción. El H_2 así obtenido se llevó al sistema de admisión del espectrómetro de masas para la determinación de su composición isotópica.

Otra opción es inyectar 1 μl de agua mediante la típica jeringa Hamilton de 10 μl con un brazo automático Combipal en un horno de pirólisis TC (Thermo-Finnigan) a 1450°C que contiene glassy-carbon y grafito. De esta manera, se forma H_2 y CO que son arrastrados mediante una corriente de He por una columna cromatográfica que separa ambos gases (Gehre et al., 2004) Este sistema está conectado con un espectrómetro de masas Delta Plus XL mediante un sistema Conflo III, ambos de Thermo-Fininningan. Aunque cada muestra es analizada 5 veces, las dos primeras medidas son descartadas para evitar los posibles efectos memoria de la muestra anterior.

Los patrones internos EEZ-3, EEZ-4, EEZ-6B y SN-06, que fueron previamente contrastados con los patrones internacionales V-SMOW, SLIP y SLAP de la OIEA, se analizaron en las mismas condiciones que las muestras. El error experimental es

menor de 2‰, tanto para la determinación de los valores del δD por el método del Zn como por el método de pirólisis a alta temperatura.

Las determinaciones isotópicas en el DIC y DOC son especialmente sensibles a la toma y conservación de las muestras, por lo que deben de tenerse en cuenta las siguientes precauciones:

- Lo primero y más importante es saber si lo que se quiere analizar es el TIC (Total Inorganic Carbon) y TOC (Total Organic Carbon) o DIC y DOC (Dissolved Organic Carbon).
- Para determinar el DIC y DOC es absolutamente necesario filtrar *in situ* la muestra por un filtro de jeringa de 0.45 μ m o mejor de 0.2 μ m, eliminando las primeras gotas de agua que salgan del filtro antes de llenar el vial. De esta manera se evita cualquier tipo de contaminación.
- Si la muestra no puede conservarse en frío desde la toma de la misma hasta su análisis, es muy conveniente añadirle 2 gotas de solución saturada de HgCl₂, el cual actúa como veneno e impide la proliferación de microorganismos. A pesar de estas precauciones, es muy conveniente enviar las muestras al laboratorio lo más rápidamente posible para que sean analizadas, o conservarlas a unos 4°C durante su almacenamiento.
- Llenar el vial sin derramar agua, para evitar así la pérdida de HgCl₂, pero procurando no dejar cámara de aire alguna entre el agua y el tapón del vial.
- En el caso de que las muestras se guarden en frío y se analicen relativamente pronto, se puede evitar el uso de HgCl₂, siempre peligroso para las personas y el medio ambiente. Sin embargo, en la mayoría de las campañas de campo se requiere el uso de dicho compuesto, aunque el filtrado de la muestra por un filtro de 0.2 μ m podría evitar el uso de HgCl₂. Considerando que los viales de DIC tiene una capacidad de tan sólo 12mL, esta última opción podría ser muy aceptable. Otra opción es usar unos 2mg de sulfato de cobre pentahidratado para los viales de 12mL.

Para las determinaciones isotópicas de DOC, los viales portamuestras que dan mejor resultado son los recomendados por la EPA. Son viales de borosilicato, de color ámbar, de 40mL, y que tienen un tapón perforable con una capa doble de silicona-teflón de 0.125 pulgadas (VWR: referencia 15900-024).

Es importante saber que algunos *septum*, como los que se facilitan con los viales tipo EPA, pueden ser permeables al C inorgánico. Por lo que si la muestra se va a almacenar durante semanas antes de ser analizada, lo más conveniente es comprar los *septum* por separado. En concreto, la firma Chromatographic Specialties Inc suministra un *septum* de goma-teflón (Ref: C8850522C) que no es permeable al DIC. Para el DOC es recomendable un pre-tratamiento de los viales consistente en calentarlos en un horno a 450°C, durante 5h, con el fin de eliminar posibles restos de materia orgánica. Cuando sólo se utilicen los viales de 40mL para el DOC, se puede conservar la muestra, acidificándola en el propio campo y evitando así el uso del HgCl.

Para la determinación de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en el DIC se utilizó una alícuota de agua de 0.5 a 2mL que se inyectó en un vial con ácido fosfórico y He. La muestra se dejó reaccionar, a temperatura ambiente y entre 24 y 36h, antes de analizar isotópicamente el CO_2 liberado (Salata et al., 2000) Para ello, por un capilar de sílice se suministra una sobrepresión de He que permite la recogida, por otro capilar, del gas que se pretende analizar, que en este caso es una mezcla de CO_2 , He y otros gases contaminantes. El gas entra en un sistema de GasBech (Finnigan Mat), en el que, al pasar por diferentes capilares, se elimina, en primer lugar, el agua (capilares de Nafion) y, posteriormente, se separa el CO_2 de los otros gases contaminantes, mediante una columna cromatográfica de 25m. Finalmente, el gas entra en el espectrómetro de masas (Delta Plus XL o Delta XP), arrastrado por una corriente de He, en el que se analiza isotópicamente. Las muestras se analizaron por triplicado. Cada tres muestras, es decir, cada 9 análisis, se introducen patrones internos (DIC-A, DIC-B y DIC-T), realizados a base de Na_2CO_3 disuelto en agua, con diversos valores isotópicos, previamente contrastados con los patrones internacionales NBS-18 y NBS-19 de la OIEA. El error experimental es menor de 0.2 ‰ para el $\delta^{13}\text{C}$.

Para la determinación de los valores del $\delta^{13}\text{C}$ en el DOC, la muestra se acidificó con ácido fosfórico, colocándose a continuación los viales en un TOC 1010 de IO

Analytical (College Station, TX, USA), que usa un método basado en un procedimiento de oxidación húmeda, mediante el uso de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y temperaturas comprendidas entre 95 y 100°C, para liberar, en forma de CO_2 , el carbono orgánico disuelto en la muestra sin que se produzcan fraccionamientos isotópicos (St. Jean, 2003) El sistema funciona gracias a un flujo continuo de He que arrastra el CO_2 liberado, separándolo del agua mediante un tubo desecante y capilares de Nafion, y de otros gases contaminantes, mediante un sistema de columna cromatográfica conectado a un espectrómetro de masas (Delta Plus XL o Delta Plus XP) (Fig. 2)

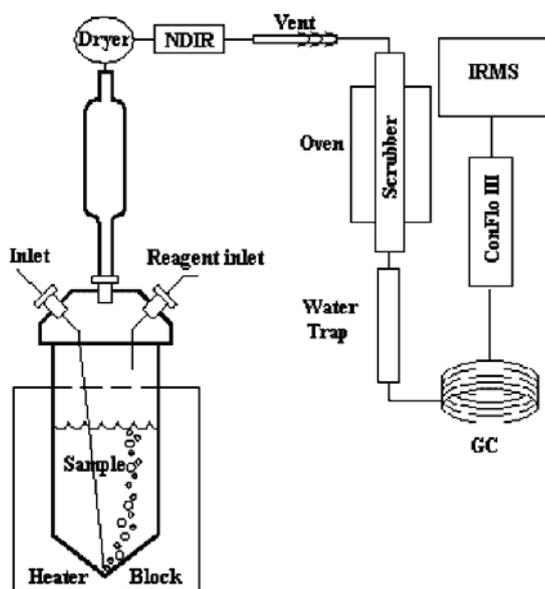


Fig.2. Esquema de obtención del CO_2 procedente del DOC mediante el procedimiento de oxidación húmeda con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y en caliente (100 °C), que consiste en conectar un TOC, con un sistema de separación cromatográfica de gases, que a su vez están conectados, con Conflo III, a un espectrómetro de masas (St Jean, 2003)

Para la determinación de los isótopos radiactivos disueltos en las aguas del Sistema Termal se han utilizado métodos diferentes según el isótopo:

La concentración de U disuelto en las aguas del manatial se midió, en una primera aproximación, mediante técnicas de espectrometría atómica. Para ello, se filtraron 5L de muestra a través de filtros de celulosa de $0.45\mu\text{m}$, de la que se tomó una alícuota de 20 mL para su análisis en el CIEMAT por fosforimetría cinética láser (KPA). Además, para saber si el U de la muestra estaba disuelto o adsorbido en coloides, ésta se volvió a filtrar por filtros de celulosa de 0.22 y $01\mu\text{m}$. La muestra así preparada se acidificó con

HNO₃ al 65%, reactivo análisis, con el fin de evitar la adsorción del U por las paredes del contenedor de plástico en el que se guardó la alícuota. Nuevamente se tomaron 20 mL de muestra y se volvió a analizar en los mismos laboratorios y con el mismo método.

Para determinar la composición isotópica del U disuelto en el agua se empleó el método de espectrometría alfa con detectores de semiconductor (Jurado Vargas et al., 1997) La preparación de las muestras para aplicar esta técnica consta de cuatro etapas: i) tratamiento preliminar de la muestra; ii) concentración de los emisores α U y Th; iii) separación química del U; y iv) preparación de las fuentes para la medida (Jurado Vargas et al., 1997)

De las muestras de agua acidificadas y filtradas se tomaron, en función de su concentración, alícuotas de 0.5L o de 1L, las cuales fueron trazadas con ²³²U. Una de las muestras fue dividida en dos: una se trazó con ²³²U y la otra con ²³⁶U a fin de comparar trazadores y resultados. Posteriormente, a cada muestra se añadió una cierta cantidad de FeCl₃, procediéndose, posteriormente, a la coprecipitación del Fe y los actínidos de la muestra, utilizando NH₄OH para neutralizar la solución. El precipitado se decantó y centrifugó, disolviéndose posteriormente con HCl 8M. Seguidamente se extrajo el Fe con diisopropiléter en un embudo de decantación. En la solución residual quedó el Th y el U, el cual hubo también que separarlo del primero. El proceso de separación se realizó usando resinas de intercambio iónico. Para ello, la fracción de U se evaporó hasta unos pocos mililitros a la que añadió Na₂SO₄, evaporando seguidamente hasta sequedad. Al residuo obtenido se le añadió unas gotas de H₂SO₄, agua destilada y azul de timol. A la disolución se le añadieron unas gotas de NH₄OH, vertiéndose en la célula electrolítica. Se lavó con H₂SO₄ el vaso de precipitado utilizado y se incorporaron los lavados a la célula electrolítica. Por último, se ajustó el pH mediante la adición de NH₄OH cuando fue necesario, realizando a continuación un electrodeposición en planchetas de acero inoxidable de 25mm de diámetro, mediante la aplicación de una corriente de 1.25 A durante 40m. La plancheta se midió con un espectrómetro dotado de detectores de tecnología planar implantada de Si, analizando el espectro obtenido mediante las técnicas estandarizadas en los laboratorios de la Universidad de Extremadura (Martín Sánchez et al., 1992).

La medida de la concentración de la actividad del ^{226}Ra en la muestra de agua procedente del Sistema Termal de Alicún ha estado condicionada por los valores de dicha actividad, más bajos de los esperados. Por ello, tras ensayar con distintos métodos y al objeto de aportar los valores mínimos de actividad mínima detectable, el método seguido ha consistido en medir los viales utilizados para la determinación del ^{222}Rn , una vez transcurrido el tiempo suficiente como para que el ^{222}Rn disuelto en el agua no procedente del ^{226}Ra haya desaparecido totalmente por su corto periodo de semidesintegración, de 3.82 días. De esta manera, los resultados que se obtuvieron correspondían indudablemente a la concentración, en ese momento, de ^{222}Rn en equilibrio secular con su progenitor, el ^{226}Ra .

Las medidas de la concentración de la actividad del ^{222}Rn en el agua del manantial se realizaron por el método de centelleo líquido, que emplea dos elementos principales: el líquido o cóctel de centelleo y el espectrómetro de centelleo.

El líquido de centelleo utilizado por la Universidad de Extremadura, denominado RADONEX, es de fabricación propia (Galán López y Martín Sánchez, 2008), y cuya eficacia fue comprobada con anterioridad. En algún caso, se realizaron medidas en muestras preparadas con el líquido de centelleo comercial RADONS (Ordela Inc., Oak Ridge) para establecer las oportunas comparaciones, observándose resultados similares, por lo que se usó de forma sistemática el RADONEX por su menor coste.

El espectrómetro de centelleo empleado fue el modelo Quantulus 1220TM, fabricado por la compañía LJB-Wallac, actualmente integrada en el grupo Perkin-Elmer.

Para hacer las medidas, las muestras se introdujeron en viales de polietileno de baja difusión de la casa Packard. En primer lugar, el vial se rellenó hasta la mitad con el líquido de centelleo y posteriormente se introdujo la muestra de agua. En esta operación había que tener la precaución de introducir la punta de la pipeta debajo del líquido de centelleo para evitar pérdidas, por difusión, de ^{222}Rn (Galán López et al., 2004). Tras esta operación, el vial, previamente cerrado, se agitó fuertemente durante unos segundos con el fin de favorecer la extracción del ^{222}Rn por la fase orgánica del líquido de centelleo. Los viales así preparados y antes de ser medidos se dejaron reposar al menos 3h, al objeto de que se alcanzara el equilibrio secular entre el ^{222}Rn y sus descendientes

^{218}Po y ^{214}Po , así como para que decayeran el ^{220}Rn y ^{219}Rn que pudieran estar en la muestra.

Transcurrido ese tiempo, los viales se colocaron en unas bandejas portamuestras metálicas que el espectrómetro coloca automáticamente en la posición correspondiente para ser medidas (Galán López et al., 2004) De esta manera se obtuvieron los espectros pertenecientes a las emisiones α del ^{222}Rn y de sus hijos, procediendo a determinar el número de cuentas totales para la ventana de trabajo elegida. Con esta información se calculó la concentración de la actividad, expresada en Bq/L y su correspondiente incertidumbre. Todas estas operaciones se realizaron después de haber calibrado adecuadamente el aparato (Galán López et al., 2004)

Conviene advertir que la toma de muestras se hizo lo más cerca posible del manantial con el fin de minimizar, en todo lo posible, el escape del ^{222}Rn . Al ser éste un gas radiactivo con un periodo de vida de corto, concretamente 3.82 días, las muestras fueron enviadas al laboratorio por un servicio urgente de mensajería. Las muestras fueron analizadas inmediatamente y la concentración de actividad se corrigió por la desintegración al momento de la recolección, obteniendo así la concentración real de la actividad del ^{222}Rn en el manantial.

La metodología para la modelización hidrogeoquímica del Sistema Termal estudiado comprende la utilización de aquellos códigos de cálculo que han permitido diferenciar los distintos tipos de aguas estudiadas, así como determinar aquellas características geoquímicas que permiten establecer las analogías con las aguas que pueden esperarse en el entorno de un almacenamiento geológico profundo de CO_2 .

La mayor parte de los cálculos y simulaciones numéricas se han realizado mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001), que son las herramientas más frecuentemente empleadas en los estudios hidrogeoquímicos de aguas.

En primer lugar se procedió a evaluar la calidad de los datos analíticos de todas las muestras tomadas. Para ello, y como se ha comentado en el apartado correspondiente a la descripción de la metodología seguida para la toma de muestras, se realizaron los cálculos del balance de cargas para cada muestra, los cuales mostraron, en general,

errores inferiores al 5 %, siendo solamente mayores en las muestras con muy baja conductividad, lo que es habitual en muestras de aguas naturales.

En paralelo, y al objeto de establecer las comparaciones oportunas, la caracterización hidroquímica de las aguas recogidas en los alrededores de Alicún de las Torres, se realizó también mediante los códigos INAQUAS (IGME, 2008)(Fig. 3.) y EASY-QUIM 4.0 de Vázquez-Suñé. Con estos códigos se ha realizado la conversión de las unidades mg/L, $\mu\text{g/L}$, ppm o ppb, en las que generalmente expresan los resultados analíticos los laboratorios, en meq/L, %meq y mmoles.

Asimismo, el cálculo del balance iónico, las relaciones iónicas al uso, los índices de cambios de bases, la dureza, así como la clasificación de las facies hidroquímicas se ha realizado también mediante el código INAQUAS.

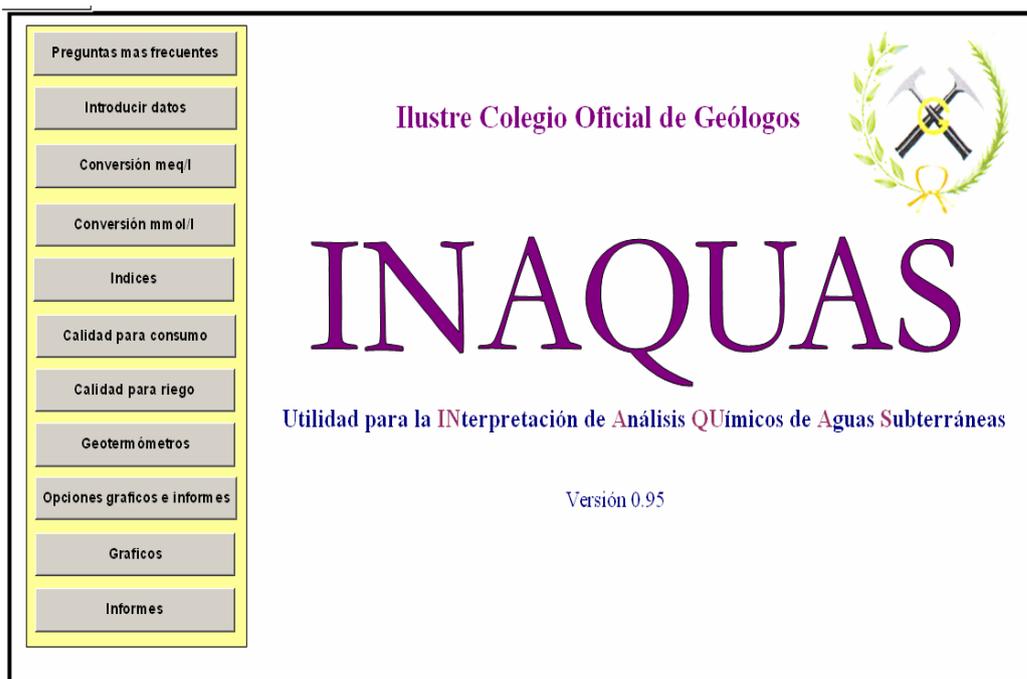


Fig. 3. Menú de inicio del código INAQUAS.

La composición química de cada muestra de agua se ha representado gráficamente con los diferentes diagramas utilizados normalmente en estudios de caracterización hidroquímica de aguas. Por su fácil interpretación, se han utilizado los diagramas de Staff, Piper y Shoeller-Berkaloff, todos ellos contenidos en el código INAQUAS.

En el diagrama de Stiff se representaron los datos analíticos en 4 líneas horizontales paralelas, en cuyos extremos se localizan los valores extremos de los distintos cationes

(a la izquierda) y aniones (a la derecha). El valor proyectado de cada catión y anión es unido formando un polígono ilustrativo y característico de cada muestra.

El diagrama de Piper consta de dos triángulos, uno para los cationes y el otro para los aniones, así como un rombo entre los dos triángulos. Su proyección se realiza representando por separado los aniones y los cationes en los triángulos correspondientes, mientras que la proyección del rombo se realiza trazando líneas paralelas a los lados de dicho rombo que parten de los puntos proyectados en cada triángulo, siendo la intersección de ambas líneas su proyección en el rombo.

Al contrario que el diagrama de Stiff, el de Piper permitió la proyección de gran cantidad de análisis, lo que facilita la visualización, de forma rápida, de la evolución de la composición química de las aguas analizadas. Asimismo, permitió clasificar rápidamente la hidrofacies a la que pertenecen las muestras estudiadas. Además, este diagrama fue utilizado por Zuurdeeg y Van der Weiden (1985) para proyectar los análisis de aguas tomadas por toda Europa y de las que se conocía la naturaleza de las rocas con las que habían interactuado (Fig. 4). De esta manera, los autores citados establecieron una serie de campos que definían la litología con la que las aguas habían interactuado. No obstante, aunque existen bastantes solapes entre los campos, resulta una buena primera aproximación para conocer el tipo de roca con que el agua analizada interactuó. Por ello, este diagrama ha sido utilizado para las muestras tomadas en aquellas zonas o regiones de las que no se disponía de otra información que la procedente de los análisis de las muestras.

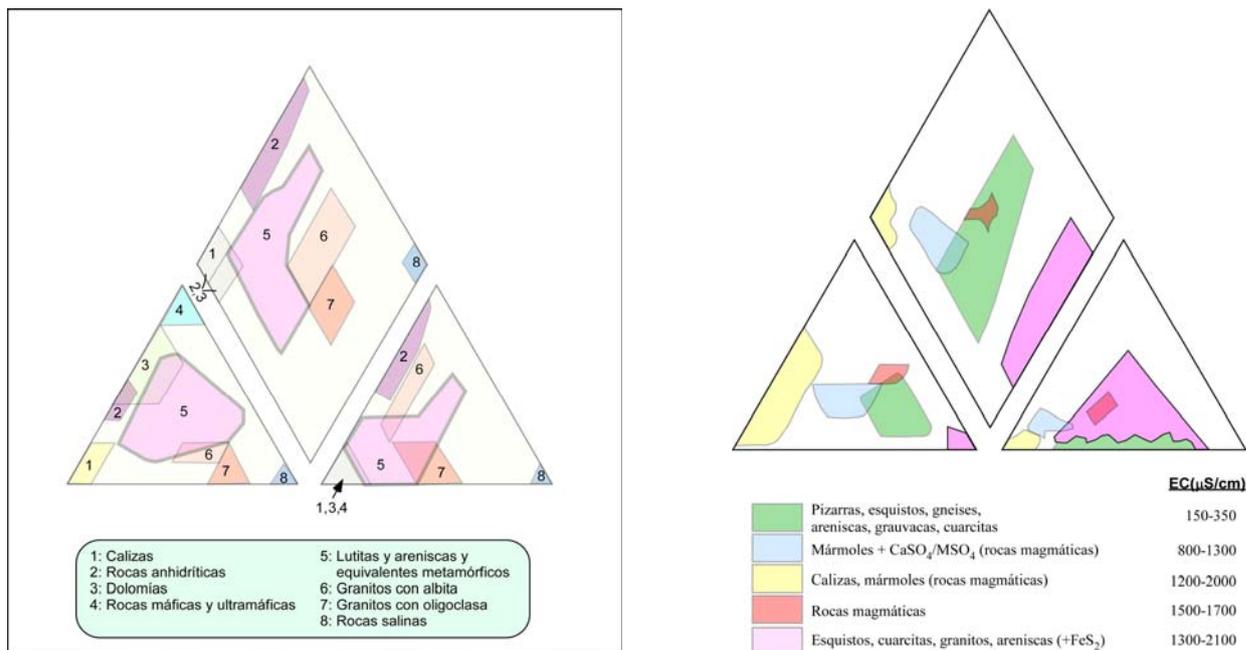


Fig. 4. Diagramas de Piper modificados, en los que se incluyen los campos de aguas correspondientes a distintos tipos de rocas con los que han interactuado (Zuurdeeg y Van der Leiden, 1985). El diagrama de la izquierda ha sido tomado de Hitchon et al. (1999) y el de la derecha de Appelo y Postma (2005)

El diagrama de Schoeller-Berkaloff permite representar cada una de las variables analizadas sobre un eje vertical con escala logarítmica, de manera que cada muestra se representa por una serie de puntos, uno por eje, los cuales se unen formando una línea quebrada. Las comparaciones entre las muestras se realizan comparando dichas líneas. Este diagrama, es especialmente útil para demostrar las diferencias químicas entre varios tipos de aguas.

Para el cálculo de los índices de saturación se ha utilizado el código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 2001) usando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001). Los datos pueden ser leídos por Excel y con ello se pueden realizar diagramas de barras para visualizar las especies minerales disueltas y las que potencialmente pueden precipitar.

Para caracterizar los solutos de las aguas tomadas en el Sistema Termal estudiado y sus alrededores, los filtros “millipore”, con tamaño de poro <0.45 y/o $<0.22\mu\text{m}$, por los que se filtraron las muestras aguas en el campo se estudiaron mediante MEB+EDX, previo sombreado de la muestra con C o Au, utilizando un microscopio electrónico de la marca Zeiss, modelo EVO LS 15, acoplado a un sistema analítico de Energías de Dispersivas de Rayos X (EDX), OXFORD INCA ENERGY 350, de la Unidad de

Integración de Sistemas Geológicos del CIEMAT, y siguiendo la metodología propuesta por Pérez del Villar et al. (2005) Esta técnica permitió obtener imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de las distintas partículas retenidas en los filtros, así como sus correspondientes microanálisis cualitativos. Ambos tipos de datos, morfológicos y químicos, permitieron, por un lado, la identificación de las mismas, generalmente especies minerales, y por otro, discernir si esos minerales habían sido transportados en suspensión por el agua o se habían formado por precipitación directa sobre los propios filtros, una vez desecados.

Para la toma de muestras de los gases en las aguas del manantial de Alicún de las Torres, caracterizadas “de visu” por la casi total ausencia de burbujeo y, por lo tanto, de gases libres, se utilizaron dos métodos diferentes. El primero, para tomar los gases disueltos en el agua, y el segundo para tomar las muestras de los escasos gases libres que se ponían de manifiesto en el manantial por un débil burbujeo.

El primer método consistió en la utilización de una jeringuilla de vidrio de 250mL, graduada, y un vial de doble entrada (Fig. 5)

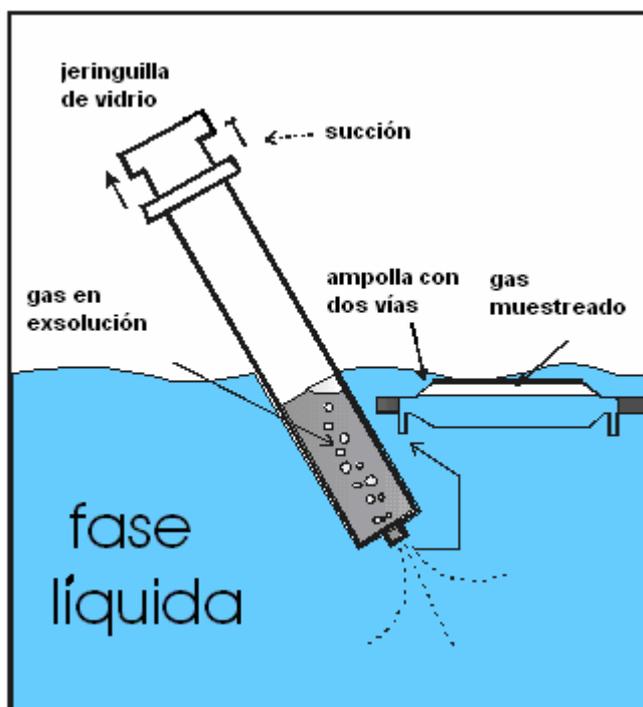


Fig. 5. Esquema de la toma de muestras del gas disuelto en agua (Tassi et al., 2004).

Al succionar el agua con la jeringuilla se aplica una fuerza que crea una descompresión en el interior de la misma, lo que favorece que los enlaces de Van der Waals y London entre algunas moléculas de gas y la fase líquida se rompan, facilitando así la exsolución de aquellas especies gaseosas que están disueltas en el agua por las citadas fuerzas. Esta “extracción forzada” no provoca la total exsolución de las especies gaseosas, que debería hacerse mediante ebullición de la muestras, por lo que no representa una típica exsolución en “equilibrio”, en la que la distribución de las especies de un gas determinado entre las fases líquida y gaseosa está regulada por la Ley de Henry. Como consecuencia, es mejor referirse a una exolución parcial apropiada para identificar aquellas especies no relacionadas con la interacción entre la fase acuosa y la atmósfera (Tassi et al., 2004). Estos autores abandonaron este método sustituyéndolo por otro alternativo que permite la determinación de la concentración de los gases disueltos en condiciones de equilibrio, así como la del $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto.

Para este nuevo método se usan viales para gas con una capacidad comprendida entre 200 y 300mL, dotados con una llave de paso de teflón. Previamente, en ellos se realizó el vacío, entre 10^{-1} - 10^{-2} Pa, usando un bomba rotatoria. En el manantial, el vial se sumergió en el agua y se abrió la llave de paso, obligando así a que el agua entre en el vial debido a la descompresión (Fig. 6). Normalmente, con una cantidad de agua inferior al 70% del volumen del vial es suficiente para realizar la determinación química e isotópica del C del CO_2 .

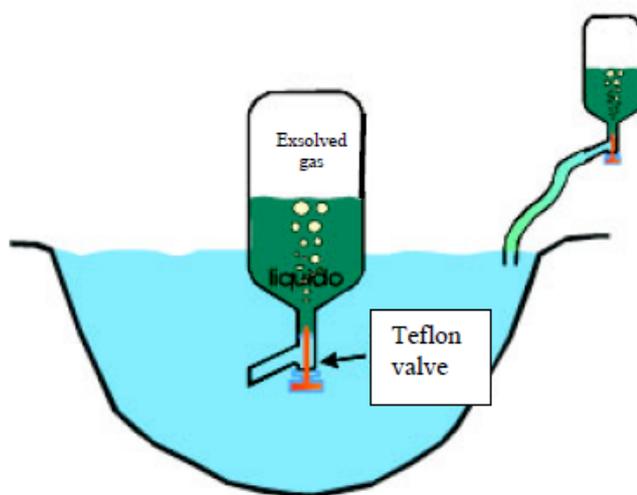


Fig. 6. Esquema de la toma de muestras del gas disuelto según el método alternativo de Tassi et al. (2004)

La determinación analítica de las especies gaseosas disueltas se llevó a cabo al igual que para los gases libres, y se describirá más adelante.

La composición de las especies gaseosas en la fase líquida es función de la Ley de Henry y puede calcularse a partir de la ecuación [8]:

$$C_i(\text{liq}) = P_i K_i \quad [8]$$

Donde: $C_i(\text{liq})$ es la concentración, expresada en mol/L, de las i -especies presentes en la fase líquida; K_i es la solubilidad de las i -especies a temperatura ambiente (25 °C); P_i es la presión parcial, expresada en atmósferas, de las i -especies presentes en el espacio sin agua del vial.

A partir de la P_i se obtiene que:

$$P_i = P_{\text{tot}} X_i(\% \text{gas}) \quad [9]$$

Donde: P_{tot} es la presión total, expresada en atmósferas, de los gases exsueles en el espacio libre del vial; $X_i(\% \text{gas})$ es la concentración, expresada en % en volumen, con respecto al total de los gases exsueles de las i -especies de la fase gaseosa.

La concentración de los distintos compuestos gaseosos está determinada por la ecuación [10]

$$C_i(\text{gas}) = X_i(\% \text{gas}) \cdot C_{\text{tot}}(\text{gas})/100 \quad [10]$$

En la que: $C_i(\text{gas})$: es la concentración, expresada en mmol/L, de las i -especies de la fase gaseosa; $C_{\text{tot}}(\text{gas})$: es la cantidad total, expresada en mmol/L, del gas presente en el espacio libre del vial y calculada basándose en la Ley de los Gases Perfectos [11].

$$C_{\text{tot}}(\text{gas}) = P_{\text{tot}} V/RT \quad [11]$$

Finalmente, el gas residual fue utilizado para determinar la composición isotópica del CO_2 y/o del He. Ha de tenerse en cuenta que el CO_2 exsuelto de la fase acuosa suele enriquecerse en el isótopo ligero del C (^{12}C), por lo que el valor “real” del $\delta^{13}\text{C}$ del $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ ha de ser corregido mediante el factor de fraccionamiento (ϵ) entre el $\delta^{13}\text{C}$ del $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y el $\delta^{13}\text{C}$ del $\text{CO}_{2(\text{disuelto})}$. El valor de este factor de fraccionamiento (ϵ), determinado experimentalmente en los laboratorios de la Universidad de Florencia, es de 0.83 ± 0.1 .

Por otro lado, la determinación de las especies reducidas de S en aguas naturales es una tarea particularmente difícil debido, principalmente, a su inestabilidad y reactividad

después de tomada la muestra, así como por las posibles interferencias químicas y físicas de los métodos analíticos actuales. Existe un método novedoso, rápido y fiable que permite la precipitación de todas las especies reducidas de S como CdS (Montegrossi et al., 2006), y ha sido el que se ha utilizado para tomar las muestras de este manantial termal. Este método permite la determinación de dichas especies reducidas del S, mediante su oxidación a SO_4^{2-} , después de ser atrapadas químicamente mediante una solución amoniacal de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. El par S^{2-} - SO_4^{2-} se analizó por cromatografía iónica. Las principales ventajas de este método son: i) el bajo coste; ii) las muestras pueden ser almacenadas durante días debido a la gran estabilidad del CdS; iii) la ausencia de interferencias; iv) su límite de detección es bajo (0.01mg/L como SO_4 para 10mL de agua); y v) tiene un error analítico aproximado del 5%.

Si no existe la posibilidad de determinar los gases disueltos, otra forma de aproximarse a la determinación de las fugas de gas, especialmente las del CO_2 en aguas termales y frías, es mediante el CO_2 libre, también definido como alcalinidad total debida a las especies carbonatas.

El CO_2 libre está presente en el agua en forma de micro-burbujas ($\text{CO}_{2\text{gas}}$) o disuelto en ella ($\text{CO}_{2\text{liq}}$), sin que se transforme todavía en HCO_3^- , que es el anión más abundante en el agua con valores de pH entre 4.5 y 8. La cinética de la reacción CO_2 - HCO_3^- es independiente de la concentración de CO_2 , por lo que existe una correspondencia entre las altas concentraciones de CO_2 libre y las altas tasas de recarga de CO_2 procedentes de la actividad bacteriana y/o otras posibles fuentes, por ejemplo de la desgasificación del manto y/o del metamorfismo de contacto de formaciones carbonatadas. Como consecuencia, el CO_2 libre es un parámetro útil para detectar la entrada de CO_2 en los acuíferos. Las concentraciones, expresadas en mg/L, fueron calculadas partiendo del análisis de la alcalinidad total, llevada a cabo con una solución de HCl 0.5M, en muestras de aguas recogidas en botellas de vidrio de 50mL, a las que se les había añadido previamente una solución de 5mL de Na_2CO_3 1M. La solución carbonatada se usó para incrementar el pH a valores superiores a 12, permitiendo el atrapamiento del CO_2 libre dentro de la fase líquida.

Para tomar la muestra correspondiente a las escasas burbujas de gas libre observadas en el manantial del Sistema Termal de Alicún, el método seguido consistió

en utilizar un embudo de plástico transparente, dispuesto en posición vertical y con el cuello hacia arriba. De esa manera, las burbujas del gas alcanzaban el cuello del embudo, en el que se había acoplado una ampolla de cristal de 50mL, a la que previamente se la había hecho el vacío. Al tomar la muestra se eligió el lugar donde existía mayor flujo de gases.

Si se consideraba que dicho flujo era suficiente como para desplazar al aire presente en el contenedor de la muestra, entonces se sumergía el embudo y se lastraba adecuadamente, de tal forma que quedara situado encima de la salida del gas. El embudo se conectaba entonces al contenedor de la muestra mediante un tubo de silicona de caucho, y se hacía circular el gas a través del contenedor el tiempo que fuera necesario para eliminar el aire completamente. Como norma general, el volumen de gas que debe fluir tiene que ser, al menos, 5 veces superior al volumen del contenedor. El flujo de gas era controlado por medio de un tubo de caucho conectado a la válvula de salida del contenedor, el cual se encontraba sumergido en un líquido y de tal forma que se permitía que el burbujeo del gas pudiera ser comprobado visualmente. En el caso que el flujo fuera insuficiente para limpiar correctamente el contenedor de la muestra de aire, se procedía a llenar con agua el contenedor y a esperar a que las burbujas de gas la desplazaran totalmente, a la vez que el sistema era suavemente agitado y/o se pinchaba y soltaba el tubo de caucho para favorecer el ascenso del gas.

Cuando se tomaron los gases residuales (Fig. 7) se encontró un problema debido a que, como el contenedor de la muestra con NaOH estaba al vacío, se producía un efecto de bombeo que empujaba a los gases disueltos en agua fuera de la solución. Considerando que la solubilidad en el agua de cada gas es diferente (la solubilidad del O₂ y del N₂ es de: 2,33 cm³ ×100⁻¹g H₂O y 4,89 cm³×100⁻¹g H₂O, respectivamente, en condiciones normales), y que el agua se encuentra generalmente saturada en O₂ y N₂, gases que se encuentran libres en proporciones distintas a las del aire, por lo que no es raro encontrarse una muestra con un contenido igual o superior a un 30% de O₂. Por ello, la toma de la muestra tuvo que realizarse muy despacio para minimizar el efecto de bombeo y sin aspirar agua.

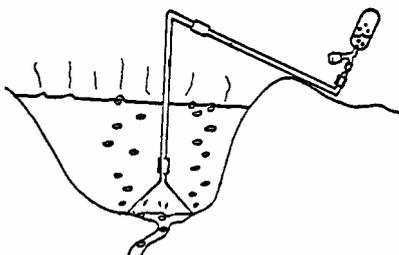


Fig. 7. Toma de muestras de gas en la poza del balneario de Alicún de las Torres mediante un embudo.

La morfología de una ampolla de gas consiste en un cilindro de cristal con dos extremos (Fig. 8): en el primero se adapta una llave-grifo de teflón, mientras que en el otro, denominado vía de entrada, es por donde se introduce la solución alcalina y realiza el vacío mediante una bomba de impulsión.

Como se ha dicho anteriormente, la solución alcalina se añade para eliminar las especies gaseosas más importantes y enriquecer aquellas que están en muy baja concentración. Al realizar el análisis de los gases, se comprobó que, aunque el CO_2 era el gas ácido más abundante, el N_2 era con mucho el gas mayoritario. No obstante, al ponerse en contacto el gas ácido (CO_2) con la solución alcalina se produjeron débilmente, y como es lo general, las siguientes reacciones (Symonds et al., 1994):



En el caso de las manifestaciones burbujeantes a temperaturas superiores a 30°C , como es el caso de Alicún de las Torres, el vapor de agua se condensa dentro de la ampolla, mientras que los gases no condensables como el H_2 , CO , CH_4 e hidrocarburos, CO_2 , O_2 y gases nobles ocupan el espacio vacío de la ampolla. A este respecto, conviene tener en cuenta que el CO reacciona según la ecuación [17], que es muy significativa, pero que en el caso que nos ocupa no tiene demasiado interés ya que las aguas del manantial de Alicún de las Torres están exentas de monóxido de carbono.



Fig. 8. Ampollas para tomar muestras de gases de gases libres equipadas con una llave-grifo de teflón y la vía de entrada para el gas. La ampolla de la izquierda es previa a la toma de la muestra y la de la derecha es posterior a la toma de la muestra. El color blanco de la primera es debido a la suspensión de NaOH-Cd(OH)_2 , mientras que el color amarillo de la segunda se debe a la presencia de CdS insoluble, formado al reaccionar el Cd(OH)_2 y el H_2S . Esta reacción no se observó en Alicún de las Torres ya que sus aguas están exentas de H_2S . La vía de entrada está rellena con agua MilliQ y envuelta con Parafilm®.

En resumen, el procedimiento seguido para preparar las ampollas de vidrio y recoger los gases libres es el siguiente:

1. Llenado de una ampolla de cristal de 60mL de capacidad con 20mL de una suspensión compuesta por NaOH 4 M y 0.15 M Cd(OH)_2 (ver Fig. 8).
2. Realización del vacío a la ampolla mediante una bomba rotativa ($5\text{m}^3/\text{h}$), pesada de la ampolla antes de llenar la vía de entrada con agua bidestilada (MilliQ) y sellado posterior de dicha vía de entrada con Parafilm®.
3. Toma de los gases libres del manantial, llenando la vía de entrada con agua bidestilada (MilliQ) y sellando con Parafilm®.

4. Volver a pesar la ampolla portamuestras para determinar la cantidad de gas y vapor recogidos antes de la extracción del Parafilm[®] y el agua bidestilada (MilliQ) de la vía de entrada.

Para analizar los gases no condensables, los cuales están concentrados en el espacio libre de la ampolla, se han empleado dos cromatógrafos de gases: “Shimadzu 14A” y “Shimadzu 15A”, equipados, respectivamente, con un detector de ionización de llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD).

El cromatógrafo de gases “Shimadzu 14A” fue usado para la determinación de los hidrocarburos y el CO, mediante metanización.

Para el análisis completo de la cadena C₁-C₁₀ y CO se siguieron tres métodos analíticos diferentes:

- a) Para el análisis de C₁ (concentraciones <1000 ppmv)-C₅, se usó una columna Chromosorb 80/100 23% SP 1700 y He como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de 50°C. La temperatura de inyección de 80°C; y la del detector 90°C. Los gases analizados con este procedimiento y sus tiempos de retención están recogidos en la Tabla 3.
- b) Para el análisis de C₅-C₁₀ se utilizó una columna Chromosorb 100/120 10% TCEP y He como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de 30 °C. La temperatura de inyección de 90°C; y la del detector 90°C. Los gases analizados mediante este procedimiento y sus tiempos de retención están recogidos en la Tabla 3.
- c) Para el análisis del CO (concentraciones <350ppmv) se ha utilizado el metanizador “Shimadzu MTN-1”; una columna de Tamizado Molecular (5m de largo, 80/100 mallas) e H₂ como transportador del gas. La temperatura de la columna fue de 40°C, la de inyección de 80°C; y la del detector 80°C. El metanizador, mantenido a una temperatura constante de 400°C, contenía un catalizador que transforma el CO en CH₄ y que está situado a continuación del tamiz molecular que separa el CO del CH₄. El FID detecta la presencia inicial

del CH₄ (tiempo de retención: 7min), y del CH₄ como resultado de la metanización del CO (tiempo de retención: 15min.)

El cromatógrafo de gases “Shimadzu 15A” se empleó para el análisis de los gases inertes o no condensables, utilizando tres procedimientos analíticos diferentes:

- a) Para el análisis del H₂ (>5000ppmv), Ar+O₂, N₂, CH₄ (>1000ppmv) y CO (>350 ppmv) se utilizó una columna de Tamizado Molecular de 9m de longitud con 80/100 mallas y He como transportador del gas (20-30 mL/min) La temperatura de la columna fue de 70°C; la de inyección 100°C; y la del detector 100°C. Los tiempos de retención son: para el H₂: 3.2 min.; para el Ar+O₂: 5.2 min., para el N₂: 7.2 min; para el CH₄: 11.2 min y para el CO: 15.9 min.
- b) Para el análisis de Ar y O₂ se utilizó la siguiente instrumentación: una columna de Tamizado Molecular de 9m de longitud con 80/100 mallas y He como transportador del gas (20-30mL/min). La temperatura de la columna fue de 0°C; la de inyección de 40°C; y la del detector 50°C. Los tiempos de retención correspondientes son: para el Ar: 8.5 min y para el O₂: 9.4 min.
- c) Para el análisis de H₂ (<5000 ppmv), He y Ne se usó una columna de Tamizado Molecular de 9m de longitud con 80/100 mallas y Ar como transportador del gas (20-30mL/min). Los tiempos de retención son: para el He: 2.5 min.; para el Ne: 3.1 min; y para el H₂: 3.9 min.

La composición de los hidrocarburos gaseosos más pesados (hasta C₁₆) se ha obtenido mediante cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS). Los compuestos orgánicos volátiles almacenados en las ampollas al vacío Exetainer[®] fueron previamente concentrados y transferidos al CG-MS usando un método de micro-extracción en fase sólida (Arthur y Pawliszyn, 1990). Un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra, acoplado con un espectrómetro de masas de cuatro polos Thermo DSQ, fue utilizado para la separación analítica y su detección (Tassi et al., 2008). El espectrómetro de masas operó haciendo un barrido completo en el rango de masas 40-400m/z. La temperatura de la línea de transferencia fue de 230°C. El detector de masas estaba equipado con una energía de ionización de 70eV. La temperatura de la fuente fue de 250°C. El gas

transportador fue He, con un flujo de 1.3mL/min a presión constante. Los compuestos fueron identificados mediante la comparación del espectro de masas con la biblioteca de espectros de masas NIST 05.

Tabla 3. Lista de compuestos orgánicos que pueden ser analizados de acuerdo con las condiciones analíticas descritas para el equipo Shimadzu 14A y sus correspondientes tiempos relativos de retención.

Minutos	10%TCEP		Minutos	23%SP1700	
0.4	C1-C4		3.1	Methane	CH ₄
0.6	c-Pentane	C ₅ H ₁₀	4.1	Ethane	C ₂ H ₆
0.7	i-Hexane	C ₆ H ₁₄	4.5	Ethene	C ₂ H ₄
0.8	n-Pentane/Pentadiene	C ₅ H ₁₂ /C ₅ H ₈	6.0	Propane	C ₃ H ₈
1.1	i-Heptane	C ₇ H ₁₆	6.9	Propene	C ₃ H ₆
1.2	n-Hexano	C ₆ H ₁₄	8.5	i-Butane	C ₄ H ₁₀
1.2	i-Octane	C ₈ H ₁₈	11.0	n-Butane	C ₄ H ₁₀
1.6	Metylclcopentene	C ₆ H ₁₀	13.0	1-Butene	C ₄ H ₈
1.9	n-Heptane	C ₇ H ₁₆	13.2	i-Butene	C ₄ H ₈
2.3	Dimetylsulphide	C ₂ H ₆ S	15.1	t-2-Butene	C ₄ H ₈
2.9	i-Nonane	C ₉ H ₂₀	17.1	c-2-Butene	C ₄ H ₈
3.1	n-Octane	C ₈ H ₁₈	18.6	i-Pentane	C ₅ H ₁₂
4.9	n-Nonane	C ₉ H ₂₀	22.7	n-Pentane	C ₅ H ₁₂
6.1	Furane	C ₄ H ₄ O	26.4	Pentene	C ₅ H ₁₀
8.7	Benzene	C ₆ H ₆	29.8	2.3 dimetilButane	C ₆ H ₁₄
14.2	Tiophene	C ₄ H ₄ S	38.6	i-Exane	C ₆ H ₁₄
17.7	Toluene	C ₇ H ₈	46.1	c-Pentane	C ₅ H ₁₀
24.8	MetylFurane	C ₅ H ₇ O	49.8	n-Hexane	C ₆ H ₁₄
30.6	MetiyTiophene	C ₅ H ₇ S	71.0	i-Heptane	C ₇ H ₁₆
32.4	Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	95.0	c-Hexane	C ₆ H ₁₂
36.8	mp-Xylene	C ₈ H ₁₀			

Una vez analizados los gases no condensables, se determinaron los gases ácidos disueltos en la solución alcalina (Montegrossi et al., 2001) Las fases líquida y sólida existentes en la ampolla fueron extraídas mediante una bomba de agua y trasladadas a tubos de centrifugación de teflón. La suspensión fue centrifugada a 4000rpm durante 30min con el fin de obtener la separación total entre las fases líquida y sólida. Una vez que el sobrenadante fue eliminado, se repitió posteriormente la centrifugación añadiendo unos pocos mL de agua bidestilada (MilliQ) En el caso de existir mayor cantidad de gases ácidos (CO₂, HF, HCl, etc.), al sobrenadante se le añadieron 100mL de agua bidestilada (MilliQ) de la siguiente manera: i) 25mL para analizar las especies carbonatas que están relacionadas con la solubilización del CO₂; ii) 25mL para determinar el Cl⁻ ligado al HCl; y iii) 50 mL para determinar el SO₄²⁻ que está asociado con el SO₂ presente en el gas. Las especies carbonatadas, principalmente CO₃²⁻, fueron tituladas por volumetría, usando HCl 0.5 M (Methrom 794 Basic Titrimo) Dado que estas

especies son dependientes de la $p\text{CO}_2$ en la fase gas, se pudo calcular la concentración de CO_2 en el gas. El análisis de Cl^- se realizó mediante cromatografía iónica (Metrohm 761 Compac IC). Antes de realizar dicho análisis, se añadió H_3BO_3 al objeto de tamponar el pH en un valor aproximado de 9.2, dado que valores muy altos de pH podrían afectar sustancialmente la eficiencia de la columna. Asimismo, la determinación de SO_4^{2-} se realizó mediante cromatografía iónica, a un pH tamponado de 9.2. Adicionalmente, tuvieron que añadirse 5mL de H_2O_2 para oxidar las especies reducidas de azufre, que procedían principalmente de la disolución de SO_2 en la solución alcalina.

El residuo sólido fue tratado de forma separada añadiendo 5mL de H_2O_2 y 0.25g de KOH disueltos en 10mL de agua bidestilada (MilliQ). Esto permitió la disolución del CdS formado a partir de la reacción de Cd^{2+} con H_2S , convirtiendo en sulfuro en sulfato, éste último soluble en este medio. Se aprovecharon las noches para que se produjera la liberación completa del O_2 . Posteriormente se centrifugó en dos etapas, como las descritas para el CO_2 , para separar el sobrenadante de la fase residual. La solución final se llevó hasta un volumen de 100mL de agua bidestilada (MilliQ) para analizar el H_2S como SO_4^{2-} , mediante cromatografía iónica, y después de tamponarla con H_3BO_3 , tal y como se ha descrito anteriormente. El residuo final estaba compuesto por $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y S_8^0 , además de otras impurezas (e.g. partículas) que podían haber sido arrastradas durante la toma de muestras del gas. El S elemental se disolvió añadiendo 5mL de CCl_4 y unas gotas de HCl para disolver el exceso de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Las dos fases formadas se separaron por gravimetría. La primera estaba compuesta por H_2O con CdCl_2 , HCl e impurezas, mientras que la segunda, por CCl_4 y S_8^0 . Se tomaron muestras de la solución de CCl_4 por medio de un embudo

La muestra de la disolución de CCl_4 se llevó hasta un volumen de 50mL en un matraz de vidrio, añadiéndole 20mL de agua MilliQ; 0.5g de KBrO_3 ; 0.5g de KOH y 0.02g KI. El I^- se oxida a I_2 y se disuelve en el CCl_4 . Entonces, el S_8^0 se oxida y combina con el I_2 para formar S_2I_2 , que es un compuesto polar, que pasa a la fase acuosa y se oxida a SO_4^{2-} y I_2 . El exceso de I_2 le proporciona un color morado al CCl_4 , indicando que el proceso de oxidación estaba finalizado. Seguidamente, el S elemental se determinó como SO_4^{2-} por cromatografía iónica.

Para reconstruir la composición del gas original hay que tener presente que, en general, los compuestos gaseosos que forman parte de un gas pueden separarse durante la recogida de la muestra en las siguientes fracciones:

1. Los gases residuales, inertes o no condensables, que ocupan el espacio vacío de la ampolla de gas y que son analizados mediante cromatografía de gases.
2. El CO_2 , HCl , SO_2 , H_2S y S_8^0 , o gases ácidos, que son atrapados en la solución alcalina, y analizados mediante titulación y cromatografía iónica.
3. Los gases condensados, que pueden contener B , NH_4 , HF y HCl , además de SO_4^{2-} (y parcialmente SO_3^{2-}), este último procedente de la disolución parcial del H_2S y SO_2 .
4. El vapor de H_2O , que puede considerarse por separado del resto del gas, aunque no represente por sí mismo una parte diferenciada, ya que se calcula por la diferencia de peso entre la cantidad total de gas y el vapor recogidos y la suma de las cantidades de las especies analizadas (Giggenbach, 1975).

Los resultados analíticos de los tres primeros grupos de gases se usaron para determinar la composición original del gas recogido, que podía ser expresado como peso por volumen o, más apropiadamente, $\mu\text{mol/mol}$. Para expresar los valores analíticos en $\square\text{mol/mol}$, es necesario saber el número de moles de la muestra de gas. Para calcular los moles de los distintos componentes analizados del gas en la solución (CO_2 , HCl , HF , H_2S , SO_2 and S_8^0), la cantidad en peso de cada uno de ellos fue dividido por su respectivo pesos moleculares. Por ejemplo, en el caso de HCl , HF , H_2S , SO_2 y S_8^0 , que han sido determinados como iones, se ha tenido en cuenta la relación entre el peso molecular del compuesto original y el de su correspondiente especie, e.g. $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$: $34.066/96.066 = 0.355$). El número de moles al cual han de referirse los gases no condensables fue obtenido a partir de la ecuación de los gases ideales: $n = PV/RT$, donde P es la presión existente en el espacio vacío de la ampolla, medido previamente a su primera medida mediante cromatografía de gases; V representa el volumen de dicho espacio, obtenido mediante la diferencia entre el volumen total de la ampolla de gas ocupada por la solución [NaOH and $\text{Cd}(\text{OH})_2$] y los mL de la muestra de gas; y T es la temperatura ambiente. Una vez obtenida la cantidad total de moles de la muestra de gas,

fue posible determinar el número de moles de cada compuesto de gas inerte, basándose en sus concentraciones relativas medidas en la fase gaseosa que ocupaba el espacio vacío de la ampolla. Las concentraciones, expresadas en $\mu\text{mol/mol}$, fueron obtenidas por la relación entre los moles de cada compuesto gaseoso y los moles totales de la muestra.

En el caso que nos ocupa, en cuyas muestras el CO_2 era el único gas ácido existente y las temperaturas estaban muy por debajo de la temperatura de ebullición, la composición del gas se refirió como % en volumen, sin tener en cuenta la pequeña cantidad que representaba el vapor de agua (Vaselli et al., 2009)

La investigación isotópica de los gases, realizada en los laboratorios de biogeoquímica de isótopos estables del CSIC-EEZ (Granada) y en Universidad de Florencia, ha proporcionado información útil sobre el origen de un determinado componente de una mezcla de gases, por lo que se tomaron también muestras para la determinación de las señales isotópicas siguientes: i) $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en H_2O (esencial); ii) ^3H en agua, $\delta^{34}\text{S}$ en especies sulfurosas, $\delta^{13}\text{C}$ en CO_2 (muy útiles); y iii) $\delta^{13}\text{C}$ en CH_4 , $\delta^2\text{H}$ en H_2 , $^3\text{He}/^4\text{He}$, $\delta^{15}\text{N}$ en N_2 , $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, etc. (útiles).

Para el análisis isotópico de los gases libres: $\delta^{18}\text{O}$ en O_2 , $\delta^{15}\text{N}$ en N_2 , $\delta^{13}\text{C}$ en CO_2 o CH_4 es muy importante evitar la contaminación con el aire atmosférico durante la toma de muestra, por lo que es necesario conducir las burbujas del manantial directamente al vial. Para ello, se utiliza un recipiente de plástico que, parcialmente sumergido en el agua, recoge dichos gases, lo cuales son extraídos mediante una aguja hipodérmica y una jeringa. Los viales portamuestras se llenan previamente con agua desionizada que es desplazada mediante un sistema de doble aguja, la de inyección del gas previamente recogido y la de evacuación del agua desionizada del vial. Antes de analizar isotópicamente los gases, éstos se analizan mediante un cromatógrafo de gases conectado a un espectrómetro cuadrupolo DSQ (Thermo).

Los valores isotópicos del CH_4 se determinaron previa transformación, mediante quemado, en CO_2 . La combustión del CH_4 se realizó en un horno Thermo conectado a un sistema de columnas cromatográficas que separan el CO_2 de otros gases. El CO_2

separado se analizó finalmente mediante un espectrómetro de masas Delta XP, Thermo.

Los valores isotópicos del CO₂ se determinaron mediante el GasBech (Thermo-Finnigan). Para ello, por un capilar de sílice se suministra una sobrepresión de He al vial, de tal manera que permita la recogida, por otro capilar, del gas que se pretende analizar, en este caso CO₂ + He. Con este sistema y gracias al paso por diferentes capilares, se elimina, en primer lugar, el agua (capilares de Nafion) y, posteriormente, se separa el CO₂ de otros gases contaminantes, mediante una columna cromatográfica de 25m de tipo Poraplot Q. Finalmente, el gas se introduce y analiza en un espectrómetro de masas Delta Plus XL o Delta Plus XP, arrastrado por una corriente de He. Como patrones de referencia se utiliza el CO₂ comercial con diferentes valores isotópicos, así como el CO₂ liberado de la descomposición de patrones internos de calcita. El error experimental es menor que 0.1‰, tanto para el δ¹³C como para el δ¹⁸O.

En los laboratorios de la Universidad de Florencia, la determinación de la relación ¹³C/¹²C en CO₂, expresada como δ¹³C ‰_{V-PDB} fue realizada mediante espectrometría de masas, después de un proceso de extracción y purificación de las mezclas de gas, usando para ello N₂ líquido y una mezcla, en estado sólido-líquido, de N₂ líquido y tricloroetileno (Vaselli et al., 1997, 2006).

Los valores δ¹⁵N de las muestras gaseosas se analizaron mediante inyección manual de gas en un analizador elemental, conectado a un espectrómetro de masas. El sistema consiste en un flujo continuo He que pasa por una columna de oxidación, una columna de reducción y una columna cromatográfica conectada al espectrómetro de masas (Boutton et al., 1983; Fry et al., 1993; Jeffrey et al., 1994) En el momento de la inyección del gas a la columna de oxidación, que está a 1020°C, se aporta O₂ externo. Posteriormente, el O₂ se reduce al pasar por una columna que contiene cobre a 650°C, obteniéndose una mezcla de CO₂, N₂ y H₂O. Seguidamente, el agua se eliminó por vía química (trampa de Chromosorb), y el CO₂ y el N₂ se separaron mediante una columna cromatográfica, de forma que al penetrar en el espectrómetro de masas no interfieran entre sí. El proceso completo de combustión, reducción, eliminación de agua y separación cromatográfica se realiza en un Analizador Elemental (Carlo Erba Modelo

NA1500 NC serie 2) El N_2 y CO_2 obtenidos mediante los diferentes procedimientos se introducen en un espectrómetro de masas (Delta Plus XL) para su análisis isotópico. El error de los análisis es menor que el 0.1% para las determinaciones de $\delta^{15}N$.

Los valores isotópicos del oxígeno en gases se determinan sobre el CO formado en un horno de pirólisis (TC), conectado a un espectrómetro de masas mediante el sistema Conflow III de Thermo. Las muestras de gas se trataron previamente eliminando el O_2 presente en el CO_2 mediante su secuestro en medio básico y precipitación en forma de $BaCO_3$. A continuación, la mezcla de gases se inyectó en un horno de pirólisis (1500°C) TC (Thermo-Finnigan) que contiene *glassy-carbon* y grafito, lo que facilita la formación de CO. La mezcla de los gases resultantes, CO, N_2 y otros gases, se arrastra mediante una corriente de He a través de una columna cromatográfica que es capaz de separar el CO del N_2 , proceso que es algo complicado ya que ambos gases tienen igual masa (28). Finalmente, las razones isotópicas $^{18}O/^{16}O$ se determinaron en un espectrómetro de masas Delta Plus XL. Los patrones gaseosos de referencia utilizados proceden de botellas comerciales de O_2 , CO, N_2O , así como los sólidos internacionales suministrados por la OIEA. El error de los análisis es menor de 0.3% para las determinaciones de $\delta^{18}O$. Los valores se expresan en relación al V-SMOW.

Los isótopos de He ($^3He/^4He$) pueden ser analizados en las ampollas rellenas con NaOH (Sano y Wakita, 1985, 1988; Tedesco et al., 1995) o mediante el atrapamiento de los fluidos en tubos de cobre (Darling et al., 1995) Estos isótopos, que normalmente se expresan como R/Ra, en la que R es la relación isotópica $^3He/^4He$ medida y Ra es la relación isotópica correspondiente al aire: 1.39×10^{-6} (Kurz et al., 1982; Mamyrin y Tolstikhin, 1984), fueron medidos usando un espectrómetro de masas para gases nobles, para este caso un VG5400 de la Universidad de Rochester (EEUU), que medía adecuadamente 3He sin sufrir interferencias de masas con el HD y H_3 . Las muestras de gases fueron tratadas en una línea de acero inoxidable conectada a una línea de vidrio con alto vacío Corning-1724. El vapor de agua y el CO_2 fueron extraídos a $-90^\circ C$ y $-195^\circ C$, respectivamente. Previamente a la determinación de los isótopos de He, el N_2 y O_2 fueron eliminados mediante la reacción con una aleación de Zr-Al (SAES-ST707). El Ar y Ne fueron absorbidos en carbón activado a unas temperaturas de $-195^\circ K$ y $-230^\circ K$, respectivamente. Los colectores SAES-ST-101 (uno en la línea de entrada y dos en el espectrómetro de masas) reducen el fondo de HD^+ a 1.000 iones/segundo,

aproximadamente. Las razones isotópicas de He fueron analizados mediante una jaula de Faraday, con una resolución de 200 iones/segundo y un multiplicador de electrones Johnston, con una resolución de 200 iones/segundo para el análisis secuencial de los rayos de luz del ^4He (jaula de Faraday) y ^3He (multiplicador) (Poreda y Farley, 1992)

3. MODELO HIDROGEOLÓGICO CONCEPTUAL

El hecho de que el Sistema Termal de Alicún de las Torres sea el responsable de la acumulación de una importante masa de travertinos, cuyo estudio es el objetivo final del Proyecto Singular Estratégico en el que se encuadra este trabajo, conllevaba necesariamente contextualizar hidrogeológicamente dicho manantial con el fin de dar una idea aproximada, junto con el estudio hidroquímico, isotópico, hidrogeoquímico y de los gases libres y disueltos en sus aguas y en las de su entorno, del origen de las aguas termales de dicho sistema así como de su funcionamiento.

En la zona de estudio se han distinguido dos Unidades Hidrogeológicas que son: la de la Sierra de Baza, localizada hacia el sur, y la de El Mencal, situada hacia el norte (Fig. 9).

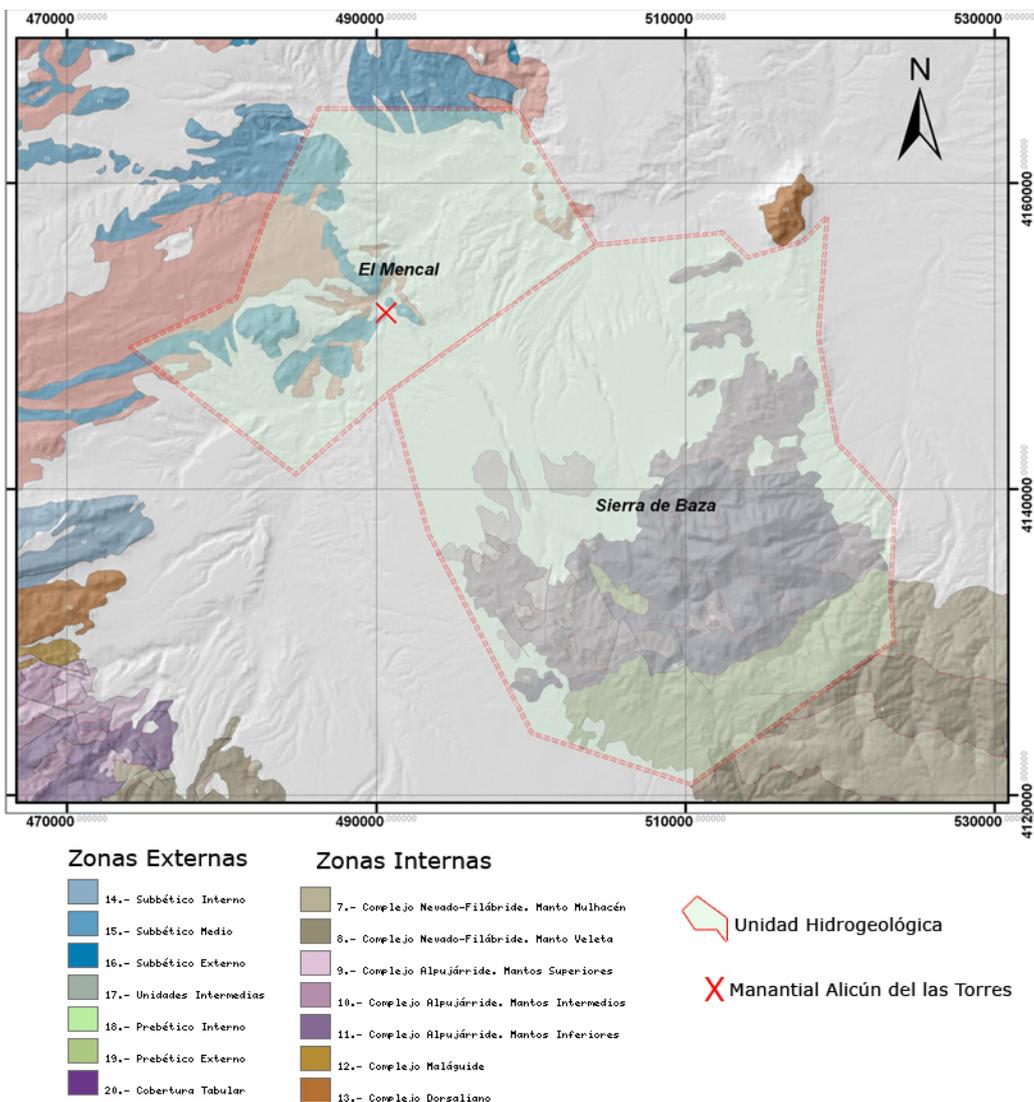


Fig. 9. Esquema de la situación geológica de las Unidades Hidrogeológicas existentes en la zona de estudio con la localización del manantial termal de Alicún de las Torres

3. 1. La Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza

La Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza está situada en la zona oriental de la provincia de Granada, más concretamente en el sector sur de la cuenca del Guadiana Menor. En ella están representados fundamentalmente los materiales triásicos del Complejo Alpujárride y, en menor medida y hacia el sur, los del Complejo Nevado-Filábride, los cuales ocupan una extensión total aproximada de 272km². Los materiales post-orogénicos detríticos de la cuenca de Guadix-Baza limitan la Unidad Hidrogeológica excepto por la parte meridional, en la que el límite lo establecen los esquistos del Complejo Nevado-Filábride.

Dentro de esta Unidad Hidrogeológica se han diferenciado 3 acuíferos: i) el carbonatado alpujárride; ii) el carbonatado nevado-filábride; y iii) el detrítico miopliocuaternalio (Fernández-Chacón, 2009)

El acuífero principal es el que está constituido por los tramos carbonatados del Triás medio-superior del Complejo Alpujárride, constituido por la superposición de cuatro mantos de corrimientos. Estos materiales tienen una permeabilidad muy alta debida a la fracturación y fisuración de los materiales carbonatados, así como por los huecos de disolución. Estos tramos carbonatados están aislados unos de otros por las formaciones metapelíticas subyacentes, característica común a cuatro mantos citados. Considerando todo el conjunto, el substrato impermeable del acuífero carbonatado alpujárride está constituido por los esquistos del Complejo Nevado-Filábride.

Desde el punto de vista hidrogeológico, en la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza se han diferenciado dos sectores que se corresponden con los flancos oriental y occidental de una antiforma, y que están separados por los materiales esquistosos nevado-filábrides que afloran en el núcleo de dicha estructura (Fig.10). La dirección principal de dicha antiforma es NNO-SSE, lo que ha permitido que las aguas fluyan, en el sector occidental, hacia el norte y el oeste, y en el sector oriental, hacia el norte y este (ver Fig.10)

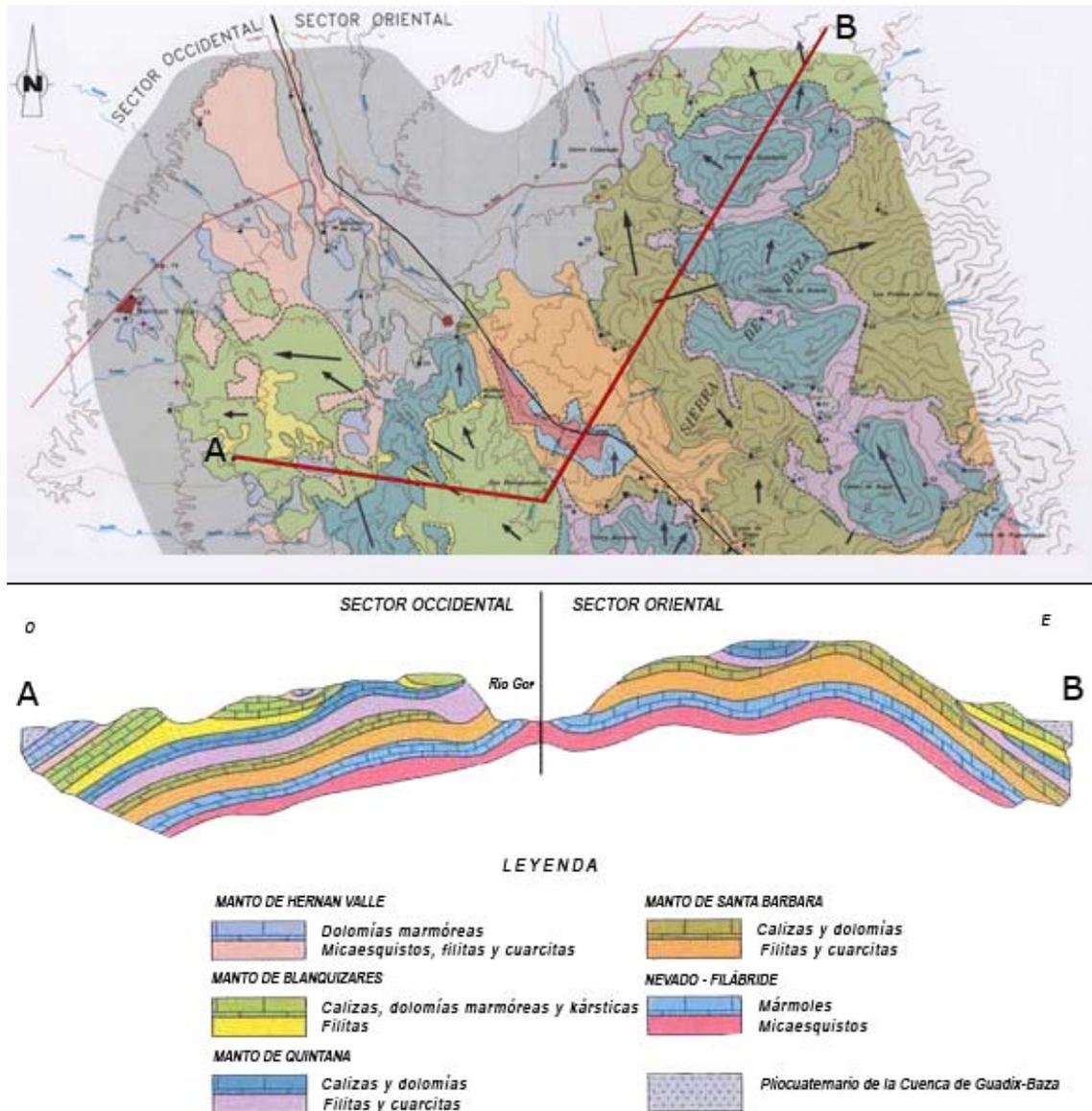


Fig. 10. Mapa geológico y sección vertical esquemática de las unidades alpujárrides existentes en la Sierra de Baza. Las flechas representan las direcciones principales de flujo subterráneo (ITGE, 1996a modificado)

En el sector occidental de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza afloran principalmente los materiales de los mantos de Quintana, Blanquizares y Hernán Valle, así como un pequeño afloramiento del manto de Santa Bárbara, que se localiza concretamente en su extremo suroriental. Por lo tanto, dada la situación y características estructurales de los materiales representados en este sector (ver Fig. 10), las descargas de las aguas subterráneas se producen fundamentalmente hacia el acuífero detrítico miopliocuaternalio (Junta de Andalucía-ITGE, 2000)

En el sector oriental afloran fundamentalmente materiales de los mantos de Santa Bárbara y Quintana, mientras que, en su borde meridional, aflora una franja de materiales marmóreos nevado-filábrides. En sus extremos oriental y septentrional afloran materiales permeables de los mantos de Blanquizaes y Santa Bárbara, los cuales se extienden ampliamente fuera del área de estudio. Las descargas de este sector se producen, en la zona septentrional y a través del manto de Blanquizaes, hacia el acuífero detrítico miopliocuaternalio; y en la zona oriental y a través de los mantos de Blanquizaes y Santa Bárbara, hacia el acuífero miopliocuaternalio de Baza-Caniles.

La alimentación de ambos sectores proviene directamente de la precipitación directa de las aguas de lluvia sobre los afloramientos permeables y por la infiltración de la esorrentía que se genera en las zonas impermeables. El total de la recarga anual de esta Unidad Hidrogeológica es de aproximadamente 50hm^3 . Las descargas principales se producen directamente hacia los sectores septentrional y oriental, que son del orden de $19\text{hm}^3/\text{año}$, así como hacia el acuífero miopliocuaternalio mediante descargas ocultas, que son también del orden de $19\text{hm}^3/\text{año}$ (Fernández-Chacón, 2009)

Los materiales detríticos del relleno de la cuenca de Guadix-Baza se disponen discordantemente sobre los materiales alpujárrides, lo que impide conocer con exactitud la extensión de estos últimos. Los límites oriental y occidental se encuentran bastante verticalizados, aunque sin embargo en la zona norte aparecen afloramientos calcáreos alpujárrides aislados entre los materiales detríticos, lo que indica que este límite es muy tendido. Por ello, el desarrollo subterráneo del acuífero hacia el norte es muy acusado, por lo que no se descarta que el manantial de Alicún de las Torres pueda constituir una descarga de este acuífero (ITGE, 1996 b)

El segundo acuífero en importancia es el detrítico miopliocuaternalio (Fig. 11) (CHG-IGME, 2001a), el cual comprende los materiales post-orogénicos de relleno de la Cuenca de Guadix-Baza. Está constituido por: i) los conglomerados y calcarenitas marinas del Mioceno medio-superior (Ciclo I y II); ii) los materiales detríticos de la Formación Guadix, de edad Mioceno superior-Pleistoceno (Ciclos IV y V); y iii) los niveles de colmatación, glaciais y derrubios del Cuaternario.

Todos estos materiales se encuentran conectados entre sí con el acuífero carbonatado alpujárride. Su porosidad es variable, aunque, en general, es media-alta. El sustrato del acuífero lo constituyen, hacia el sureste, las margas y limos miocenos de la unidad inferior de la Cuenca de Guadix-Baza y, en el resto de las zonas, los niveles arcillosos, margosos y yesíferos de la Formación Gorafe-Huélago. Este acuífero se caracteriza, además, por la recarga adicional que recibe y que procede de las descargas ocultas del acuífero carbonatado alpujárride de la Sierra de Baza.

El último acuífero en la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza está constituido por los mármoles del Complejo Nevado-Filábride, los cuales afloran al sur del acuífero alpujárride, justo en el límite meridional de la Unidad Hidrogeológica. El sustrato impermeable de dicho acuífero esta formado por los materiales esquistosos de la base del Complejo Nevado-Filábride.

En la Fig. 10 se representa un corte hidrogeológico esquemático en el que se identifican los principales acuíferos de la Unidad así como los aportes y descargas que tienen lugar entre ellos.

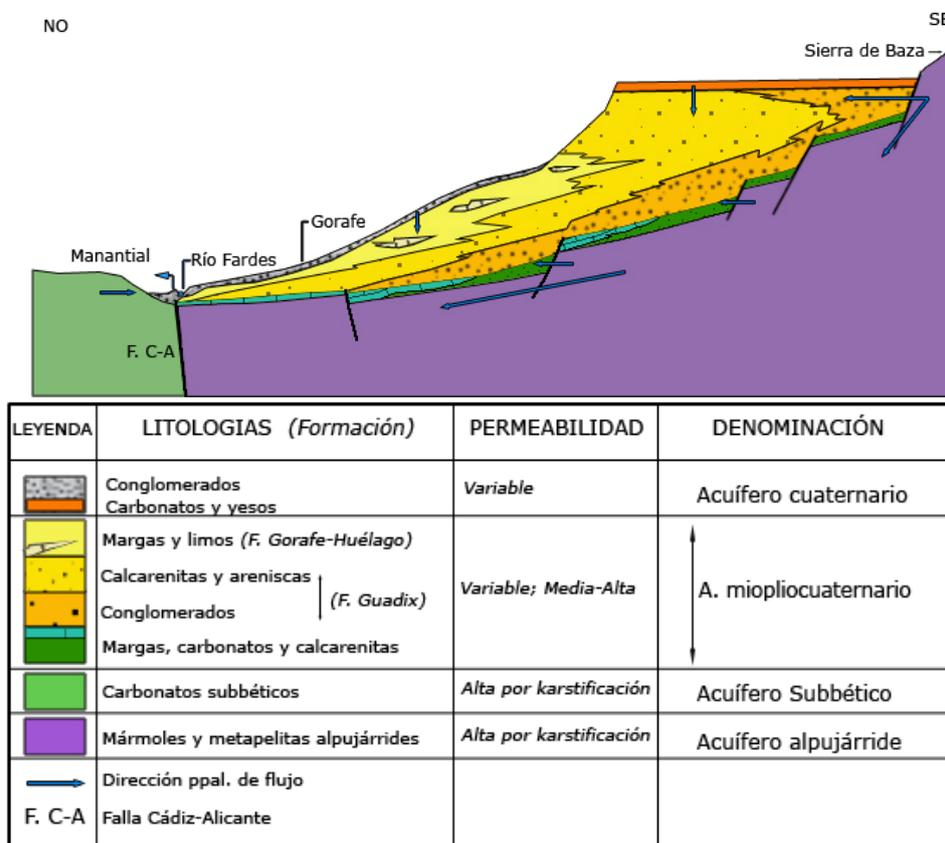


Fig. 10. Corte hidrogeológico esquemático de la zona de estudio a lo largo del Río Gorafe

3. 2. La Unidad Hidrogeológica de la Sierra de El Mencil.

La Unidad Hidrogeológica de El Mencil está situada en la zona norte de la provincia de Granada, en el límite noroccidental de la zona de estudio (ver Fig.9) Geológicamente se enmarca en la zona de contacto entre el dominio Subbético y los materiales postorogénicos que rellenan la depresión de Guadix. Su extensión es de aproximadamente 374km².

Esta Unidad Hidrogeológica está constituida fundamentalmente por los afloramientos de los materiales pertenecientes al Subbético medio existentes en la zona, cuyas edades están comprendidas entre el Triásico y el Oligoceno. Discordantemente sobre estos materiales se disponen los materiales del Mioceno y actuales, que son los sedimentos que rellenan la Cuenca de Guadix-Baza.

En esta Unidad afloran materiales de características hidrogeológicas muy diferentes, de manera que algunos de ellos son totalmente impermeables o con muy baja permeabilidad, como son los conjuntos margosos del Trías, del Cretácico, del Eoceno y los tramos menos detríticos del Oligoceno, Mioceno y Plioceno-Pleistoceno. Sin embargo, otros tienen permeabilidades altas o muy altas, como son los materiales carbonatados jurásicos, los conglomerados plio-pleistocenos, y los depósitos detrítico aluviales cuaternarios de los ríos Fardes y Guadahortuna.

En función de la naturaleza de los materiales que constituyen la Unidad Hidrogeológica se han diferenciado dos tipos de acuíferos: el carbonatado subbético y el detrítico (CHG-IGME, 2001b) (Fig. 12)

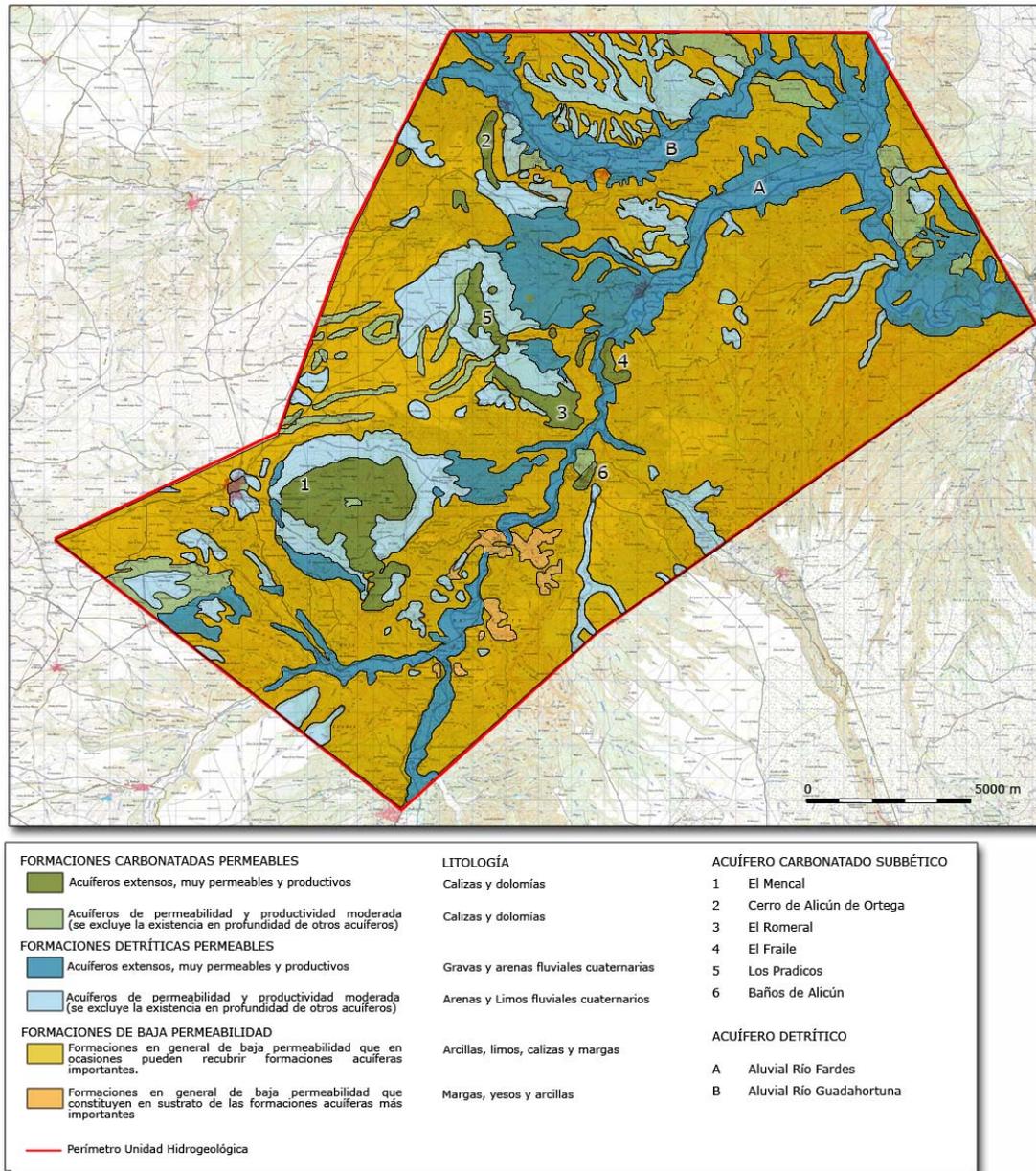


Fig. 12. Mapa hidrogeológico de la unidad hidrogeológica El Mencal, en el que están representados los dos tipos de acuíferos (IGME-CHG 2001b)

El acuífero carbonatado subbético está constituido por pequeños afloramientos dispersos de rocas carbonatadas jurásicas que totalizan 17km² de superficie permeable (ver Fig. 12). Su sustrato impermeable está formado por los materiales arcillosos y yesíferos del Triásico y los límites de estos afloramientos carbonatados son principalmente de carácter tectónico, aunque en la mayoría de los casos están cubiertos por los materiales postorogénicos. La inexistencia de puntos de descarga significativos indica un cierto enraizamiento en profundidad de las calizas hacia el este (ITGE, 1996 a, b)

En total se han identificado 6 afloramientos de rocas carbonatadas jurásicas, los cuales dan lugar a otras tantas subunidades hidrogeológicas:

a) La subunidad de El Mencal (CHG-ITGE, 1993), que se ubica al suroeste de la Unidad Hidrogeológica del mismo nombre, tiene una superficie de casi 9km² y 300m de espesor. Es la subunidad hidrogeológica subterránea más importante. Se trata de una estructura en forma de domo, rodeada por completo por materiales terciarios y cuaternarios de permeabilidad variada.

b) La subunidad del Cerro de Alicún (IGME, 1983) está localizada al noroeste de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal, ocupa una extensión aproximada de 1.2km² y tiene una potencia superior a 200m. La base impermeable está constituida por materiales margo-arcillosos del Triásico y por materiales margosos jurásicos y cretácicos del Subbético medio. Sus límites occidental y meridional están sellados por estos mismos materiales, mientras que su límite oriental lo está por materiales miocenos. Hacia el norte, existen acumulaciones de pié de monte, permeables, que se encuentran en contacto directo con esta subunidad.

c) La subunidad de El Romeral (IGME, 1984) es por su extensión, 3.5km², la segunda en importancia. Se localiza en la zona central de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal, concretamente al norte del balneario de Alicún de Las Torres. Está constituida por un paquete de calizas subbéticas y aislada, por su base, por margas y arcillas triásicas, y por margas y margocalizas eocenas, ambas netamente impermeables.

d) La subunidad de la Peña del Fraile (IGME, 1984) es un afloramiento de calizas de 0.6km² de extensión localizado al noreste de la subunidad de El Romeral, y que está impermeabilizado, por su base, por margas triásicas y eocenas. Se trata de un cierre periclinal de un anticlinal que probablemente tenga su continuación en el Cerro de El Romeral y cuya conformación correspondería a la parte alta del pliegue, en la que faltarían los flancos. El flanco norte de la Peña del Fraile presenta un fuerte buzamiento, pudiendo llegar a ser vertical. Sin embargo, el flanco sur tiene buzamientos del orden de 45°.

e) **La subunidad del Cerro de los Pradicos** (CHG-ITGE, 1993) se encuentra al norte de la Subunidad del Romeral, con una morfología semejante, aunque independizada de ésta. Su superficie es de unos 2.4km².

f) **La subunidad de los Baños de Alicún** (IGME, 1984) está situada en la zona del balneario y es, en cuanto a extensión, la menor de las subunidades presentes en la Unidad Hidrogeológica de El Mencil. La estructura de la subunidad es la de un anticlinal de dirección E-O, con flancos inclinados suavemente. Presenta una morfología ligeramente alargada, y está limitada, al oeste, por fracturas que dan lugar a varios manantiales termales que, en su conjunto, dan un caudal de más de 80L/s. Hacia el Este se oculta bajo los depósitos arcillosos y calizas lacustres. Esta estructura está muy relacionada con la gran falla Cádiz-Alicante.

La Unidad Hidrogeológica de El Mencil presenta una alimentación y drenaje que depende del tipo de acuífero y de la subunidad considerada. Así, en la subunidad de El Cerro de Alicún, la recarga procede exclusivamente de las precipitaciones de agua de lluvia sobre materiales permeables y de la escorrentía generada en las zonas impermeables, mientras que el drenaje consiste en los manantiales existentes en el borde norte que tienen un caudal de 4L/s. En el caso de las subunidades de El Mencil y de El Cerro de los Pradicos, el drenaje se produce casi exclusivamente por bombeo. En la subunidad de los Baños de Alicún la alimentación se produce por infiltración del agua de lluvia, junto a la del agua de escorrentía procedente de los materiales impermeables que limitan la subunidad, a los que habría que sumarles las descargas ocultas procedentes de la Unidad de Sierra de Baza. Las descargas se producen por los manantiales termales existentes en el límite noroeste.

El segundo acuífero existente en la Unidad Hidrogeológica de El Mencil es el constituido por los 25km² de afloramientos detríticos aluviales cuaternarios de los Ríos Fardes (14km²) y Guadahortuna (11km²) (ver Fig. 12). En general, se trata de los depósitos de las terrazas aluviales de ambos ríos y sus afluentes, y litológicamente están constituidos por arcillas, limos y gravas, con predominio de las facies gruesas. La permeabilidad de estos acuíferos es, por tanto, muy alta. El sustrato impermeable lo

constituyen fundamentalmente los paquetes de margas y calizas pertenecientes al dominio subbético.

En estas subunidades, la alimentación procede de la infiltración de la lluvia, de la escorrentía superficial de las laderas limítrofes, de los retornos de regadíos, de las aguas residuales y, en el aluvial del río Fardes, además, de los aportes de los arroyos tributarios, así como de los aportes de las subunidades acuíferas carbonatadas como son: la de El Romeral, La Peña del Fraile y Los Baños de Alicún. Las descargas de las dos subunidades acuíferas se producen por bombeos y por drenaje subterráneo del propio aluvial (Fernández-Chacón, 2009)

3. 3. Modelo Hidrogeológico Conceptual

La elaboración de un modelo hidrogeológico conceptual y general de la zona resultaba imprescindible para comprender el origen y el mecanismo de ascenso de las aguas termales que surgen en los manantiales del Sistema Termal de Alicún de las Torres. A este respecto, han sido varios los trabajos que han tratado de aclarar el origen de las aguas de dicho Sistema Termal, como son los debidos a Rodríguez-Estrella (1998) y a AQUA Consultores (2004 y 2007). En estos trabajos se establece una conexión y un proceso de mezcla entre las aguas del acuífero carbonatado del manto alpujárride de Blanquizares y las de la subunidad carbonatada de El Mencal, justificando así el aumento progresivo del contenido en SO_4^{2-} y Ca de las aguas por la interacción con los yesos existentes en la unidad de Blanquizares y en el sustrato triásico de la subunidad de El Mencal. Más recientemente, Fernández-Chacón (2009) descarta cualquier tipo de interacción con dicho sustrato triásico, basándose en el bajo contenido en Cl^- y Na de las aguas del Sistema Termal de Alicún. Consecuentemente, este autor establece que dichas aguas termales tienen exclusivamente un origen relacionado con la descarga de las aguas de la unidad carbonatada de Blanquizares.

El modelo conceptual que se propone en este estudio está basado en la hipótesis debida a Rodríguez-Estrella (1998) y a AQUA Consultores (2004 y 2007), en la cual se sugería la existencia de conexión hidráulica entre los acuíferos carbonatados de Blanquizares y El Mencal (Fig. 13). En este modelo se observa cómo las aguas procedentes de las rocas carbonatadas de Blanquizares (flechas negras) se mezclan en la subunidad de Los Baños

de Alicún con las procedentes de la subunidad carbonatada de El Mencil. No obstante, el estudio hidrogeoquímico de las aguas del sistema termal de Alicún de las Torres y de las unidades hidrogeológicas circundantes permitirá corroborar o no dicho modelo hidrogeológico conceptual y general.

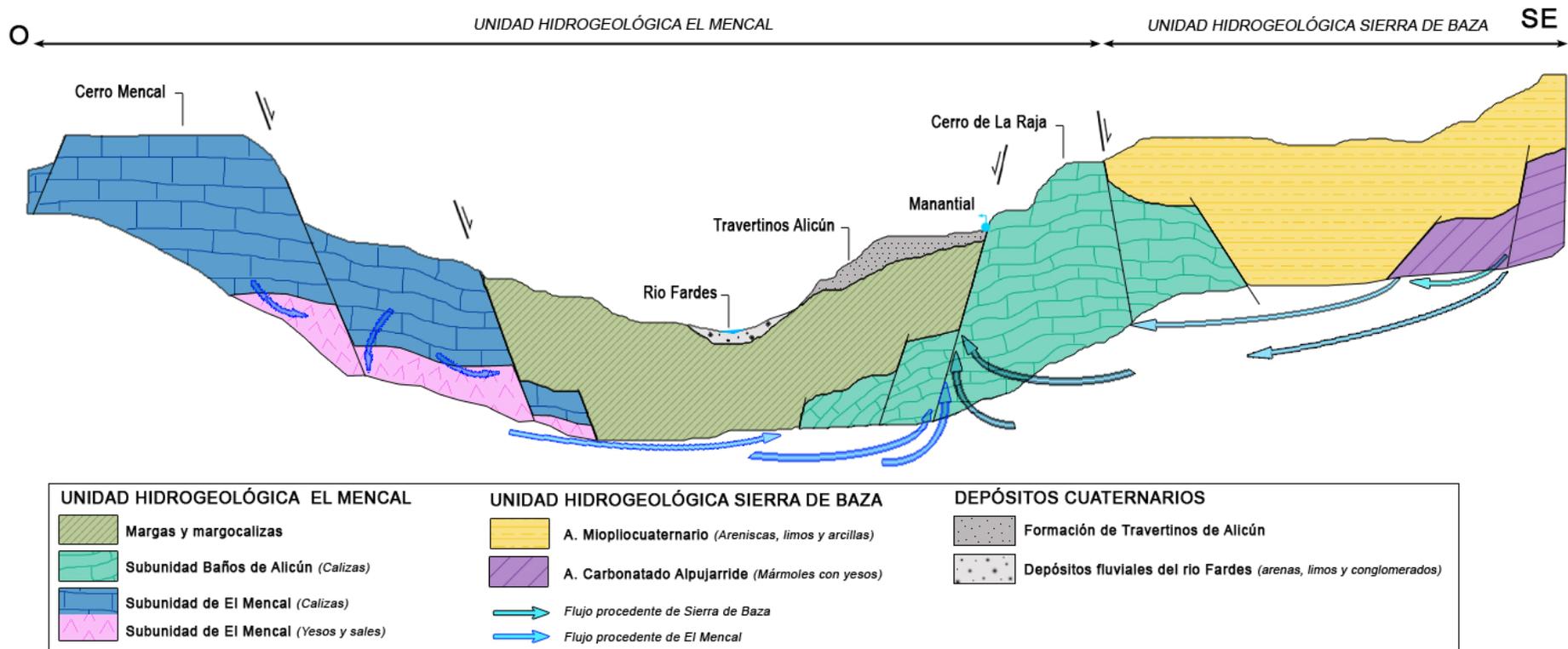


Fig. 13. Modelo conceptual hidrogeológico explicativo del origen y funcionamiento del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En él se representan los diferentes acuíferos que intervienen en la hidrogeología de la zona y las líneas de flujo principales.

4. ESTUDIO HIDROQUÍMICO

4. 1. Muestras

Para el estudio hidroquímico se han empleado los datos correspondientes a las aguas de 15 puntos localizados en las proximidades del balneario de Alicún de las Torres, y pertenecientes a las Unidades Hidrogeológicas de la Sierra de Baza y de El Mencil, descritas en el apartado 3 dedicado a la Hidrogeología. De estos puntos, 5 son sondeos, con profundidades comprendidas entre 50 y 450m, mientras que el resto son manantiales y fuentes. También se han utilizado los datos de 191 puntos de agua seleccionados de la base de datos del IGME, de los que se dispone del análisis químico completo. Por lo tanto, se ha dispuesto de un total de 206 análisis químicos de muestras cuya distribución hidrogeológica es la siguiente: 41 pertenecen a los acuíferos de El Mencil; 148 a los de Baza; y 17 a otras unidades hidrogeológicas próximas al balneario. Además estas muestras se han seleccionado teniendo en cuenta que su porcentaje de error del balance iónico calculado (Custodio y Llamas, 1983) era inferior al 5%. No obstante, para muestras donde la conductividad eléctrica fuera muy baja ($< 500\mu\text{S/cm}$) el porcentaje del error en el balance de cargas aceptado ha sido de hasta el 10%.

4. 2. Análisis Estadístico Univariante Descriptivo

Al objeto de aproximarse al conocimiento del comportamiento de las variables químicas y fisicoquímicas de las aguas estudiadas, se ha realizado, en primer lugar, el análisis descriptivo de las variables medidas en todas las muestras. Para ello se han calculado los valores medios, máximos y mínimos, la desviación típica y la mediana (Tabla 4; Fig. 14).

Tabla 4. Valores representativos de la conductividad eléctrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), de las concentraciones en los iones mayoritarios (meq L^{-1}) y de la alcalinidad (meq L^{-1}) de las 206 muestras seleccionadas.

		C.E.	rNa	rK	rMg	rCa	rCl	rSO4	Alcalinidad
Media		942.73	1.43	0.08	4.60	5.80	1.38	6.44	3.71
Mediana		810.00	0.39	0.03	4.24	4.84	0.45	4.36	3.95
Desv. típ.		628.75	2.44	0.13	3.23	4.45	2.12	6.99	1.73
Mínimo		0.00	0.09	0.00	0.16	0.25	0.00	0.02	0.44
Máximo		3063.00	13.07	1.05	16.66	21.93	9.98	28.06	11.42
Percentiles	25.00	567.75	0.17	0.03	1.98	3.03	0.20	1.40	2.50
	50.00	810.00	0.39	0.03	4.24	4.84	0.45	4.36	3.95
	75.00	1004.50	1.84	0.10	5.45	6.14	2.06	6.98	4.82

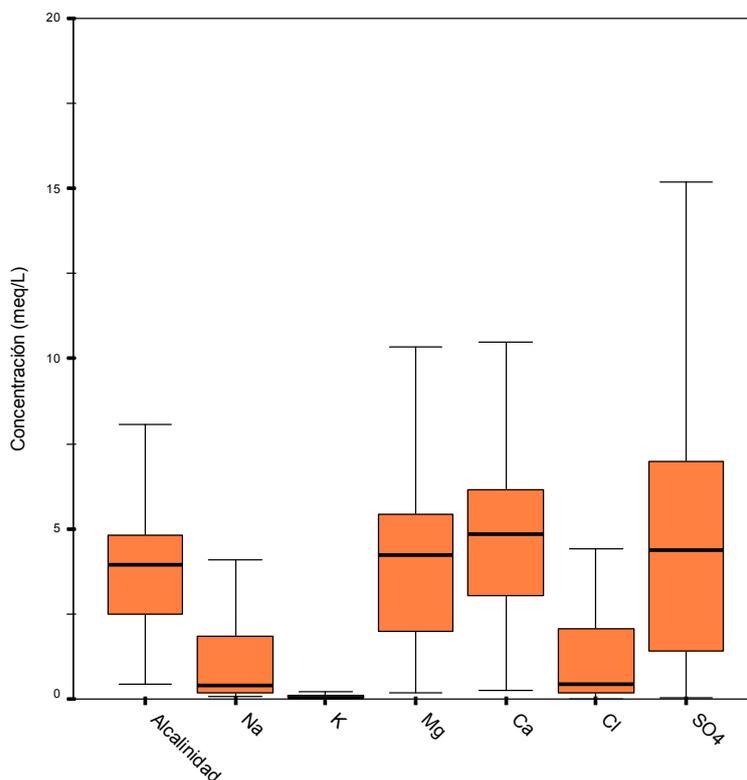


Fig. 14. Diagramas de Tuckey (cajas y bigotes) para las variables químicas medidas en las muestras seleccionadas ($r = \text{meqL}^{-1}$)

Tanto del análisis de los estadísticos calculados como de los diagramas de Tuckey se observa que los iones mayoritarios son fundamentalmente el SO_4^{2-} y el HCO_3^- , mientras que los cationes mayores son el Ca y el Mg.

Si solamente se consideraran todos los datos en su conjunto, poca información podría obtenerse a partir de los valores estadísticos de la Tabla 4 y la Fig. 14. Por ello, se ha considerado conveniente tratar las muestras en función de las unidades hidrogeológicas a las que pertenecen (Fig. 15). En este nuevo diagrama de Tuckey se observa que las muestras pertenecientes a la unidad hidrogeológica de El Mencil son las más mineralizadas ya que presentan, en general, las mayores concentraciones en cationes y aniones. Este hecho es la primera indicación de que estas aguas son las más evolucionadas y procedentes de otras menos mineralizadas.

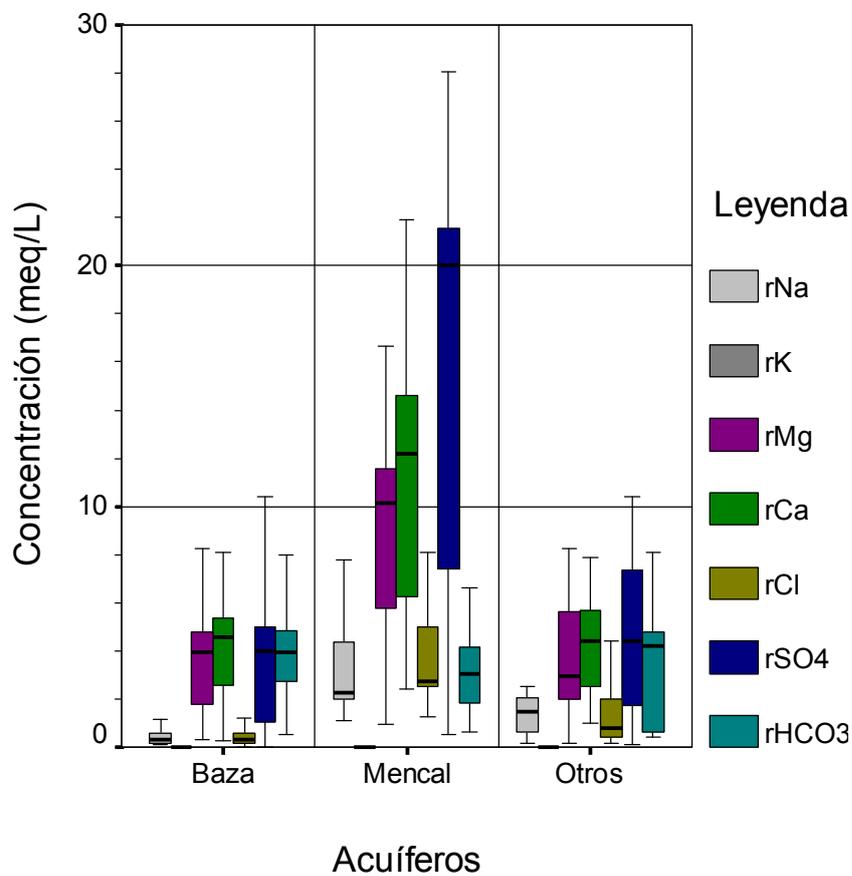


Fig. 15. Diagramas de Tuckey para los cationes y aniones analizados en las muestras seleccionadas, agrupadas según los acuíferos de procedencia ($r = \text{meqL}^{-1}$)

4. 3. Clasificación Hidroquímica de las Aguas.

Al objeto de visualizar rápidamente las características químicas principales de las aguas estudiadas se ha procedido a representarlas en los clásicos diagramas de Piper-Hill, pero separadas por cada una de las Unidades Hidrogeológicas a las que pertenecen.

Las 148 muestras pertenecientes a la **Unidad Hidrogeológica Sierra de Baza**, procedentes de sondeos y manantiales, se han subdividido en dos grupos: las muestras correspondientes a las subunidades hidrogeológicas o acuíferos carbonatados Alpujárride y Nevado-Filábride (Fig. 16), y las correspondientes a la subunidad miopliocuaternaria.

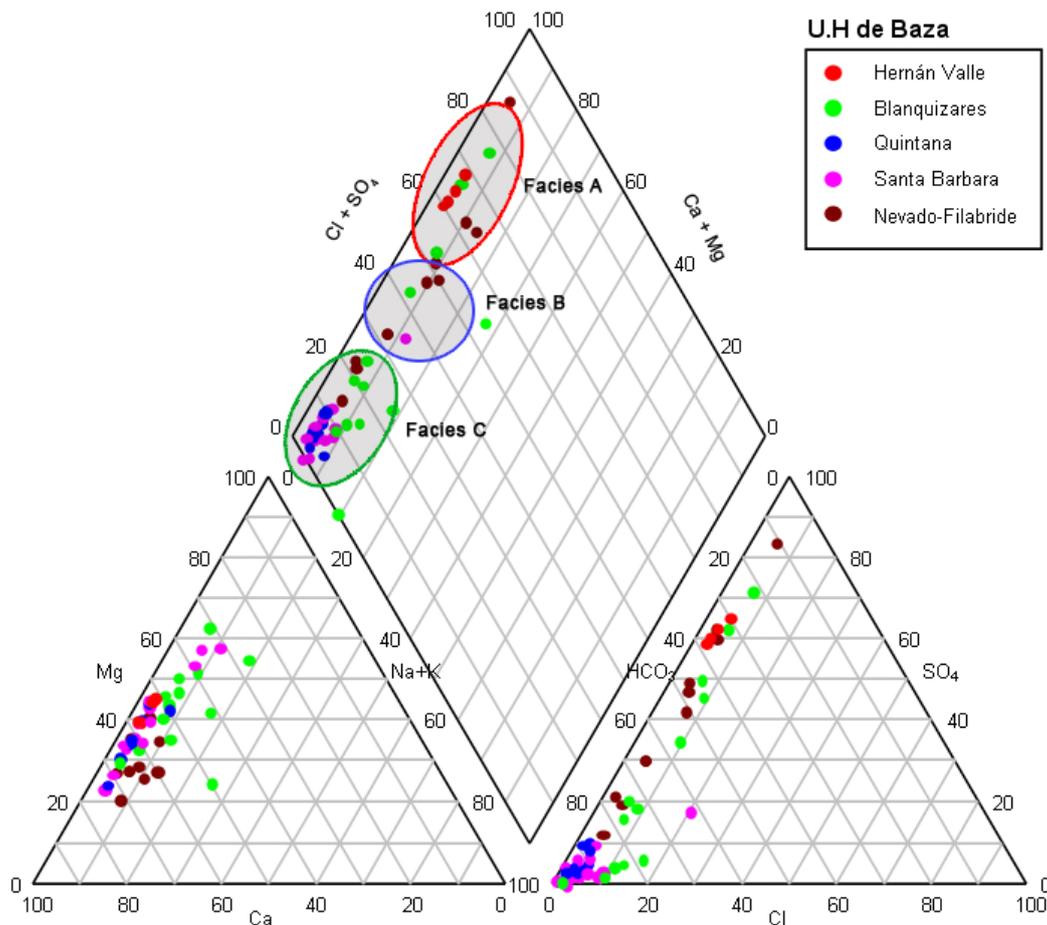


Fig. 16. Representación sobre los diagramas de Piper-Hill de la composición química (elementos mayores) de las muestras procedentes de los acuíferos carbonatados de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza. En él se pueden observar las 3 hidrofacies diferenciadas en la zona.

De acuerdo con la Fig. 16. las muestras de los acuíferos carbonatados de la Unidad de Sierra de Baza se distribuyen en 3 hidrofacies diferentes, en función de su contenido en cationes y aniones. Estas hidrofacies se han denominado A, B y C

La hidrofacies A corresponde a aguas sulfatadas cálcico-magnésicas con una influencia importante del complejo aniónico HCO_3^- . A esta hidrofacies pertenecen las muestras procedentes de la subunidad de Hernán Valle y las más orientales de la subunidad de Blanquizares.

La hidrofacies B son aguas con menos sulfatos que las anteriores, por lo que se las puede clasificar como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas. A esta hidrofacies pertenecen las muestras procedentes de la subunidad Nevado Filábride.

La hidrofacies C son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas, en las que prácticamente desaparece la influencia del anión sulfato, predominando el ión HCO_3^- . A esta hidrofacies pertenecen fundamentalmente las muestras procedentes de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara, aunque también incluye muestras procedentes de varios manantiales que drenan la subunidad de Blanquizares. En general, esta hidrofacies es la menos evolucionada de las 3 identificadas en la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza.

Las 86 muestras procedentes del acuífero miopliocuaternal de la Unidad Hidrogeológica de Baza, también se han representado en los diagramas de Piper-Hill (Fig. 17). De acuerdo con esta representación, las muestras pertenecientes a este acuífero presentan mayor dispersión, por lo que es más complejo diferenciar las hidrofacies predominantes.

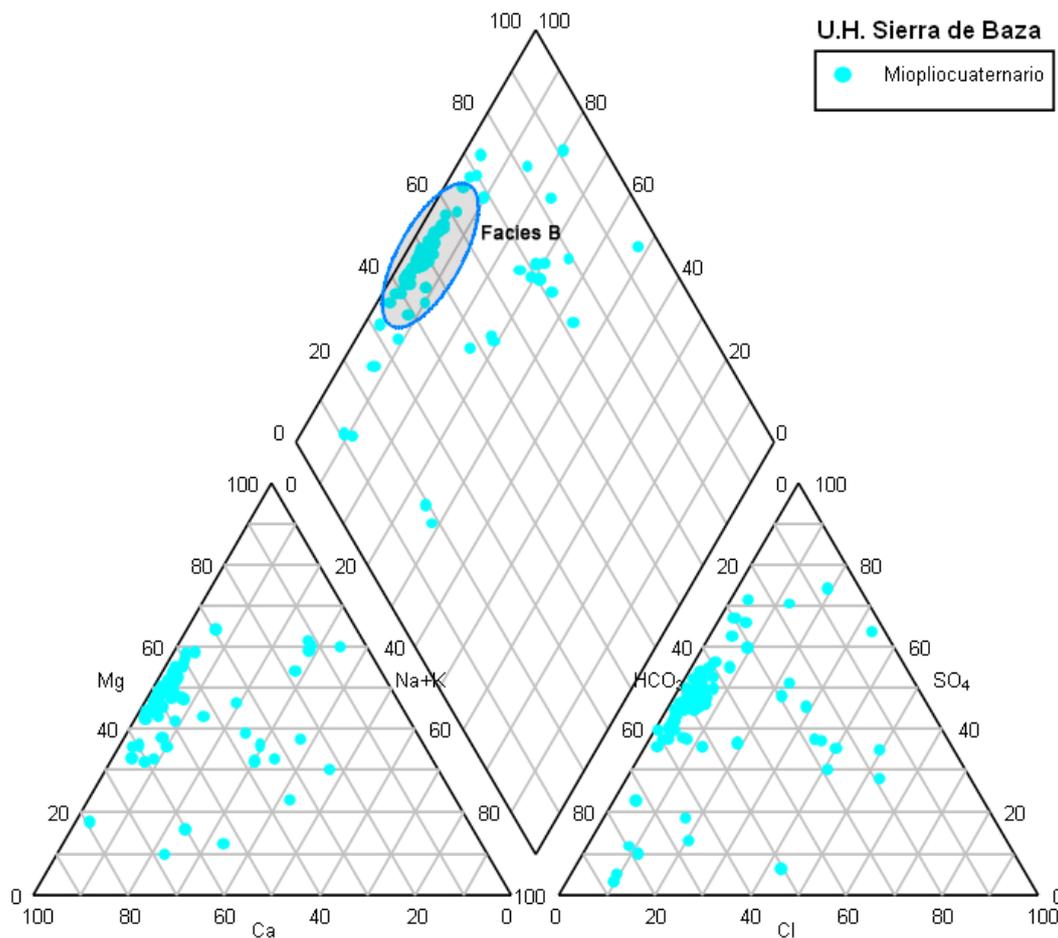


Fig. 17. Representación sobre los diagramas de Piper-Hill de la composición química de las muestras del acuífero miopliocuaternario de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza, en el que puede observarse la gran dispersión de las muestras analizadas.

No obstante, a pesar de la dispersión de valores, hay un grupo importante de muestras cuyas características químicas son similares a las del grupo que forman la **hidrofacies B**, definida en los acuíferos carbonatados de la Sierra de Baza. Es decir, son aguas bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas.

Las 41 muestras seleccionadas de la **Unidad Hidrogeológica de El Mencal** también se han clasificado de acuerdo con los acuíferos de los que proceden, de tal manera que 22 de ellas proceden de las subunidades o acuíferos carbonatados, 16 de las subunidades o acuíferos detríticos, y las 3 restantes de otras subunidades. Al igual que para los casos anteriores, todas estas muestras se han representado sobre los diagramas de Piper-Hill con el fin de diferenciar las posibles asociaciones hidroquímicas existentes en dicha Unidad Hidrogeológica. (Fig. 18)

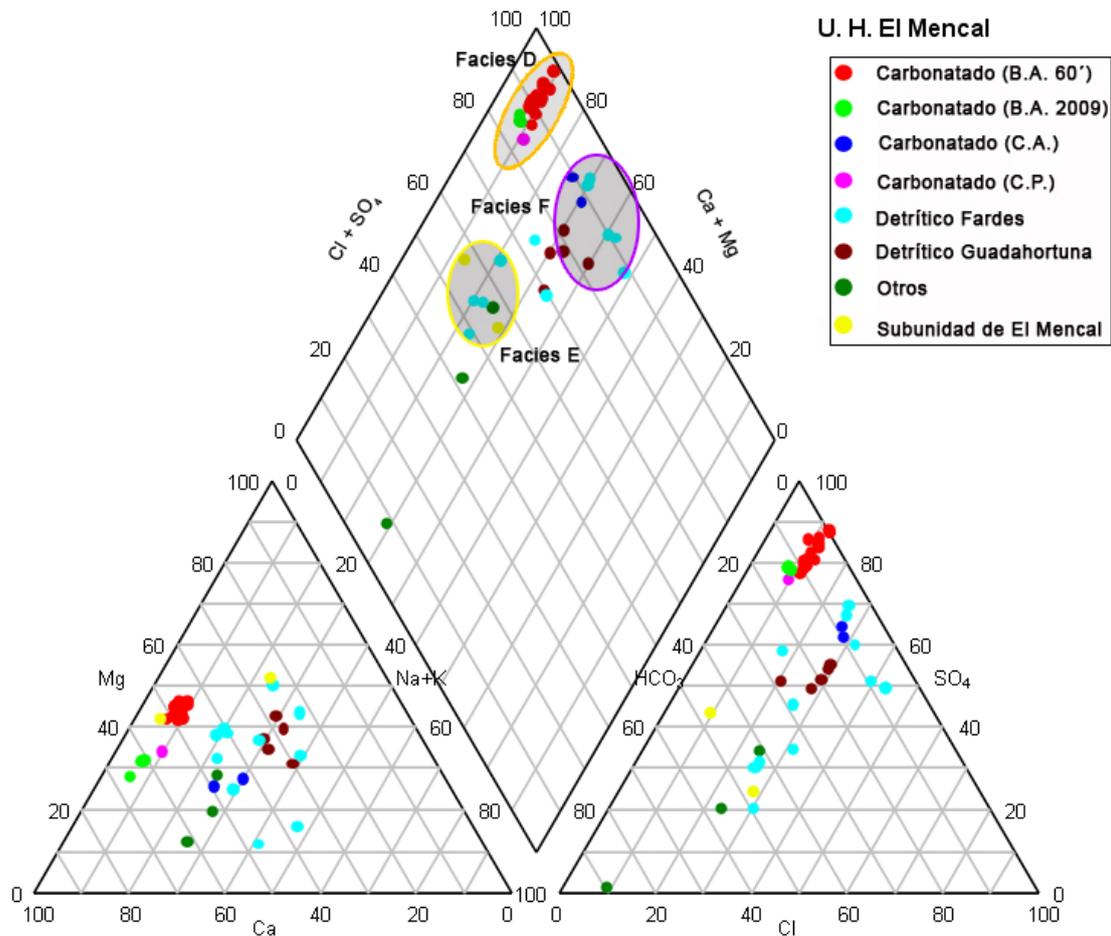


Fig.18. Representación sobre los diagramas Piper-Hill de la composición química (elementos mayores) de las muestras de la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, agrupadas por subunidades hidrogeológicas. (Leyenda: B.A. 60': Baños de Alicún años 60; B.A. 2009: Baños de Alicún 2009; C.A.: Cerro de Alicún; C.P.: Cerro Los Pradicos).

Al igual que en la Unidad Hidrogeológica de Baza, en la de El Mencil se han identificado también tres hidrofacies diferentes, denominadas D, E y F.

La hidrofacies D se clasifica como aguas sulfatadas cálcico-magnésicas y está representada en la subunidad de los Baños de Alicún. Todas las muestras que forman esta hidrofacies fueron tomadas directamente de los 5 manantiales termales de los Baños de Alicún, en el periodo comprendido entre los años 60 y el 2009.

La hidrofacies E está constituida por aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, y a ella pertenecen las muestras que drenan la subunidad de El Mencil, así como varias muestras procedentes de los materiales detríticos que circundan dicha

subunidad. Son muy similares a las muestras pertenecientes a la hidrofacies B de la Unidad Hidrogeológica de Baza, pero con un mayor contenido en Cl.

La hidrofacies F está compuesta por aguas con mayores contenidos en Na y Cl y se ha clasificado como una hidrofacies bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica. A esta hidrofacies pertenecen las muestras de la subunidad del Cerro de Alicún, así como el agua del acuífero cuaternario detrítico de esta Unidad Hidrogeológica de El Mencil

Con el fin de aproximarse a la interpretación de los diferentes procesos que han tenido lugar durante la evolución de las aguas desde las posibles áreas de recarga (aguas menos evolucionadas) a las más evolucionadas, las hidrofacies identificadas se han representado sobre los diagramas de Schoeller-Berkaloff y de Stiff modificado (Figs. 19 y 20).

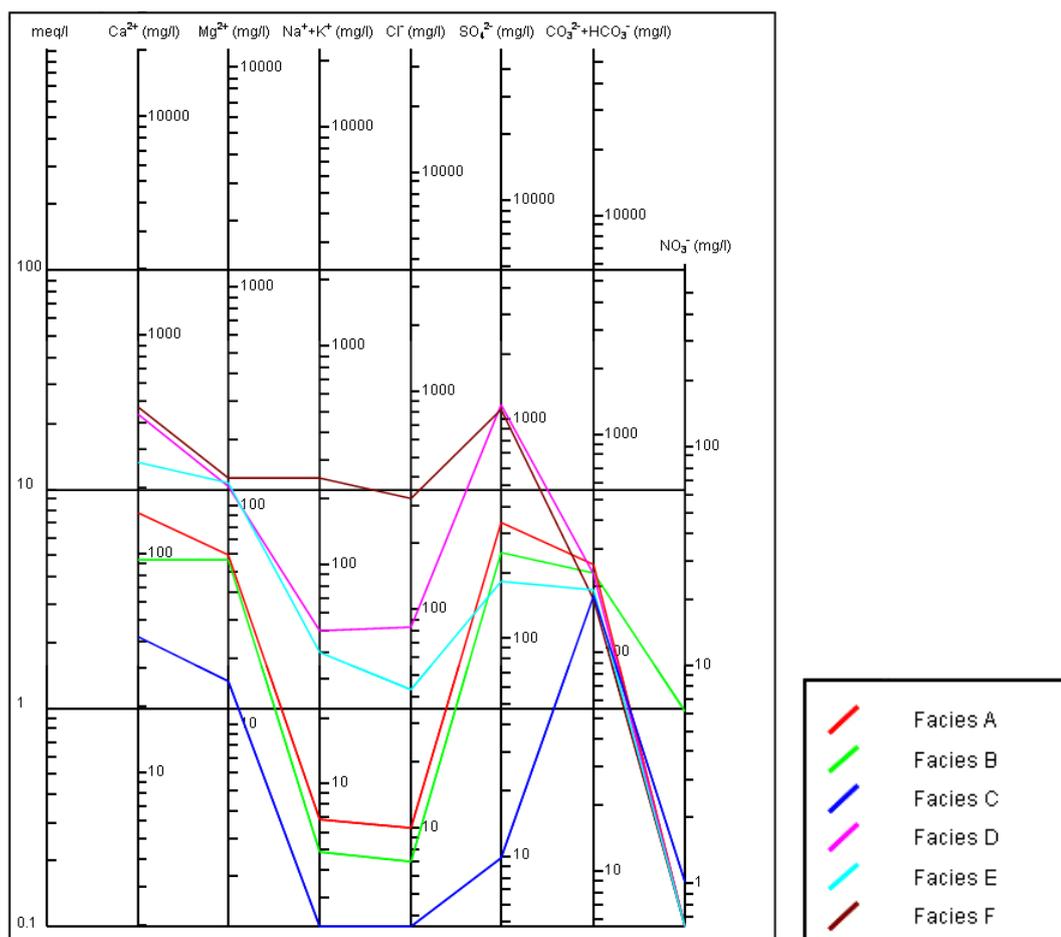


Fig. 19. Representación sobre los diagramas de Schoeller-Berkaloff de las muestras más representativas de cada hidrofacies.

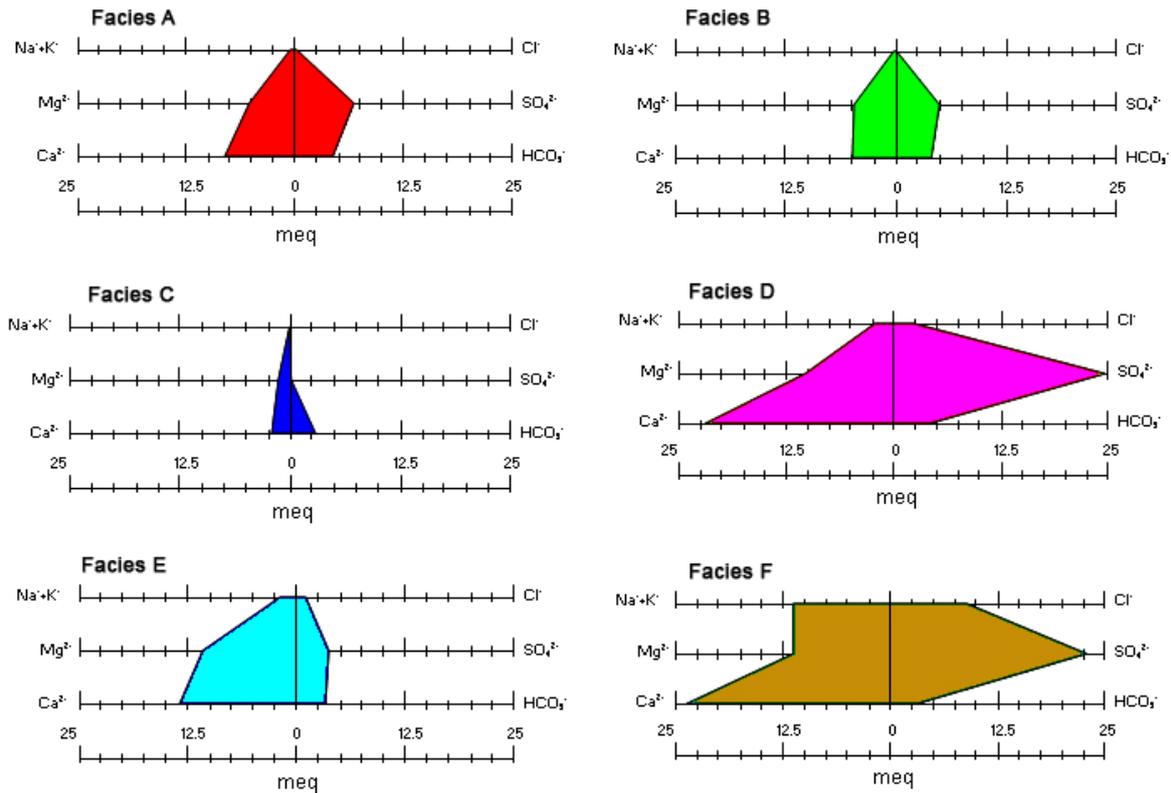


Fig. 20. Representación sobre los diagramas de Stiff modificado de las muestras más representativas de cada hidrofacies.

4. 4. Relaciones Iónicas (Análisis Bivalente)

En la mayoría de los casos, las relaciones iónicas en las aguas facilitan el entendimiento de muchas de las reacciones fisicoquímicas que tienen lugar en el camino que recorren desde las zonas de recarga hasta las de descarga, reacciones que están dominadas por procesos de interacción agua/roca a lo largo de dicho recorrido (Herrera, 2001) En este caso, para evaluar la tendencia de algunas relaciones iónicas a medida que aumenta la salinidad del agua y, por lo tanto, el grado de evolución, se ha tomado como variable conservativa la conductividad eléctrica, haciéndose las representaciones entre ésta y los iones mayoritarios más importantes (Figs. 21- 26) para cada hidrofacies identificada.

En la Fig. 21 se observa un ligero aumento del contenido en SO_4^{2-} frente a la conductividad en todas las hidrofacies, exceptuando en la del tipo B. Este aumento es más acusado en las muestras pertenecientes a las hidrofacies A y D, y más moderado en las de la F. Sin embargo, al estudiar las muestras de todas las hidrofacies en su conjunto,

esta tendencia se hace más evidente y se observa un mayor aumento del contenido en SO_4^{2-} desde las muestras menos evolucionadas, correspondientes a las hidrofacies A, B, C y E, hasta las pertenecientes a las hidrofacies D y F. Estas últimas presentan, en su conjunto, los mayores contenidos en SO_4^{2-} de todo el sistema termal. En la Fig. 22, en la que se representan las variaciones de la alcalinidad frente a la conductividad en cada hidrofacies se observa que, aunque la tendencia individual en cada hidrofacies es que esta variable aumenta a medida que las aguas van siendo más evolucionadas, la tendencia evolutiva general de todo el sistema no sigue dicha progresión, observándose cómo la alcalinidad de las aguas va disminuyendo ligeramente a medida que van evolucionando en el sistema. La evolución del contenido en Cl en cada una de las hidrofacies sigue una tendencia más variada que la de los aniones anteriormente discutidos, de manera que, en las hidrofacies C, E y F, este ión aumenta al hacerlo la conductividad, mientras que, en las hidrofacies A y D, esta tendencia se invierte. Sin embargo, la tendencia general es que la concentración de Cl aumente a medida que las aguas se hacen más evolucionadas.

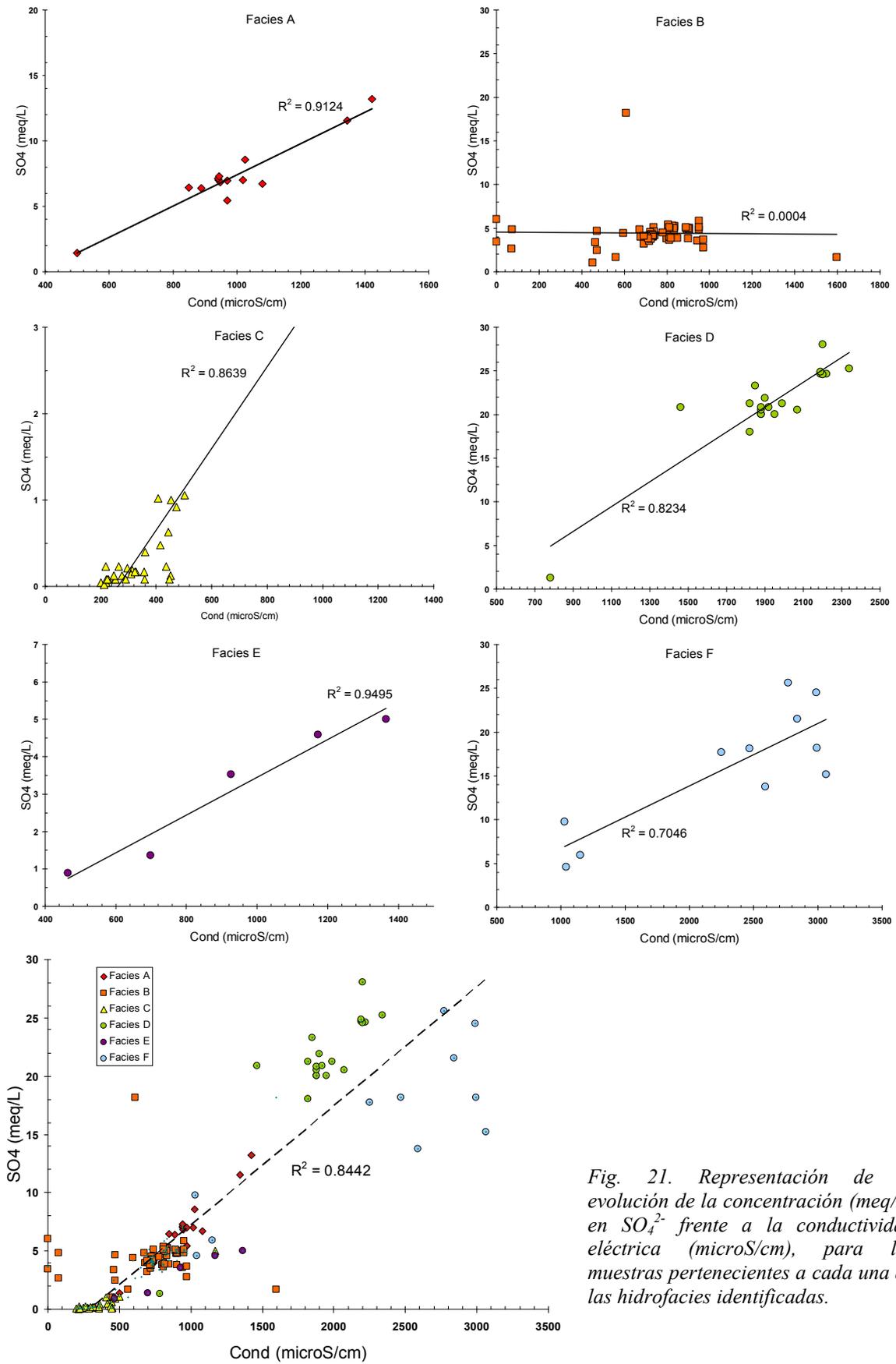


Fig. 21. Representación de la evolución de la concentración (meq/L) en SO₄²⁻ frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.

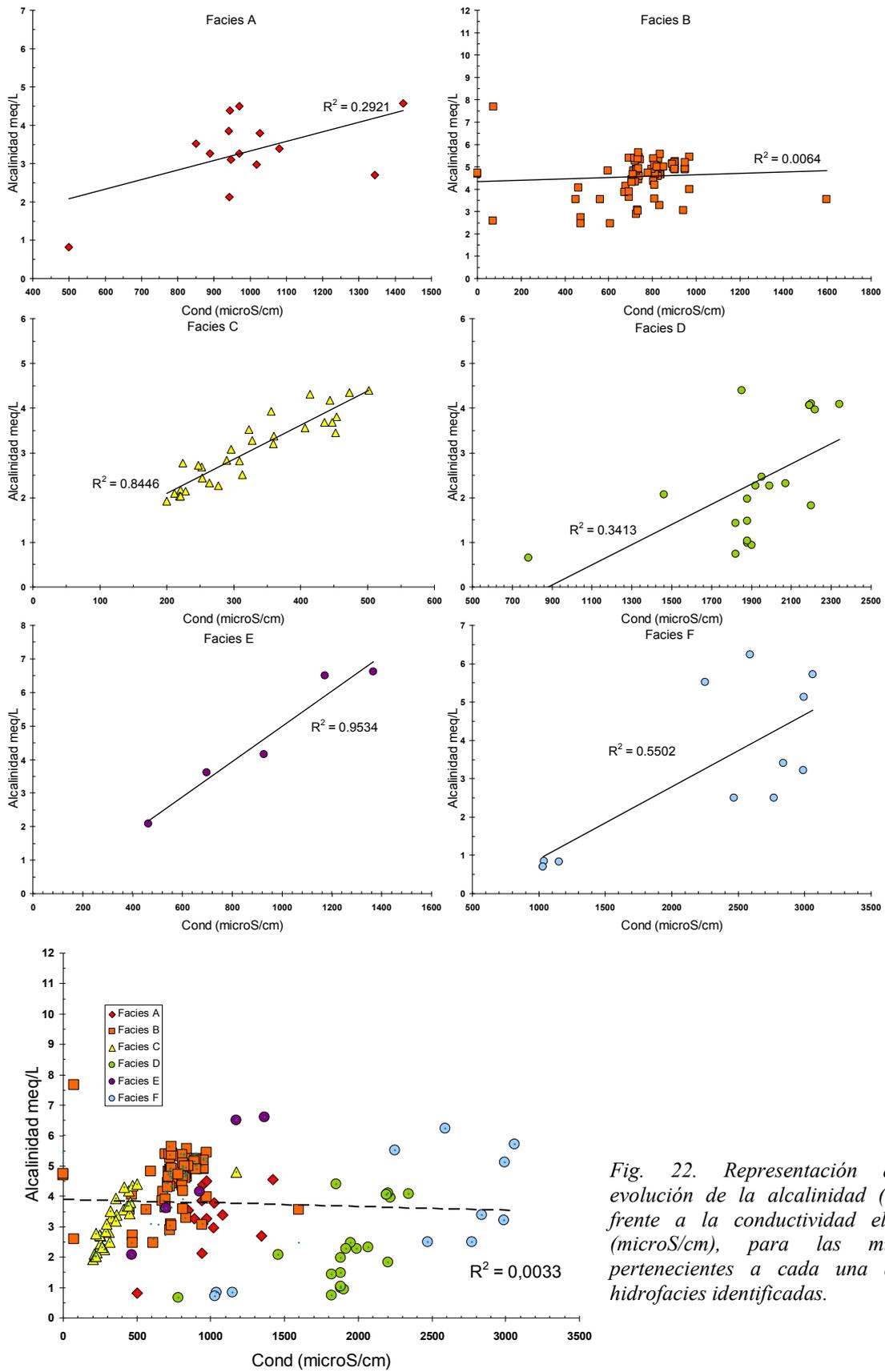


Fig. 22. Representación de la evolución de la alcalinidad (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.

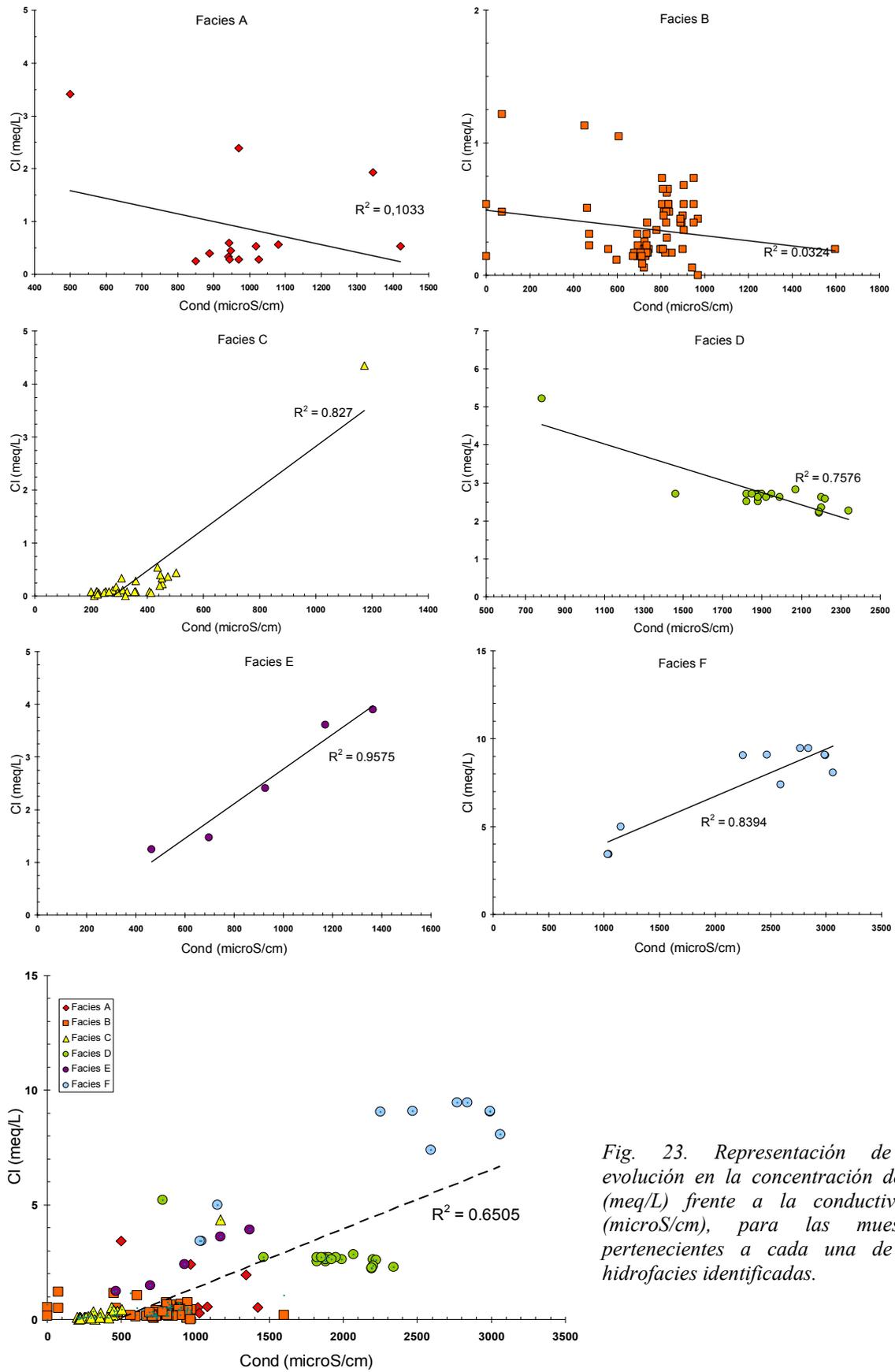


Fig. 23. Representación de la evolución en la concentración de Cl (meq/L) frente a la conductividad (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.

Al igual que se ha realizado con los aniones mayoritarios, los cationes mayores se han representado también frente a la misma variable (ver Figs. 24, 25 y 26). Así, en la Fig. 24 en la que se representa el Ca frente a la conductividad, se observa una tendencia muy similar a la descrita previamente para la evolución del SO_4^{2-} , en la que la concentración de este elemento aumenta al hacerlo la conductividad de cada hidrofacies, excepto en la del tipo B. Esta tendencia individual queda refrendada en el último gráfico de la Fig. 24, en el que se representa la evolución de todo el sistema, y en el que se hace más evidente el aumento del Ca desde las hidrofacies menos (A, B, C y E) a las más evolucionadas (D y F). Igualmente, en los gráficos de la Fig. 25 se observa que el contenido en Mg presenta la misma tendencia que la del Ca, tanto en cada hidrofacies como en todo el sistema considerado en su conjunto. Para el caso del Na+K (Fig. 26) se observa una tendencia algo diferente, ya que, salvo para las muestras de la hidrofacies del tipo F, no se aprecia un claro aumento de la conductividad al aumentar el contenido en ambos alcalinos. Al analizar el último gráfico de la Fig. 26, en el que se representa la evolución de todas las hidrofacies, se observa que las muestras de la hidrofacies F son las que no siguen la tendencia evolutiva general, ya que su concentración en estos elementos es muy superior al de las otras hidrofacies.

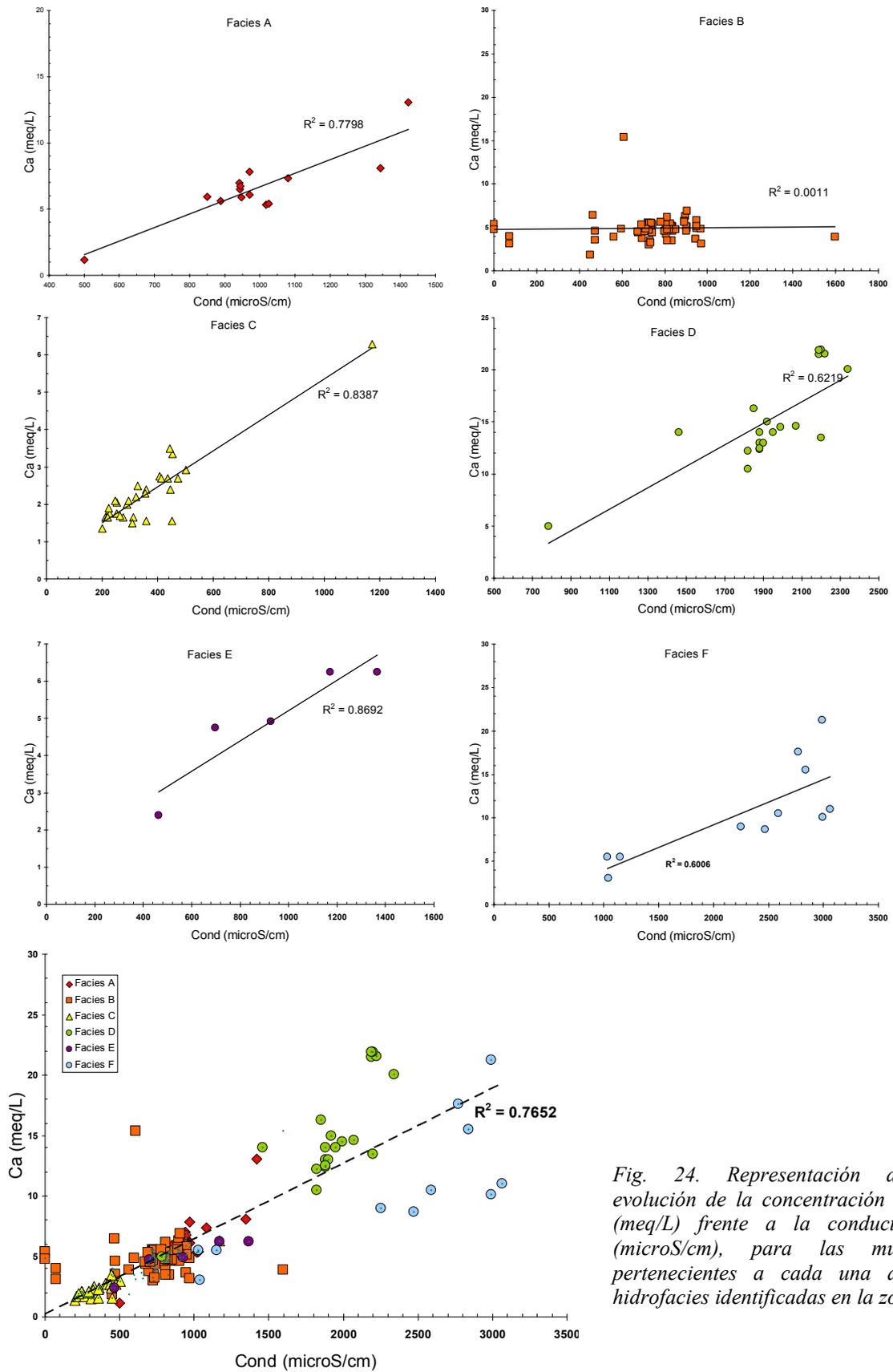


Fig. 24. Representación de la evolución de la concentración en Ca (meq/L) frente a la conductividad (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas en la zona.

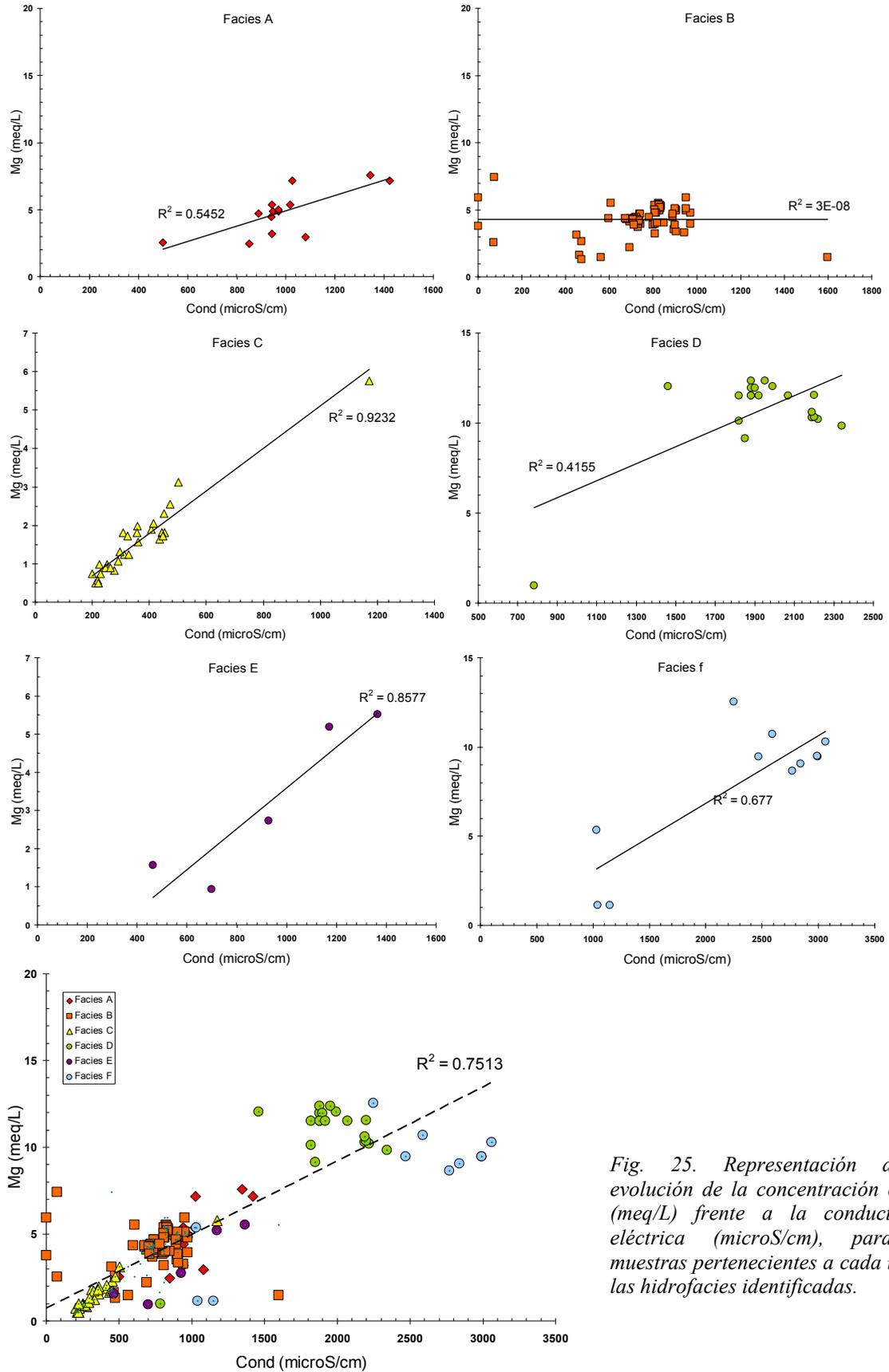


Fig. 25. Representación de la evolución de la concentración en Mg (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas.

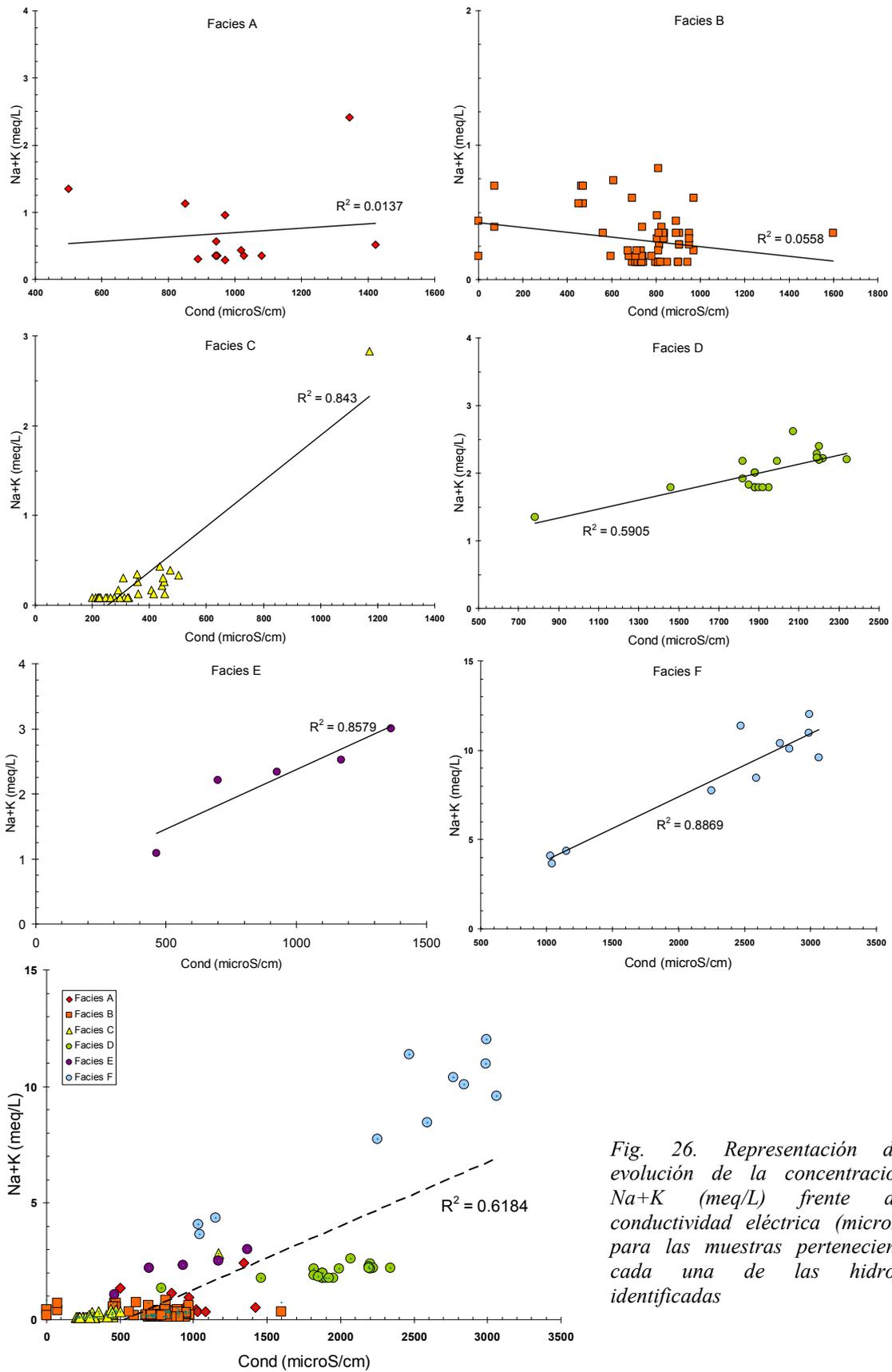


Fig. 26. Representación de la evolución de la concentración en Na+K (meq/L) frente a la conductividad eléctrica (microS/cm), para las muestras pertenecientes a cada una de las hidrofacies identificadas

A la vista de estos resultados preliminares, se consideró oportuno representar, en un gráfico de dispersión, la relación entre los dos iones que siguen, en la mayoría de las hidrofacies, la tendencia creciente, y que son el SO_4^{2-} y el Ca (Fig. 27)

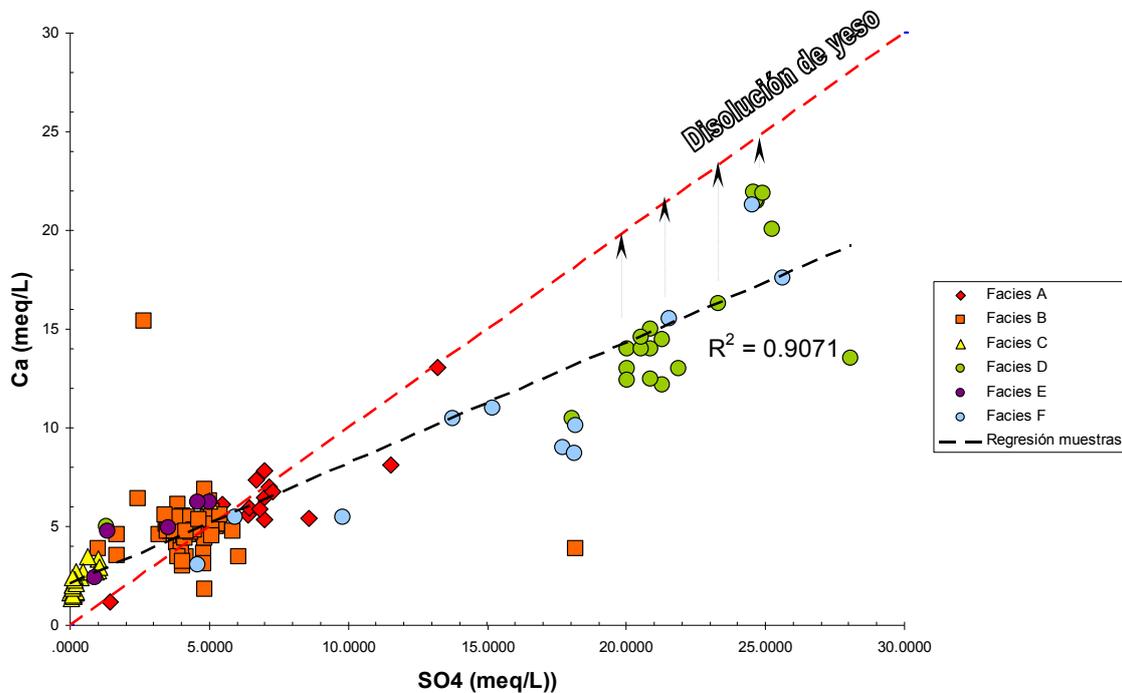


Fig. 27. Relación entre el Ca y el SO_4^{2-} para las muestras de cada hidrofacies. La recta roja en discontinuo representa el proceso de disolución del yeso y/o anhidrita. La recta discontinua en negro representa la recta de regresión de las muestras del sistema estudiado.

En la Fig. 27 puede observarse que, en general, las muestras del sistema (recta negra) se sitúan muy próximas a la recta teórica de disolución del yeso (recta roja), sobre la que se deberían localizar las muestras cuya evolución hidrogeoquímica estuviese controlada exclusivamente por la disolución del yeso y/o la anhidrita. Sin embargo, conviene destacar que las muestras más evolucionadas tienen una relación Ca/ SO_4 menor que la que le debería corresponder si su evolución hubiese estado exclusivamente condicionada por la disolución de sulfatos cálcicos hidratados o anhidros. Por lo tanto, este hecho sugiere que han debido existir otros procesos adicionales que, durante la evolución de las aguas, retiraran el Ca del sistema y, como consecuencia, expliquen el desplazamiento (flechas negras en Fig. 27) de las muestras por debajo de la recta teórica de disolución del yeso y/o la anhidrita. Como se verá más adelante, los únicos procesos capaces de justificar este “defecto” en Ca son: i) la precipitación de minerales cálcicos,

como la calcita, y ii) la disolución de minerales sulfatados no cálcicos que serían los responsables de aportar iones SO_4^{2-} a las aguas, sin que se modificara el contenido de Ca. Una posibilidad para explicar este fenómeno sería considerar que la precipitación de travertinos en la salida de los manantiales termales de Alicún es la responsable de la captura del Ca del sistema.

4. 5. Análisis Multivariante

El principal objetivo de este tipo de análisis es disminuir el número de muestras y de variables con el fin de que la información adquirida a partir de los datos originales pueda explicarse de una manera simple, clara y concisa (Herrera, 2001)

Para estudiar las relaciones existentes entre las muestras se ha utilizado **el análisis cluster o de conglomerados**, mientras que para analizar las relaciones entre las distintas variables químicas y fisicoquímicas de las muestras se ha realizado **el análisis factorial por el método de Componentes Principales (ACP)**.

4. 5. 1. El análisis cluster

Este análisis tiene por objetivo encontrar los grupos similares de muestras, agrupándolas en conglomerados. Para ello, se han seleccionado las variables más significativas de cada muestra, se ha definido la proximidad entre cada muestra como paso previo para identificar los diferentes elementos de cada conglomerado, y se ha seleccionado el criterio para agrupar cada elemento en su correspondiente conglomerado. Siguiendo los criterios de Davis (1973) y Moral et al. (1984), el parámetro de distancia utilizado a la hora de agrupar los diferentes casos ha sido el cuadrado de la distancia euclidiana. Las variables seleccionadas para el análisis han sido: la conductividad eléctrica, la alcalinidad y la concentración en Cl, K, Mg, Na y Ca. Entre las variables fisicoquímicas, se han descartado el pH y la T^a por desconocerse el método de medida empleado en las muestras de la base de datos del IGME. Además, al disponer de 191 muestras, fue necesario, para hacer el cluster jerárquico, seleccionar aleatoriamente el 22% de las muestras pertenecientes a las 6 hidrofacies diferenciadas. Finalmente, las

muestras se representaron en un dendrograma que ha permitido visualizar las que están más relacionadas entre sí, así como los distintos conglomerados formados por ellas.

El resultado más importante obtenido del análisis cluster jerárquico es el dendrograma (Fig. 28) que agrupa las muestras en tres conglomerados, según las variables químicas y fisicoquímicas que las caracterizan.

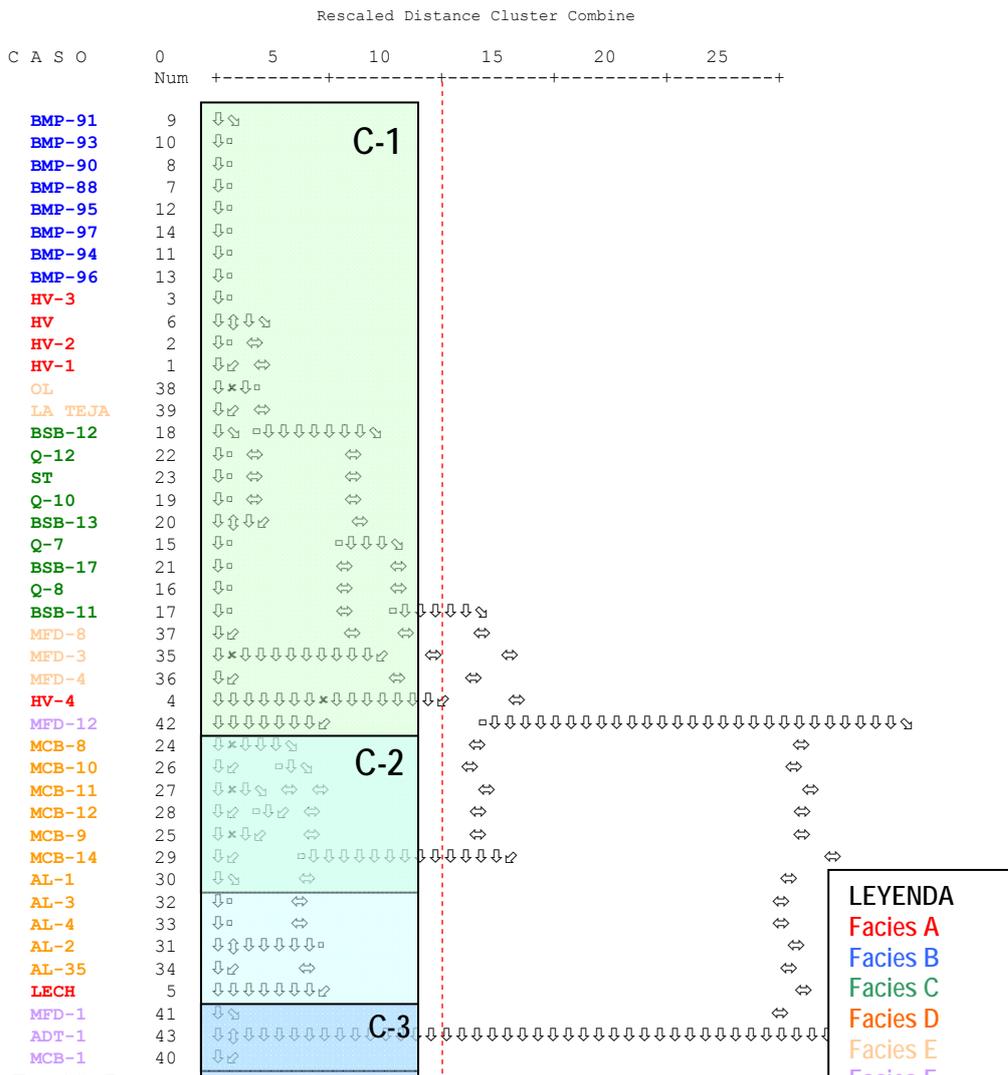


Fig. 28. Dendrograma resultante del análisis cluster a partir de la distancia rescalada. En él se observan 3 conglomerados (C-1, C-2 y C-3) que independizan las muestras con características químicas y fisicoquímicas similares.

En el conglomerado C-1, en el que se agrupan las muestras pertenecientes a las hidrofacies A, B y C, que son las identificadas en la Unidad Hidrogeológica de Baza, se observa también la existencia de dos subgrupos que están compuestos, el primero, por las muestras de las hidrofacies A y B, y el segundo, por las de la hidrofacies C.

Conviene destacar además que las muestras pertenecientes a la hidrofacies E y una muestra de la hidrofacies F, ambas pertenecientes a la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, están incluidas en este primer conglomerado.

El conglomerado C-2 está formado casi exclusivamente por las muestras de la hidrofacies D, que es la que caracteriza a los 5 manantiales de Alicún de las Torres. Al igual que para el conglomerado C-1, se observa también la existencia de dos subgrupos formados, respectivamente, por las muestras tomadas y analizadas en la década de los 60 por el IGME, y por las tomadas y analizadas en el año 2009 para el desarrollo de este trabajo. Dentro de este conglomerado aparece también incluida la muestra LECH perteneciente a la hidrofacies A.

En el conglomerado C-3 se agrupan exclusivamente las muestras pertenecientes a la hidrofacies del tipo F.

4. 5. 2. Análisis de los Componentes Principales (ACP)

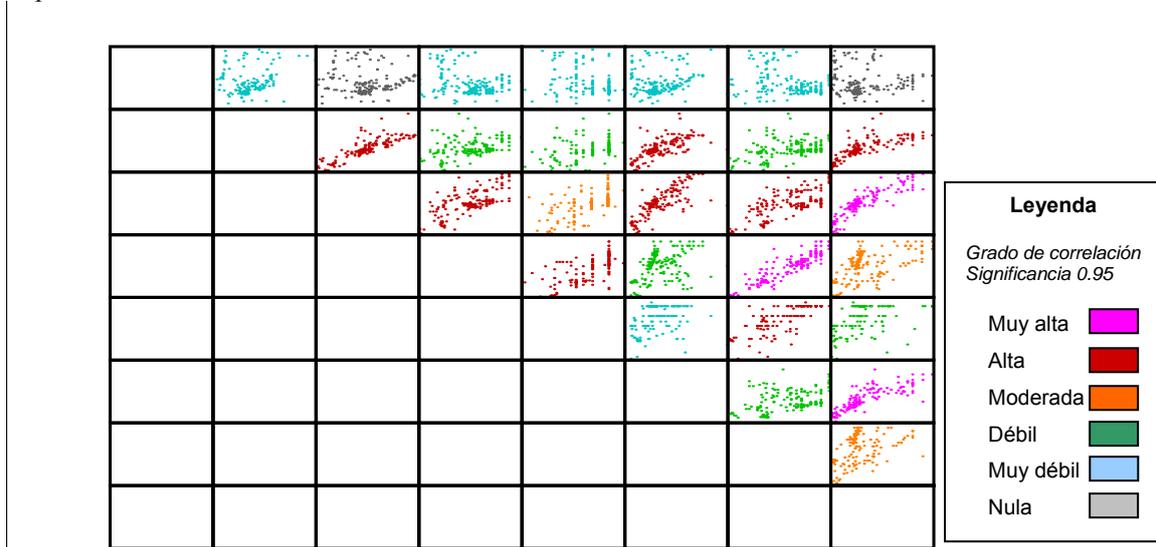
Este análisis es un método esencialmente descriptivo que permite transformar un conjunto numeroso de variables en otro con un número menor de componentes (variables) independientes entre sí, de manera que sólo algunas expliquen la mayor parte de la varianza de los datos originales (Camacho, 1995). Las variables seleccionadas para este análisis han sido las mismas que las empleadas en el análisis cluster.

El procedimiento habitual para realizar este tipo de análisis es el siguiente: i) *valorar la matriz de correlaciones entre las variables*, lo que permite decidir la conveniencia o no de realizar el ACP; ii) *extraer los componentes o factores identificados*, que son las variables subyacentes que agrupan algunas de las variables originales; iii) *rotar los factores*, al objeto de facilitar la interpretación gráfica de los resultados; y iv) *tipificar los nuevos factores o componentes*, con el fin de valorar las muestras en función de los nuevos componentes o factores creados.

Los resultados de este análisis son: i) el gráfico de sedimentación que permite decidir el número de componentes necesarios para explicar cada caso; ii) el porcentaje total de la varianza que explica cada componente creado; iii) la matriz de componentes que, mediante el análisis de los pesos factoriales, permite decidir a qué componente pertenece cada una de las variables originales; iv) el porcentaje de cada variable que queda explicado por los componentes (comunalidades); y v) el gráfico de Componentes Principales en el espacio rotado, el cual representa cómo se agrupan las variables originales.

Para aplicar este análisis multivariante se usaron todas las muestras disponibles, que, como se dijo anteriormente, son 191 y que pertenecen a las 6 hidrofacies identificadas. Para ello, se realizaron primero las matrices de correlaciones de las muestras de cada una de las hidrofacies identificadas. Dado que el resultado fue similar al obtenido mediante la matriz de correlaciones de todas las muestras (191), se consideró oportuno trabajar sobre esta última matriz (Tabla. 5).

Tabla. 5. Matriz de correlaciones de las variables seleccionadas y sus correspondientes gráficos de dispersión.



De la Tabla 5, en la que están recogidos los coeficientes de correlación de Pearson y representados los gráficos de dispersión de una variable frente a otra, se deduce que las mayores correlaciones ($R > 0.82$), en color rosa en la Tabla 5, son las que presentan los pares: Cl-Na (0.92); SO_4^{2-} - Conductividad (0.89) y SO_4^{2-} -Mg (0.83). A su vez, se han

considerado como buenas las correlaciones con un valor de R comprendido entre 0.82 y 0.7, en rojo en la Tabla 5. Este rango de correlación lo presentan los pares de variables Conductividad-Ca (0.82), Conductividad-Mg (0.8), Conductividad-Na (0.72), Cl-K (0.7), Ca-Mg (0.7), Na-K (0.79) y Ca- SO_4^{2-} (0.75). El resto de variables tienen un coeficiente de correlación <0.7 por lo que no se han tenido en cuenta.

La Tabla 6, calculada mediante el ACP indica que existen 2 componentes que explican el 75.2 % de la varianza total. El componente 1 explica el 60.99%, mientras que el 2 explica el 14.22%. La matriz de estructura (Tabla 7A), muestra que las variables con mayor peso sobre el primer componente son: Mg, Ca y SO_4^{2-} , mientras que el Cl, Na y, en menor medida, el K, son las de mayor peso sobre el componente 2. Además, de la Tabla de comunalidades (Tabla 7B) se deduce que, exceptuando la alcalinidad y el K, las variables consideradas quedan bien explicadas por los nuevos componentes creados, ya que aquellas tienen factores de extracción superiores a 0.8.

Tabla 6. Tabla de Varianza total explicada. En ella se resalta el porcentaje de la varianza total que explica cada uno de los nuevos componentes.

Componentes	Total	% de la varianza	% acumulado
1	4.879	60.991	60.991
2	1.138	14.222	75.213

Tabla 7. A) Matriz de estructura en la que se recogen los coeficientes de estructura, los cuales indican el rango de correlación de las variables consideradas con cada componente creado. B) Tabla de comunalidades en la que aparecen todas las variables consideradas y su factor de extracción, el cual indica cómo quedan representadas las variables originales por los nuevos componentes creados.

A**B**

COEFICIENTES DE ESTRUCTURA	Componentes		COMUNALIDADES	Inicial	Extracción
	1	2			
C.E.	.867	.592	C.E.	1.000	.882
Alcalinidad	.058	-.018	Alcalinidad	1.000	.005
Na (meq/L)	.386	.936	Na (meq/L)	1.000	.892
K (meq/L)	.207	.792	K (meq/L)	1.000	.628
Mg (meq/L)	.894	.470	Mg (meq/L)	1.000	.850
Ca (meq/L)	.943	.387	Ca (meq/L)	1.000	.905
Cl (meq/L)	.425	.937	Cl (meq/L)	1.000	.906
SO4 (meq/L)	.935	.528	SO4 (meq/L)	1.000	.950

En el gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado (Fig. 29) se observa que las variables: conductividad eléctrica, Ca, Mg y SO_4^{2-} se agrupan en torno al componente 1 (eje de abscisas), mientras que el K, Na y Cl se agrupan en el componente 2 (eje de ordenadas). La alcalinidad no se explica por ninguno de estos dos nuevos componentes, lo cual era previsible de acuerdo con los valores de R recogidos en la matriz de correlaciones (ver Tabla 5) y con los valores del coeficiente de estructura (ver Tabla 7A)

Como consecuencia, **el componente 1** se puede describir como el factor que agrupa las variables que están influidas por los procesos de interacción agua/roca, que, en este caso, está fundamentalmente constituida por calcita, dolomita y yeso, minerales que son los responsables de la mayor o menor conductividad eléctrica de las aguas aquí estudiadas, y que además representa su grado de evolución. En cambio, **el componente 2** agrupa las aguas influenciadas por la disolución de sales tales como la halita y silvita, muy frecuentes en el substrato triásico de la unidad hidrogeológica de El Mencil.

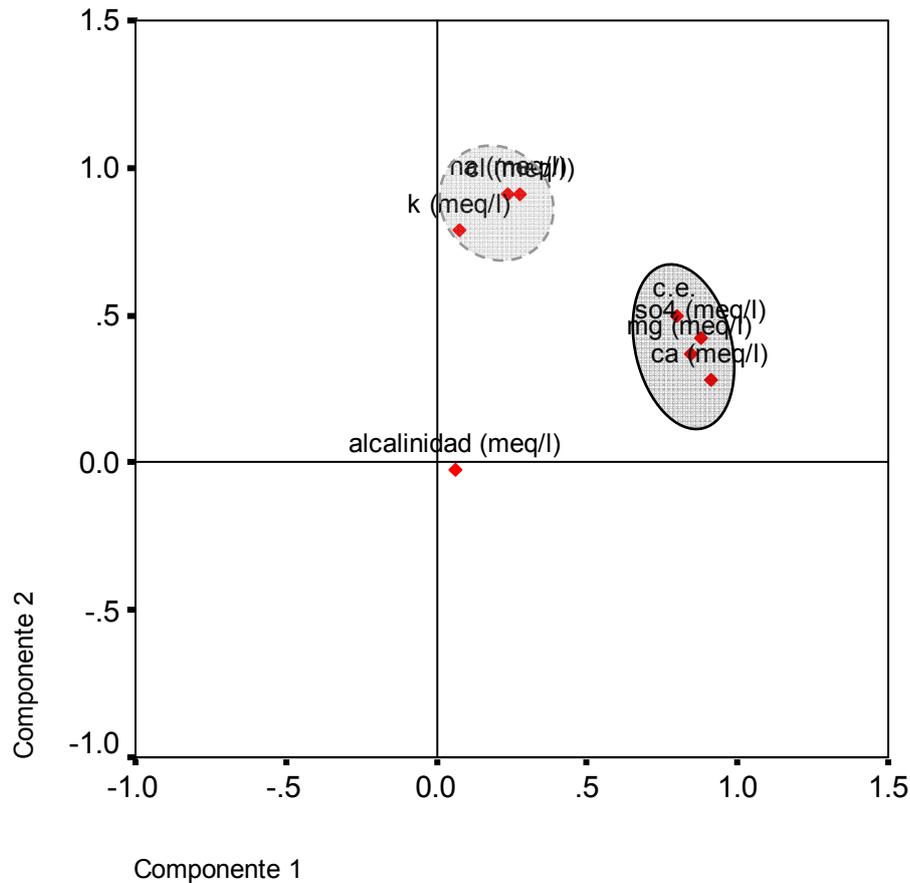


Fig. 29. Gráfico de Componentes Principales en el espacio factorial rotado mediante el método Oblimin con Kaiser. En él se observa cómo las variables se agrupan en torno a dos componentes principales. El componente 1 está resaltado en línea continua y el 2 en discontinua.

En resumen, en función de los datos obtenidos del tratamiento estadístico de los datos hidroquímicos de las aguas del sistema termal de Alicún de Las Torres, así como del modelo conceptual descrito en el apartado de hidrogeología, se sugiere que estas aguas presentan dos tendencias evolutivas bastante bien definidas según las líneas de flujo establecidas desde las dos áreas de recarga previamente establecidas: la Subunidad Hidrogeológica de El Mencil y la Subunidad Hidrogeológica de Blanquizares (Fig. 30), caracterizadas por las hidrofacies del tipo E y A, respectivamente, hasta las zonas de descarga en Alicún de Ortega (Facies del tipo F) y en los manantiales de Alicún de las Torres (hidrofacies tipo D), respectivamente. En conjunto, esta tendencia sigue la pauta de la secuencia evolutiva general de los iones mayores en aguas subterráneas de Chebotarev (1955), y observada también en otros sistemas naturales en los que los términos menos evolucionados, que son bicarbonatados (hidrofacies del tipo C), pasan

progresivamente hacia términos más sulfatados (hidrofacies A y D) y relativamente más clorurados (hidrofacies F) (Freeze y Cherry, 1979; Plummer et al., 1990, Auqué et al., 2009)

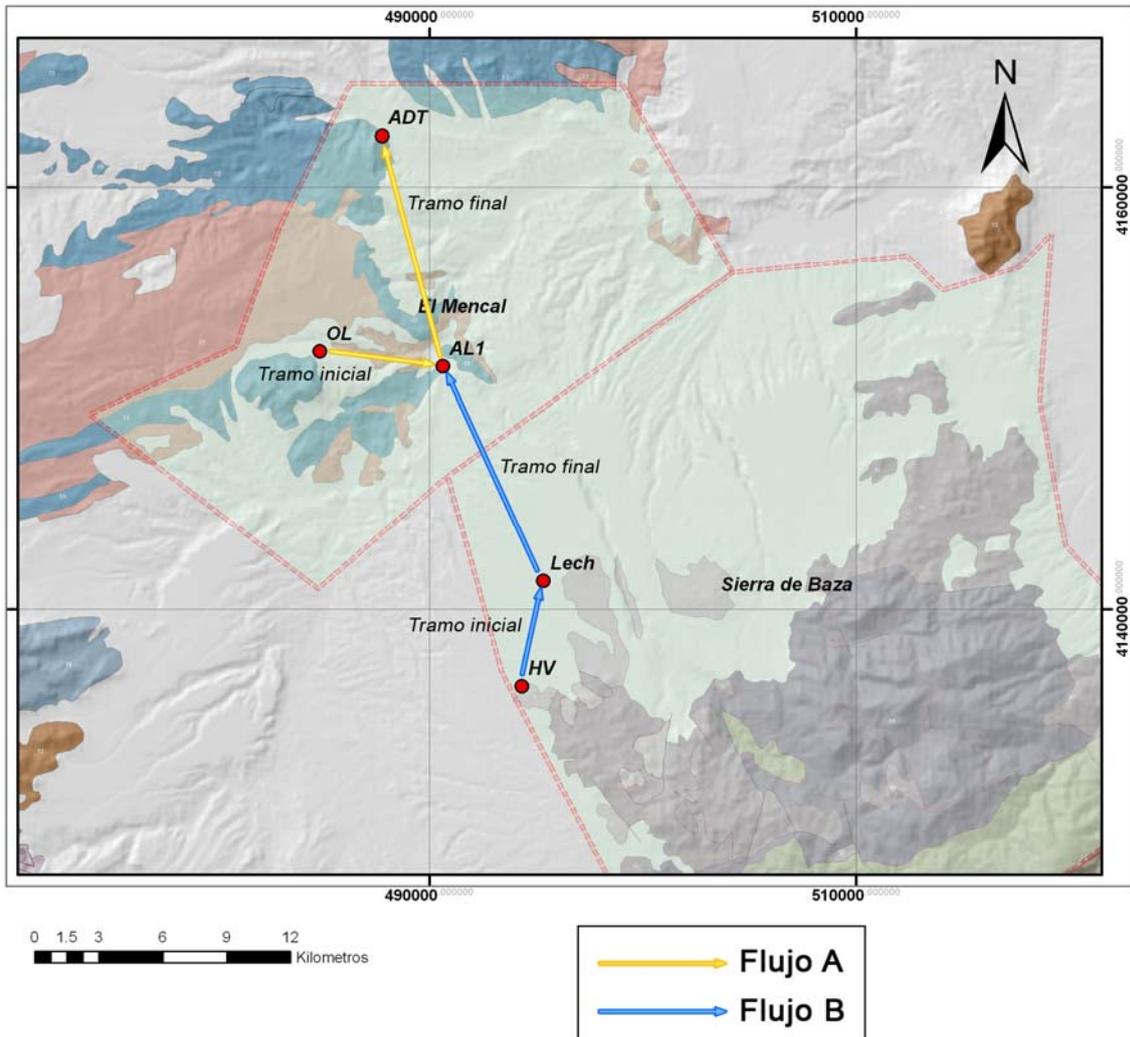


Fig. 30. Mapa hidrogeológico donde aparecen representados por flechas las direcciones principales de los flujos hidrogeológicos en cada unidad y las muestras más representativas de cada una.

Por lo que se refiere a las hidrofacies identificadas se puede argumentar lo siguiente:

La hidrofacies del tipo A, que son aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, parece estar originada por la interacción entre las aguas de recarga con los materiales de la subunidad de Blanquizares. Esta hidrofacies se ha considerado como el término inicial y, por lo tanto, menos evolucionado de las aguas que posteriormente descargan en los manantiales de Alicún de las Torres como hidrofacies del tipo D (ver

proceso 2 en la Fig. 31). Además, la hidrofacies del tipo A posiblemente sea uno de los términos que, por procesos de mezcla con la hidrofacies del tipo C, origina la hidrofacies del tipo B (ver proceso 1 en la Fig. 31)

La hidrofacies del tipo B, que son aguas con una composición química más variada que las anteriores y definidas como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas, puede haberse originado por varios procesos, ya que fundamentalmente pertenecen al acuífero miopliocuaternario, el cual, como ya se ha indicado, recibe aguas de recarga directa y de descarga subterránea procedentes de las distintas unidades litológicas que forman acuífero carbonatado Alpujárride de la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza. Por tanto, su origen puede explicarse por una mezcla entre las aguas de la hidrofacies del tipo A, las de la hidrofacies del tipo C y las de recarga directa (ver proceso 1 en la Fig. 31)

La hidrofacies tipo C, que son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas que drenan los acuíferos carbonatados Alpujárrides de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara respectivamente, descargan en el acuífero miopliocuaternario, por lo que pueden mezclarse con las aguas procedentes de las subunidades de Hernán Valle y Blanquizares, las cuales pertenecen a la hidrofacies del tipo A (ver proceso 1 en la Fig. 31)

Por otra parte, de acuerdo con las relaciones iónicas representadas en las Figs. 21 y 24, se puede afirmar que la hidrofacies del tipo C tiende a aumentar su alcalinidad y su concentración en Ca, ya que sus aguas interaccionan directamente con materiales carbonatados.

La hidrofacies del tipo D, que son las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, clasificadas como sulfatadas cálcico-magnésicas, y con menor contenido en bicarbonato que las aguas de la hidrofacies A, son las más evolucionadas del sistema, al igual que las aguas que descargan en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega. El agua de esta hidrofacies es la que, por evolución, procede de la unidad carbonatada de Blanquizares (ver proceso 2 en la Fig. 31).

Al igual que se ha hecho para la hidrofacies anterior, el análisis de las relaciones iónicas de las muestras pertenecientes a las hidrofacies A y D muestra que ambas hidrofacies siguen siempre tendencias análogas, siendo las pendientes de sus respectivas rectas de regresión prácticamente paralelas. En general, se puede afirmar que estas aguas, al evolucionar, incrementan sus concentraciones en SO_4^{2-} , Ca y Mg. El contenido en Cl y Na es siempre bajo, aunque aumenta ligeramente desde las hidrofacies tipo A a la D. De estos hechos se deduce que son aguas que han interactuado con yesos y, en menor medida, halita, enriqueciéndose, por tanto, en los cationes y aniones de estas sales. Dado que los materiales del manto de Blanquizares son los que contienen estos minerales, se sugiere que las aguas de esta hidrofacies tuvieron que interactuar con dichos materiales. De esta manera puede explicarse que estas aguas sean eminentemente sulfatadas cálcico-magnésicas.

La hidrofacies del tipo E, que se clasificaron como sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, drena la Subunidad de El Mencil, además de estar representada en los materiales detríticos circundantes a dicha Subunidad. Esta hidrofacies fue considerada en el modelo conceptual como uno de los posibles orígenes de las aguas del manantial de Alicún de las Torres, pero su bajo contenido en Cl y Na (ver Figs. 23 y 26) impide establecer una conexión hidráulica entre el acuífero carbonatado Alpujárride y el de la subunidad de El Mencil, ya que este proceso de mezcla daría lugar a una hidrofacies intermedia entre la D y la F (ver proceso 3 en la Fig. 31)

La hidrofacies del tipo F, clasificada como bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica, está compuesta por las aguas con mayores contenidos en Na y Cl del sistema termal.

Del análisis de los gráficos de las Figs. 21 a 26 se desprende que las muestras pertenecientes a la hidrofacies del tipo F presentan una evolución totalmente diferente al resto de las hidrofacies identificadas. En ésta, los elementos que tienden a aumentar son fundamentalmente el Cl, el Na y, en menor medida, el SO_4^{2-} y el Ca. Esta tendencia evolutiva se puede explicar por la interacción de las aguas procedentes de la subunidad

de El Mencil (hidrofacies del tipo E) con los materiales salinos de su sustrato triásico, concretamente del Keuper (ver proceso 4 en la Fig. 31)

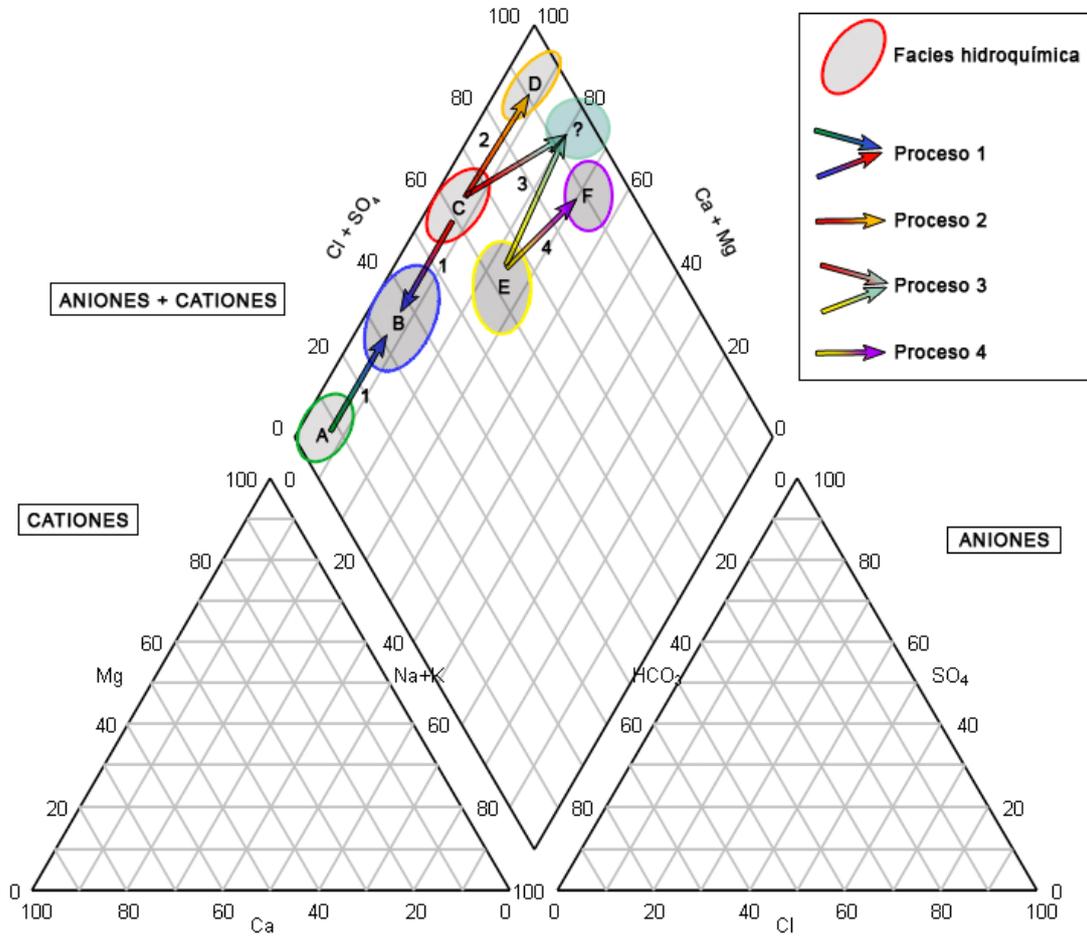


Fig. 31. Diagramas de Piper-Hill en el que aparecen representadas los 6 tipos de hidrofacies identificadas, así como las relaciones entre ellas y las posibles pautas de evolución. Los colores de las flechas representan los términos inicial y final de cada tendencia evolutiva. Proceso 1: mezcla de aguas del tipo A y C. Proceso 2: interacción de las aguas del tipo A con materiales yesíferos. Proceso 3: mezcla de aguas del tipo C y E. Proceso 4: interacción de las aguas del tipo E con materiales yesíferos y salinos del Keuper. Hidrofacies ? sería la hidrofacies resultante del proceso.

5. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA

5. 1. Muestras

Para la modelización hidrogeoquímica sólo se han empleado los datos correspondientes a las aguas de 15 puntos localizados en las proximidades del balneario de Alicún de las Torres, y pertenecientes a las Unidades Hidrogeológicas de la Sierra de Baza y de El Mencal, descritas en el apartado dedicado a la Hidrogeología. De estos puntos, 5 son sondeos, con profundidades comprendidas entre 50 y 450m, mientras que el resto son manantiales y fuentes. Las muestras correspondientes a la base de datos del IGME (191) han sido descartadas por desconocer el método empleado para las medidas del pH (*in situ* o en el laboratorio), parámetro esencial para el desarrollo de esta parte del estudio.

5. 2. Cálculo de especiación-solubilidad e índices de saturación

Para verificar y/o descartar las hipótesis propuestas en los apartados de Hidrogeología e H e identificar los principales procesos que determinan las características y la evolución hidrogeoquímica de las aguas del sistema, se han realizado cálculos de especiación/solubilidad, empleando el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) y los datos termodinámicos incluidos en la base de datos de WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001).

La representación de los índices de saturación (I.S.) de las aguas del sistema con respecto al yeso, anhidrita, halita, calcita y dolomita, en función de la concentración de SO_4^{2-} total (Figs. 32 y 33), así como del $\log.p\text{CO}_2$ con respecto al pH, pone de manifiesto que, a pesar de que las aguas de todos los manantiales del sistema están subsaturadas con respecto a las fases sulfatadas (ver Fig. 32 A y B), el grado de saturación con respecto a esos minerales aumenta progresivamente durante la evolución del sistema. Este aumento en el índice de saturación de las fases sulfatadas es coherente con el modelo hidrogeológico conceptual del sistema, en el que se sugería la posible

conexión hidráulica entre las aguas proceden de la subunidad de El Mencil (Flujo A) y las que tienen su origen en el acuífero de la Sierra de Baza (Flujo B) (ver Fig. 30).

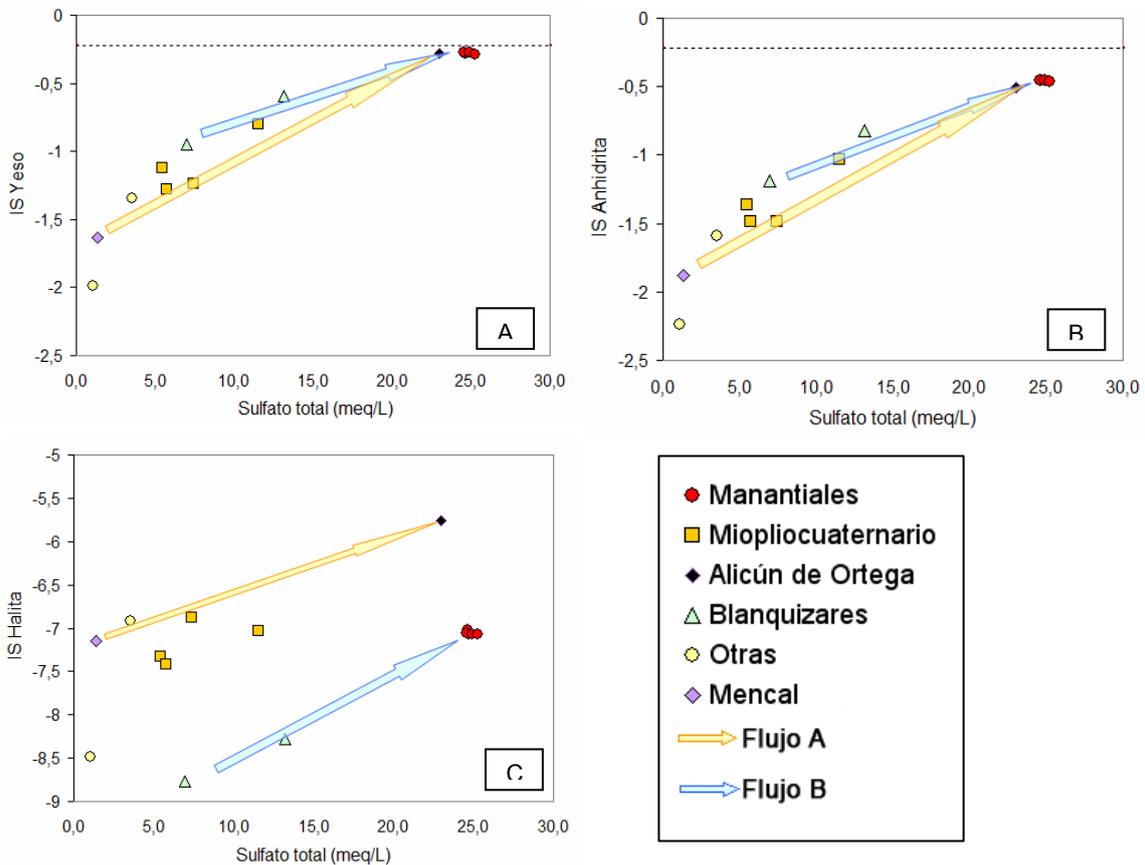


Fig. 32. Representación de los índices de saturación respecto al yeso (A), la anhidrita (B) y la halita (C) frente a las concentraciones de SO_4^{2-} . Las flechas representan las dos evoluciones hidrogeoquímicas supuestas en el modelo hidrogeológico conceptual, en el que se sugería la conexión hidráulica entre el acuífero de El Mencil (Flujo A) y el de la Sierra de Baza (Flujo B).

Con respecto a la halita (Fig. 32 C), las aguas están menos saturadas que en relación a los minerales sulfatados. En este caso, el índice de saturación tiene también una tendencia creciente en el mismo sentido evolutivo que para las fases sulfatadas. Sin embargo, la evolución del índice de saturación respecto a la halita de las aguas procedentes de la subunidad o acuífero de El Mencil difiere de la evolución que presentan las aguas procedentes de la Unidad de la Sierra de Baza, de manera que los valores de IS de la halita en estas últimas son muy superiores a los de las aguas procedentes de El Mencil. Este hecho concuerda con la existencia de un sustrato triásico rico en sales cloruradas y sulfatadas en este último acuífero. En el caso de que existiera conexión entre ambos

acuíferos, las aguas de los manantiales de Alicún de las Torres tendrían índices de saturación respecto a la halita similares a los encontrados en los puntos de descarga del acuífero de El Mencil, que son los manantiales de Alicún de Ortega. Este hecho, junto con las bajas concentraciones en Cl y Na+K observadas en las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, parecen descartar hipótesis de la conexión hidráulica entre ambos acuíferos.

En cuanto a los estados de saturación de las aguas con respecto a los minerales carbonatados (Fig. 33 A y B), la mayoría de ellas están próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita, dentro de los rangos de incertidumbre para estos minerales que son de 0.35 y 0.5, respectivamente. En estos diagramas destacan las variaciones que las aguas de los manantiales de Alicún (círculos rojos) presentan para dichos índices, las cuales pueden atribuirse a la desgasificación (pérdida de CO₂) que experimentan dichas aguas al llegar a la superficie, e incluso durante el lapso de tiempo que transcurren entre la toma de la muestra y la medida del pH. Como se muestra en la Fig. 33 C, todas las aguas consideradas se encuentran en equilibrio con presiones parciales de CO₂ notablemente superiores a la atmosférica, que es de unos 10^{-3.5} atm (línea roja en Fig. 33 C), existiendo, además, una excelente correlación entre el valor del pH medido y dicha presión parcial de CO₂.

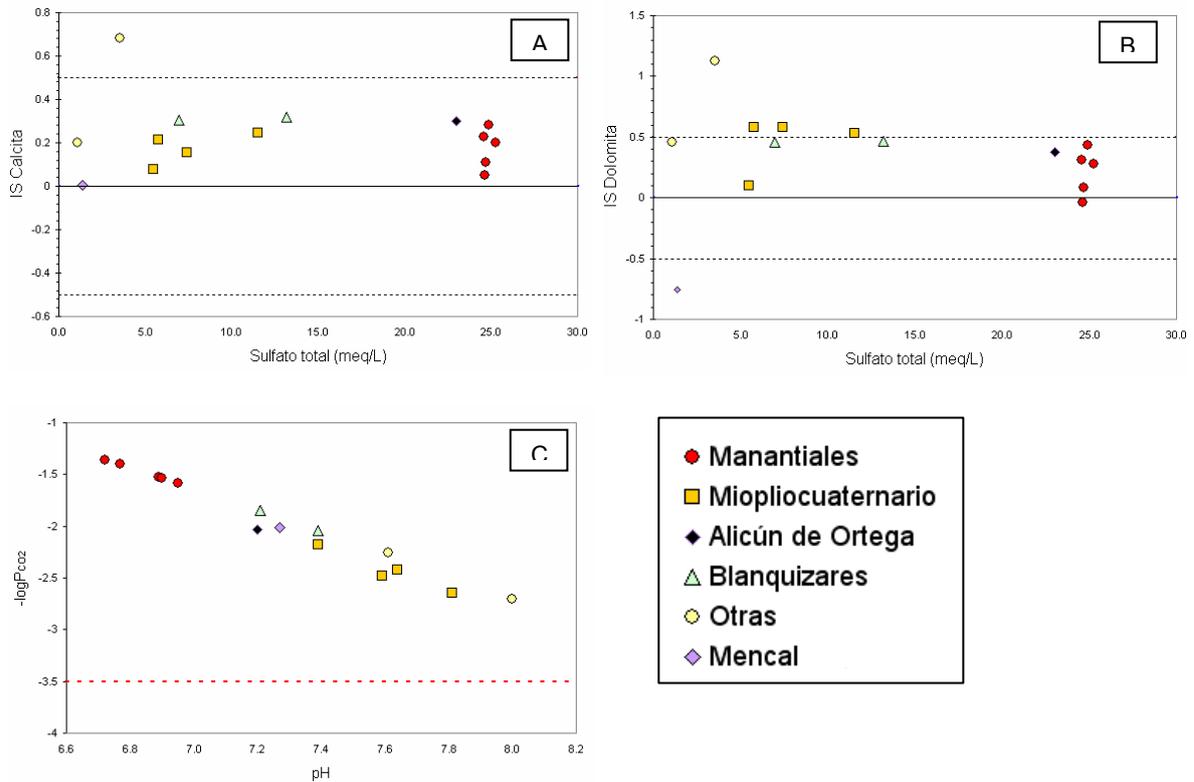


Fig. 33. Representación de los índices de saturación de la calcita y dolomita (A y B) respecto a las concentraciones de SO_4^{2-} total, así como la representación de la presión parcial de CO_2 frente al pH de las muestras (C). Las áreas marcadas a ambos lados de la línea de equilibrio numérico (índice de saturación cero) corresponden a los rangos de incertidumbre en los índices de saturación, que es de 0.35 para la calcita y 0.5 para la dolomita. La línea roja discontinua en (C) representa la presión parcial del CO_2 en equilibrio con la atmósfera $10^{-3.5}$.

Como consecuencia, y al contrario de lo esperado, la disolución del yeso, con el consecuente aumento de la concentración de SO_4^{2-} total, no se traduce en la sobresaturación de las aguas con relación a la calcita y dolomita, que es el resultado que debería esperarse por el efecto de ión común, en este caso el Ca.

Por otro lado, el aumento del Mg, que acompaña linealmente al aumento de SO_4^{2-} total en solución, tampoco se traduce en un incremento del índice de saturación de la dolomita.

Al objeto de dar una explicación plausible de la evolución observada de todas las variables estudiadas, consideradas en su conjunto, se sugiere que dicha evolución y, por

lo tanto, la de todo el sistema, podría ser compatible con un proceso de desdolomitización. Así, la relación entre la disolución del yeso y la existencia de una situación de equilibrio de las aguas respecto a la calcita y dolomita constituye una situación de equilibrio parcial, en la que la disolución del yeso es un proceso irreversible y desencadenante de la evolución del sistema (Nordstrom y Muñoz, 1986). En este contexto, las reacciones de disolución del yeso y/o la anhidrita y de la halita pueden ser consideradas como procesos en desequilibrio desde el punto de vista termodinámico. El hecho que en todos los manantiales estudiados exista una situación de equilibrio simultáneo calcita-dolomita-solución impone que los valores de la relación Mg_T/Ca_T de las aguas presenten, en todos ellos, valores similares (Appelo y Postma, 2005), hecho que queda reflejado en la Fig. 34, en la que los valores de la relación Mg_T/Ca_T oscilan entre 0.4 y 0.7. Este rango es muy similar al valor calculado teóricamente para la relación de actividades entre el Mg y el Ca considerando las constantes de equilibrio a 50 °C de la calcita y dolomita, esta última medianamente ordenada desde el punto de vista cristalógico, incluidas en la base de datos WATEQ4F del código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 1999). La diferencia entre el valor teórico y el calculado es debida a que el primero es una relación entre las actividades de las especies iónicas libres, mientras que el segundo es una relación entre los contenidos totales de los elementos, sin tener en cuenta su especiación. Además, si se exceptúan las muestras pertenecientes al acuífero miopliocuaternario, los valores de la relación Mg_T/Ca_T varían entre 0.47 y 0.58, rango que se aproxima más al valor teórico representado en la Fig. 34.

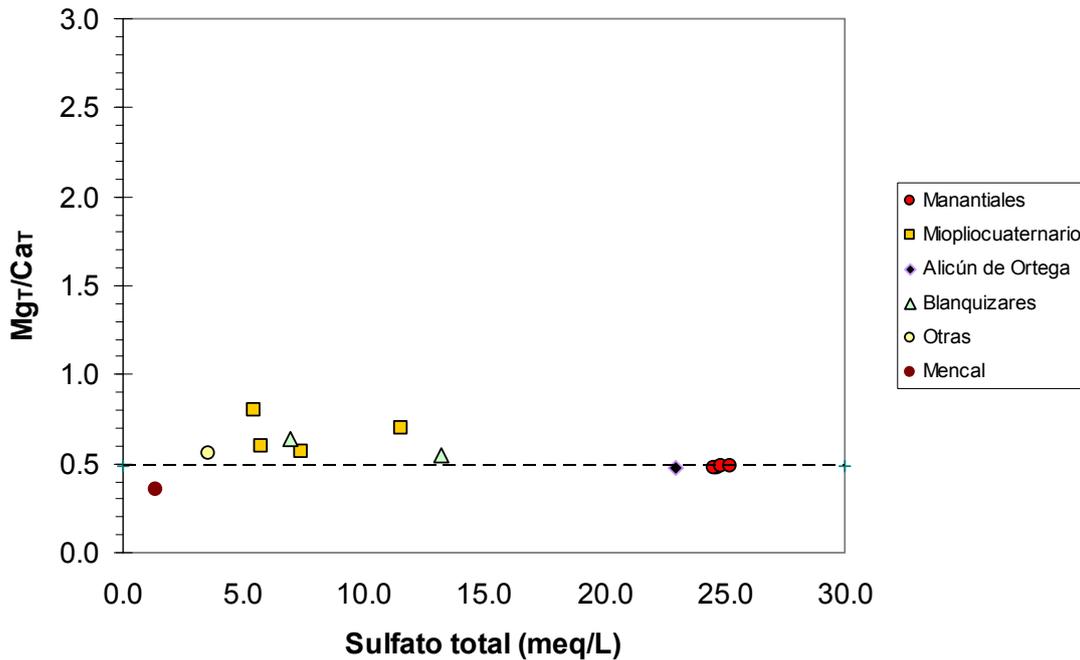


Fig. 34. Variación de la relación Mg_T/Ca_T en las muestras estudiadas. La recta discontinua define la relación calculada teóricamente para situaciones de equilibrio entre calcita y dolomita medianamente ordenada a 50° , considerando los valores de las constantes de equilibrio de la base de datos WATEQ4F del código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 1999) para las citadas fases minerales.

El hecho de que la concentración de HCO_3^- disminuya ligeramente a medida que este conjunto de procesos avanza indica indirectamente que la proporción de calcita precipitada debe ser mayor que la cantidad de dolomita disuelta, ya que el balance neto observado supone una ligera disminución del HCO_3^- en el sistema. Además, la precipitación de la calcita justificaría, en parte, el déficit de Ca observado. Como se sugería al explicar dicho déficit, debería existir otro proceso adicional al de la disolución del yeso y/o la anhidrita actuando en el sistema, ya que las aguas más evolucionadas tienen menos Ca del que debieran si solamente actuara la disolución de los sulfatos cálcicos.

Ante estas evidencias, el proceso global de desdolomitización en el sistema termal de Alicún de las Torres puede ser descrito como el acoplamiento de varios procesos simultáneos de disolución-precipitación. Así, la subsaturación de las aguas con respecto al yeso y la anhidrita posibilita la disolución de estas fases durante los procesos de interacción agua/roca, lo cual conlleva que las concentraciones de SO_4^{2-} y Ca total en

solución aumenten. Este incremento en la concentración de Ca en solución y el hecho de que las aguas estén próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita conducen a un estado de sobresaturación con respecto a ambas fases carbonatadas. En esta situación, como ya se ha observado en otros sistemas naturales (Auqué et al, 2009), la existencia de barreras cinéticas favorece la precipitación de calcita sobre la de la dolomita, lo que, a su vez, induce un descenso de la concentración de C (Fig. 35 A), que es contrarrestado por el C que aporta al sistema el proceso de disolución de la dolomita, así como un descenso en el valor del pH de las aguas (Fig. 35 B), incrementándose también la presión parcial de CO_2 en equilibrio con la solución (Fig. 35 C). Como consecuencia, se alcanza un estado de subsaturación de las aguas respecto a la dolomita, lo que conduce, a su vez, a su disolución y a un aumento progresivo de la concentración del Mg.

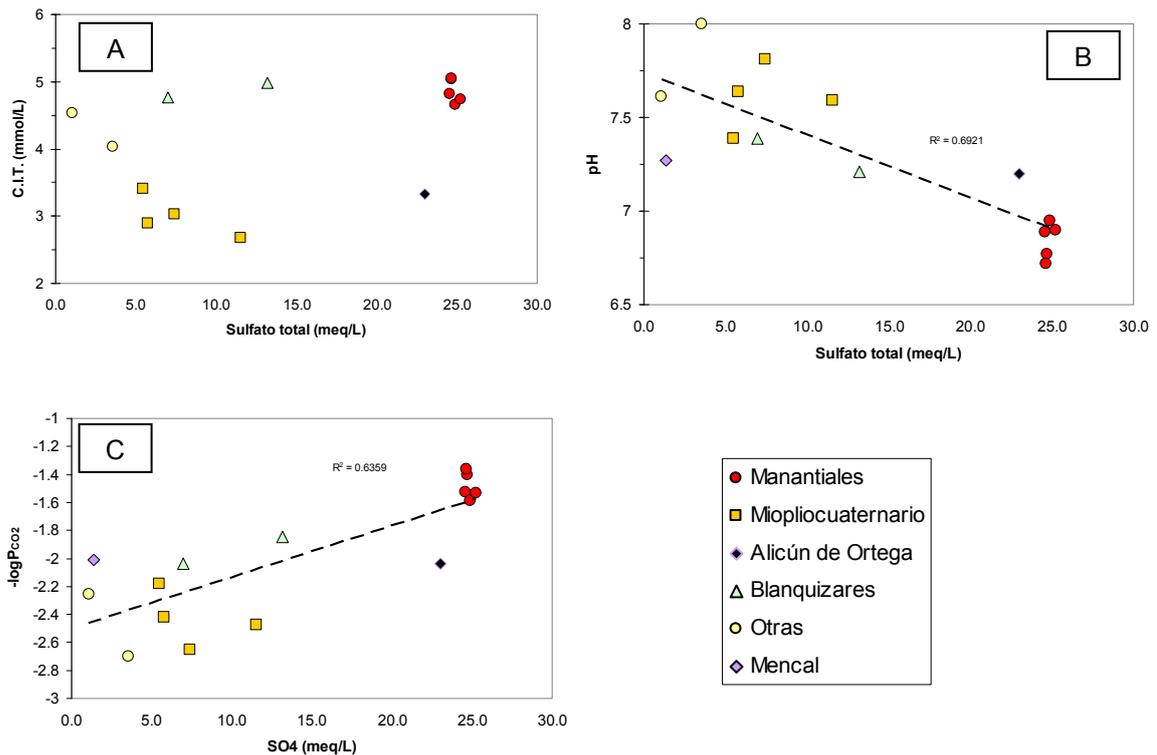


Fig. 35. Representación gráfica de la variación del carbono inorgánico total (A); del pH (B) y de la presión parcial de CO_2 (C) en el sistema frente al contenido en SO_4 total (meq/L).

La existencia de procesos simultáneos de precipitación de calcita y disolución de dolomita justifica el equilibrio parcial aparente de las aguas con respecto a estas dos

fases minerales, independientemente de que exista, para que estos procesos sean efectivos, un cierto grado de sobresaturación con respecto a la calcita y de subsaturación con respecto a la dolomita. Probablemente, para que se produzcan estos procesos, las aguas deben encontrarse en estado estacionario respecto a la sobresaturación en calcita y la subsaturación en dolomita más que en equilibrio termodinámico *s.s.* con respecto a estas fases (Plummer et al., 1983). En cualquier caso, esta circunstancia permite mantener relativamente constante la relación Mg/Ca (ver Fig. 34) a lo largo de la tendencia evolutiva, independientemente del aumento de las concentraciones absolutas de estos elementos en solución.

La evolución global de este proceso de desdolomitización en el sistema de Alicún de Las Torres no alcanza situaciones de equilibrio respecto al yeso o la anhidrita (ver Fig. 32 A y B) y su amplitud está estrictamente condicionada por la disponibilidad de estas fases sulfatadas en los materiales que interaccionan con las aguas y/o por el hecho de que se alcanzase una hipotética situación de equilibrio con respecto al yeso y/o la anhidrita.

5. 3. Modelización inversa (balance de masas)

Una vez identificados los procesos de interacción agua/roca que controlan la evolución del sistema, se ha intentado cuantificar su importancia relativa y determinar la transferencia de masas asociada a las reacciones que gobiernan dichos procesos. A este fin se han realizado varias modelizaciones inversas para cada uno de los tramos en los que se han subdividido los flujos hidrológicos que determinan el Sistema Termal de Alicún. Es decir, para los denominados flujos A y B (ver Fig. 30). Estas modelizaciones se han realizado teniendo en cuenta las siguientes simplificaciones y supuestos:

1. Las únicas fuentes y sumideros considerados en el sistema son: el yeso, la anhidrita, calcita y dolomita, para el Ca; el yeso y la anhidrita, para el SO_4^{2-} ; la halita, para el Na y Cl; y la dolomita, para el Mg.
2. Tanto la dolomita como los sulfatos de Ca se suponen que son compuestos con estequiometría perfecta y que su disolución es totalmente congruente.

3. Para minimizar la posible influencia de la pérdida de CO₂ durante la medida del pH y para incluir las muestras que, en principio, son más representativas de las condiciones esperables en las zona profundas del sistema, los cálculos se han realizado sobre las muestras del sistema con valores más bajos de pH y con menos evidencias de alteraciones secundarias (Tabla 8)
4. Todos los cálculos se han realizado a la temperatura medida en los manantiales.

Tabla 8. Muestras seleccionadas para realizar los cálculos de balance de masas, así como la subunidad y el flujo a los que pertenecen.

<i>Subunidad</i>	<i>Blanquizares</i>	<i>Baños de Alicún</i>	<i>Mencal</i>	<i>Cerro de Alicún</i>
Flujo	MUESTRAS			
Flujo A		AL-1	OL	ADT-1
Flujo B	HV, LECH	AL-1		

Los resultados obtenidos para el trayecto de las aguas entre La Unidad de la Sierra de Baza y los manantiales de Alicún de las Torres (Flujo B) (Tabla 9) permiten concluir que la evolución hidrogeoquímica en varios de los tramos comprendidos entre los puntos de donde proceden las muestras puede explicarse mediante los procesos propuestos de: i) disolución de la halita, el yeso o la anhidrita; y ii) la precipitación de calcita con disolución asociada de dolomita. Por lo tanto, en la Tabla 9 se recoge el resultado del balance de masas realizado desde la muestra HV, perteneciente a la unidad de Blanquizares, hasta las muestras de los manantiales de Alicún de las Torres (AL-1). Además, se recogen los resultados correspondientes a cada uno de los tramos en los que se ha subdividido el denominado flujo B (ver Fig. 30), con el fin de cuantificar la importancia de los procesos en cada uno de ellos.

En la última fila de la Tabla 9 aparece el resultado del balance de masas realizado para todo el trayecto del flujo de las aguas. En esta fila se observa que el proceso de la

disolución del yeso o la anhidrita es el más importante cuantitativamente, mientras que la disolución de halita es, por el contrario, el que tiene menor influencia.

Al analizar los resultados del balance de masas por tramos, se observa que las cantidades disueltas de yeso y/o anhidrita y dolomita en el tramo inicial, comprendido entre el pueblo de Hernán Valle y el sondeo LECH, son aproximadamente la mitad que las disueltas en el tramo final del trayecto de las aguas; es decir, entre el citado sondeo y los manantiales de Alicún de las Torres, representados por la muestra (AL-1). La precipitación de calcita en ambos tramos también tiene lugar en la misma proporción. No obstante, la magnitud del proceso de disolución de la halita parece ser aproximadamente ocho veces mayor en el segundo tramo. Para ambos tramos, la masa de CO₂ (g) transferida es prácticamente la misma, lo que no es coherente con el hecho de que en el segundo tramo se disuelva más del doble de carbonatos que en el primero. Por lo tanto, en el primer tramo debe haber una fuente adicional que aporte CO₂ a las aguas durante su evolución. Esta fuente puede ser la descomposición de la materia orgánica que tiene lugar durante los procesos de edafización.

Tabla 9. Resumen de las transferencias de masas calculadas para los distintos tramos del flujo B en el sistema termal de Alicún de las Torres.

FLUJO	TRAMO	Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	Halita	Yeso	CO₂(g)	R.M.
B	Inicial	HV (Hernán Valle)	LECH (Sondeo profundo)	-1.889	0.992	0.227	3.329	0.265	1.903
	Final	LECH (Sondeo profundo)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-3.935	1.816	1.682	6.147	0.251	2.167
	TOTAL	HV (Hernán Valle)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-5.833	2.808	1.928	9.476	0.505	2.077

Transferencia de masa expresadas en $\text{mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$. Las transferencias de masa negativas se corresponden con precipitación (o pérdida de $\text{CO}_2(\text{g})$), y las positivas con disolución (o ganancia de $\text{CO}_2(\text{g})$). R.M.: Relación molar entre la calcita precipitada y la dolomita disuelta.

Para justificar la desproporción en la importancia de los procesos estudiados entre un tramo y otro se puede argumentar la distancia que separa las muestras analizadas de cada uno de ellos. Así, las muestras HV y LECH están separadas algo más de 5km, mientras que las muestras LECH y AL-1 están separadas 12km aproximadamente (ver Fig. 30). Este factor afecta directamente al tiempo de residencia de las aguas en el acuífero y por tanto a la importancia de los procesos de interacción agua/roca que influyen en la evolución del agua.

Por otra parte, y al igual que para el flujo B, se ha considerado la posible conexión hidráulica entre las aguas de El Mencal y de los manantiales Alicún de las Torres (Flujo A) (ver Fig. 30), realizándose la misma modelización inversa. En este caso, para calcular el balance de masas se han tenido en cuenta las muestras OL, AL-1 y ADT-1. Como se muestra en la Tabla 10, la evolución hidrogeoquímica del flujo A tiene algunas analogías con la explicada para el flujo B (ver Tabla 9). Así, la disolución del yeso es el

proceso que predomina también en la evolución del agua del flujo A, así como el proceso combinado de precipitación de la calcita y la disolución de la dolomita. La mayor diferencia está en la cantidad de halita disuelta en este caso, la cual es superior que la observada en el flujo B. Esta diferencia es la que justifica los altos contenidos en Cl y Na de las muestras pertenecientes a los manantiales de la subunidad de Alicún de Ortega. Aunque todos estos procesos son coherentes con la hidrogeología de la zona, al analizar el comportamiento de las aguas por tramos se observa que, en el tramo inicial, comprendido entre la subunidad de El Mencil (muestra OL) y el manantial de Alicún de las Torres (muestra AL-1), la calcita está precipitando, mientras que la halita, yeso y dolomita están disolviéndose tal y como ocurría en el flujo B. Por el contrario, en el tramo final, comprendido entre las muestras AL-1 y ADT-1 (ver Fig. 30), se observan dos procesos difícilmente explicables: por un lado, se invierte el comportamiento de los carbonatos, ya que en este tramo la calcita pasa a disolverse y la dolomita a precipitar, proceso que tiene, como se ha explicado anteriormente, ciertas barreras cinéticas para producirse de manera natural; y, por otro, se observa que más del 90% de la disolución de la halita se produce en este último tramo, lo que es también difícilmente explicable si se tiene en cuenta que el sustrato salino triásico de la subunidad de El Mencil aportaría más cantidad de halita que la calculada para el tramo inicial; es decir, entre El Mencil y los manantiales de Alicún de Las Torres. Por último, el comportamiento del yeso en el tramo final del flujo A, entre AL-1 y ADT-1, que, según el balance de masas calculado (ver Tabla 10), está precipitando, tampoco justifica la conexión hidráulica entre las aguas de los flujos A y B, ya que este sulfato se encuentra siempre subsaturado en las aguas del sistema (ver Fig. 32 A y B).

Tabla 10. Resumen de las transferencias de masas calculadas para los distintos tramos del flujo A en el sistema termal de Alicún de las Torres.

FLUJO	TRAMO	Solución inicial	Solución final	Calcita	Dolomita	Halita	Yeso	CO ₂ (g)	R.M.
A	Inicial	O1 (Mencal)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-9.707	4.712	0.524	13.409	0.000	2.060
	Final	AL-1 (Alicún de las Torres)	ADT (Alicún de Ortega)	0.209	-0.323	7.488	-0.469	-1.186	0.646
	TOTAL	O1 (Mencal)	AL-1 (Alicún de las Torres)	-9.025	4.314	7.458	12.444	-0.544	2.092

Transferencia de masa expresadas en $\text{mmol}\cdot\text{Kg}\cdot\text{w}^{-1}$. Las transferencias de masa negativas se corresponden con precipitación (o pérdida de CO₂ (g)), y las positivas con disolución (o ganancia de CO₂ (g)). RM: Relación molar entre la calcita precipitada y la dolomita disuelta.

Dado que el volumen molar de la dolomita ($65.5 \text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$) es más del doble que el de la calcita ($31.2 \text{ cm}^3 \times \text{mol}^{-1}$), la evaluación del número de moles de la primera reemplazados por cada mol de la segunda es fundamental para estimar si el proceso de desdolomitización puede causar un aumento o una disminución neta de la porosidad de la formación almacén. Como se observa en la Tabla 9, las relaciones entre las cantidades de calcita precipitada y de dolomita disuelta en el Flujo B del sistema de Alicún de las Torres son de 1.9 en el tramo inicial, por lo que predomina la creación neta de porosidad, y de aproximadamente 2.2 en el tramo final, por lo que se está produciendo una ligera disminución neta de la porosidad. Además, si se considera todo el tramo en su conjunto, la relación adquiere un valor de 2.07, que es precisamente el valor de la relación entre los volúmenes molares de ambos minerales (2.09); por lo que se puede considerar que el balance de porosidad neoformada en dicho flujo es nulo. En este sentido, Back et al. (1983); Plummer et al. (1983); Plummer et al. (1990); Busby et al. (1990) y Auqué et al. (2009) sugirieron que las relaciones calcita precipitada/dolomita

disuelta durante los procesos de desdolomitización suelen estar en valores cercanos a 2, como en el caso del acuífero de Madison (EEUU), en el que esta relación es de 2.4 (Plummer et al, 1990), y en el del sistema termal de Alhama-Jaraba, en el que las relaciones molares están comprendidas entre 2 y 2.4 (Auqué et al., 2009)

Por último, una particularidad que merece la pena destacar en el sistema de Alicún de las Torres es la alta correlación positiva existente entre la masa de yeso disuelto y la involucrada en los procesos de desdolomitización en cada uno de los tramos de dicho sistema termal. Este comportamiento difiere del observado en otros sistemas termales, en los que en cada tramo analizado se observan grandes variaciones en la cantidad de yeso disuelto, mientras que los procesos de desdolomitización se mantenían prácticamente constantes (Auqué et al., 2009)

En resumen, y a modo de conclusión preliminar, el estudio de las pautas de evolución de los principales caracteres geoquímicos del sistema termal de Alicún de las Torres ha permitido confirmar la importancia de los procesos de interacción agua/roca, esta última formada fundamentalmente por minerales sulfatados (yeso y/o anhidrita), carbonatados (calcita y dolomita) y clorurados (halita y silvita). Estos procesos son: i) la disolución del yeso y/o anhidrita; ii) la disolución, en menor medida, de la halita; iii) la pérdida de CO₂ en los últimos tramos del ascenso de las aguas hasta la superficie; y iv) un proceso de disolución de dolomita acoplada a la precipitación de calcita (desdolomitización), el cual mantienen en constante equilibrio los índices de saturación de estos minerales en las aguas y generan los importantes depósitos de travertinos que aparecen asociados al sistema termal de Alicún de las Torres.

Además, la evolución de las concentraciones de los principales elementos disueltos en las aguas ha contribuido a confirmar la hipótesis de que las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres proceden fundamentalmente del acuífero carbonatado de Blanquizaes, perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza, sin que se descarte una cierta influencia de las aguas procedentes del acuífero de El Mencal.

5. 4. Geotermometría

El estudio combinado de los índices de saturación y de la modelización directa, o pautas de reacción, permite realizar la simulación geotermométrica de las aguas del Sistema Termal de Alicún de Las Torres, o de cualquier otro sistema, con el fin de estimar la temperatura aproximada de las aguas en profundidad, lo que, de manera indirecta, permitirá aproximarse a la profundidad del reservorio. Este último parámetro tiene gran importancia e influencia en las variaciones del comportamiento fisicoquímico del CO₂, ya que condiciona la presión a la que se encuentra éste en el acuífero y, por lo tanto, si está o no en estado supercrítico.

Para hacer esta modelización se han usado las muestras tomadas en el balneario de Alicún de las Torres, ya que representan el punto de descarga de las aguas que proceden fundamentalmente de las zonas de recarga situadas en la Sierra de Baza. Concretamente, las muestras utilizadas para esta simulación han sido las tomadas durante las campañas de campo realizadas en Febrero y Septiembre del 2009 y que son: AL-35, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4. Además se ha creído conveniente incluir una muestra cercana a las zonas de recarga con el fin de realizar también sobre ella la simulación geotermométrica. Para tal fin se ha seleccionado la muestra LECH.

La metodología seguida para realizar esta simulación geotermométrica ha sido la propuesta por Auqué et al. (1989), que consiste en determinar inicialmente la especiación de los elementos disueltos en el agua a la temperatura y pH del manantial, para calcular después, en pasos sucesivos, la nueva especiación y pH de las aguas a medida que varía la temperatura. La expresión de los resultados obtenidos se ha realizado representando los índices de saturación (I.S.) de las fases minerales que pueden estar presentes en el sistema termal, en función de la temperatura. En este caso, las fases minerales para las que se han calculado los índices de saturación están recogidas en la Tabla 11. En ella se observa que los minerales elegidos son propios de un acuífero localizado en materiales carbonatados y evaporíticos, habiéndose identificado, además, en las formaciones de travertinos asociadas a los manantiales termales de Alicún de las Torres. El rango de temperaturas empleado para esta

simulación ha sido el comprendido entre 10 y 100°C, el cual se ha dividido en 90 pasos, por lo que se han calculado los I.S. de cada fase para cada grado centígrado. Además, conviene aclarar que el sistema se ha considerado abierto, por lo que estos cálculos se han realizado forzando el código a que mantenga las aguas en equilibrio con la calcita y la dolomita, tal y como se dedujo que ocurría en el sistema.

Tabla 11. Fases minerales para las que se han calculado los índices de saturación, de acuerdo con la litología del acuífero.

MINERALES		
Yeso	Halita	Anhidrita
Aragonito	Celestina	Estroncianita
Talco	Fluorita	Barita
Calcedonia	Calcita*	Dolomita*

* Al considerar que el sistema se encuentra en equilibrio con ambos minerales su I.S. es 0.

Este planteamiento ha requerido utilizar un código de modelización cinética capaz de corregir el estado fisicoquímico de las muestras en función del aumento de temperatura hasta alcanzar las condiciones del agua en el reservorio. Así, los cálculos de especiación-solubilidad, y la modelización directa se han realizado mediante el uso de la base de datos WATEQ4F contenida en el código PHREEQC (Phakurst y Appelo, 1999).

La aproximación al estado fisicoquímico de las aguas en profundidad a partir de los datos obtenidos en las condiciones del manantial requiere tener en cuenta que las propiedades del agua en dichas condiciones son notablemente diferentes a las que tienen en profundidad, debido a que, durante su ascenso hacia la superficie, se pueden producir fenómenos tales como la pérdida de gases, la precipitación o disolución de minerales y variaciones en el equilibrio termodinámico en función de la temperatura (Auqué et al., 1989).

Como se dijo al hablar de los I.S. en las condiciones del manantial de Alicún de las Torres, casi todos los equilibrios minerales se encontraban desplazados hacia su disolución, ya que las aguas se encontraban subsaturadas respecto al yeso, la anhidrita,

la halita y, en menor medida, respecto a la dolomita. Solamente se encontraban ligeramente sobresaturadas respecto a la calcita. No obstante, estas dos fases carbonatadas se encontraban en un aparente estado de equilibrio estacionario.

No obstante, si se asume que el ascenso de las aguas desde el reservorio hasta la superficie es lo suficientemente rápido para evitar modificaciones substanciales en sus propiedades químicas por procesos de interacción agua/roca, los cambios antes mencionados (pérdida de gases, precipitación o disolución de minerales y variaciones en el equilibrio termodinámico en función de la temperatura) se reducirían exclusivamente a la posible desgasificación y al enfriamiento del agua. En el caso de Alicún de Las Torres, el conocimiento hidrogeológico del sistema y el carácter termal de las aguas parecen indicar que éstas ascienden rápidamente hacia la superficie, por lo que no deben experimentar grandes variaciones en sus características químicas y fisicoquímicas, a excepción de las inducidas por la pérdida de temperatura, la cual afecta fundamentalmente a la especiación de los elementos en solución y al pH.

En la Fig. 36 se representan las variaciones de los I.S. de los minerales seleccionados en función de la temperatura, para las muestras tomadas en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres (AL-35, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4), en el intervalo comprendido entre 10 y 100°C. En dicha figura no se han representado los I.S. de la calcita y la dolomita por haberse asumido que las aguas están siempre en equilibrio con respecto a ambas fases minerales. Tampoco se han representado los I.S. de la halita y estroncianita ya que, en el rango de temperaturas considerado, ambos minerales se encuentran en evidente estado de subsaturación.

Del resto de los minerales representados destaca la existencia de un grupo compuesto por la celestina, fluorita, el yeso, la anhidrita, barita, el talco y la calcedonia, cuyas gráficas se cruzan a una temperatura de $56 \pm 3^\circ\text{C}$ en el rango de I. S. propuesto por D'Amore et al. (1987) como indicativo del equilibrio mineral, y que está comprendido entre los valores de ± 0.25 .

Conviene indicar que, a pesar de la homogeneidad que presentan los resultados obtenidos a partir de las cinco muestras de agua elegidas, la muestra AL-35 se comporta de manera algo diferente a las restantes. Esta diferencia, que se materializa por una temperatura de equilibrio ligeramente inferior y por el hecho de que la barita y la celestina no se agrupan dentro de los minerales indicativos del equilibrio, podría explicarse considerando que ésta muestra fue tomada en Febrero del 2009, mientras que el resto (AL-1, AL-2, AL-3, AL-4) se tomaron en Septiembre del mismo año.

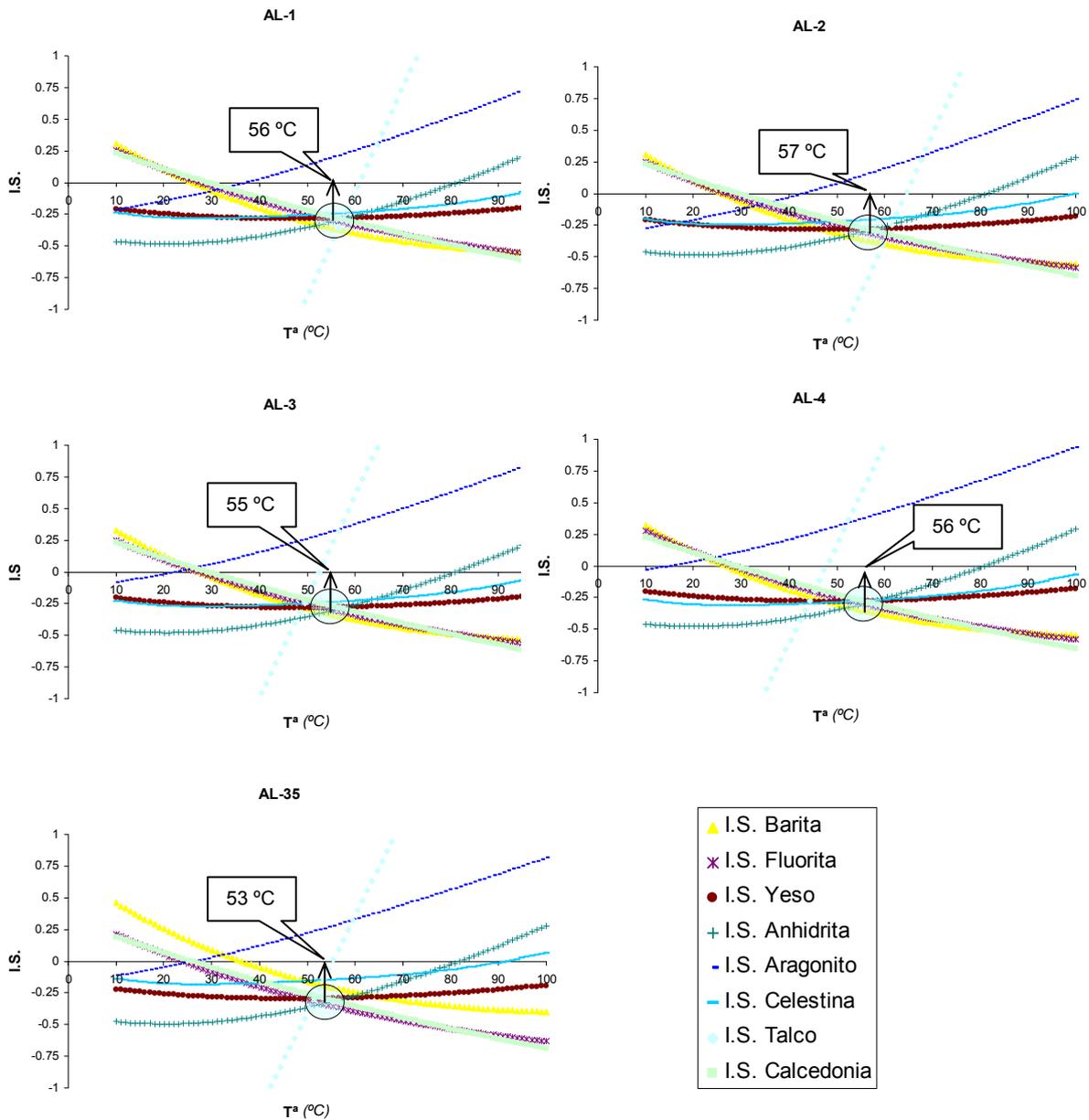


Fig. 36. Representación de la evolución de los I.S. de las fases minerales presentes en el sistema en función de la temperatura para las muestras AL-1, AL-2, AL-3, AL-4 y AL-35 tomadas en los manantiales del balneario de Alicún de las Torres.

Estos mismos gráficos se han realizado para la muestra LECH (Fig. 37), la cual es la más próxima a la zona de recarga del acuífero, y representa a las aguas menos evolucionadas del sistema. En este caso, siguiendo los mismos criterios que para las muestras procedentes del manantial de Alicún de las Torres, sólo se han representado los I.S. de la fluorita, el yeso, la anhidrita, el aragonito, la barita, estroncianita, celestina, calcedonia y el talco. De los resultados obtenidos se deduce que las fases minerales que

se cruzan en el mismo rango de temperaturas que el obtenido para las muestras del manantial termal (ver Fig. 36) no pueden considerarse en equilibrio, ya que están por debajo del rango de I.S. propuesto por D'Amore et al. (1987), estando dicha muestra de agua ligeramente subsaturada en dichas fases minerales. Por lo tanto, se sugiere que los resultados obtenidos de la simulación geotermométrica realizada sobre la muestra LECH no son tan fiables como los obtenidos para las muestras procedentes de los manantiales de Alicún de las Torres. A pesar de ello, estos resultados permitirían establecer alguna conclusión sobre la temperatura del reservorio en la zona más próximas al área de recarga. Así, en la Fig. 37 se observa que el rango de temperaturas en el que se cruzan las fases minerales está comprendido entre 57 y 65 °C, lo que supondría solamente un ligero aumento con respecto a la temperatura obtenida usando las muestras del balneario.

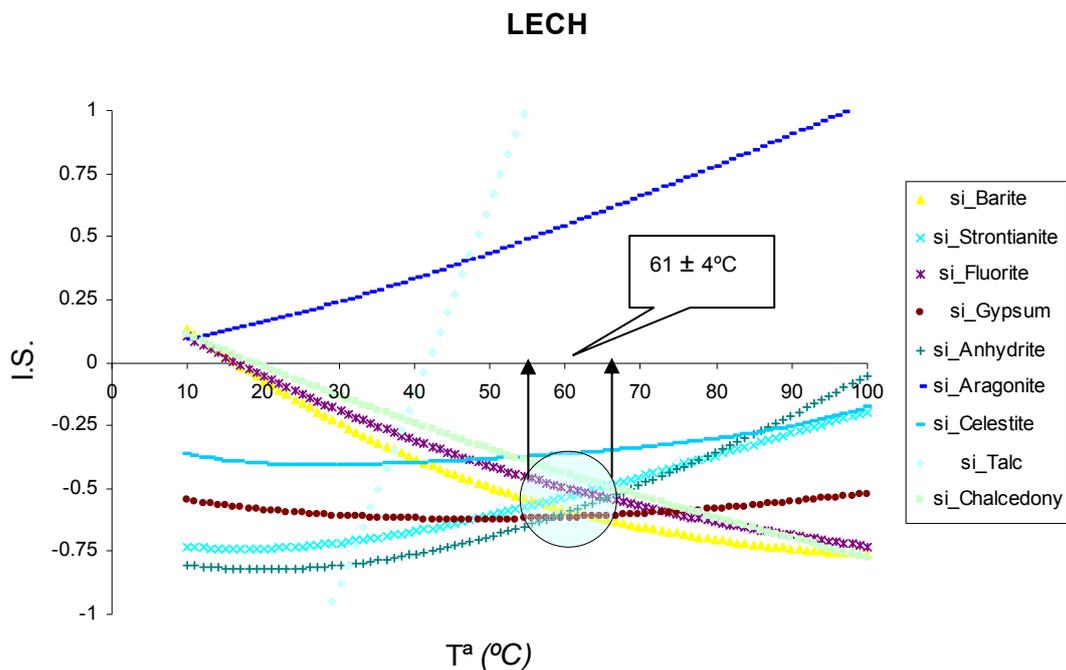


Fig. 37. Representación de la evolución de los I.S. de las fases minerales presentes en el sistema en función de la temperatura para la muestra.

En consecuencia, se sugiere que la temperatura del reservorio profundo de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres es de $56 \pm 3^\circ\text{C}$. Además, si se tiene en cuenta que el gradiente geotérmico en la cuenca de Guadix-Baza varía entre 2.5 y 3

C°/100m (Ortiz et al., 2004) se deduce que el incremento de temperatura (aproximadamente 21 °C) de las aguas entre las condiciones de manantial (35 °C) y del reservorio (56 ± 3 °C) se debe fundamentalmente a la presión litostática ejercida por una columna de materiales con un espesor comprendido entre 650 y 800 m. Es decir, el reservorio de estas aguas termales estaría localizado a una profundidad equivalente.

5. 5. Estudio de solutos.

Con el fin de comprobar el estado de saturación de las muestras de aguas tomadas en los manantiales termales de Alicún de las Torres y de otros puntos localizados en sus alrededores, se han estudiado, mediante MEB+EDX, y siguiendo la metodología propuesta por Pérez del Villar et al. (2005), algunos de los filtros (0.45 μm) utilizados durante la campaña de toma de muestras realizada en Septiembre de 2009. Mediante este estudio, se han podido identificar las principales fases minerales transportadas en suspensión por las aguas (heredadas) y las neoformadas durante el proceso de desecación de los filtros. Estas últimas son las que, de manera indirecta, confirman el estado de saturación de las aguas, ya que la desecación previa incrementa el estado de saturación de las soluciones, provocando la precipitación forzada de las fases minerales más próximas a la sobresaturación.

Mediante la citada metodología se han analizado los filtros de las muestras más representativas del sistema termal (Tabla 12), y que están localizadas en el mapa de la Fig. 30. Estos filtros, por lo tanto, corresponden a las muestras de agua tomadas en los puntos inicial (muestra HV), intermedio (muestra LECH) y final (muestra AL-1) del denominado flujo B, así como el correspondiente a la muestra del punto de descarga (muestra ADT-1) del denominado flujo A. Por lo tanto, se han utilizado los filtros de las mismas muestras que se utilizaron para realizar el balance de masas, excluyendo la muestra OL-1, por su bajo contenido en sólidos disueltos, reflejado también por su baja conductividad y por presentar los índices de saturación más bajos de todo el sistema hidrogeológico.

Tabla 12. Filtros seleccionados, acuífero al que pertenece el agua filtrada, y flujo en el que se incluyen.

<i>Subunidad</i>	<i>Blanquizares</i>	<i>Baños de Alicún</i>	<i>Cerro de Alicún</i>
Flujo	FILTROS		
Flujo A	<i>ADT-1</i>		
Flujo B	<i>HV, LECH</i>	<i>AL-1</i>	

Una vez seleccionados los filtros, se secaron en estufa a 50 °C, se trocearon y se sombrearon con Au. Su análisis mediante MEB+EDX permitió la obtención de imágenes electrónicas en electrones retrodispersados y/o secundarios, así como los espectros EDX de los minerales más representativos.

En el filtro correspondiente a la muestra de agua **HV**, la cual representa a las aguas de recarga y, por lo tanto, a las menos evolucionadas del sistema, se identificaron, fundamentalmente, fragmentos xenomorfos de calcita y dolomita idiomorfa, con frecuentes huellas de disolución (Fig. 38 A, y B; y 39 A y B) Estas morfologías se han considerado como típicas de carbonatos heredados, y dada la proximidad de esta muestra de agua con la unidad de Blanquizares, parece plausible considerar que dichos carbonatos proceden de los mármoles de los tramos superiores de dicha unidad. Junto a estos carbonatos se han detectado, aunque en menor cantidad, silicatos aluminico-magnésicos y aluminico-magnésico-férricos, procedentes muy probablemente de los tramos metapelíticos existentes en la Unidad de Blanquizares (Figs. 38 C y 39 C), como en el resto de los mantos Alpujárrides. Por último, en este filtro son muy frecuentes los cristales de yesos con huellas de disolución (Figs. 38 D y 39 D), lo que sugiere que provengan de los tramos de yesos intercalados entre los tramos carbonatados de la Unidad de Blanquizares, más que de un mineral neoforado, dado el grado de subsaturación de estas aguas con respecto dicho sulfato. De manera esporádica se han detectado también sulfatos de Sr y Ba, y restos de minerales con alto contenido en Ti, Fe y Mg, estos últimos claramente heredados.

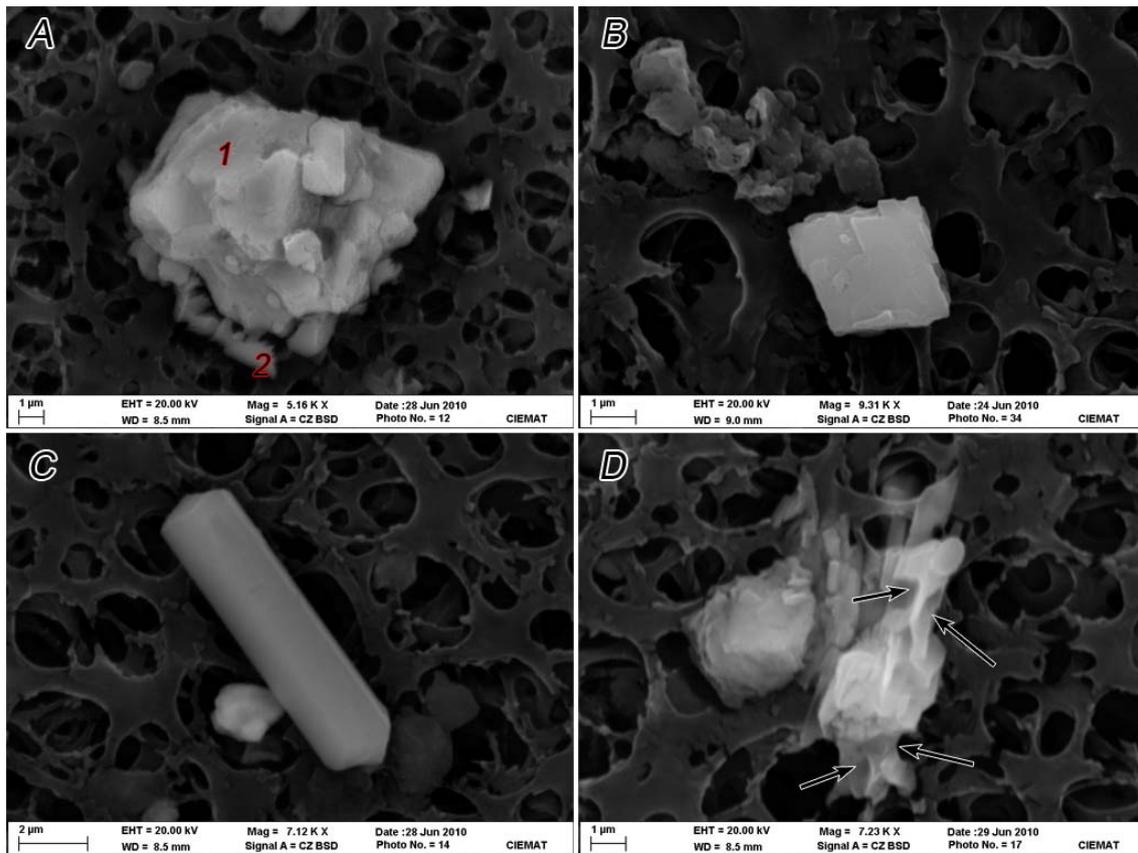


Fig. 38. Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra HV. A) 1: calcita xenomorfa heredada y 2: calcita neoformada; B) dolomita idiomorfa heredada. C) aluminosilicato de Mg, Fe y Na idiomorfo y sin identificar. D) fragmento de yeso heredado con huellas de disolución, marcadas con flechas negras.

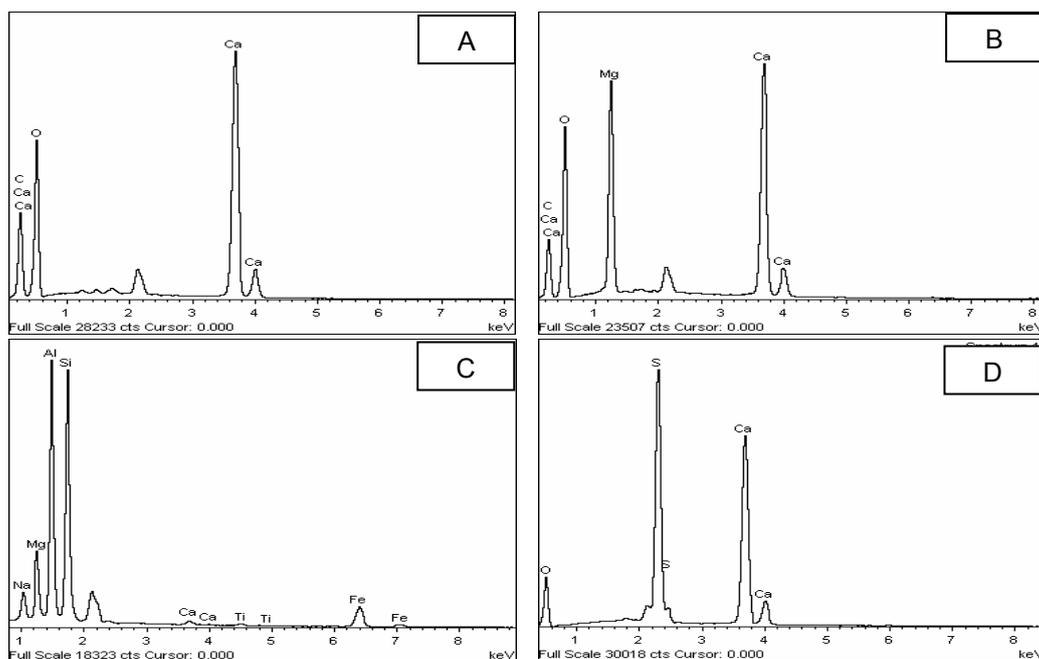


Fig. 39. Espectros EDX de las fases minerales identificadas en el filtro de la muestra HV. A) Calcita; B) dolomita; C) aluminosilicato de Mg, Fe y Na; y D) yeso.

El estudio del filtro de la muestra **LECH**, correspondiente al punto intermedio del denominado Flujo B, ha permitido identificar, como minerales heredados, abundante calcita y dolomita con hábito sub-redondeado y huellas de disolución, fundamentalmente en la dolomita (Fig. 40 A y B). También son frecuentes los cristales heredados de yeso (Fig. 40 C y D) procedentes de los mismos tramos carbonatados existentes en la Unidad de Blanquizaes, ricos en este mineral. Junto a estos minerales aparecen fragmentos de cuarzo (Fig. 40 E) y de silicatos de Al y Ca sin identificar (Figs. 40 F y 41 A), ambos heredados y que podrían proceder también de los tramos basales metapelíticos de los diferentes mantos Alpujarrides que conforman el acuífero carbonatado de Sierra de Baza. Como minerales menos abundantes destacan los oxihidróxidos de Fe (Fig. 40 G y 41 B) y, en menor cuantía, pequeños cristales de celestina (Fig. 41 C), barita (Fig. 41 D), y los correspondientes términos intermedios (baritoceléstinas) (Fig. 40 H y 41 E). Hay que destacar que la mayoría de los minerales analizados presentan altos contenidos en Ti, Cl y Na.

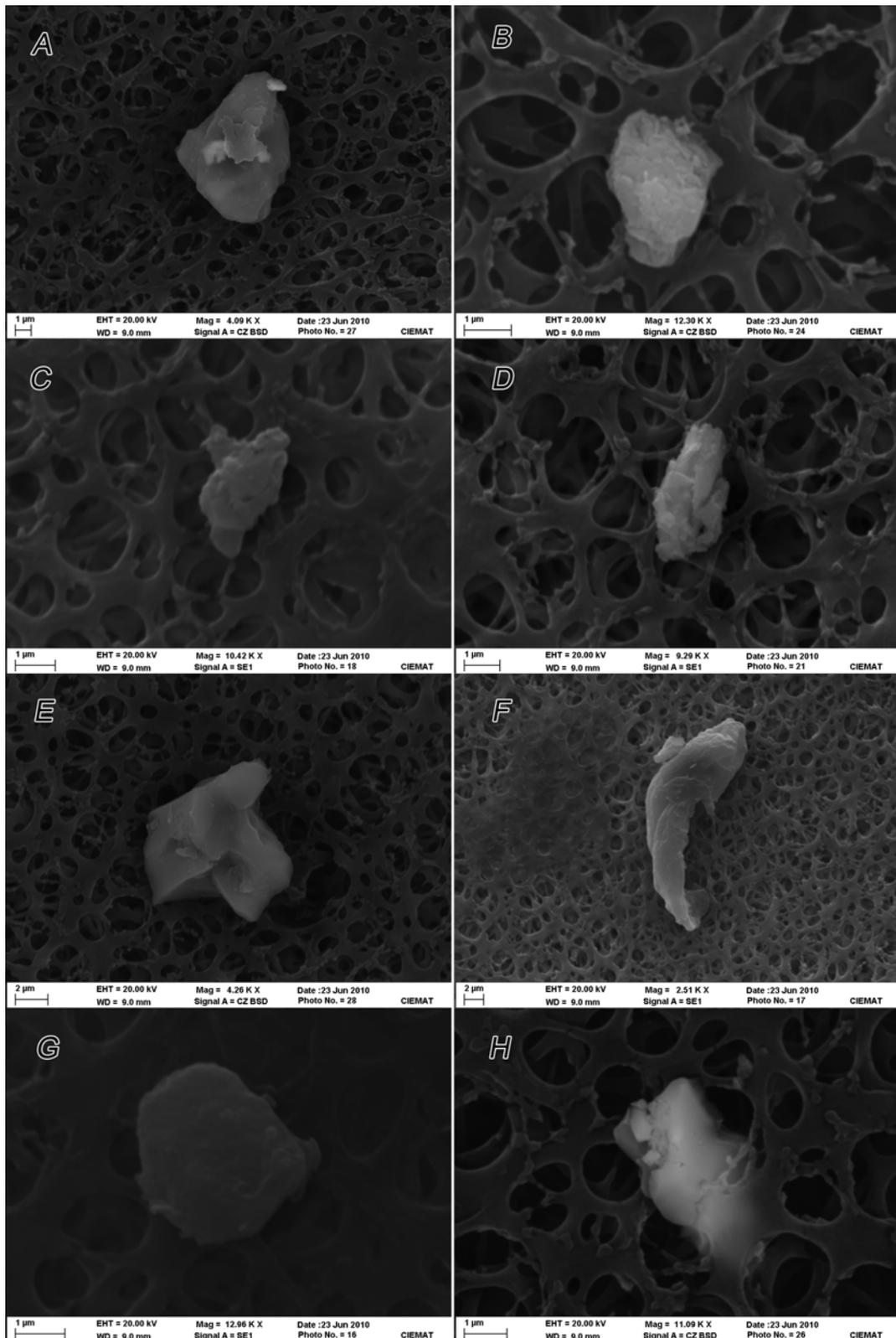


Fig. 40. Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra LECH. A) calcita heredada; B) dolomita heredada; C y D) fragmentos heredados de yeso heredados; E) fragmento heredado de cuarzo; F) silicato de aluminio y calcio heredado; G) fragmento redondeado de oxi-hidróxido de Fe, probablemente heredado; H) baritocelastina probablemente neoformada.

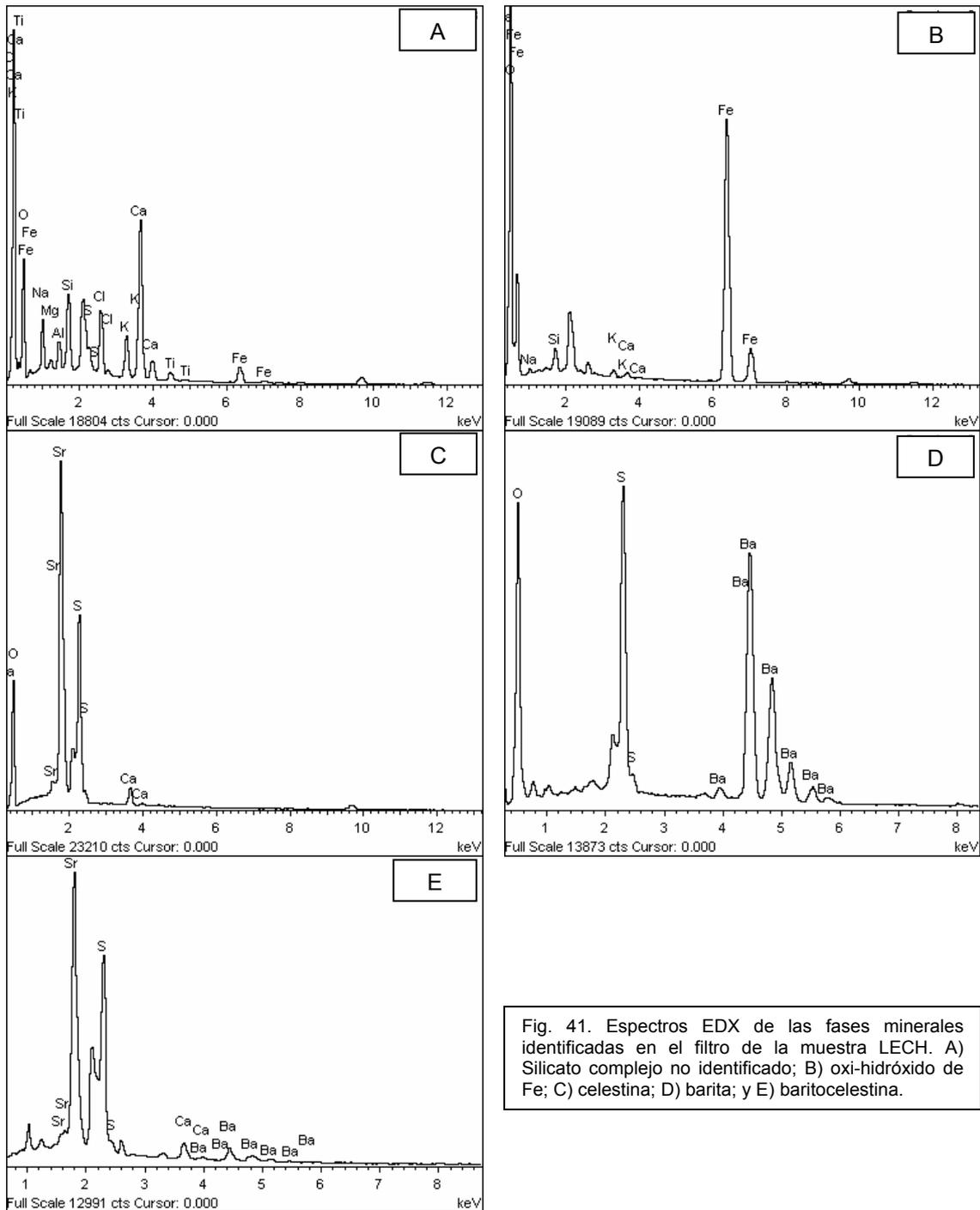


Fig. 41. Espectros EDX de las fases minerales identificadas en el filtro de la muestra LECH. A) Silicato complejo no identificado; B) oxi-hidróxido de Fe; C) celestina; D) barita; y E) baritocelastina.

La mineralogía identificada en el filtro de la muestra **AL-1**, correspondiente al manantial del balneario de Alicún de las Torres, es análoga a la que aparece en el filtro del agua de la muestra LECH. Así, al igual que en esta última muestra, aparecen mayoritariamente cristales idiomorfos de calcita, los cuales, dada su morfología, se han interpretado aquí como neoformados (Fig. 42 A y B). Sin embargo, la dolomita, aunque

aparece en forma de cristales idiomorfos, éstos presentan evidentes huellas de disolución (Figs. 42 C), por lo que se han interpretado como heredados. Al igual que la calcita, las morfologías con las que se presenta el yeso en la muestra AL-1, bien en cristales idiomorfos (Fig. 42 D) o masivo, pero con tendencia a formar cristales tabulares y aciculares (ver Fig. 42 A), permiten interpretarlo como un mineral neoformado, al contrario de lo que ocurría en las muestras más distales de los manantiales termales de Alicún de las Torres. Además, en este filtro, son más frecuentes los cristales de barita, celestina, con morfología en roseta (Fig. 42 E), y baritocelstina (Fig. 42 F). En menor cantidad se han identificado también nódulos de oxi-hidróxidos de Fe (Fig. 42 G), así como algunos pequeños cristales idiomorfos de pirita (Fig. 42 H). Estos dos minerales, a pesar de sus características morfológicas, parecen ser heredados.

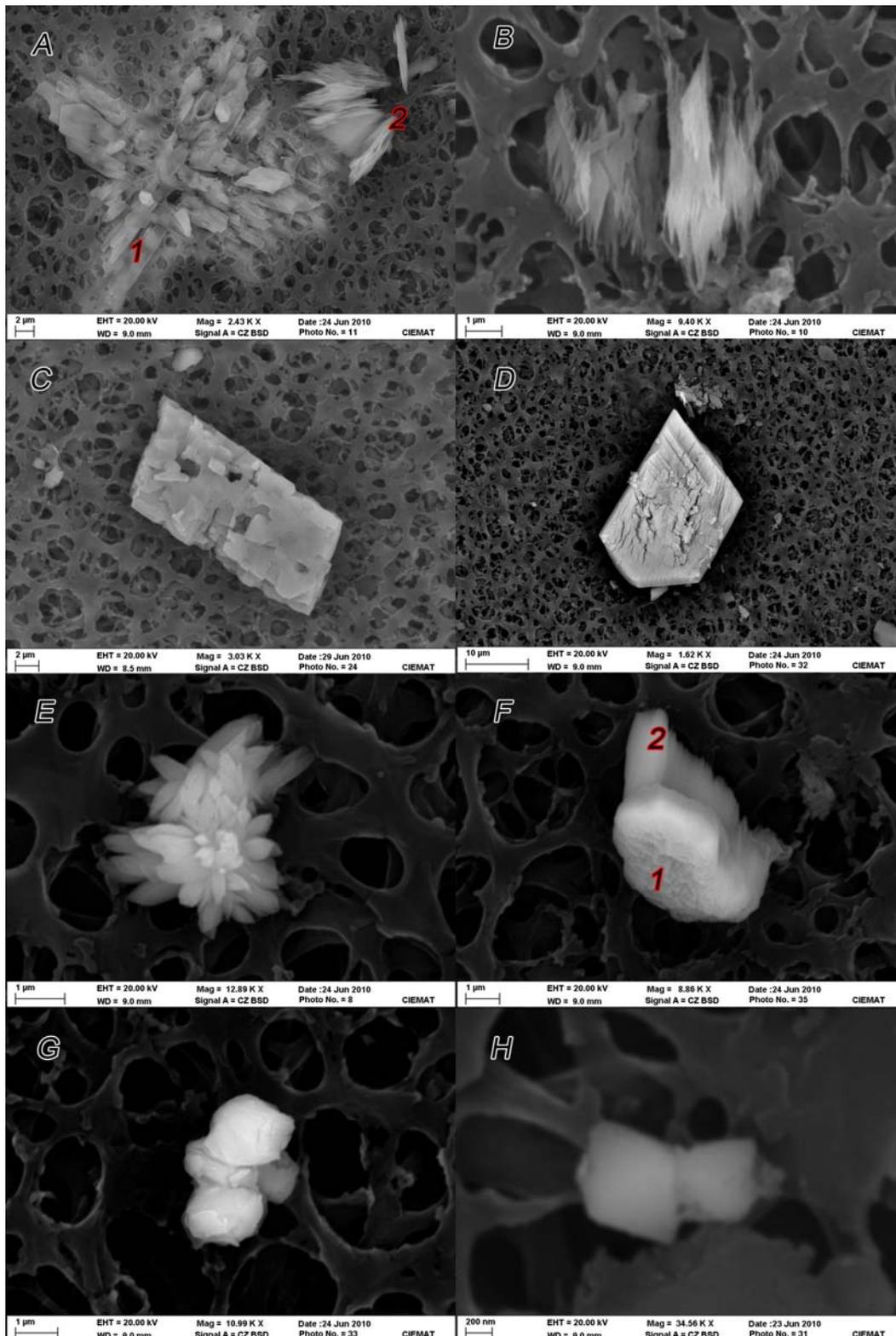


Fig. 42. Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra AL-1. A) 1. Yeso idiomorfo a subidiomorfo neoformado; 2. Calcita en láminas neoformada; B) calcita en láminas neoformada; C) dolomita heredada con huellas de disolución; D) cristal de yeso idiomorfo neoformado; E) celestina en roseta neoformada; F) barito-celestina neoformada en la que el 1 representa las zonas más ricas en Ba y el 2 en Sr; G) agregados de oxi-hidróxidos de Fe y H) cristales idiomorfos de pirita.

Por último, se analizó el filtro perteneciente a la muestra **VDT-1**, que, como ya se ha dicho, representa a las aguas de descarga del denominado flujo A, el cual parte desde la unidad de El Mencal y descarga en los manantiales de Alicún de Ortega. El mineral principal identificado en este filtro es el yeso, con morfologías similares a las descritas para el detectado en el filtro de la muestra AL-1. Es decir, formando fundamentalmente cristales idiomorfos (Fig. 43 A), o como masas en forma de rosetas (Fig. 43 B). Ambos tipos se han interpretado como neoformados, aunque no se descarta la presencia de otros cristales heredados. Junto al yeso se han identificado también thenardita (Fig. 43 C), barita (Fig. 43 D) y celestina, así como sus términos intermedios (Fig. 43 E y F), todos ellos neoformados, de acuerdo con sus respectivas morfologías. Asociados a estos sulfatos, aparecen cristales de dolomita y de feldespatos potásico, ambos con evidentes signos de corrosión (Figs. 43 G y H), e interpretados como heredados, así como alumino-silicatos de Mg, impregnados con NaCl (ver Fig. 43 D).

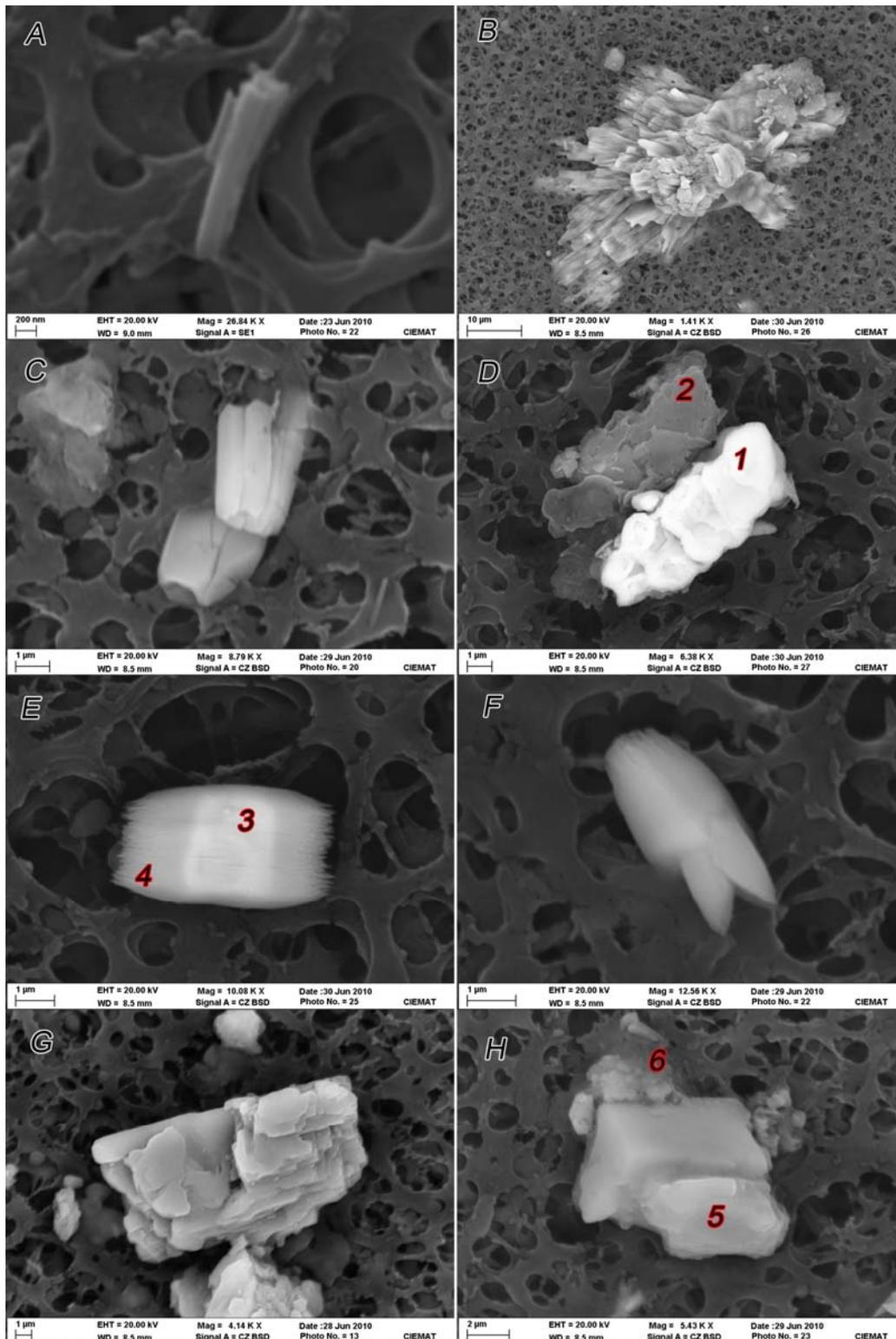


Fig. 43. Imágenes electrónicas en electrones retrodispersados de los minerales más importantes identificados en el filtro de la muestra VDT-1. A) 1. Yeso idiomorfo neoformado; B) yeso masivo formando roseta en la que se aprecian los cristales aciculares y tabulares de dicho mineral; C) cristales idiomorfos de thenardita neoformada; D) 1. Barita; 2. Aluminosilicato de Mg. E) barito-celestina en la que: el 3 corresponde a las zonas ricas en Ba y el 4 en Sr; F) celestina idiomorfa y neoformada; G) fragmento heredado de dolomita; H) 5. Feldespato potásico heredado; 6. Calcita posiblemente neoformada.

En resumen y a modo de conclusiones preliminares, se puede argumentar que:

1º) Las aguas *en las zonas más próximas al área de recarga* del Flujo B llevan en suspensión numerosos fragmentos xenomorfos e idiomorfos de **calcita** y **dolomita**, respectivamente. Estos fragmentos carbonatados son partículas heredadas procedentes, probablemente, de los materiales carbonatados de los tramos superiores de la Unidad de Blanquizaes. De esta misma Unidad, más concretamente de los niveles intercalados con yesos, probablemente procedan los cristales de **yeso** parcialmente disueltos que se han identificado en los filtros de las muestras tomadas en esta misma zona, HV y LECH. Junto a estos minerales, se han identificado **aluminosilicatos** ferro-magnesianos cálcicos, también heredados y procedentes probablemente las formaciones metapelíticas de los mantos alpujarrides.

2º) A medida que las aguas se aproximan a las *zonas de descarga* y, por lo tanto, se hacen más evolucionadas, en los filtros utilizados para tomar las muestras se identifican las mismas fases carbonatadas pero con las siguientes diferencias. La calcita aparece en forma de cristales con morfologías indicativas de su neoformación en el filtro, mientras que la dolomita, aunque formando cristales idiomorfos, presenta huellas evidentes de disolución, por lo que se han considerado como heredados. Ambos hechos parecen corroborar el proceso de desdolomitización que se sugirió anteriormente. Igualmente, el yeso en estos filtros aparece formando cristales idiomorfos a subidiomorfos, indicando su neoformación durante el proceso de desecación de los filtros. Este hecho es también coherente con el análisis realizado de los índices de saturación del agua con respecto a dicho mineral, en el que se indicaba que las aguas estaban en estado de subsaturación con respecto a este mineral, estado que iba disminuyendo al evolucionar dichas aguas (ver Fig. 32). La frecuente presencia de barita, celestina y baritocelstina en estos filtros también es coherente con la evolución de los I.S. de estos minerales en estas muestras de agua, reflejada en la Fig. 44A y B.

3º) El análisis mineralógico del filtro de la muestra VDT-1, procedente *de la zona de descarga del Flujo A*, ha permitido identificar cristales de yeso, tanto heredados, probablemente procedentes del substrato triásico de la Unidad Hidrogeológica de El

Mencal, como neoformados, debidos a la sobresaturación del agua al desecar los filtros. Además, se han identificado también la celestina y barita como en los filtros de las muestras del flujo B. Sin embargo, la thenardita solamente se ha identificado en el filtro de esta muestra, lo que es coherente con que estas aguas son las más ricas en Na de todo el sistema. No obstante, como se muestra en la Fig. 44 C, la sobresaturación necesaria para conseguir la precipitación de esta fase mineral a partir de estas aguas es muy superior al de las otras fases minerales también neoformadas.

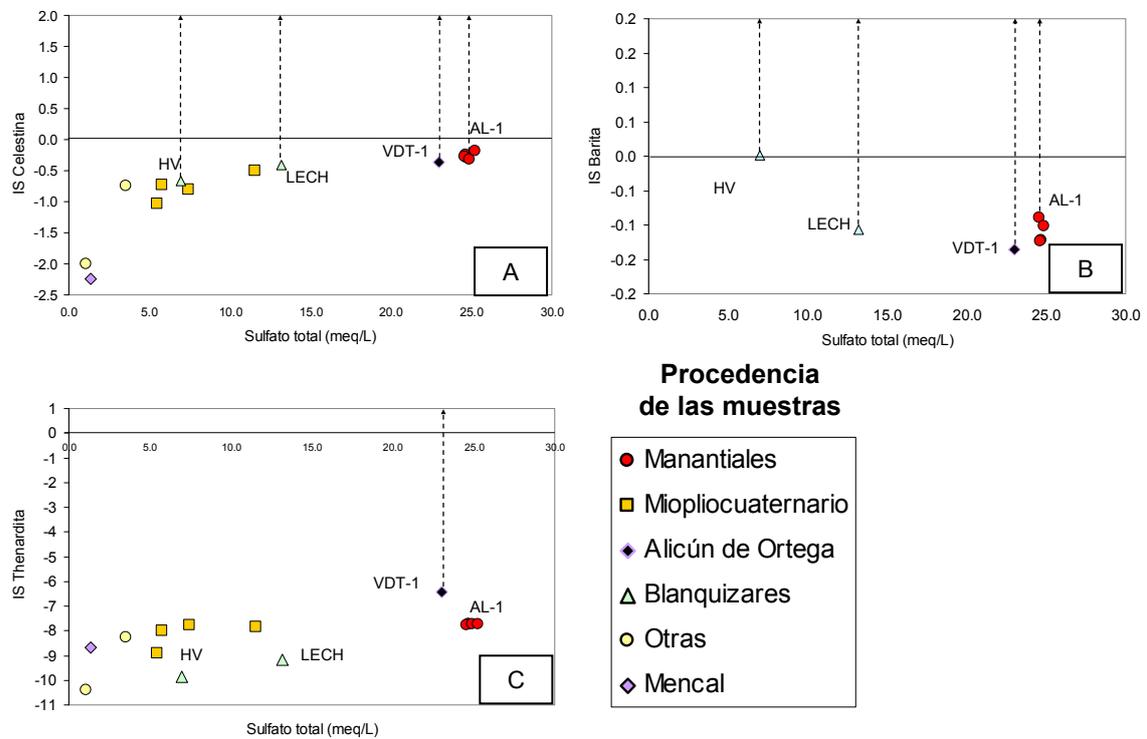


Fig. 44. Evolución del I.S. de las muestras con respecto a: A) la celestina; B) la barita y C) la thenardita, frente al contenido en SO_4^{2-} de las aguas. Las flechas discontinuas representan la sobresaturación necesaria para que las muestras de agua alcancen la sobresaturación con respecto a cada una de las fases sulfatadas mencionadas.

6. HIDROQUÍMICA ISOTÓPICA

6. 1. Isótopos Estables

6. 1. 1. Muestras

Para la determinación de los isótopos estables de las aguas del sistema se han utilizado las 16 muestras recogidas en las campañas realizadas en Febrero y Septiembre del 2009, así como 52 muestras tomadas entre Mayo del 2006 y Diciembre del 2009. De ellas, 48 proceden de los manantiales termales de Alicún de las Torres; 6 de la acequia denominada el Toril, tomadas a distintas distancias del manantial principal, 4 proceden de los acuíferos detríticos de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal, 6 del acuífero de Blanquizares, 1 de la subunidad del Cerro de Alicún, 1 de la subunidad de El Mencal y 2 en otras zonas o acuíferos de la Unidad Hidrogeológica de El Mencal. Además, se tomaron 10 muestras de mármoles y calizas que forman los relieves circundantes y pertenecientes a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza y 5 de las calizas subbéticas pertenecientes a la Unidad Hidrogeológica de El Mencal. Los valores del $\delta^{13}\text{C}$ de estas muestras se utilizaron para determinar el posible origen del DIC de las aguas del Sistema Termal objeto de estudio.

6. 1. 2. Valores de δD y $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas

En la Fig. 45 se han representados los valores isotópicos de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de las 68 muestras analizadas junto a la línea meteórica global (MWL) de Craig (1961), representada por la ecuación $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$; las líneas meteóricas existentes en la cuenca mediterránea (EMWL y WMWL), las cuales presentan excesos en deuterio “D” algo mayores (22‰ y 14‰ respectivamente) (Gat y Carmi, 1970; Gat et al., 2003 y Celle-Jeanton, 2001); y la recta de evaporación (R.E.) de las aguas del sistema. En dicha Fig. se observa que, en general, las muestras de aguas subterráneas analizadas se sitúan en torno a la MWL, con unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre -9 y -5.5‰, y de δD entre -50 y -67‰ (Fig. 46). Los valores más empobrecidos en los dos isótopos pesados corresponden a las muestras del acuífero de Blanquizares, y proceden de los manantiales termales de Alicún, de la acequia aliviadero del Toril, y del sondeo del

Cortijo de Casa Blanca, el cual toma el agua de la subunidad de Blanquizares. Así, por ejemplo, las aguas del manantial de Alicún de las Torres presentan, en general, valores medios de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en torno a -8.5‰ y -60‰ (V-SMOW) respectivamente, que son similares a los de las aguas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca. Por el contrario, las muestras más enriquecidas en ^{18}O y D son las procedentes de los acuíferos detríticos miopliocuaternarios y de las subunidades de El Mencil y del Cerro de Alicún, respectivamente, las cuales tienen unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre -7.32 y -5.54‰ (V-SMOW), y de δD entre -47 y -59‰ (V-SMOW), situándose claramente a la derecha de la MWL.

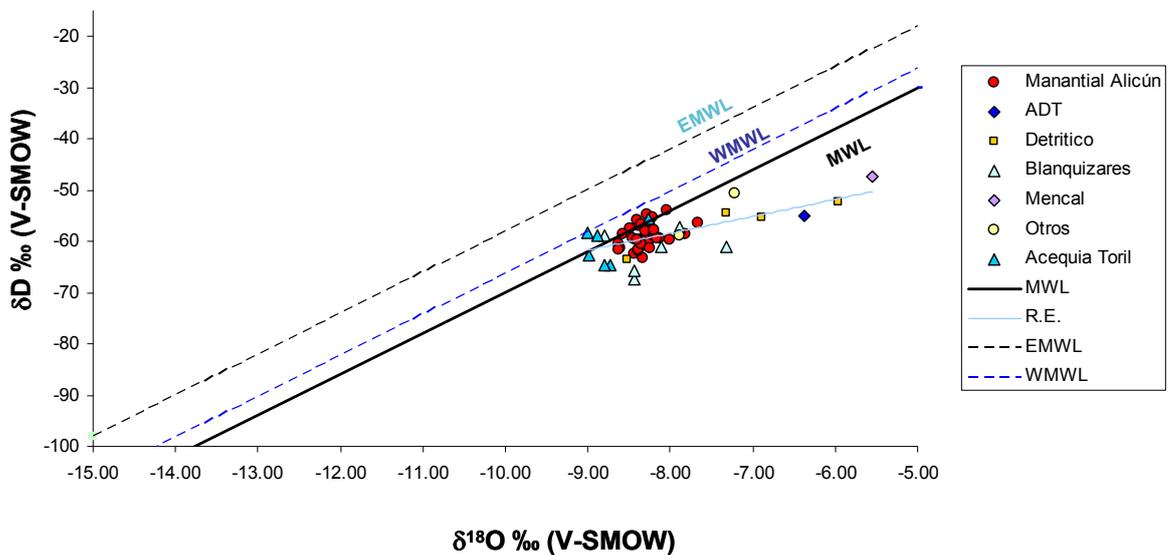


Fig. 45. Representación gráfica de los valores de δD frente a los de $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua del sistema termal de Alicún de las Torres. MWL: línea meteórica global (Craig, 1961); WLMWL: línea meteórica local ponderada (Fernández-Chacón, 2009); LGWL: línea de aguas subterráneas local.

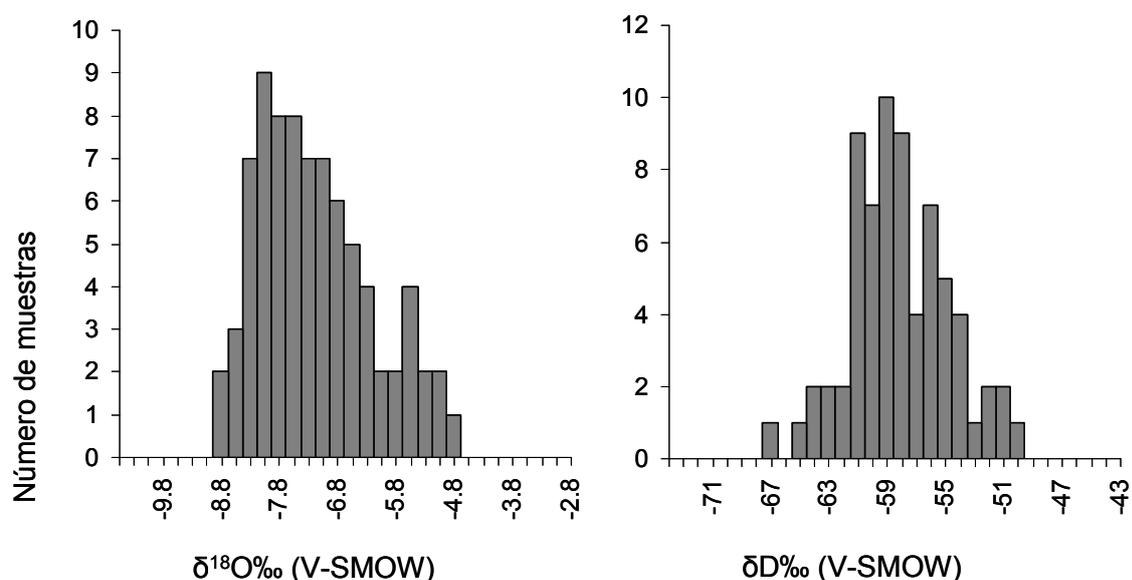


Fig. 46. Histogramas de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres y sus alrededores.

Del análisis de la posición relativa de las muestras en el gráfico de la Fig. 45 se desprende que, a pesar de que la influencia del área peri-mediterránea podría ser importante, son pocas las muestras que tienen un exceso de D por encima de 10 unidades de δ , lo que descarta aportes importantes de precipitaciones de origen mediterráneo (Gat y Carmi, 1970; Gat et al., 2003). Si este fenómeno hubiese ocurrido, las muestras se situarían entre las líneas del agua mediterráneas (EMWL y WMWL) y la MWL de Craig (1961). Este hecho es coherente con la recta que representa el agua de precipitación de la Península Ibérica que, según Araguas-Araguas y Díaz Teijeiro, 2005, es: $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 7.8$, la cual muestra una pendiente idéntica a la MWL, pero con un exceso de D ligeramente inferior a esta última y, por lo tanto, sin aportes mediterráneos apreciables. Del mismo modo, Fernández-Chacón (2009) obtuvo una ecuación muy similar ($\delta\text{D} = 7.4\delta^{18}\text{O} + 6.75$) para el agua de precipitación en la zona objeto de este estudio, la cual está de acuerdo con lo observado por Longinelli y Selmo (2003) para el agua de precipitación en Italia. Estos últimos autores también obtuvieron pendientes próximas a 8 y valores de exceso en D menores de 10 unidades de δ ($\delta\text{D} = 7.6\delta^{18}\text{O} + 9.2$). Sin embargo, estos autores sí llegaron a encontrar una gran variabilidad en los valores de exceso en D, hasta de +19, cuando consideraron episodios estacionales de recarga. Por lo tanto, incluso en una zona situada en pleno centro de la cuenca

mediterránea, como es el caso de la Península Italiana, la recarga efectiva de los acuíferos presentan valores de D próximos a +10, que es el teórico de la MWL de Craig (1961), lo que concuerda con los datos de precipitación en España y con los obtenidos a partir de las muestras del Sistema Termal de Alicún de las Torres.

El exceso en deuterio D, tal y como lo definió Dansgaard (1964), constituye un parámetro que permite detectar masas de humedad procedente de áreas continentales, así como definir muestras de agua que están afectadas por evidentes procesos de evaporación (Gat, 2000). En el caso del Sistema Termal de Alicún de las Torres, las muestras de agua subterráneas se alinean en torno a una recta, denominada recta de evaporación (RE) que, teniendo su origen en la recta MWL, presenta una pendiente de 3.3 ($\delta D = 3.3\delta^{18}O + 32.1$). Este valor es similar al obtenido en otras áreas de latitudes intermedias con clima semiárido (Gat, 1996). Así, por ejemplo, en esta misma cuenca, Fernández-Chacón (2009) obtiene rectas de evaporación con una pendiente media de 4.3. Sin embargo, este mismo autor, para alguna de las unidades hidrogeológicas de la cuenca, obtiene rectas de evaporación con pendientes similares a la obtenida en este estudio. Así mismo, las aguas de lluvia de regiones áridas del norte de África, por ejemplo en Túnez, se alinean en torno a rectas de evaporación con pendientes de 5.4 (Jeribi et al., 2004); en Marruecos, en torno a rectas con pendientes de 4.9 (Ouda et al., 2005); y, en Egipto, a rectas con pendientes de 6.4 (Hamza et al., 2004). De hecho, rectas de evaporación con pendientes comprendidas entre 1 y 3 son normales en el norte de África y en el sur de la Península Ibérica. Así por ejemplo, en el Parque Nacional de Doñana se han registrado rectas de evaporación con pendientes de 4.4 para las aguas superficiales, y pendientes algo menores, comprendidas entre 2 y 3, para los niveles afectados por procesos de fraccionamiento isotópico debidos a la difusión del agua en el suelo y a la evaporación asociada (Lozano et al., 2001)

De acuerdo con todo ello, se sugiere que las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres se pueden clasificar en dos grupos diferentes:

i) El primero agruparía las muestras de aguas más ligeras y estaría integrado por las procedentes del acuífero carbonatado de Blanquizares; es decir, las tomadas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las de los manantiales termales de Alicún de las Torres y las de la acequia del Toril. En ésta, la tendencia observada hacia valores más ligeros en los

puntos más distales puede estar relacionada con la paulatina precipitación de calcita en forma de travertino, ya que el O_2 de este carbonato tiene valores próximos +22‰ (V-SMOW), y/o con los procesos de desgasificación de CO_2 , a pesar de que estos procesos suelen ser más comunes en sistemas diagénéticos cerrados, en los que la razón roca/agua es alta, que en sistemas abiertos como es el de Alicún de las Torres (Sheppard, 1986). A este primer grupo pertenecen también las muestras de agua tomada en el sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las cuales presentan valores algo más negativos en el δD . Todos estos valores isotópicos son, en general, más negativos de lo esperado, lo que se puede justificar por recargas a altitudes relativamente altas. Por ejemplo, el manantial de Alicún de las Torres está situado a una altitud de 789 m.s.n.m., altitud similar a la de la ciudad de Granada (680m). Sin embargo, el agua de lluvia en esta ciudad presenta un valor medio ponderado de -7.4 ‰ (V-SMOW) (Delgado et al., 1991) frente a los valores de aproximadamente -8.5 ‰ (V-SMOW) del manantial de Alicún. Considerando que el efecto altitud origina cambios en los valores de $\delta^{18}O$ entre -0.2 y -0.5‰ por cada 100m de cota (Moser y Stichler, 1974; Gat, 1980; Niewodniczanski et al., 1981; Holdsworth et al., 1991; Cruz San Julian et al., 1992; Raya et al., 2003), sería posible estimar la altitud media de la recarga. Raya (2003) y Raya et al., (2004) obtuvieron diferentes gradientes por el efecto altitud en función de los tramos que consideraron. Así, para el tramo comprendido entre 670 y 2.200 m.s.n.m. obtuvieron un gradiente para el $\delta^{18}O$ de -0.2 ‰/100m, lo que permite estimar que la altitud media de la recarga de los manantiales de Alicún de las Torres se sitúa en 1400 m.s.n.m, aproximadamente, Valores similares (1350-1550 m.s.n.m) han sido estimados por Fernández-Chacón (2009)

ii) El segundo grupo de muestras estaría integrado por las aguas procedentes de los acuíferos detríticos miopliocuaternarios y de las subunidades de El Mencil y del Cerro de Alicún. Estas muestras se caracterizan por situarse a la derecha de la recta MWL, presentando un exceso en D por debajo de 10 unidades de δ , incluso con valores negativos de hasta -4. Estos valores son indicativos de procesos de evaporación que, de alguna forma, están afectando al acuífero y/o a las condiciones de recarga (Gat, 1996, 2000). La diferencia existente entre este conjunto de muestras, pertenecientes al denominado Flujo A, con respecto a las muestras del Flujo B puede explicarse considerando que las zonas de recarga de estas últimas tienen una altitud media comprendida entre 1450 y 1800 m, mientras que las aguas del flujo A se recargan a

altitudes inferiores y, por lo tanto, enriquecidas en los isótopos pesados por el efecto altitud. Además, en las zonas en las que se tomaron estas muestras es muy frecuente la evaporación del agua superficial, lo que conlleva un enriquecimiento en los isótopos pesados de estas aguas (Custodio y Llamas, 1983 y Gat y Garmi, 1970), desplazándolas así hacia la derecha de la recta MWL de Craig (1961)

Por otra parte, el seguimiento realizado durante 4 años de las señales isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) de las aguas de los manantiales de Alicún de las Torres y del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, ubicado en la subunidad de Blanquizaes, ha permitido evaluar la variabilidad temporal de la signatura isotópica de dichas aguas (Fig. 47). De acuerdo con esta representación gráfica, ambas signaturas isotópicas son bastante constantes a lo largo del tiempo, lo que sugiere que las recargas estacionales no parecen afectar a las aguas del sistema. Este hecho indicaría la existencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil.

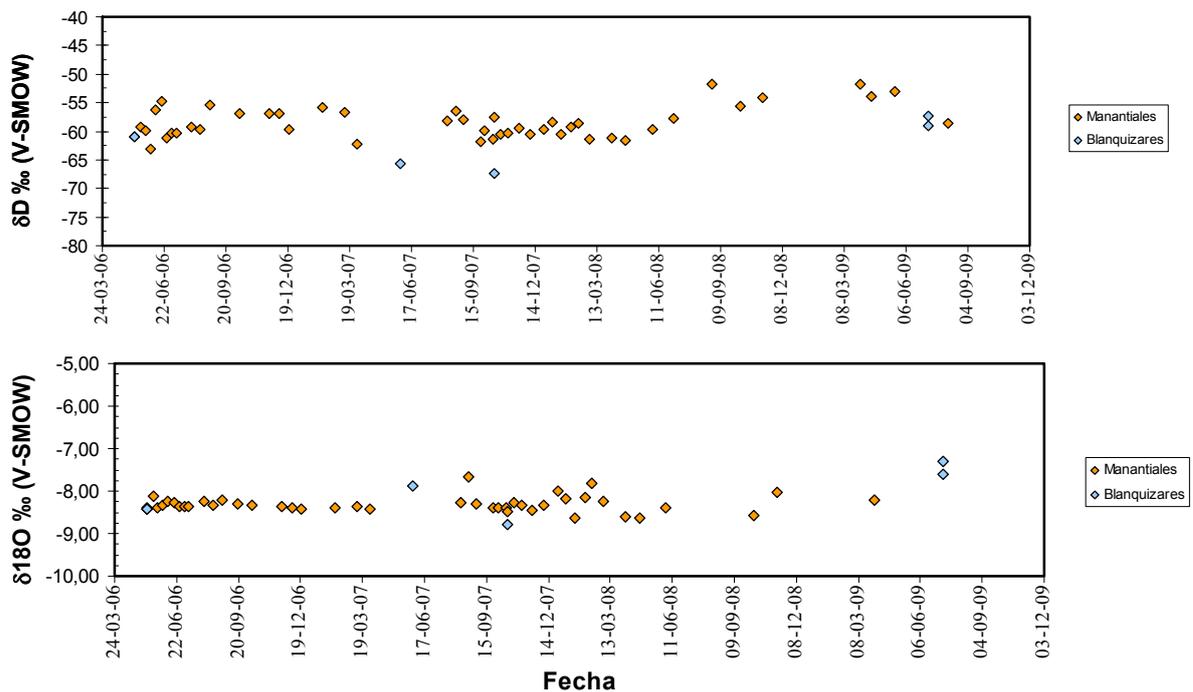


Fig. 47. Evolución de las señales isotópica δD y $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas procedentes del manantial termal de Alicún y del sondeo del cortijo de Casa Blanca.

6. 1. 3. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ del DIC de las aguas

Por lo que se refiere a las señales isotópicas del carbono inorgánico disuelto ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) en las aguas del sistema (Fig. 48), se observa que éstas cubren un amplio rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$, el cual está comprendido entre -2‰ (V-PDB), valor de alguna muestra tomada en el manantial termal de Alicún de las Torres, y -11‰ (V-PDB) de alguna otra procedente del acuífero miopliocuatrnario (ver Fig. 48)

Las señales isotópicas ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) de las muestras procedentes de los manantiales de Alicún de las Torres se distribuyen alrededor de un valor medio de -4.5‰ (V-PDB). Del mismo modo, las aguas procedentes de la salida del manantial, concretamente del aliviadero de la acequia del Toril, tienen valores comprendidos entre -3 y -4‰ , por lo que se puede decir que el DIC de estas aguas está ligeramente enriquecido en ^{13}C con respecto a las del manantial. A su vez, las muestras del sondeo del cortijo de Casa Blanca, procedentes del acuífero carbonatado de Blanquizares, presentan valores comprendidos entre -5.8 y -7‰ (V-PDB), los cuales son muy similares a los medidos en las muestras de los manantiales de Alicún de las Torres. Un valor similar, -5.24‰ (V-PDB), se ha medido en la muestra ADT-1, procedente de la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega. Por otra parte, las muestras más empobrecidas en ^{13}C son las procedentes del acuífero detrítico de la Unidad Hidrogeológica de El Mencil, cuyos valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ oscilan entre -8 y -11‰ (V-PDB), así como la muestra procedente de la subunidad de El Mencil, que presenta un valor de $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente -10‰ (V-PDB) (Fig. 49)

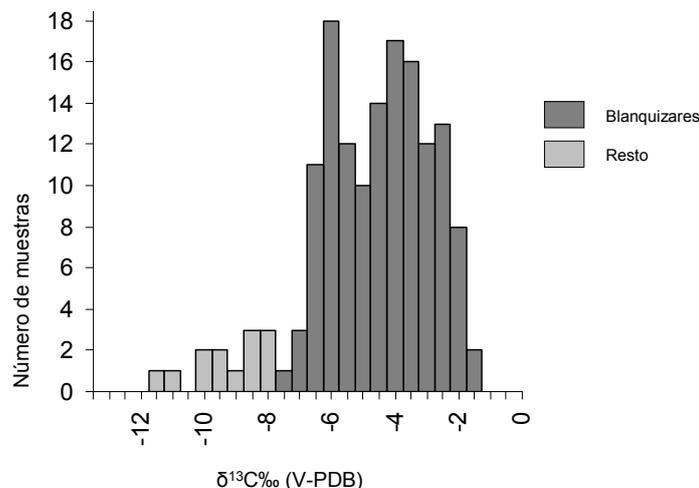


Fig. 48. Histograma de los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en las muestras de agua del Sistema Termal de Alicún de las Torres.

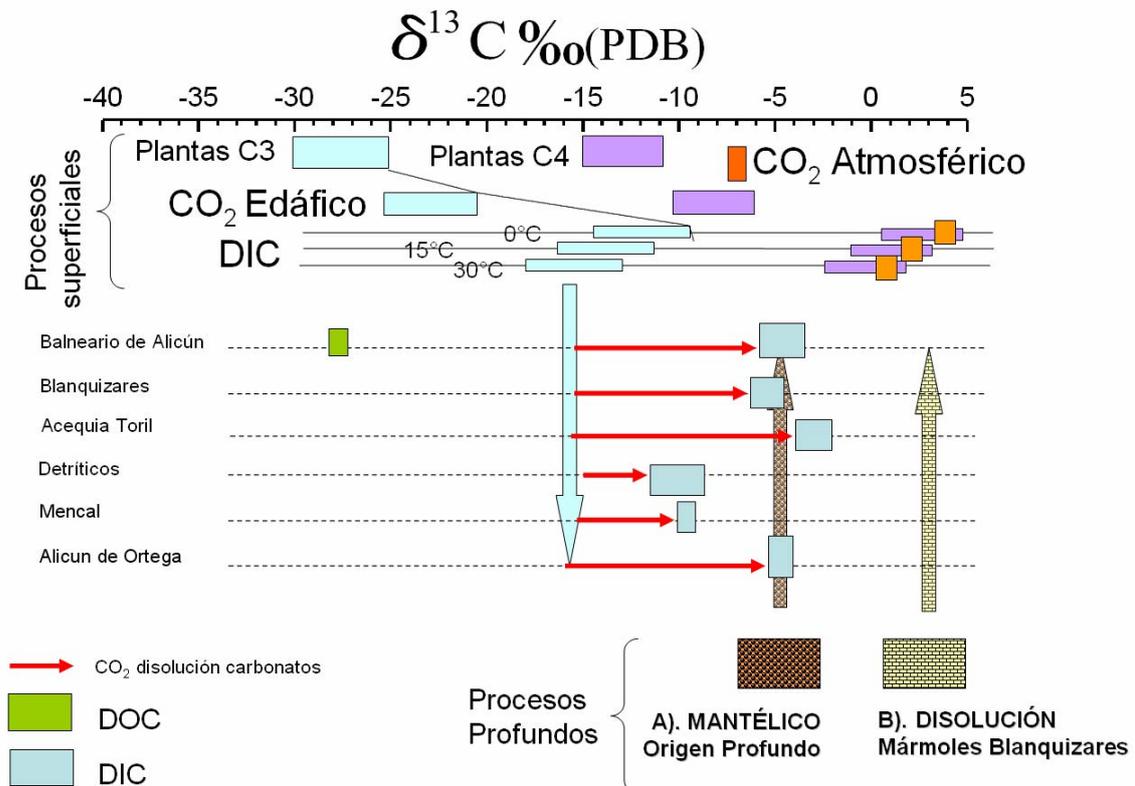


Fig. 49. Representación gráfica de la signatura isotópica del carbono inorgánico disuelto (DIC) en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres. En la parte superior se representan los valores isotópicos más frecuentes de las plantas de tipo C3 y C4 (Deines, 1980). El CO_2 edáfico está enriquecido en un 4.5 ‰, aproximadamente, con respecto a la biomasa vegetal (Cerling, 1984; 1991). La diferencia entre los valores del CO_2 edáfico y del DIC depende de la temperatura y del pH. Este valor será próximo a 0‰ a pH cercanos a 5, pero llega a ser relativamente independiente del pH a valores comprendidos entre 7.5 y 8 (Romanek et al., 1992). Considerando que los medios en los que precipitan los carbonatos son relativamente básicos, el efecto del pH puede despreciarse, ya que solamente es efectivo para valores de pH inferiores a 7.5. Por lo tanto, en este caso, sólo se considerará el efecto temperatura. De este modo, se pueden hacer cálculos teóricos del $\delta^{13}\text{C}$ del DIC y la calcita, considerando que: i) el sistema calcita-bicarbonato es relativamente simple e independiente de la temperatura, enriqueciéndose siempre la calcita en un 1 ‰ (Romanek et al., 1992); y ii) la ecuación que relaciona el fraccionamiento isotópico del C para el sistema calcita- CO_2 en función de la temperatura (Romanek et al., 1992). Para la realización del esquema hemos considerado temperaturas de 0°C, 15°C y 30°C. (Fig. modificada de Reyes et al., 1998; Delgado y Reyes, 2004). En la parte inferior de la figura están representados los posibles procesos profundos, con la situación de los mármoles y calizas de Blanquizares y las flechas rojas representan el aporte de C procedente de la disolución de carbonatos

De lo anteriormente expuesto se deduce que las muestras de aguas estudiadas se pueden agrupar en dos conjuntos en función de sus valores de $\delta^{13}\text{C}$. El primero, formado por las muestras de agua tomadas en los manantiales termales de Alicún de la Torres, en la acequia-aliviadero del Toril, en el cerro de Alicún de Ortega y en las de la unidad de Blanquizares, presentan valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ comprendidos entre -3 y -7‰ (V-PDB), con un máximo alrededor de -4‰ (V-PDB), mientras que el segundo, constituido por las

muestras del acuífero detrítico y por la muestra de la subunidad de El Mencal, presenta valores mucho más negativos, alcanzando cifras de hasta -11‰ (V-PDB).

En función de estas signaturas isotópicas, y tomando como referencia la Fig. 49 y considerando que en la zona de recarga el agua meteórica siempre incorpora C ligero (^{12}C) procedente de la cobertera vegetal (Cerling, 1984 y 1991), se sugiere que los principales procesos profundos que pueden aportar C a las aguas son, por una parte, la disolución de rocas carbonatadas, fundamentalmente los mármoles y calizas del manto de Blanquizaes, los cuales presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ comprendidos entre 2.35 y 2.75 ‰ (V-PDB) en las 5 muestras analizadas, y por otra, el aporte de origen mantélico, más profundo que el anterior y, caracterizado por valores próximos a -5 ‰ (V-PDB) (ver Fig. 49) (Hoefs, 1980). Por consiguiente, estos procesos profundos son los que pueden aportar C inorgánico a las aguas, explicándose así los valores relativamente intermedios del $\delta^{13}\text{C}$ que tienen las aguas de este grupo. A este hecho hay que añadir que el contenido en DIC de estas (≈ 5.5 mmol/L) es prácticamente el doble que el de las del segundo grupo (≈ 3 mmol/L), lo que sugiere que las primeras han tenido que captar ese C de otra fuente adicional a la orgánica, como puede ser el procedente de la disolución de la dolomita de los materiales calcáreos del sistema durante el proceso de desdolomitización ya apuntado descrito en el apartado dedicado al modelo hidrogeológico conceptual del Sistema Termal de Alicún de Las Torres.

Las muestras pertenecientes al segundo grupo, caracterizado por valores más dispersos y negativos de $\delta^{13}\text{C}$, están afectadas por un mayor aporte de ^{12}C procedente de la descomposición de la cobertera vegetal, ya que el CO_2 originado por los procesos de respiración propios de ambientes edáficos está muy empobrecido en ^{13}C (Cerling, 1984). A este hecho, hay que añadir que las muestras de este grupo se pueden relacionar con una zona de recarga asociada a un medio vadoso, el cual, incluso en sistemas áridos, tiene concentraciones de CO_2 muy superiores a las concentraciones existentes en la atmósfera (Quade y Cerling, 1990) y con valores muy negativos $\delta^{13}\text{C}$. De hecho, son frecuentes contenidos en CO_2 comprendidos entre 4,000 y 8,000 ppmV frente a los 370 ppmV de la atmósfera, llegando a alcanzar valores de hasta 25,000 ppmV en suelos de zonas climática húmedas (Cerling, 1991). Estos dos hechos, pueden coexistir en las

zonas de recarga de las aguas pertenecientes a este grupo, lo que justificaría los valores de hasta -11 ‰ (V-PDB) medidos en alguna muestra de este grupo.

Por último, se ha analizado también la evolución del DIC y del pH del agua de la acequia-aliviadero de El Toril a distintas distancias del manantial principal de Alicún de las Torres. Este análisis ha tenido como finalidad determinar la evolución del C a lo largo de unos 700m desde la salida del manantial (Fig. 50). En ese tramo, las aguas del manantial evolucionan perdiendo C, tanto por desgasificación de CO₂ como por la precipitación de calcita en forma de travertinos.

A lo largo del trayecto se observa un ligero incremento en los valores de $\delta^{13}\text{C}$, lo que sugiere que durante los procesos fotosintéticos, abundantes en dicha acequia-aliviadero, se produce fundamental y preferentemente el consumo del ^{12}C (Hollander y Mckenzie, 1991; Aravena et al., 1992). La presencia de abundantes algas a lo largo de todo el cauce, junto con los procesos inorgánicos de desgasificación, en los que se libera preferentemente el ^{12}C (Mook et al., 1974), explicarían la evolución en la composición isotópica del DIC hacia valores más positivos y el incremento progresivo del pH (ver Fig. 50). Por ello, se sugiere que la conjunción de estos factores biológicos y fisico-químicos podría justificar esta tendencia anómala de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las aguas de la acequia aliviadero, ya que la precipitación de travertinos, normalmente enriquecidos en 1 ó 2 unidades de δ respecto al DIC (Turi, 1986; Romanek et al., 1992), debería conducir a valores cada vez más negativos del DIC de las citadas aguas, al contrario de lo que realmente ocurre (ver Fig. 50).

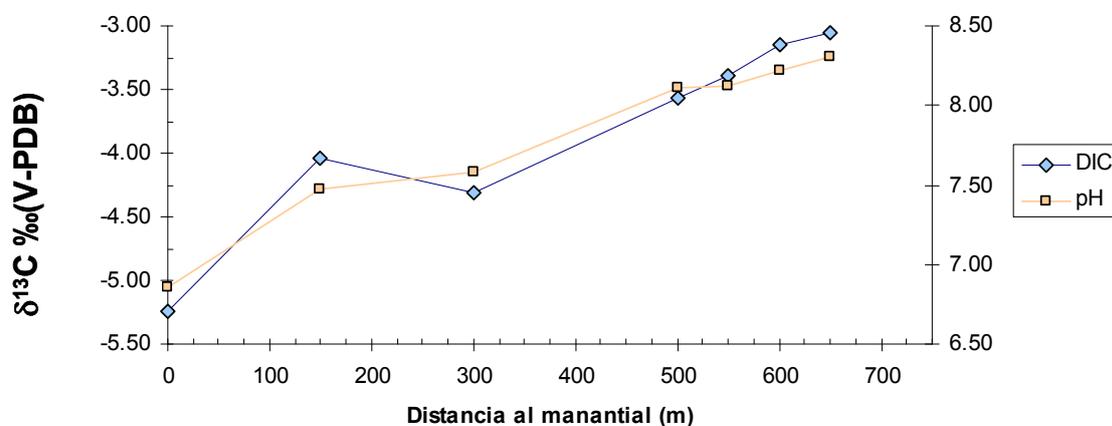


Fig. 50. Representación de la evolución de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las aguas en función de la distancia desde la salida del manantial principal.

A modo de conclusión preliminar, se puede argumentar la utilidad del estudio de los isótopos estables del H y el O para deducir que durante la evolución de las aguas del sistema han tenido lugar procesos de evaporación, desgasificación de CO₂ y/o de interacción agua/roca, y que las lluvias procedentes del área marítima mediterránea no han tenido influencia en los valores de δD y $\delta^{18}O$ de las aguas del sistema termal estudiado. Además, se ha puesto de manifiesto que, dada la escasa variación de los valores de estos isótopos a lo largo del tiempo, las aguas del sistema no están afectadas por recargas estacionales, lo que es indicativo de la existencia de un acuífero relativamente confinado, posiblemente con una contribución importante de agua fósil. A su vez, el estudio del fraccionamiento isotópico del carbono ha permitido establecer el origen del DIC en las aguas del sistema y estudiar la variación de la signatura isotópica de las aguas del manantial desde su salida hasta que se produce la desgasificación y precipitación de los travertinos, evolución que está muy afectada y condicionada, además, por procesos biológicos, los cuales alteran la evolución normal de la signatura isotópica de estas aguas.

6. 2. Isótopos Radiactivos

6. 2. 1. Muestras

Las muestras utilizadas para el estudio de los isótopos radiactivos en las aguas del sistema termal a Alicún han sido: AL-35, recogida durante la campaña de toma de muestras realizada en Febrero de 2009, y G-1, OL-1, HV-1, ADT-1, AL-1, AL-2, AL-3 y AL-4, tomadas durante la campaña de Septiembre del mismo año.

De estas muestras, AL-1, AL-2, AL-3, AL-4 y AL-35 se tomaron en los manantiales termales de Alicún, la muestra G-1 procede del sondeo de abastecimiento de Gorafe, HV-1 se tomó en el manantial de Hernán-Valle, ADT-1 pertenece a un manantial de Alicún de Ortega y OL-1 de una fuente fría localizada a los pies del cerro de El Mencil.

6. 2. 2. El U disuelto y la relación $^{234}U/^{238}U$ (A.R)

La concentración de U en las muestras estudiadas se ha determinado independientemente por campañas. Así, el contenido en U correspondiente a la muestra

AL-35, recogida en la primera campaña y determinado mediante KPA es muy semejante, tanto en la alícuota sin acidular como en la acidulada (Tabla 13). Este hecho es indicativo de que la escasa cantidad de U existente en este agua se encuentra solamente en solución verdadera y no asociado a coloides naturales o neoformados en el agua durante su almacenamiento.

Tabla 13. Concentración de U en la muestra AL-35 del manantial de Alicún de las Torres medido mediante KPA

Referencia	U (ppb) sin acidular	U (ppb) aciduladas y filtradas
AL-35	1.7	1.5

El análisis de las actividades del ^{238}U , ^{234}U y del contenido total de U mediante espectrometría α (Tabla 14) muestra que: i) el contenido total de U medido mediante esta técnica es ligeramente superior al medido mediante KPA y que la relación $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ es muy superior a la unidad, lo que es un fenómeno normal en las aguas oxidantes como se explicará más adelante.

Tabla 14. Análisis isotópico del U de la muestra AL-35 mediante espectrometría α

Referencia	Actividad ^{234}U (mBq/L)	Actividad ^{238}U (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	[U] ($\mu\text{g/L}$)
AL-35	39 ± 1	23 ± 1	1.70 ± 0.09	1.86 ± 0.06

Dada la ligera discrepancia existente entre las concentraciones de U total de la muestra AL-35 obtenidas por KPA y por espectrometría alfa, la muestra fue también analizada por espectrometría de masas acoplada a un sistema de inducción de plasma (ICP-MS), lo que ha permitido establecer la comparación entre los valores obtenidos mediante las tres técnicas (Tabla 15) Los resultados muestran la concordancia existente entre los obtenidos mediante espectrometría alfa y por ICP-MS, mientras que el obtenido mediante KPA resulta ser algo inferior. En cualquier caso, se puede decir que las aguas termales de Alicún se caracterizan por su bajo contenido en U total, comprendido aproximadamente entre 1 y 2 ppb, a pesar de su naturaleza oxidante y sulfatada-bicarbonatada, condiciones idóneas para transportar mayor cantidad de U en forma de complejos bicarbonatados y/o sulfatados de UO_2^{2+} . Esta escasa cantidad de U disuelto

sugiere que las aguas del manantial de Alicún interaccionan con rocas con escasa cantidad en este elemento.

Tabla 15. Comparación entre de los resultados obtenidos para la concentración de U total de la muestra AL-35 por las distintas técnicas analíticas empleadas.

Referencia	U (ppb) (KPA)	U (ppb) (ICP-MS)	U (ppb) (ESPECTR. α)
AL-35	1.5	1.75	1.86 \pm 0.06

Al igual que se ha hecho para la muestra AL-35, las muestras tomadas durante la segunda campaña también fueron analizadas por las tres técnicas anteriormente mencionadas (Tabla 16). Los resultados indican que las muestras correspondientes a los manantiales termales secundarios de Alicún (AL-1 y AL-4) tienen contenidos en U total muy semejantes a la muestra del manantial principal en explotación (AL-35), y ligeramente inferiores a las muestras ADT-1 del manantial Alicún de Ortega y particularmente a la HV-1, del manantial de Hernán-Valle. Al igual que en la muestra AL-35, los resultados obtenidos mediante las tres técnicas analíticas en esta tanda de muestras presentan diferencias del mismo orden de magnitud. Además, se comprueba que las concentraciones de U total de las aguas en el Sistema Termal de Alicún de las Torres, considerado en su conjunto, son bastante bajas y comprendidas entre 1 y 4 ppb, aproximadamente.

Tabla 16. Concentración de U en las muestras de agua de la segunda campaña

Referencia	U (ppb) (KPA)	U (ppb) (ICP-MS)	U (ppb) (ESPECTR. α)
G-1	2.4	2.393	2.3 \pm 0.2
AL-1	1.7	2.032	1.7 \pm 0.1
AL-4	1.6	1.951	2.1 \pm 0.2
OL-1	1.0	0.756	0.53 \pm 0.04
HV-1	3.8	3.965	3.4 \pm 0.3
ADT-1	2.5	-	2.7 \pm 0.2

En la Tabla 17 se recogen igualmente valores de la relación de actividades $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AR), observándose en todas las muestras, al igual que en la muestra AL-35, que esta relación es siempre superior a la unidad.

Tabla 17. Análisis isotópico del U de las muestras de agua de la segunda campaña

Referencia	Actividad ^{234}U (Bq/L)	Actividad ^{238}U (Bq/L)	AR $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	[U] (µg/L)
G-1	0.039 ± 0.003	0.028 ± 0.002	1.39 ± 0.15	2.3 ± 0.2
AL-1	0.038 ± 0.002	0.021 ± 0.002	1.8 ± 0.2	1.7 ± 0.1
AL-4	0.041 ± 0.002	0.025 ± 0.002	1.64 ± 0.15	2.1 ± 0.2
OL-1	0.0091 ± 0.001	0.0066 ± 0.001	1.39 ± 0.11	0.53 ± 0.04
HV-1	0.094 ± 0.004	0.042 ± 0.002	2.24 ± 0.14	3.4 ± 0.3
ADT-1	0.061 ± 0.004	0.033 ± 0.002	1.85 ± 0.17	2.7 ± 0.2

6. 2. 3. Actividad del ^{226}Ra disuelto

La medida de la actividad del ^{226}Ra en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres sólo se ha realizado en la muestra del manantial principal (AL-35) tomada en la primera campaña. De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 18) la actividad de este radionucleido está por debajo del límite de detección de la técnica de medida usada, que ha sido el centelleo líquido y siguiendo el método que se resumen al pie de la Tabla 18. Este resultado evitó medir las muestras tomadas durante la segunda campaña, alguna de ellas pertenecientes también a los manantiales secundarios del balneario de Alicún.

Tabla 18. Actividad del ^{226}Ra en la muestra AL-35 del manantial de Alicún de las Torres.

Referencia	Actividad (mBq/L)	Método
AL-35	< 140	*LSC Rn 795mL

*LSC: significa determinación mediante centelleo líquido (Liquid Scintillation Counting); Rn significa que la actividad de la muestra fue determinada indirectamente, midiendo la actividad del ^{222}Rn generado después de 21 días. Las últimas cifras representan la cantidad de muestra tomada en cada caso.

En consecuencia, la actividad del ^{226}Ra , predecesor del ^{222}Rn , en las aguas del manantial de Alicún de las Torres sólo permite concluir que es extremadamente baja.

6. 2. 4. Actividad del ^{222}Rn disuelto

Al igual que se hizo para el U y se intentó para el ^{226}Ra , la actividad del ^{222}Rn disuelto en las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, se midió en las muestras tomadas en la primera (Al-35) (Tabla 19) y en la segunda campaña: G-1, G-2 (sondeo abastecimiento Gorafe), AL-4, AL-2, AL-3 (manantiales termales secundarios de Alicún), ADT-1 (manantial de Alicún de Ortega), AL-1a, AL-1b (manantiales termales secundarios de Alicún), HV-1a y HV-1b (manantial de Hernán-Valle)

Tabla 19. Actividad del ^{222}Rn de la muestra Al-35 del manantial principal de Alicún.

Referencia	Coordenadas	Actividad(Bq/L)
AL-35	N37° 30.609' W3° 6.345'	55.5 ± 8.7

Igualmente, en la Tabla 20 se recogen los resultados de la actividad del ^{222}Rn de las muestras de la segunda campaña de los que se puede argumentar lo siguiente: entre este grupo de muestras destacan por, su mayor actividad de ^{222}Rn , aquellas que pertenecen a los diferentes manantiales termales secundarios de Alicún, pero que, al contrario del manantial principal del que procede la muestra Al-35, están al aire libre. Este hecho puede explicar que la actividad de las primeras sea menor que la de la segunda si se considera que las muestras de los manantiales termales secundarios están sometidos a procesos de desgasificación del ^{222}Rn , que es un isótopo gaseoso de difusión rápida.

Tabla 20. Actividad del ^{222}Rn disuelto en las muestras de la segunda campaña

Muestra	Actividad (Bq/L)
G-1	7.2 ± 0.3
G-2	0.23 ± 0.04
AL-4	7.2 ± 0.3
AL-2	24.6 ± 0.9
AL-3	21.8 ± 0.8
ADT-1	36.3 ± 1.3
AL-1a	19.8 ± 0.7
AL-1b	16.2 ± 0.6
HV-1a	5.1 ± 0.2
HV-1b	6.2 ± 0.3

Al comparar los resultados que se han obtenido en la muestra AL-35, tomada en Febrero de 2009, con los obtenidos de las muestras recogidas en los manantiales secundarios y no explotados de la zona del balneario de Alicún en Septiembre del mismo año, se observa que: i) la actividad del ^{222}Rn en la muestra de la segunda campaña es bastante menor que en la muestra tomada en la primera; ii) aunque esta diferencia puede deberse a procesos de desgasificación del ^{222}Rn en los manantiales al aire libre, conviene recordar que el manantial principal y en explotación está situado en una cámara con ventilación continua, al objeto de evitar acumulaciones de este gas nocivo, particularmente para los operarios del balneario; iii) a pesar de estas diferencias, los valores medidos en ambas campañas en los manantiales de la zona del balneario están en el mismo orden de magnitud y en el entorno del valor de referencia oficial usado por el balneario que es de 32 Bq/L, valor intermedio entre los obtenidos en las dos campañas. Todo ello sugiere que, aunque puede existir realmente una variación temporal en la concentración de ^{222}Rn disuelto en las aguas, ésta no es lo suficientemente importante, ya que las actividades están siempre dentro del mismo orden de magnitud.

6. 2. 5. *Discusión y conclusiones preliminares.*

De acuerdo con Przylibski (2009), la presencia de ^{222}Rn en el agua se relaciona con:

- i) la concentración de ^{226}Ra en la roca del reservorio;
- ii) el coeficiente de emanación de dicha roca;
- iii) la mezcla de diferentes componentes en la roca;
- iv) la presencia de algún gas portador del Rn; y
- v) el flujo del agua.

La concentración de ^{222}Rn en el agua está en principio ligada al equilibrio secular con su predecesor en la cadena de desintegración del ^{238}U , el ^{226}Ra . En rocas muy ricas en ^{226}Ra , como son las rocas ígneas ácidas (granitos y riolitas), las metamórficas (gneises), y algunas rocas sedimentarias de grano fino (arcillas y limos), el ^{222}Rn producido en ellas puede liberarse al agua por procesos de retroceso nuclear, por lo que la distribución de estos isótopos en relación a la superficie de los minerales va a tener una importancia primordial para que se produzca dicha liberación. Solamente si el ^{226}Ra se encuentra en las partes más externas de los cristales de los minerales, su hijo, el ^{222}Rn , puede liberarse hacia los poros y fracturas de dichas rocas, los cuales, si están rellenos de agua, favorecerán la migración del ^{222}Rn . Como consecuencia, las zonas de las rocas

que estén más fracturadas serán las más favorables para que el gas ^{222}Rn migre hacia la superficie.

En general, el transporte del ^{222}Rn está influido por los siguientes factores:

- a) Cuando dicho nucleido se produce por debajo del nivel freático, éste puede disolverse en el agua o ser desgasificado de ella con el paso de otros gases, tales como CO_2 y H_2S . El agua transporta menos del 1% del ^{222}Rn formado y éste normalmente no puede ser transportado a más de 100m de distancia desde donde se ha generado dada su vida corta en relación con la velocidad del flujo de agua (Przylibski, 2009). Sin embargo, en zonas de fractura donde el flujo de agua es más rápido, el ^{222}Rn puede alcanzar mayores distancias.
- b) Como se ha indicado, la presencia de otros gases (CO_2 , H_2S), que actúen como portadores (*carrier*), es un factor importante para el transporte del ^{222}Rn (Etíope y Martinelli, 2002) Este proceso puede implicar un transporte suficientemente rápido como para generar aguas con concentraciones altas de ^{222}Rn pero pobres en ^{226}Ra .
- c) Además, el factor más importante y el que controla la concentración de ^{222}Rn en el agua es la presencia de una roca rica en U.
- d) Por otro lado, hay que tener en cuenta también que la capacidad de lixiviación del agua y el tiempo de residencia de la misma son factores que pueden ser muy influyentes para que se produzca la migración del ^{222}Rn hacia la superficie.

En general, los resultados obtenidos en la región que nos ocupa permiten sugerir que la composición química de las aguas viene controlada por la interacción con la matriz de las rocas y por los límites de solubilidad de algunas fases minerales. El agua del balneario de Alicún de las Torres presenta una ligera actividad debida al ^{222}Rn a pesar de sus contenidos tan bajos en ^{226}Ra y en U. Este hecho puede explicarse por los procesos de interacción entre estas aguas y las rocas, como ya se ha comentado, y por la alta solubilidad del ^{222}Rn en el agua. Sin embargo, en el medio rocoso subyacente de la zona no se conocen rocas ricas en ^{238}U , como pueden ser las rocas ígneas ácidas.

Solamente se puede mencionar la existencia de ortogneises en el Complejo Nevado Filábride, pero no hay certeza de que estos materiales se encuentren debajo de la cobertera terciaria de la cuenca de Guadix. Sin embargo, la existencia de rocas ricas en sulfatos pertenecientes a los mantos alpujárrides, fundamentalmente al de Blanquizares, así como a lo largo de la serie sedimentaria terciaria de Cuenca de Guadix, sí está probada. En este sentido, los iones sulfatos son excelentes precipitantes del Ra (^{226}Ra), por lo que el origen del ^{222}Rn puede relacionarse con la existencia de RaSO_4 en dichos materiales sedimentarios salinos. No obstante, el padre del ^{226}Ra (^{238}U) seguiría, en principio, sin poder ser explicado. En este sentido, llama poderosamente la atención las concentraciones tan bajas de U que se han medido en todas las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, comprendidas entre 1 y 4 ppb. Otra posibilidad para explicar el ^{222}Rn existente en las aguas de Alicún es que su emanación se produjera rápidamente y facilitado por la presencia del CO_2 desde zonas más profundas de la corteza, la cual estaría atravesada por el gran accidente tectónico que atraviesa la zona, como es la falla de Cádiz-Alicante.

Por otra parte, la relación de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AR) es mayor que la unidad en todas las muestras analizadas (ver Tablas 14 y 17) como puede observarse también en la gráfica de la Fig. 38. Este comportamiento es normal para aguas subterráneas (Ivanovich y Harmon, 1982), y puede ser debido a diferentes procesos:

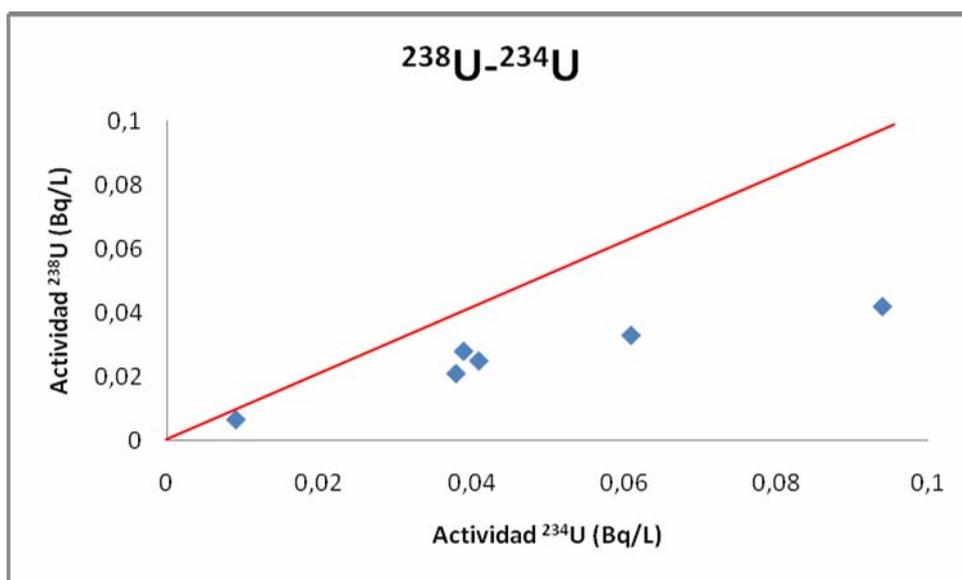


Fig. 51. Representación gráfica de la actividad del ^{238}U frente a la del ^{234}U de las muestras de agua analizadas. La línea roja es la bisectriz del cuadrante, que indica la situación de equilibrio entre ambos isótopos ($AR=1$). Obsérvese que todas las muestras se localizan por debajo de la recta de equilibrio.

- a) El ^{234}U procedente de la desintegración del ^{238}U , presente en la roca en estado de oxidación 4^+ , adquiere fácilmente un estado de valencia más alto (6^+), siendo entonces lixiviado con mayor facilidad por el agua, dando lugar al desequilibrio encontrado.
- b) La desintegración radiactiva del ^{238}U destruye la red cristalina, de modo que el ^{234}U se sitúa en una situación “inhóspita” en la red, siendo así más vulnerable a su disolución por el agua que su progenitor (efecto de “Szilard- Chalmers)
- c) El desequilibrio puede venir dado por el retroceso nuclear del ^{234}Th (hijo inmediato del ^{238}U) dentro de la fase acuosa próxima a la superficie de la roca, con la consecuente desintegración a ^{234}U en esta fase.

7. GASES EN AGUAS

Para el estudio de la geoquímica de los gases del balneario de Alicún de las Torres se han determinado, por un lado, la composición de los gases disueltos en el agua (Tabla 21); la de los gases libres (Tabla 22) y la de los gases ocluidos en la fase líquida, incluyendo la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$, expresada como R/Ra, donde R es la relación medida en la muestra y R_a es la del aire: $1,39 \times 10^{-6}$ (Tabla 23)

Tabla 21. Contenidos en CO₂, N₂, Ar, CH₄, O₂, Ne, He, H₂ en la fase gaseosa disuelta en el agua y $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂.

Muestra	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	CO ₂	N ₂	Ar	CH ₄	O ₂	Ne	He	H ₂
AL-35	-11.6	48.622	49.644	1.156	0.0031	0.574	-	0,00091	-
Gas Disuelto (% del Volumen)									

Tabla 22. Contenidos en CO₂, N₂, Ar, CH₄, O₂, Ne en los gases libres y $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂

Nombre	$\delta^{13}\text{C}$ (CO ₂)	CO ₂	N ₂	CH ₄	Ar	O ₂	Ne
AL-35	-10.35	4.74	92.82	0.10	1.65	0.68	0.0009
Gas Libre (% del Volumen)							

Tabla 23. Contenidos en HS, HCO₃, benceno, tolueno y tricloroetileno en la fase líquida, y R/Ra

Nombre	HS	HCO ₃	CO ₂ - libre	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/Ra)	C ₆ H ₆ (liq)	C ₇ H ₈ (liq)	C ₂ HCl ₃ (liq)
AL-35	1.59	244	2.03	0.07	d.l.d	d.l.d	d.l.d
	Mg/L		Mmol/L		µg/L		

Los resultados confirman que el CO₂ y el N₂ son las fases gaseosas dominantes disueltas en el agua del manantial, constituyendo casi el 100% de la fase gaseosa disuelta. El resto de los gases analizados, Ar, CH₄, O₂, Ne, He, H₂ aparecen como trazas. Por el contrario, el N₂ (92,82 %) es el componente casi exclusivo de la fase gaseosa, mientras que el CO₂ constituye solamente el 4%. Esto es debido a la contaminación atmosférica producida durante la toma de la muestra.

El valor de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/Ra) es prácticamente 0 y, por lo tanto muy inferior a la $^3\text{He}/^4\text{He}$ del aire (Fig. 52). De acuerdo con esta figura, el He de las aguas del manantial de Alicún sería de origen cortical con una ligera influencia del He atmosférico.

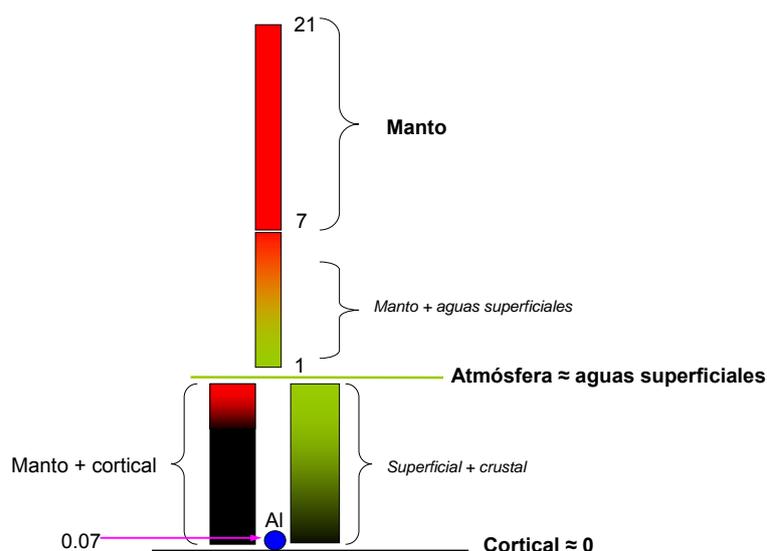


Fig. 52. Esquema en el que se representan los valores de la relación R/R_a , indicando a su vez el origen del He. Valores están tomados de Clark y Fritz (1999).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto y libre son muy semejantes entre sí y comprendidos entre -10 y -12‰, lo que pueden indicar cierta contaminación de CO_2 biogénico procedente de la actividad edáfica.

Se puede concluir por tanto que, en relación a los gases del agua del manantial de Alicún de las Torres, el CO_2 y el N_2 constituyen casi el 100% de los gases disueltos, mientras que el N_2 constituye casi el 96% de los gases libres, acompañado por un 4% de CO_2 . El $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto y libre oscila entre -10 y -12‰, lo que puede indicar cierta contaminación de CO_2 biogénico procedente de la actividad edáfica.

En definitiva, las señales isotópicas del C del DIC, así como el valor de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ R/R_a inducen a pensar de que el CO_2 de las aguas de Alicún procede de la disolución de carbonatos, sin que exista dato alguno que sugiera un origen más profundo. El ^{222}Rn , aunque más difícilmente explicable por la ausencia aparente de rocas ricas en U, podría también explicarse por la presencia de rocas salinas, ricas en sales sulfatadas, en el registro estratigráfico de la zona. Dichos sulfatos pueden tener suficientemente ^{226}Ra como para explicar en ^{222}Rn existente en las aguas del manantial de Alicún de las Torres. Por otra parte, el comportamiento geoquímico del U y Ra son los suficientemente antagónicos como para que se originen concentraciones de ^{226}Ra en desequilibrio con su padre el ^{238}U , fácilmente oxidable y lixiviable en medios carbonatados y sulfatados, como complejos bicarbonatados y sulfatados,

respectivamente. Estos medios geoquímicos son precisamente los más idóneos para la precipitación de ^{226}Ra , hijo del ^{238}U y predecesor del ^{222}Rn .

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En resumen, las principales conclusiones que se han deducido de la modelización hidrogeológica e hidrogeoquímica realizada en el Sistema Termal de Alicún de Las Torres son las siguientes:

1) En el modelo hidrogeológico propuesto en este estudio se sugiere la existencia de conexión hidráulica entre los acuíferos carbonatados de Blanquizares y El Mencal. En este modelo se observa cómo las aguas procedentes de las rocas carbonatadas de Blanquizares se mezclan en la subunidad de Los Baños de Alicún con las procedentes de la subunidad carbonatada de El Mencal.

2) Desde el punto de vista hidroquímico, se han identificado 6 hidrofacies en función de sus características:

- **La hidrofacies del tipo A**, que son aguas sulfatadas-bicarbonatadas cálcico-magnésicas, y que parece estar originada por la interacción entre las aguas de recarga con los materiales de la subunidad de Blanquizares. Esta hidrofacies se ha considerado como el término inicial y, por lo tanto, menos evolucionado de las aguas que posteriormente descargan en los manantiales de Alicún de las Torres como hidrofacies del tipo D.
- **La hidrofacies del tipo B**, que son aguas con una composición química más variada que las anteriores y definidas como bicarbonatadas-sulfatadas cálcico-magnésicas. Su origen puede explicarse por una mezcla entre las aguas de la hidrofacies del tipo A, las de la hidrofacies del tipo C y las de recarga directa.
- **La hidrofacies tipo C**, que son aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas y que drenan los acuíferos carbonatados Alpujárrides de las subunidades de Quintana y Santa Bárbara, descargan en el acuífero miopliocuaternalio, por lo que pueden mezclarse con las aguas procedentes de las subunidades de

Hernán Valle y Blanquizares, las cuales pertenecen a la hidrofacies del tipo A

- **La hidrofacies del tipo D**, que son las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres, clasificadas como sulfatadas cálcico-magnésicas, y con menor contenido en bicarbonato que las aguas de hidrofacies A, son las más evolucionadas del sistema, al igual que las aguas que descargan en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega. El agua de esta hidrofacies es la que, por evolución, procede de la unidad carbonatada de Blanquizares.
- **La hidrofacies del tipo E**, que se ha clasificado como sulfatada-bicarbonatada cálcico-magnésica, drena la Subunidad de El Mencil, además de estar representada en los materiales detríticos circundantes a dicha Subunidad. Esta hidrofacies fue considerada en el modelo hidrogeológico conceptual como uno de los posibles orígenes de las aguas del manantial de Alicún de las Torres.
- **La hidrofacies del tipo F**, clasificada como bicarbonatada-sulfatada-clorurada cálcico-sódica, está compuesta por las aguas con mayores contenidos en Na y Cl del Sistema Termal estudiado. Su origen puede explicarse por la interacción de las aguas procedentes de la subunidad de El Mencil (hidrofacies del tipo E) con los materiales salinos de su sustrato triásico, concretamente del Keuper.

3) El estudio hidroquímico ha permitido identificar también dos flujos principales de agua que controlan la evolución hidrogeoquímica de las aguas del sistema termal:

- **El flujo A**, cuya zona de recarga se localiza en la Subunidad Hidrogeológica de El Mencil y cuyas aguas están caracterizadas por las hidrofacies del tipo E, mientras que las zonas de descarga se sitúan en la subunidad del Cerro de Alicún de Ortega y cuyas aguas están caracterizadas por la hidrofacies del tipo F.

- **El flujo B**, cuya zona de recarga se sitúa en la Subunidad Hidrogeológica de Blanquizaes, en la Unidad Hidrogeológica de Sierra de Baza, y cuyas aguas están caracterizadas por la hidrofacies del tipo A. Esta hidrofacies evoluciona hasta las zonas de descarga en los manantiales de Alicún de las Torres donde las aguas presentan las características propias de la hidrofacies de tipo D.

4) Desde el punto de vista hidrogeoquímico, se sugiere que las características químicas de las aguas del sistema termal de Alicún de Las Torres están controladas por un **proceso global de desdolorización**, que puede ser descrito como el acoplamiento de varios procesos simultáneos de disolución-precipitación. Así, la subsaturación de las aguas con respecto al yeso y la anhidrita posibilita la disolución de estas fases durante los procesos de interacción agua/roca, lo cual conlleva que las concentraciones de SO_4^{2-} y Ca total en solución aumenten. Este incremento en la concentración de Ca en solución y el hecho de que las aguas estén próximas al equilibrio con respecto a la calcita y dolomita conducen a un estado de sobresaturación con respecto a ambas fases carbonatadas. En esta situación, como ya se ha observado en otros sistemas naturales, la existencia de barreras cinéticas favorece la precipitación de calcita sobre la de la dolomita. Como consecuencia, se alcanza un estado de subsaturación de las aguas respecto a la dolomita, lo que conduce, a su vez, a su disolución y a un aumento progresivo de la concentración del Mg.

Estos procesos se han visto confirmados en el estudio mediante MED+EDX de los filtros usados para filtrar las muestras de agua, ya que se han identificado cristales de dolomita con evidentes huellas de disolución y cristales de calcita neoformada. Además son frecuentes los fragmentos y cristales de yeso, heredados y parcialmente disueltos, así como neoformado, respectivamente.

Además, los procesos identificados se han cuantificado mediante una modelización inversa para cada uno de los flujos y en varios tramos dentro de cada uno de ellos, obteniéndose que:

- Las cantidades disueltas de yeso y/o anhidrita y dolomita en el tramo inicial del Flujo B, comprendido entre el pueblo de Hernán Valle y el

sondeo LECH, son aproximadamente la mitad que las disueltas en el tramo final del trayecto de las aguas. Es decir, entre el citado sondeo y los manantiales de Alicún de las Torres, representados por la muestra (AL-1)

- La precipitación de calcita en ambos tramos también tiene lugar en la misma proporción. No obstante, la magnitud del proceso de disolución de la halita parece ser aproximadamente ocho veces mayor en el segundo tramo.
- Para ambos tramos, la masa de CO₂ (g) transferida es prácticamente la misma, lo que no es coherente con el hecho de que en el segundo tramo se disuelva más del doble de carbonatos que en el primero. Por lo tanto, en el primer tramo debe haber una fuente adicional que aporte CO₂ a las aguas durante su evolución. Esta fuente puede ser la descomposición de la materia orgánica que tiene lugar durante los procesos de edafización.

La cuantificación de los procesos de desdolomitización, fundamentalmente la relación entre la precipitación de calcita y la disolución de dolomita, es de gran importancia para las propiedades hidráulicas de las formaciones carbonatadas en general, ya que éstas están consideradas como potenciales formaciones almacén de CO₂. Dado que el volumen molar de la dolomita ($65.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) es más del doble que el de la calcita ($31.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), la evaluación del número de moles de la primera reemplazados por cada mol de la segunda es fundamental para estimar si el proceso de desdolomitización puede causar un aumento o una disminución neta de la porosidad de la formación almacén.

Además, la modelización inversa realizada para el flujo A y la evolución de las concentraciones de los principales elementos disueltos en las aguas de dicho flujo han contribuido **a confirmar la hipótesis de que las aguas de los manantiales de Alicún de Las Torres proceden fundamentalmente del acuífero carbonatado de Blanquizaes**, perteneciente a la Unidad Hidrogeológica de la Sierra de Baza, sin que se descarte una cierta influencia de las aguas procedentes del acuífero de El Mencal.

5) La modelización geotermométrica ha permitido sugerir que la temperatura del reservorio de las aguas de los manantiales termales de Alicún de las Torres es de $56 \pm$

3°C, y que la profundidad de dicho almacén se sitúa entre 650 y 800 m, en función del gradiente geotérmico que se considere para la zona.

6) De acuerdo con las señales isotópicas, $\delta^{18}\text{O}$ y δD , de las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, éstas se han podido en dos grupos diferentes:

i) El primero agruparía las aguas más ligeras y estaría integrado por las aguas pertenecientes al denominado Flujo B, procedentes del acuífero carbonatado de Blanquizaes. Es decir, las tomadas del sondeo del Cortijo de Casa Blanca, las de los manantiales termales de Alicún de las Torres y las de la acequia del Toril. En ésta, la tendencia observada hacia valores más ligeros en los puntos más distales puede estar relacionada con la paulatina precipitación de calcita en forma de travertino, ya que el O_2 de este carbonato tiene valores próximos +22‰ (V-SMOW), y/o con los procesos de desgasificación de CO_2 , a pesar de que estos procesos suelen ser más comunes en sistemas diagénéticos cerrados, en los que la razón roca/agua es alta, que en sistemas abiertos como es el de Alicún de las Torres. En general, los valores isotópicos de este grupo de aguas son más negativos de lo esperado, lo que se puede justificar por recargas a altitudes relativamente altas.

ii) El segundo grupo de muestras estaría integrado fundamentalmente por las aguas pertenecientes al denominado Flujo A y procedentes de las subunidades de El Mencil y del Cerro de Alicún, así como algunas muestras procedentes del acuífero detrítico miopliocuaternario. Estas muestras se caracterizan por presentar valores de δD indicativos de procesos de evaporación que, de alguna forma, están afectando al acuífero y/o a las condiciones de recarga.

La diferencia existente entre este conjunto de muestras, pertenecientes al denominado Flujo A, con respecto a las muestras del Flujo B puede explicarse considerando que las zonas de recarga de estas últimas tienen una altitud media comprendida entre 1450 y 1800 m, mientras que las aguas del flujo A se recargan a altitudes inferiores y, por lo tanto, enriquecidas en los isótopos pesados por el efecto altitud. Además, en las zonas en las que se tomaron estas muestras es muy frecuente la evaporación del agua

superficial, lo que conlleva un enriquecimiento en los isótopos pesados de estas aguas, desplazándolas así hacia la derecha de la recta MWL.

7) De los valores de la señal isotópica $\delta^{13}\text{C}$ del DIC de las aguas del Sistema Termal objeto de estudio se deduce que las muestras se pueden agrupar también en dos grupos:

i) El primero, formado por las muestras de agua tomadas en los manantiales termales de Alicún de la Torres, en la acequia-aliviadero del Toril, en el cerro de Alicún de Ortega y en las de la unidad de Blanquizaes, presentan valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ comprendidos entre -3 y -7‰ (V-PDB), con un máximo alrededor de -4‰ (V-PDB). De acuerdo con estos valores y considerando que en la zona de recarga el agua meteórica siempre incorpora C ligero procedente de la cobertura vegetal, se sugiere que los principales procesos profundos que pueden aportar C a las aguas son, por una parte, la disolución de rocas carbonatadas, fundamentalmente los mármoles y calizas del manto de Blanquizaes, y por otra, el aporte de origen mantélico, más profundo que el anterior y, caracterizado por valores próximos a -5‰ (V-PDB)

ii) El segundo grupo, caracterizado por valores más dispersos y negativos de $\delta^{13}\text{C}$, alcanzando cifras de hasta -11‰ (V-PDB), está afectado por un mayor aporte de ^{12}C procedente de la descomposición de la cobertura vegetal. A este hecho, hay que añadir que las muestras de este grupo se pueden relacionar con una zona de recarga asociada a un medio vadoso, el cual, incluso en sistemas áridos, tiene concentraciones de CO_2 muy superiores a las concentraciones existentes en la atmósfera y con valores muy negativos $\delta^{13}\text{C}$. Estos dos hechos, pueden coexistir en las zonas de recarga de las aguas pertenecientes a este grupo, lo que justificaría los valores tan negativos medidos en alguna muestra de este grupo.

8) En la señal isotópica del DIC del agua de la acequia-aliviadero de El Toril a lo largo del trayecto analizado se observa un ligero incremento en los valores de $\delta^{13}\text{C}$, lo que sugiere que durante los procesos fotosintéticos, abundantes en dicha acequia se produce fundamental y preferentemente el consumo del ^{12}C . La presencia de abundantes algas a lo largo de todo el cauce, junto con los procesos inorgánicos de desgasificación, en los

que se libera preferentemente el ^{12}C , explicarían la evolución en la composición isotópica del DIC hacia valores más positivos y el incremento progresivo del pH. Por ello, se sugiere que la conjunción de estos factores biológicos y físico-químicos podría justificar esta tendencia anómala de los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las aguas de la acequia aliviadero.

9) Los resultados del análisis de los isótopos radiactivos de la serie de desintegración del ^{238}U , ^{226}Ra y ^{222}Rn , confirman que las aguas del balneario de Alicún de las Torres presentan una ligera actividad debida al ^{222}Rn a pesar de sus contenidos tan bajos en ^{226}Ra y en U. Este hecho puede explicarse por procesos de interacción agua/roca, y por la alta solubilidad del ^{222}Rn en el agua. Sin embargo, en el medio rocoso subyacente de la zona no se conocen rocas ricas en ^{238}U , a no ser los ortogneises en el Complejo Nevado Filábride, de los que no existe evidencia alguna de su existencia por debajo de los materiales de relleno de la cuenca de Guadix. Sin embargo, la existencia de rocas ricas en sulfatos pertenecientes a los mantos alpujárrides, concretamente al de Blanquizares, así como a lo largo de la serie sedimentaria terciaria de Cuenca de Guadix, sí está probada. En este sentido, los iones sulfatos son excelentes precipitantes del Ra (^{226}Ra), por lo que el origen del ^{222}Rn puede relacionarse con la existencia de RaSO_4 en dichos materiales sedimentarios salinos. No obstante, el padre del ^{226}Ra (^{238}U) seguiría, en principio, sin explicarse. En este sentido, llama poderosamente la atención las concentraciones tan bajas de U que se han medido en todas las aguas del Sistema Termal de Alicún de las Torres, comprendidas entre 1 y 4 ppb. Por otra parte, la relación de actividad $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AR) es mayor que la unidad en todas las muestras analizadas, valor que es normal en casi todas las aguas subterráneas.

10) En relación a los gases del agua del manantial de Alicún de las Torres, el CO_2 y el N_2 constituyen casi el 100% de los gases disueltos, mientras que el N_2 constituye casi el 96% de los gases libres, acompañado por un 4% de CO_2 . El $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 disuelto y libre oscila entre -10 y -12‰, lo que puede indicar cierta contaminación de CO_2 biogénico procedente de la actividad edáfica. Además, las señales isotópicas del C del DIC, así como el valor de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R/Ra) sugieren que el CO_2 de las aguas de Alicún procede de la disolución de carbonatos, sin que exista dato alguno que indique un origen más profundo. El ^{222}Rn , aunque más difícilmente explicable por la

ausencia aparente de rocas ricas en U, podría también explicarse por la presencia de rocas ricas en sales sulfatadas en el registro estratigráfico de la zona. Dichos sulfatos pueden tener suficientemente ^{226}Ra como para explicar en ^{222}Rn existente en las aguas del manantial estudiado. Por otra parte, el comportamiento geoquímico del U y Ra son los suficientemente antagónicos como para que se originen concentraciones de ^{226}Ra en desequilibrio con su padre el ^{238}U , fácilmente oxidable y lixiviable en medios carbonatados y sulfatados, como complejos bicarbonatados y sulfatados, respectivamente. Estos medios geoquímicos son precisamente los más idóneos para la precipitación de ^{226}Ra , hijo del ^{238}U y predecesor del ^{222}Rn .

9. REFERENCIAS

- Appelo C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (2^a ed.), A.A. Balkema, Rotterdam.
- Aqua-Consultores (2004) Propuesta para una nueva definición del perímetro de protección de las aguas minero-medicinales del balneario de Alicún de las Torres (Villanueva de las Torres, Granada). Tomo I. Base de documentación del IGME.
- Aqua-Consultores (2007) Estudio isotópico y geofísico complementario al informe "Propuesta para una nueva definición del perímetro de protección de las aguas minero-medicinales del balneario de Alicún de las Torres (Villanueva de las Torres, Granada)". Base de documentación del IGME.
- Araguas-Araguas, L.J.; Diaz Teijeiro M.F. (2005) Isotope composition of precipitation and water vapour in the Iberian Peninsula. En: *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate Final report of a coordinated research Project. IAEA-TECDOC-1453*, pp.173-190.
- Aravena, R.; Warner, B.G.; MacDonald G.M.; Hanf, K.I. (1992) Carbon isotope compositions of lake sediments in relation to lake productivity and radiocarbon dating, *Quaternary Research* 37, 333-345.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J. 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62, 2145-2148.
- Auque L. F.; Acero P.; Gimeno M. J.; Gómez J. B.; Asta M. P. (2009) Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO₂ geologic storage. *Chemical Geology*, 268, 3-4, 324-336.
- Auqué, L. F.; Fernández, J.; Tena Calvo, J.M.; Mandado, J.; Gimeno, M.J. y Tolosa, P. (1989) Análisis de los estados de equilibrio termodinámico en el reservorio de las surgencias termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja) *Rev. Soc. Geol. España*. 2, 1-2.
- Back, W., Hanshaw, B.B., Plummer, L.N., Rahn, P.H., Rightmire, C.T., Rubin, M. (1983) Process and rate of dedolomitization: mass transfer and 14C dating in a regional carbonate aquifer. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 94, 1415-1429.
- Ball J.W.; Nordstrom D.K. (2001) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geological Survey Open File Report 91-183, EE. UU.
- Batiot-Guilhe, C. J.-L.; Seidel, H.; Jourde, O.; Hébrard V.; Bailly-Comte (2007) "Seasonal variations of CO₂ and ²²²Rn in a mediterranean sinkhole - spring (Causse d'Aumelas, SE France)." *International Journal of Speleology* 36: 51-56.
- Boutton, T.W., Wong, W.W., Hachey, D.L., Lee, I.S., Cabrera, M.P., Klein, P.D. (1983) Comparison of quartz and pyrex tubes for combustion of organic samples for stable carbon isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 55:1832-1833.
- Busby, J.F., Plummer, L.N., Lee, R.W., Hanshaw, B.B. (1990) Geochemical evolution of water in the Madison aquifer in parts of Montana, South Dakota and Wyoming. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1273-F, 89 pp.
- Camacho, J. (1995) Análisis multivariado con SPSS/PC. Editorial EUB. Barcelona: 1-348.
- Celle-Jeanton, H.; Zouari, K.; Travi, Y.; Daoud, A. (2001) Caractérisation isotopique des pluies en Tunisie. Essai de typologie dans la région de Sfax. *Earth and Planetary Sciences*, 333, 625-631.

- Cerling, T.E. (1984) The stable isotopic composition of modern sil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sc. Letters*, 71: 229-240.
- Cerling, T.E. (1991) Carbon dioxide in the atmosphere: evidence from cenozoic and mesozoic paleosols. *Am. J. Science*. 291: 377-400.
- Chebotarev, I.I. (1955) Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 137-170.
- CHG (1994) Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas: 01, 08, 13, 22,23, 24, 25, 26, 27, 38, 43, 44, 45, 46, 48, 49, 53, 60, 61, 62 y 63 en la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 (El Mencil).
- CHG-IGME (2001a). Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- CHG-IGME (2001b) Revisión y actualización de las normas de explotación de las Unidades Hidrogeológicas de las cuencas del Guadalquivir y Guadalete-Barbate. Unidad hidrogeológica 05.13 El Mencil.
- CHG-ITGE (1993) Propuesta de normas de explotación de las unidades hidrogeológicas afectadas por el decreto 73511971. Cuencas del Guadalquivir y Barbate. Convenio de asistencia técnica entre la Confederación Hidrográfica del Guadalquivir y el Instituto Tecnológico Geominero de España. 1992-1995.
- Clark, I.D., Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology. Boca Ratón, F.L.: CRC Press.
- Coleman, M. L., Sepherd, T. J., Dirham, J. J., Rouse, J. E., Moore, G. R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analyses. *Anal. Chem.*, 54, 993-995.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703. Crossey, L. J., Frost, B. R., Surdam, R. C., (1984) Secondary porosity in laumontite-bearing sandstones. In: McDonald, D. A., Surdam, R.C. Eds. *Clastic Diagenesis*. AAPG, Memoir 37, 225-238.
- Cruz-Sanjulián, J.; Benavente, J.; Cardenal, J.; Hidalgo, M.C.; García-López, S.; Martínez-Garrido, J.C.; Moral, F.; Olías, M.; Araguás, L.; Rozanski, K. (1992) Sources of precipitation over the South Eastern Spain and its contribution to groundwater recharge. An isotopic study. *Tellus*, 44 B, 3, 226-236.
- Custodio, E.; Llamas, M. R.; (1983) Hidrología subterránea. Ed. Omega. Barcelona (2Vols.) 1-2350.
- D'Amore, F.; Fancelli, R.; Caboi, R. (1989) Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16, 271-282.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus*. 16: 436-468.
- Darling W. G., Griesshaber E., Andrews J. N., Armannsson H., O'Nions R. K., (1995) The origin of hydrothermal and other gases in the Kenya Rift Valley. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 2501-2512.
- Davis, J. (1973) Statistics and data analysis in geology. J. Wiley and sons Eds. 1-550.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. En: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1. The Terrestrial Environment, A (eds. P. Fritz and J. Ch. Fontes), 329-406. Elsevier.

- Delgado, A.; Nuñez, R.; Caballero, E.; Jimenez de Cisneros, C.; Reyes, E. (1991) Composición isotópica del agua de lluvia en Granada. IV Congres de Geoqui. España. 1, 350-358.
- Delgado, A.; Reyes, E. (2004) Isótopos estables como indicadores paleoclimáticos y paleohidrológicos en medios continentales. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, 1, 37-53.
- DGOH-IGME, 1993a. Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.11 Sierra de Baza.
- DGOH-IGME, 1993b. Normas de explotación de las unidades hidrogeológicas con afección directa a los embalses de regulación y fuentes de abastecimiento a poblaciones de la Cuenca del Guadalquivir. Unidad Hidrogeológica 05.13 El Mencil.
- Epstein, S.Y., Mayeda, T.K. (1953) Variation of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters. *Geochim Cosmochim Acta* 4, 213-224.
- Etioppe, G., Martinelli, G. (2002) Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 129, 185-204.
- Etioppe, G.; Lombardi, S. (1995) Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 193 (1995), 291-300.
- FAO-IGME, 1975. Estudio hidrogeológico de la Cuenca del Guadalquivir. España. Hidrogeología. Programa de las Naciones Unidas para el desarrollo. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación. Roma.
- Fernández-Chacón, F. (2009) Contribución al Conocimiento Hidrogeológico de una Depresión Interna en Clima Mediterráneo Semiárido (Cabecera del Guadiana Menor, Cordillera Bética). Tesis doctoral. Universidad de Granada-IGME. 387pp.
- Freeze, R.A.; Cherry, J.A. (1979) Groundwater. Prentice-Hall Inc.; Englewood Cliffs, N.J.; 604 pp.
- Fy, B., Saupe, S., Hullar, M. Peterson, B.J. (1993) Platinum-catalyzed combustion of doc in sealed tubes for stable isotopic analysis. *Marine Chemistry*. 41, 187-193.
- Galán López, M., Martín Sánchez, A. (2008) Present status of ^{222}Rn in grounwaters in Extremadura. *J. Envirom. Radioact.* 99, 1539-43.
- Galán López, M., Martín Sánchez, A., Gómez Escobar, V. (2004) Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of ^{222}Rn in groundwater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261, 631-6.
- Gat J.R. Carmi, I. (1970). Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. *Journal of Geophysical Research* 64:2928-2937.
- Gat, J R. (2000) Atmospheric water balance—the isotopic perspective. *Hydrological processes* 14,1357-1369.
- Gat, J R.; Klein, B.; Kushnir, Y.; Roether, W.; Wernli, H.; Yam, R.; Shemesh, A. (2003) Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air-sea interaction pattern. *Tellus*. 55b, 953-965.
- Gat, J. R. (1980) The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (ed. J. Ch. Fontes and P. Frotz), I, 21-47.

- Gat, J.R. (1996) Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrological cycle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 24, 225–262.
- Gehre, M., Geilmann, H., Richter, J., Werner R. A., Brand W. A (2004) Continuous flow 2H/1H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis of water samples with dual inlet precision. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18: 2650–2660.
- Giggenbach, W.F. (1975) A simple method for the collection and analysis of volcanic gas samples. *Bull. Volcanol.*, 39, 132-145.
- Hamza, M.S.; Abd El Samie, S.G.; Ahmed, M.A.; Hassan H.B. (2004) Study of the pollution impact from the usage of sewage and drainage waters on the groundwater of the quaternary aquifer, West Cairo, Egypt. In: *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. IAEA-CSP-23 pp. 253-254.
- Herrera, C. (2001) Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias.
- Hitchon, B., Perkins, E.H., Gunter, W.D. (1999) Introduction to Ground Water Geochemistry. Geoscience Publishing Ltd, Sherwood Park, Alberta, Canada.
- Hoefs, J. (1980) Stable Isotope Geochemistry. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York. 165 pp.
- Holdsworth, G.; Fogarasi, S.; Krouse, H. (1991) Variation of the stable isotopes of water with altitude in the Saint Elias Mountains of Canada. *J. Geophys. Res.* 96, D4, 7483-7494.
- Hollander, D.J.; Mckenzie, J.A. (1991) CO₂ controls on carbon isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo-pCO₂ barometer, *Geology* 19, 929-932.
- I.C.A.(2001). Atlas de Andalucía. Consejería de Obras Públicas y Transportes de la Junta de Andalucía
- IGME (1983) Proyecto para la realización de estudios hidrogeológicos locales en la Cuenca del Guadalquivir y Baja del Guadiana. Abastecimiento a Villanueva de las Torres (Granada).
- IGME (1984) Convenio marca de colaboración Eximia. Diputación Provincial de Granada - Instituto Geológico y Minero de España. Programa 1.983. Informe final del sondeo de abastecimiento a Alicún de Ortega (Granada).
- IGME (1988) Estudio hidrogeológico para la mejora de los riegos de la Hoya de Baza (Granada). Tomo I memoria, 132 pp.
- IGME (2009) Base de datos de aguas. www.igme.es
- IGME (2008) INAQUAS. Aplicación informática y manual.
- ITGE (1996a) Informe sobre las investigaciones hidrogeológicas puntuales en la cabecera del Río Gor y adyacentes (U. de Sierra de Baza) para la integración de sus recursos en los abastecimiento urbanos (sectores occidental y oriental). Sistema de gestión de documentos. Dirección de aguas subterráneas.152 pp.
- ITGE (1996b) Reconocimiento hidrogeológico del sector occidental del Término Municipal de Villanueva de las Torres (Granada).
- Ivanovich, M.; Harmon, R.S. (1982) “Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems”. *Clarendon Press*, Oxford.
- Jefrey, S.S., William, E.S. jr. Wayne C.S. (1994) Variations in the chemical and stable isotope composition of carbon and sulfur species during organic-rich sediment alteration: An

- experimental and theoretical study of hydrothermal activity at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:5065-5082.
- Jeribi, L.; Zouari K.; Michelot, J.L.; Gaye C.B. (2004) Contribution of environmental isotopes to the study of recharge and dynamics of the multilayered aquifer system of Zeroud Basin (Kairouan Plain, Central Tunisia). En: *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. IAEA-CSP-23, 31-33.
- Junta de Andalucía-ITGE (2000) Actualización del conocimiento de las Unidades Hidrogeológicas de Baza (05.11), Guadix-Marquesado (05.12) y Baza-Caniles (05.09). Comarca de Guadix-Baza. Tomo I. Memoria. 213 pp.
- Jurado Vargas, M., Vera Tomé, F., Martín Sánchez, A., Crespo Vázquez, M.T., Gascón Murillo, J.L. (1997) "Distribution of uranium and thorium in sediments and plants from a granitic fluvial area". *Appl. Radiat. Isot.* 48, 1137-43.
- Kurz M.D., Jenkins W.J. ; Hart S.R., (1982) Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity. *Nature*, 297, 43-47.
- Longinelli A.; Selmo E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270, 75-88
- Lozano, E.; Delgado, F.; Manzano, M.; Custodio E. (2001) Interacción entre las lagunas freáticas de Doñana (SO España) y el acuífero según los isótopos ambientales. Las caras del agua subterránea: congreso, en memoria de Germán Alfonso Galarza .1, 379-386.
- Mamyrin, B.A. , Tolstikhin, I.N. (1984) Helium isotopes in nature. Elsevier, Amsterdam, 273 pp.
- Martín Sánchez, A., Vera Tomé, F. (1992). "Optimal parameters for the electrodeposition of uranium". *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 164, 23-28.
- Martinelli, G. (1998). Gas geochemistry and ²²²Rn migration processes. *Radiation Protection Dosimetry* 78, 77-82.
- Montegrossi G., Tassi F., Vaselli O., Bidini E., Minissale A. (2006) A new, rapid and reliable method for the determination of sulphur reduced (S-II) species in natural water discharges. *Appl. Geochem.*, 21, 849-857.
- Montegrossi G., Tassi F., Vaselli O., Buccianti A., Garofalo K. (2001) Sulphur species in volcanic gases. *Anal. Chem.*, 73, 3709-3715.
- Mook, W.G.; Bommerson J.C.; Staverman, W.H. (1974) Carbonate isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 22, 169-176.
- MOPU-IGME (1988). Estudio 07/88. Delimitación de las Unidades Hidrogeológicas del territorio Peninsular e Islas Baleares y síntesis de sus características. Cuenca del Guadalquivir.
- Moral, S.; Pulido, A.; Valenzuela, P. (1984) Aplicación de los análisis cluster al estudio de características físico-químicas de aguas subterráneas. *Estudios geológicos*, 40: 193-200.
- Moser, H.; Stichler, W. (1974) Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers. In: *Symposium on snow mechanisms*. IAHS Publ., 114, 122-135.
- Niewodniczanski, J.; Grabczak, J.; Baranski, W.; Rzepka, J. (1981) The altitude effect on the isotopic composition of snow in high mountains. *J. Glaciol.*, 27, 99-111.
- Nordstrom, D.K.; Munoz, J.L. (1986) *Geochemical Thermodynamics*. Blackwell Scientific Pub.; 587 pp.

- Ortiz, J. E.; Torres, T.; Valle, M.; Badal, E.; Llamas, F.J.; Cortés, A.; Vela, A. (2004) Registro de un paleoincendio en el límite Plioceno-Pleistoceno de la cuenca de Guadix-Baza (Granada, España). *Geogaceta*, 36, 175-178.
- Ouda B.; El Hamdaoui A.; Ibn Majah M. (2005) Isotopic composition of precipitation at three moroccan stations influenced by oceanic and mediterranean air masses. In: *Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate Final report of a coordinated research Project*. IAEA-TECDOC-1453, 125-140.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C.A.J. (1999) User's Guide to PHREEQC (Version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Research Investigations Report* 99-4259, 312 pp.
- Pérez del Villar, L.; Garralón, A.; Delgado, A.; Reyes, E.; Cózar, J.S.; Gómez, P.; Núñez, R.; Sánchez, L.; Raya, J. (2005) Hydrogeochemical evolution and C isotope study of groundwaters from "Mina Fe" U deposits (Salamanca, Spain): implications for processes in radwaste disposal. *Appl. Geochem.*; 20, 465-485.
- Perrier, F.; Richon, P.; Byrdina, S.; FranceLanord, C.; Rajaure, S.; Koirala, B. P.; Shrestha, P.L.; Gautam, U. P.; Tiwari, D. R.; Revil, A.; Bollinger, L.; Contraires, S.; Bureau, S.; Nath Sapkota, S. (2009) A direct evidence for high carbon dioxide and radon-222 discharge in Central Nepal Earth and Planetary Science Letters, 278, 3-4, 198-207.
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. (1983) Development of reaction models for ground-water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 665-686.
- Plummer, L.N.; Busby, J.F.; Lee, R.W.; Hanshaw, B.B. (1990) Geochemical modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resources Res.*; 26, (1981)-2014.
- Poreda R.J., Farley K.A., (1992) Rare-gases in Samoan xenoliths. *Earth Planet Sci Lett* 113:129-144.
- Przylibski, T. A. (2009) Geological factors controlling radon hazardous concentration in groundwater. *Geophysical Research Abstracts*. Vol. 11, EGU2009-6007.
- Quade, J.; Cerling, T. E. (1990) Stable isotopic evidence for a pedogenic origin of carbonates in trench 14 near Yucca Mountain, Nevada. *Science*, 250, 1549-1552.
- Raya, J. (2003) Composición isotópica del vapor de agua atmosférico en el Sureste de la Península Ibérica. Tesis doctoral. Univ. Granada. 416 pp.
- Raya, J; Delgado, A.; Reyes, E.; Marulanda, A. (2004) Altitude Effect in Isotopic Composition of the Atmospheric Water Vapour in Sierra Nevada (Spain). Eds. PSI (Paul Scherrer Institute) & ETH (Swiss Federal Institute of Technology Zurich). 63.
- Reyes, E., Pérez del Villar, L., Delgado, A., Cortecci, G., Núñez, R., Pelayo, M., Cózar, J.S. (1998) Carbonatation processes at the El Berrocal natural analogue granitic system (Spain): inferences from mineralogical and stable isotope studies. *Chem. Geol.* 150, 293-315.
- Rodríguez Estrella, T. (1998) Geología e hidrogeología de los Baños de Alicún y zonas adyacentes (Granada). Base de documentación del IGME.
- Romanek, C. S.; Grossman, E.L.; Morse, J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 56, 419-430.
- Salata, G. G., Roelke, L.A., Cifuentes L.A. (2000) A rapid and precise method for measuring stable carbon isotope ratios of dissolved inorganic carbon. *Marine Chemistry* 69: 153-161.

- Sano Y., Wakita H. (1988) Precise measurements of helium isotopes in terrestrial gases. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1153-1157.
- Sano Y., Wakita, H., (1985) Geographical distribution of the $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism. *J. Geophys. Res.*, 90, 8729-8741
- Sheppard, S.M.F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. En: P. H. Ribbie (Ed.) Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. *Reviews in Mineralogy*, 16, 165-184.
- St Jean, G. (2003) Automated quantitative and isotopic ($\delta^{13}\text{C}$) analysis of dissolved inorganic carbon and dissolved organic carbon in continuous-flow using a total organic carbon analyser. *Rapid Comm. Mass Spec.* 17: 419-428.
- Symonds, R. B.; Rose, W. I.; Bluth, G. J. S.; Gerlach, T. M. (1994) Volcanic gas studies - methods, results, and applications. *Volatiles in Magmas*, 30, 1-66.
- Tassi, F., Buccianti, A., Capecchiacci, F., Montegrossi, G., Vaselli, O., Minissale, A. (2008a) Metodo d'analisi e di riconoscimento dei Composti Organici Volatili (COV) in gas vulcanici, idrotermali e del suolo. CNR-IGG Rapporto Interno n. 1/(2008), 12 pp.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Vaselli, O. (2004) Metodologie di campionamento ed analisi in fase gassosa. CNR-IGG Firenze, Rapporto Interno 1/(2004), 17 pp.
- Tedesco D., Miele G., Sano Y., Toutain J-P. (1995) Helium isotopic ratio in Vulcano island fumaroles: temporal variations in shallow level mixing and deep magmatic suppli. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 64, 117-128.
- Turi, B. (1986) Stable isotope geochemistry of travertines, in: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 2, The terrestrial environment (B, P. Fritz and J. Ch. Fontes, eds.) Elsevier, 207-238.
- Vaselli, O., Censi, P., Abbado, D.A., Minissale, A., Paolieri, M., Tassi, F. (1997) Regolamento operativo per le analisi dei rapporti isotopici $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nei carbonati, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nella CO_2 dei gas e $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nelle acque. Rapp. Int. CNR-CSMGA, nr.1, Firenze, 14 pp.
- Vaselli, O., Tassi, F., Duarte, E., Fernandez, E., Delgado Huertas A. (2009) Evolution of fluid geochemistry at the Turrialba volcano (Costa Rica) in the (1998)-(2008) decade. Submitted to *Bull. Volcanol.*
- Vaselli, O., Tassi, F., Montegrossi, G., Capaccioni, B. Giannini, L., (2006) Sampling and analysis of fumarolic gases. *Acta Vulcanol.*, 1-2, 65-76.
- Zuurdeeg, B.W., Van der Weiden, M.J.J. (1985) Geochemical aspects of European bottled waters. En: Geothermics, Thermal-Mineral Waters and Hydrogeology. Theophrastus Publications S.A., Athens. 235-264.