

Identificación de procesos hidrogeoquímicos mediante elementos minoritarios en Sierra de Gádor (Almería, España)

Identification of hydrogeochemical processes linked to minor elements in Sierra de Gádor (Almería, Spain)

Miguel Ángel Díaz-Puga¹, Angela Vallejos¹, Fernando Sola¹, Linda Daniele^{2,3}, Luis Molina¹ y Antonio Pulido-Bosch¹

¹ G.I. Recursos Hídricos y Geología Ambiental, Universidad de Almería. C/ Sacramento s/n, 04120-Almería, España. mdpuga@ual.es, avallejo@ual.es, fesola@ual.es, lmolina@ual.es, apulido@ual.es

² Departamento de Geología, Universidad de Chile. Av. Beauchef 850, Chile. ldaniele@ing.uchile.cl

³ Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), Fondap-Conicyt 15090013. Plaza Ercilla 803, Santiago, Chile.

ABSTRACT

A groundwater sampling has been carried out in Sierra de Gádor (SE Spain) with the aim of determining the processes in which minor ions are involved. Previous works have allowed us to differentiate four groups according to the major ion content. This study enables to subdivide one of these groups. The SO_4^{2-}/Ba^{2+} relationship shows two distinct trends, controlled by the precipitation of barite in the sulfated samples. Ions as lithium and boron are related to the existence of sulfate and to the groundwater thermalism. Last, the ion Br is a useful indicator of salinity in the samples.

Key-words: Hydrogeochemistry, minor ions, ion relationships, carbonate aquifer

RESUMEN

Se ha realizado un muestreo de las aguas subterráneas de Sierra de Gádor (SE España) con objeto de ver los procesos en los que están involucrados los iones minoritarios. Trabajos previos nos han permitido reconocer una diferenciación de las aguas en cuatro grupos en función de su contenido en iones mayoritarios. El presente estudio permite subdividir uno de estos grupos. La relación SO_4^{2-}/Ba^{2+} muestra dos tendencias bien marcadas, controladas por la precipitación de barita en las muestras más sulfatadas. Iones como litio y boro se relacionan con la presencia de sulfatos y con el termalismo de las aguas. Por último, el ion Br sería un indicador muy útil de la salinidad de las muestras.

Palabras clave: Hidrogeoquímica, iones minoritarios, relaciones iónicas, acuífero carbonatado.

Geogaceta, 59 (2016), 43-46
 ISSN (versión impresa): 0213-683X
 ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 18 de junio de 2015
 Fecha de revisión: 20 de octubre de 2015
 Fecha de aceptación: 27 de noviembre de 2015

Introducción

En los últimos años ha aumentado el interés por el papel de los elementos minoritarios y traza en el medio ambiente y el agua. La complejidad hidrogeológica de los acuíferos y de los procesos físico-químicos puede generar altas concentraciones de estos elementos en las aguas. Ciertos iones pueden ser utilizados para reconocer procesos hidrogeoquímicos en las aguas subterráneas que pueden pasar desapercibidos si sólo se utilizan los componentes mayoritarios.

El estudio de iones minoritarios y trazas y sus relaciones, pueden usarse como trazadores hidrogeoquímicos (Giménez-Forcada y Vega-Alegre, 2015). Los altos contenidos en estos iones son probablemente derivados de una intensa interacción agua-roca, y estos

pueden ser utilizados como indicadores de direcciones de flujo y de tiempo de residencia (Han *et al.*, 2010). Los iones minoritarios, además, pueden ayudar a identificar el origen y procesos que conducen a altas concentraciones de elementos tóxicos (Sappa *et al.*, 2014).

El interés de este trabajo reside en la existencia y movilidad de varios elementos minoritarios en los materiales acuíferos carbonatados de Sierra de Gádor, que permiten identificar procesos hidrogeoquímicos menores que acontecen en el sistema.

Marco hidrogeológico

El sistema acuífero de Sierra de Gádor, situado al sur de la provincia de Almería, está constituido por calizas y

dolomías triásicas con intercalaciones de calcoesquistos y yesos. El espesor de este conjunto carbonatado puede alcanzar 1000 m. Ocupan una extensión superior a 600 km². Filitas permotriásicas constituyen la base impermeable del sistema. El borde sur de Sierra Gádor conecta con la llanura costera del Campo de Dalías, y el borde occidental con la cuenca de Berja.

La Sierra de Gádor constituyó un importante distrito minero de plomo, zinc, hierro y flúor durante los siglos XIX y XX. Estas labores mineras se encuentran diseminadas en la sierra siendo las principales mineralizaciones explotadas galena, esfalerita y minerales secundarios como fluorita, barita y wolframita. Algunas de estas capas mineralizadas se encuentran

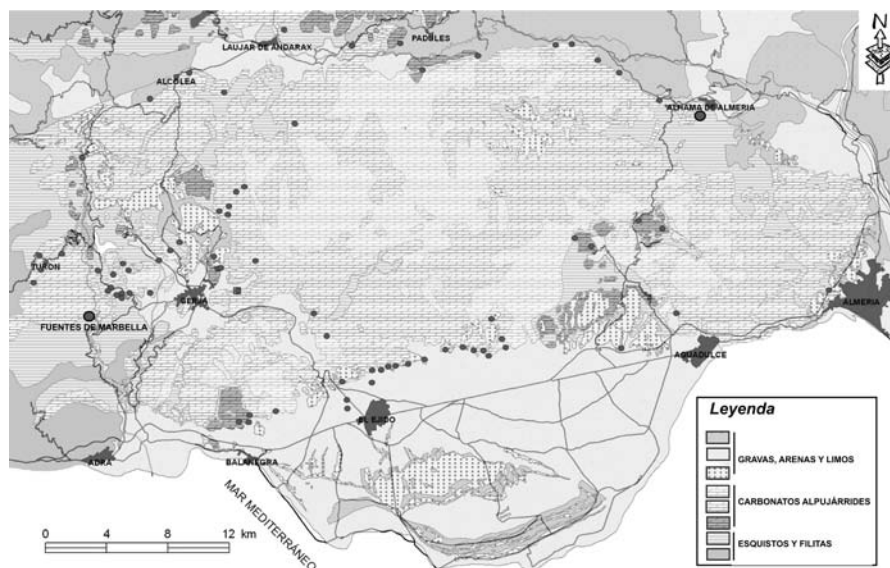


Fig. 1.- Localización del área de estudio. Se incluyen los puntos de muestreo.
 Fig. 1.- Location of study area. Sampling points have been included

en el contacto de calizas con cuerpos dolomíticos o en secuencias dolomíticas bandeadas (Fenoll Hach-Ali *et al.*, 1987).

Metodología

Para llevar a cabo este trabajo se tomaron 58 muestras distribuidas a lo largo de todo el sistema acuífero en Julio de 2009 (Fig. 1).

Se determinaron *in situ* temperatura, conductividad eléctrica, bicarbonatos y pH de las muestras. Se recogieron duplicados de las aguas que fueron filtradas con un filtro Millipore de 0,45 µm, y se almacenaron en botellas de polietileno a 4 °C. Se analizaron elementos mayoritarios, minoritarios y trazas en el laboratorio ACME (Vancouver, Canadá) con ICP-MS.

El simulador geoquímico Phreeqc con la base de datos PRHEEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) se utilizó para los siguientes cálculos: (1) índices de saturación (IS) de las muestras de agua respecto a diferentes minerales; (2) evolución en la composición iónica de una muestra como consecuencia de la adición de yeso.

Resultados y discusión

De acuerdo con un análisis exhaustivo de los elementos mayoritarios obtenidos en las muestras analizadas, se han clasificado estas muestras en 4 grupos (Vallejos *et al.*, 2015). Las muestras del grupo 1 corresponden a aguas de baja mineraliza-

ción y facies bicarbonatada cálcica; el grupo 2 tiene una composición similar al grupo 1, pero son aguas más magnésicas. Ambos grupos son resultado de la disolución de carbonatos. Las muestras correspondientes al grupo 3 se caracterizan por una mayor salinidad, vinculada a la disolución de yesos. El último grupo de muestras son las más salinas, mostrando facies clorurada sódica, siendo el principal proceso implicado en la composición de esta agua la intrusión marina (Fig. 2).

Se ha estudiado la relación iónica de los elementos minoritarios Ba y Sr, frente al sulfato. La figura 3A muestra dos tendencias claramente diferenciadas en la distribución de las muestras, atendiendo a la relación SO_4^{2-}/Ba^{2+} . Las muestras de los grupos 1 y 3 reflejan una concentración bastante constante en bario, independientemente de su contenido en sulfato. Las muestras del grupo 2 no responden del mismo modo, sino que parte de ellas se distribuye de forma similar a los grupos 1 y 3, y el resto muestra un incremento en la concentración en bario y bajo contenido en sulfato. Estas muestras han sido reclasificadas como 2b. Las muestras del grupo 4 tienen un comportamiento similar a éstas.

Respecto a la relación SO_4^{2-}/Sr^{2+} (Fig. 3B), se observa cómo las muestras se alinean claramente, excepto las muestras de la concentración en estroncio no están acompañadas por cambios en la concentración

en sulfatos. La relación lineal es consecuencia de la disolución de yeso. El estroncio forma parte de la estructura del yeso. Esta relación no es evidente en las muestras de los grupos 2b y 4. Estas muestras se localizan a lo largo de la vertiente sur de Sierra de Gádor (Fig. 1). Aquí la presencia de yesos intercalados en las calizas es muy baja, de ahí la baja concentración en sulfato de las muestras. Los incrementos en estroncio estarían ligados a un mayor tiempo de residencia de este agua, aumentando la concentración de este ión en disolución. Algo similar ocurre con el bario. El incremento en bario que se observa en estas muestras no guarda relación con la concentración en sulfato. Las muestras pertenecientes a estos grupos han sido tomadas en sondeos profundos, donde el flujo probablemente sea un flujo regional lento, que favorecería la concentración en estos iones. Por su parte, las muestras de los grupos 1, 2 y 3 presentan valores más altos en sulfato y baja concentración en bario. Estas bajas concentraciones en bario serían consecuencia de la precipitación de barita. El incremento en sulfato favorece la saturación en barita y su precipitación, de modo que la concentración en bario disuelto se ve reducida.

Se ha calculado el índice de saturación en barita y celestina para todas las muestras (Fig. 3C y 3D). El índice de saturación de la celestina muestra un incremento exponencial en función con el contenido en sulfato, no alcanzándose valores positivos en ninguna de las muestras, por lo que se descarta su precipitación. El 80 % de las muestras pre-

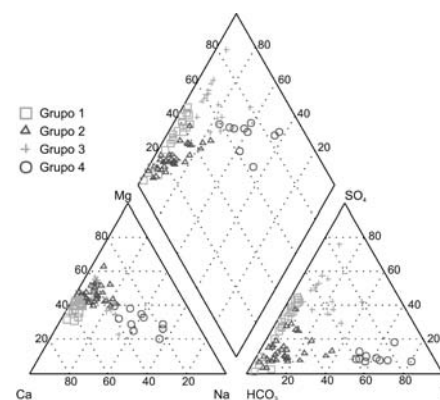


Fig. 2.- Diagrama de Piper.
 Fig. 2.- Piper diagram.

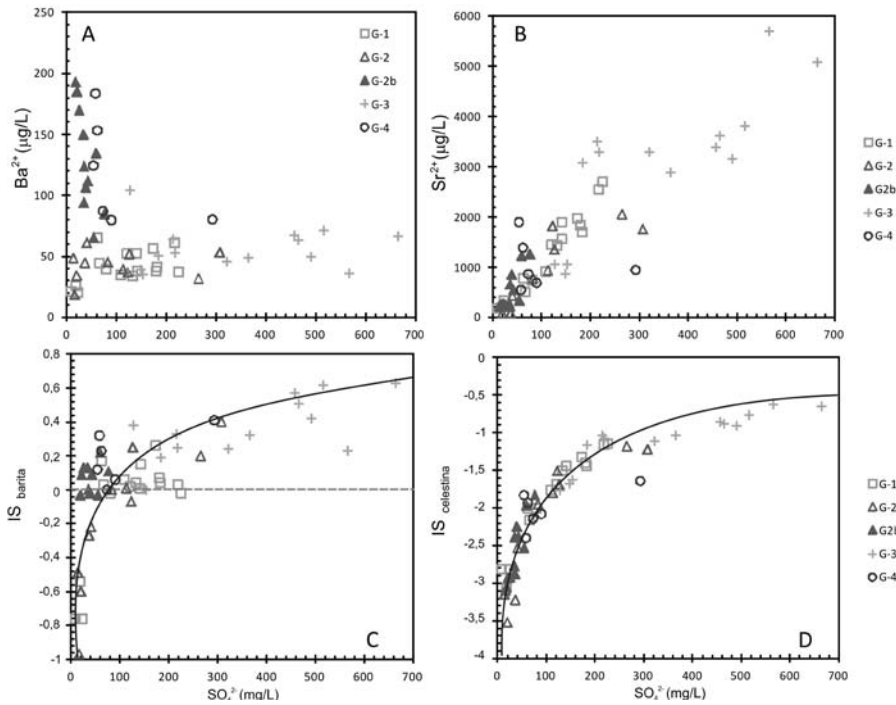


Fig. 3.- Relación iónica SO_4^{2-}/Ba^{2+} (A), SO_4^{2-}/Sr^{2+} (B) e índices de saturación en barita y celestina en función de la concentración en SO_4^{2-} (C y D).
 Fig. 3.- SO_4^{2-}/Ba^{2+} (A), SO_4^{2-}/Sr^{2+} (B) relationship and saturation index of barite and celestine according to SO_4^{2-} concentration (C and D).

senta valores positivos en el índice de saturación de la barita. La tendencia exponencial es similar a la obtenida para la celestina, si bien el ajuste en la barita es menos nítido. Las muestras de los grupos 2b y 4 presentan IS entre 0 y 0,2 y una distribución heterogénea en relación con la línea de tendencia definida. Esto podría indicar que son muestras próximas a la saturación debido a sus altas concentraciones en bario, pero que no llegan a precipitar debido a su bajo contenido en sulfato.

Para explicar las tendencias observadas en la relación SO_4^{2-}/Ba^{2+} de las muestras de los grupos 2b y 3, se ha realizado una modelización hidrogeoquímica, en la que partiendo de una muestra rica en Ba y pobre en SO_4 (tipo grupo 2b) se puede obtener un agua pobre en Ba y rica en SO_4 (tipo grupo 3), añadiendo yeso al proceso de disolución en varias etapas. La cantidad de yeso añadido ha sido de 6,12 mmol, de acuerdo con la diferencia composicional entre las muestras extremo. Como se observa en la figura 4, la adición de ión sulfato produce un paulatino incremento en los índices de saturación en barita y yeso. En el caso de la barita se parte de

valores de IS próximos a cero (correspondientes a los medidos en las muestras del grupo 2b), alcanzándose valores en torno a 1, valores ligeramente superiores a los observados en el grupo 3. La evolución de los índices de saturación simulados en el caso del yeso se ajusta a los medidos. El incremento en sulfato en la solución acuosa ha producido un paulatino descenso en la concentración en Ba en la muestra modelada. Esta reducción en bario sería consecuencia de la precipitación en barita, justificando las observaciones realizadas en la figura 3.

Otros iones minoritarios (B, Li y Br) han sido utilizados para discernir los posibles procesos hidrogeoquímicos que condicionan la composición final de las aguas de Sierra de Gádor. La relación Cl/Li (Fig. 5A) muestra que únicamente las aguas clasificadas en el grupo 3 presentan concentraciones significativas en litio. Éste estaría ligado a la disolución de sulfatos, proceso principal que caracteriza a este grupo. Dentro de este grupo destaca una de las muestras que corresponde al manantial de Fuentes de Marbella (Fig. 1). El alto contenido en Li de esta muestra es consecuencia de su abundancia en sulfatos y del ligero termalismo

de sus aguas (24,4 °C). En la figura 5B se representa la relación Cl/B. Las muestras con menor salinidad (grupos 1 y 2) tienen poco boro, a excepción de una muestra del grupo 1, Alhama de Almería, cuya concentración en boro está condicionada por el termalismo de este punto (42,5 °C). La distribución de las muestras del grupo 3 es reflejo de la salinidad de este agua. Las muestras del grupo 4, influenciadas por el agua de mar, muestran una distribución un tanto aleatoria, posiblemente condicionada por la interacción de más de un proceso.

En la gráfica Li/B (Fig. 5C) se incluye la recta teórica agua dulce-agua de mar. Las muestras del grupo 4 aparecen alineadas sobre esta línea como consecuencia de su influencia marina. Al igual que en las gráficas anteriores, destaca la muestra Fuentes de Marbella sobre el resto. La relación Cl/Br representada en la figura 5D muestra una clara linealidad.

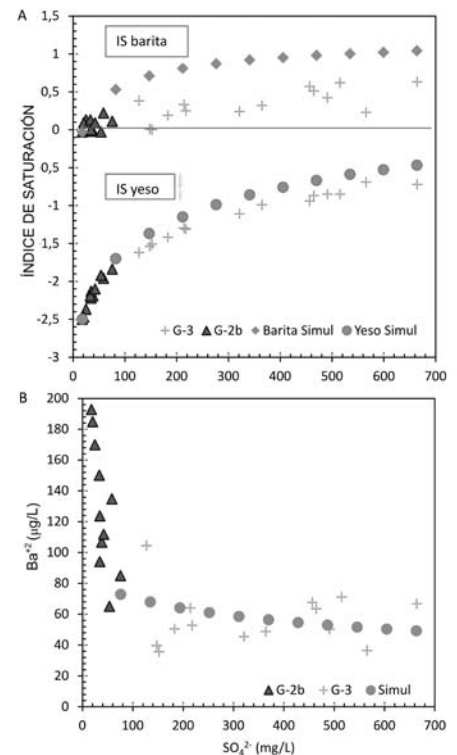


Fig. 4.- A) Comparación de los índices de saturación en barita y yeso obtenidos a partir del agua medida y simulada en relación con el contenido en sulfato (mg/L). B) Relación SO_4^{2-}/Ba^{2+} entre las concentraciones medidas y obtenidas por simulación.
 Fig. 4.- A) Comparison between barite and gypsum saturation indices obtained with measured and simulated water versus sulphate concentration (mg/L). The simulated data were obtained from an initial sample, adding gypsum in ten steps. B) SO_4^{2-}/Ba^{2+} ratio between concentrations measured and obtained from simulation.

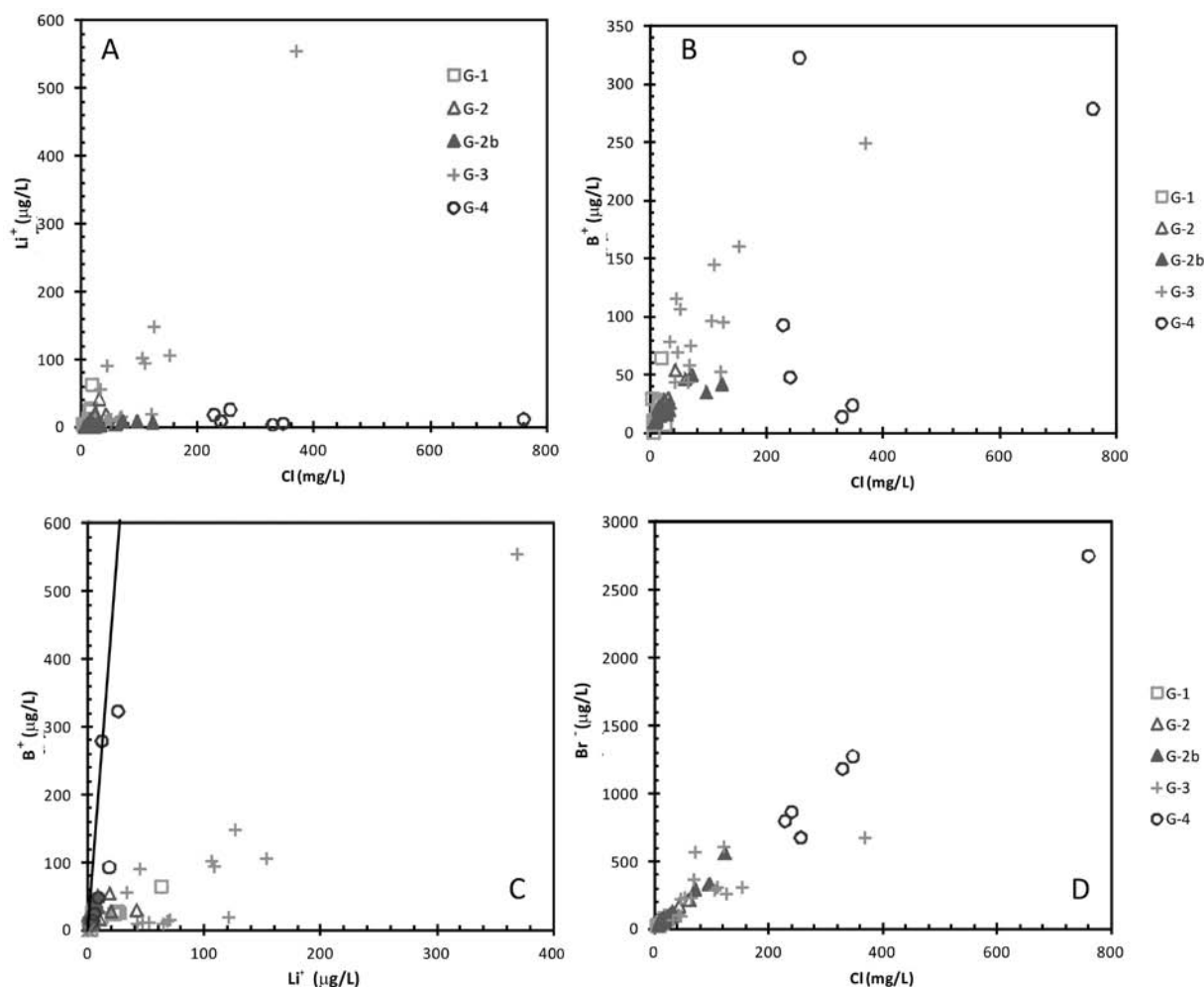


Fig. 5.- Relación iónica Cl⁻/Li⁺ (A), Cl⁻/B⁺ (B), Li⁺/B⁺ (C) y Cl⁻/Br⁻ (D).

Fig. 5.- Cl⁻/Li⁺ (A), Cl⁻/B⁺ (B), Li⁺/B⁺ (C) and Cl⁻/Br⁻ (D) relationships

Conclusiones

A partir del análisis de iones minoritarios, se ha llevado a cabo la identificación de procesos no reconocibles a partir del estudio único de los componentes mayoritarios de las aguas subterráneas de Sierra de Gádor. La diferenciación de grupos fue realizada previamente de acuerdo con los procesos reconocidos con iones mayoritarios (Vallejos *et al.*, 2015).

Las relaciones iónicas en las que interviene el bario y el estroncio, conllevan la división de uno de los grupos (grupo 2) en dos subgrupos. A partir de la relación SO₄²⁻/Ba²⁺ se establece cómo el incremento en sulfato favorece la saturación en barita y su precipitación, de modo que la concentración en bario disuelto se ve reducida. Este proceso sería reconocible en las muestras correspondientes a los grupos 1, 2 y 3, y ha sido corroborado a

partir de la modelización hidrogeoquímica realizada.

Los iones litio y boro estarían relacionados con la presencia de yesos así como con el carácter termal de las aguas. El ion bromuro es un claro indicador de la salinidad de las muestras.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía (PO6-RNM-01696). Los autores agradecen los comentarios de J.C. Cerón y de un revisor anónimo para mejorar el manuscrito.

Referencias

Fenoll Hach-Ali, P., Delgado, F., Fontboté, L., Gervilla Linares, F., Martín, J.M., Rodríguez Gordillo, J., Torres Ruiz, J. y Velilla Sánchez, N. (1987). *Los yacimientos de*

fluorita, plomo, cinc y bario del Sector Central de la Cordillera Bética. Ed. Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 127 p.

Giménez-Forcada, E. y Vega-Alegre, M. (2015). *Science of the Total Environment* 512, 599-612.

Han, D., Liang, X., Jin, M., Currell, M., Song, X., Liu, C. (2010). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 189, 92-104.

Parkhurst, D.L. y 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*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.

Sappa, G., Ergul, S. y Ferranti, F. (2014). *SpringerPlus* 3, 1-19.

Vallejos, A., Díaz-Puga, M.A., Sola, F., Daniele, L. y Pulido-Bosch, A. (2015). *Journal of Geochemical Exploration* 155, 14-25.