

BEGOÑA URRESTI ESTALA (San Sebastián, 1984) es licenciada en Ciencias Ambientales por la Universidad de Málaga, donde cursó el Máster de Postgrado en Recursos Hídricos y Medio Ambiente y realizó sus estudios de doctorado.



Tras la aprobación de la directiva 2000/60/CE (Directiva Marco del Agua) en octubre del año 2000, las aguas subterráneas pasan a constituir un elemento clave tanto para la legislación europea en materia de medio ambiente como para la planificación hidrológica, donde se les otorga un carácter estratégico en la gestión de los recursos hídricos. Ante el objetivo fundamental, marcado por esta Directiva, de alcanzar el buen estado en las masas de agua subterráneas para el año 2015, los criterios para determinar el estado químico no quedaron bien resueltos y fue necesario el desarrollo de una directiva específica que los esclareciese. Así, el 12 de diciembre de 2006 se aprueba la Directiva 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.

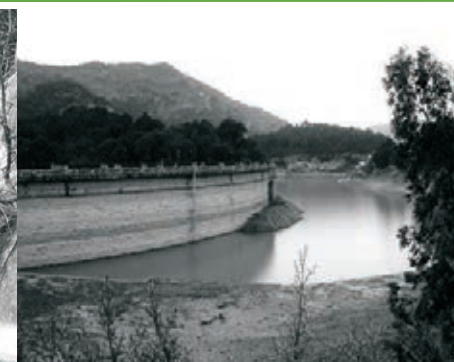
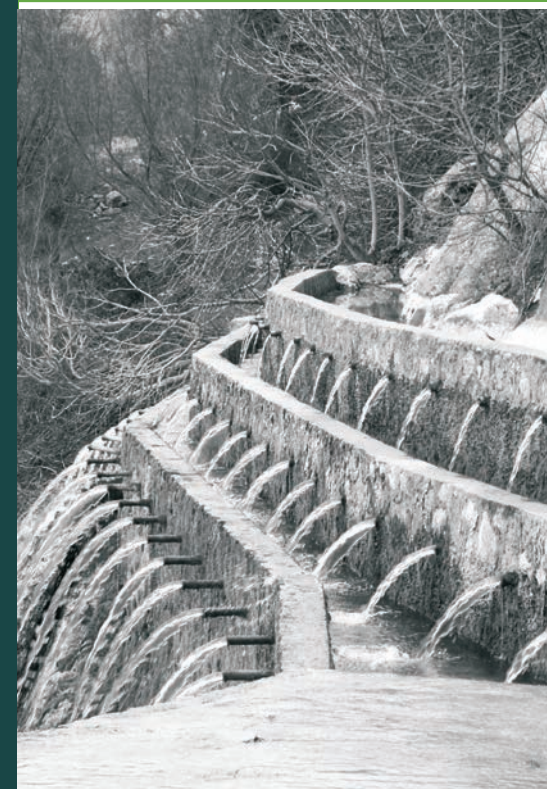
En la presente tesis doctoral se muestra un ejemplo de la aplicación de esta Directiva de Aguas Subterráneas en una cuenca hidrográfica del sur de Europa: la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Las particularidades geológicas e hidrogeológicas, las numerosas y diferentes presiones existentes y la presencia de masas de agua subterránea definidas en mal estado tras el incumplimiento de los objetivos medioambientales propuestos en la DMA, hacen de esta cuenca un lugar idóneo para establecer los objetivos exigidos como parte de la caracterización adicional: la determinación de los niveles de referencia, el establecimiento de las normas de calidad y valores umbral, la fijación de los criterios para la evaluación del estado químico y la identificación de las tendencias significativas y sostenidas al aumento de los contaminantes.

IMPLEMENTACIÓN DE LA DIRECTIVA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS (2006/118/CE) EN LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO GUADALHORCE. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS E ISOTÓPICAS

BEGOÑA URRESTI ESTALA

MÁLAGA, 2016

IMPLEMENTACIÓN DE LA DIRECTIVA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS (2006/118/CE) EN LA CUENCA HIDROGRÁFICA DEL RÍO GUADALHORCE. APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESTADÍSTICAS E ISOTÓPICAS



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA



D. IÑAKI VADILLO PÉREZ, Profesor Titular de Geodinámica Externa de la Universidad de Málaga y **D. PABLO JIMÉNEZ GAVILÁN**, Profesor Contratado Doctor de Geodinámica Externa de la Universidad de Málaga

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “*Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas*” ha sido realizada bajo su dirección por **Doña Begoña Urresti Estala** y que cumple, a su juicio, los requisitos necesarios para la defensa pública de cara a la obtención del título de Doctor en Ciencias.

Lo que firman, a los efectos oportunos, en Málaga a 15 de enero de 2016.

Fdo. Iñaki Vadillo Pérez
Profesor Titular
de Geodinámica Externa
Dpto. Ecología y Geología
Universidad de Málaga

Fdo. Pablo Jiménez Gavilán
Profesor Contratado Doctor
de Geodinámica Externa
Dpto. Ecología y Geología
Universidad de Málaga



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Begoña Urresti Estala

 <http://orcid.org/0000-0001-5434-3509>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es





TESIS DOCTORAL

Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (20067118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

Begoña Urresti Estala



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el seno del Grupo de Investigación RNM 308 de la Junta de Andalucía “Grupo de Hidrogeología” de la Universidad de Málaga, en el Departamento de Ecología y Geología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga y el Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga (CEHYUMA)



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas en las que uno piensa a la hora de escribir esta página, muchas personas que, de una u otra forma, en mayor o en menor medida, con sus conocimientos o con simples palabras de apoyo, te ayudan a ir realizando una tesis doctoral y, por tanto, son muchas las personas con las que me siento en la necesidad de agradecer que finalmente esta tesis haya sido posible.

Pero del mismo modo, siento que no sería justa si los dos primeros nombres que aquí apareciesen no fuesen los de mis dos directores de tesis. En primer lugar quiero agradecer al Dr. Iñaki Vadillo Pérez su enorme ayuda durante estos años; sus conocimientos, su entera disposición, su confianza y su paciencia. He de decir que no solo me siento en el deber de agradecer su función como director de tesis, para mi es realmente un gran amigo, con todas las cosas que eso conlleva, pero sobre todo con las buenísimas que lo hace. En los mismos términos quiero referirme al Dr. Pablo Jiménez Gavilán por su inmensa ayuda y siempre certera dirección ya no únicamente durante la elaboración de esta tesis doctoral, sino también en la anterior etapa como responsable de la oficina malagueña de Intecsa-Inarsa. Es por ello que considero realmente una enorme suerte haber contado ellos como directores de tesis y para mí también como dos buenos amigos.

Además quiero agradecer al Dr. Francisco Carrasco por darme la oportunidad de entrar en este grupo de investigación, por compartir sus conocimientos hidrogeológicos y su experiencia en este campo. Asimismo también quiero agradecer al Dr. Bartolomé Andreo, no solo por la actual etapa de director del CEHIUMA, sino también como responsable del máster RHYMA, máster por el cual empecé en este mundo de la hidrogeología y del que guardo realmente un gran recuerdo.

Sin abandonar el ámbito académico son también otros muchos los nombres a los que quiero dar las gracias. Desde los comienzos con los ya doctores Juan Antonio Barberá y Matías Mudarra, hasta el final con mis compañeros Manolo Argamasilla y David Rizo, sin olvidar por supuesto a Pedro Jiménez, Rebeca Ruíz o Damián Sánchez. Todos ellos me han ayudado y me han enseñado mucho en este proceso, pero también

me han hecho disfrutar de largas horas de interesantes conversaciones y de largas horas de risas y cervezas. Ha sido una maravilla compartir esta “sala de becarios” con todos ellos. Del mismo modo también quiero agradecer a toda la restante familia Cehiumera: a la Dra. Ana Isabel Marín, a Manuel Gil, Beatriz de la Torre, Javier Martín y María Jesús Martínez.

Como grandes amigos e investigadores quiero referirme en primer lugar a la Dra. Paloma Hueso. Ella me dedicó unas bonitas palabras en su tesis referidas a que este proceso no hubiese sido igual si no hubiese sido compartido conmigo y yo ahora no puedo más que subrayarlo. Desde que nos encontramos en el master RHYMA hasta el día de hoy no sé ni cuántos grandes momentos recuerdo. En el mismo marco quiero agradecer a los doctores Elisa Gordo y Daniel Merchán.

A mi amigas de Marbella de toda la vida. A Rocío, Marta, Elsa, Bea, Carmen y Belén. Por estar siempre ahí con el trascurso de los años. A mis amigas de Málaga y Torremolinos, más recientes, pero igual de importantes y sobre todo a María Alonso, por estar incondicionalmente y simplemente por ser como es. A Raquel Cara por ser tan especial en todos los buenos sentidos de la palabra. A Juan Antonio Vega por estos geniales años pasados.

A Jaime Bárcena, por ayudarme tanto en esta etapa final. No sólo de tesis si no de vida en general. Por ser parte esencial en este gran cambio que ha supuesto irme a trabajar a Viena, por ser así como es.

También de algún modo quiero agradecer a mis nuevos compañeros vieneses de la IAEA, porque aunque llevo realmente poco tiempo ya me han hecho sentir muy a gusto.

Y sin falta Y por encima de todo a mi ama y a mi aita, por haberme dado todo y todo bueno.

***“Thousands have lived without
love, not one without water.”***

W.H. Auden

***“We never know the worth
of water till the well is dry.”***

Thomas Fuller, 1732



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	13
1.1 IMPORTANCIA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y SU REFLEJO EN LA LEGISLACIÓN EUROPEA.....	13
1.2 RELACIÓN ENTRE LA DIRECTIVA MARCO DEL AGUA (2000/60/CE) Y LA DIRECTIVA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS (2006/118/.).....	18
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA DAS.....	20
1.4 NUEVOS CONCEPTOS INTRODUCIDOS POR LA DAS.....	22
1.4.1 Normas de calidad.....	22
1.4.2 Valores umbral.....	23
1.4.3 Tendencias significativas y sostenidas al aumento.....	25
1.4.4 Niveles de referencia.....	27
1.4.5 Evaluación del riesgo frente a la evaluación del estado.....	28
1.5 ESQUEMA SOBRE LA IMPLEMENTACIÓN DE LA DMA Y LA DAS.....	28
1.5.1. Proceso de implementación de la DMA en las cuencas hidrográficas.....	29
1.5.1.1 Análisis de presiones e impactos de conformidad con el artículo 5 de la DMA.....	29
1.5.1.2 Programas de seguimiento.....	29
1.5.1.3 Desarrollo de los primeros planes hidrológicos de cuenca.....	30
1.5.2 Proceso específico de implementación de la DAS en las cuencas hidrográficas.....	30
1.5.2.1 Establecimiento de los niveles de referencia.....	30
1.5.2.2 Determinación de los valores umbral.....	31
1.5.3. Evaluar el estado químico de las masas de agua subterránea.....	32
1.5.4 Control periódico y el análisis de tendencias.....	32
1.6 IMPORTANCIA DE LA APLICACIÓN EN LA CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE.....	35
1.6.1 Dificultades asociados a la obtención de los niveles de referencia.....	36
1.6.2 Dificultades en el establecimiento de los niveles umbral.....	36
1.6.3 Dificultades en la evaluación de tendencias de contaminantes.....	36
1.7 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	37
II. ZONA DE ESTUDIO	41
2.1 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA, RELIEVE Y ALTITUD.....	41

2.2 CLIMA	43
2.3 GEOLOGÍA	47
2.4 HIDROLOGÍA	49
2.4.1 Aguas superficiales.....	49
2.4.2 Aguas subterráneas.....	52
2.5 USOS DEL SUELO	54
2.6 ASPECTOS AMBIENTALES EN LA CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE	57
III. METODOLOGIA	61
3.1 MÉTODOS DE CAMPO	61
3.1.1 Inventario de captaciones de agua subterráneas.....	61
3.1.2 Recogida de muestras de agua.....	62
3.1.3 Medida de parámetros físico-químicos.....	64
3.2 MÉTODOS DE LABORATORIO	64
3.2.1 Componentes mayoritarios.....	64
3.2.2 Metales.....	65
3.2.3 Isótopos de la molécula del sulfato.....	66
3.2.4 Isótopos de la molécula de nitrato.....	67
3.2.5 Isótopos de la molécula del agua.....	67
3.3 MÉTODOS DE GABINETE	68
3.3.1 Recopilación bibliográfica.....	68
3.3.2 Datos de las redes de control oficiales.....	69
3.3.3 Análisis, tratamiento y representación de los datos.....	69
3.4 OBTENCIÓN DE LOS NIVELES DE REFERENCIA	70
3.4.1 Metodología empleada por el proyecto Bridge.....	70
3.4.2 Técnicas estadísticas empleadas.....	72
3.4.2.1 Técnica iterativa 2σ	74
3.4.2.2 Función de distribución.....	74
3.4.3 Aplicación de técnicas isotópicas.....	75
3.5 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA OBTENCIÓN DE VALORES UMBRAL	77
3.6 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA EVALUACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO	79
3.7 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL ANÁLISIS DE TENDENCIAS	83
3.7.2 Estimación de las tendencias.....	85

3.7.3 Análisis de tendencias (significancia ambiental).....	86
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
4.1 NIVELES DE REFERENCIA	91
4.1.1 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas estadísticas.....	91
4.1.2 Obtención de niveles de referencia y reconocimiento de fuentes de contaminación mediante el empleo de isótopos estables ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$).....	101
4.1.2.1 $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la molécula de nitrato disuelto.....	109
4.1.2.2 $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto.....	114
4.2 VALORES UMBRAL	122
4.2.1 Valores umbral para las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce.....	122
4.3 EVALUACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO	126
4.3.1 Resultados de la EEQ en las masas de agua subterráneas.....	126
4.4 EVALUACIÓN DE TENDENCIAS	133
4.4.1 Resultados del análisis de tendencias en las masas de agua subterráneas del Río Guadalhorce.....	133
4.4.1.1 Tendencias en los sectores A y C.1.....	140
4.4.1.2 Tendencias en el sector B	148
4.4.1.3 Tendencias en el sector C.2.....	150
4.4.2 Limitaciones en la evaluación de tendencias debido a las redes oficiales de vigilancia.....	152
V. CONCLUSIONES	157
5.1 NIVELES DE REFERENCIA	157
5.1.1 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas estadísticas.....	157
5.1.1.1 Conclusiones metodológicas.....	157
5.1.1.2 Conclusiones derivadas de la aplicación de estas metodologías para la cuenca del Río Guadalhorce.....	158
5.1.2 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas isotópicas.....	160
5.2 EVALUACION DEL ESTADO QUIMICO	162
5.3 EVALUACION DE TENDENCIAS	163
BIBLIOGRAFÍA	167
ANEXO: PUBLICACIONES CIENTÍFICAS EN REVISTAS DE SCI	185





UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I:

Figura I-1. Elementos de la evaluación de tendencias y de la inversión de tendencias.	27
Figura I-2. Evaluación del estado frente a la evaluación del riesgo.	28
Figura I-3. Selección de los criterios pertinentes para el establecimiento de los valores umbral.	34

Capítulo II:

Figura II- 1. A: Ubicación de la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce y (B): Relieve y límites de su cuenca.	42
Figura II- 2. Mapa de la precipitación media anual de la provincia de Málaga.....	44
Figura II- 3. Precipitación media y acumulada mensual en dos estaciones de la cuenca para el periodo comprendido entre 1945 y 2014.....	45
Figura II- 4. Mapa termométrico de la provincia de Málaga.	46
Figura II- 5. Mapa geológico simplificado de la cuenca del Río Guadalhorce.....	49
Figura II- 6: Aguas superficiales en la cuenca del Río Guadalhorce.	51
Figura II- 7. Masas de agua subterráneas oficiales en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce.....	54
Figura II- 8. Usos del suelo en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce.	56
Figura II- 9. Zonas Vulnerables a la contaminación por nitratos en la cuenca del Río Guadalhorce.....	57

Capítulo III:

Figura III- 1. Recogida de muestras en campo.....	63
Figura III- 2. Sonda multiparamétrica portátil.....	64
Figura III- 3: Equipo de ICP-MS y Digestor microondas.....	65
Figura III- 4. Equipo laser para la molécula del agua.....	68
Figura III- 5. Enfoque básico para separar la componente natural de la antrópica en un patrón de distribuciones observadas de las aguas subterráneas.....	74
Figura III- 6. Ejemplo binario de modelos de mezcla entre $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de sulfato.....	76
Figura III- 7. Procedimiento general para la evaluación del estado químico de una masa de agua subterránea.	82
Figura III- 8. Hidroquímica Facies Evolución Diagrama (HFE-D), con las principales facies hidroquímica y subetapas de intrusión y recarga de agua dulce.	87

Capítulo IV:

Figura IV-1. Disposición de los puntos de control de las redes de calidad química en las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce.....	92
Figura IV-4. Diferencias observadas en la estimación los niveles de referencia (concentración de O_2 disuelto en una masa detrítica de la cuenca). a) Técnica iterativa 2σ y b) Función de distribución.....	100

Figura IV-5. Red de muestreo empleada en las campañas de campo llevadas a cabo durante los años 2006, 2007 y 2012. Red no oficial.....	102
Figura IV-6. Diagrama de Piper con las tres campañas de muestreo realizadas en la cuenca del Río Guadalhorce.....	108
Figura IV-7. Valores isotópicos de la molécula de NO_3^- representados junto a los rangos de las fuentes potenciales de NO_3^- en el área de estudio.	112
Figura IV-8. Concentraciones SO_4^{2-} frente a $\delta^{34}\text{S}$ de las muestras estudiadas junto con las señales isotópicas de las principales fuentes de SO_4^{2-}	116
Figura IV-9. $\delta^{34}\text{S}$ frente a $\delta^{18}\text{O}$ de SO_4^{2-} disuelto con la representación de los rangos isotópicos de las fuentes naturales y antropogénicas.....	118
Figura IV-10. Niveles de referencia obtenidos para las concentraciones de sulfato de la cuenca del Río Guadalhorce a través del estudio de la señal isotópica de $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$	122
Figura IV-11. Masas de agua subterránea en mal estado químico.....	123
Figura IV-12. El área de la cuenca del Río Guadalhorce con la red de monitoreo oficial utilizado en análisis de tendencias y la red propia de muestreo utilizada para la recolección de datos hidroquímicos e isotópicos.....	134
Figura IV-13. Resultados del análisis de tendencia para la variable nitratos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	141
Figura IV-14. Resultados del análisis de tendencia para la variable sulfatos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	142
Figura IV-15. Resultados del análisis de tendencia para la variable conductividad eléctrica según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	142
Figura IV-16. Resultados del análisis de tendencia para la variable cloruros según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	143
Figura IV-17. Resultados del análisis de tendencia para la variable sodio según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	143
Figura IV-18. Resultados del análisis de tendencia para la variable nitritos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	144
Figura IV-19. Resultados del análisis de tendencia para la variable oxígeno disuelto según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.....	144
Figura IV-20. Relación entre $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ de la molécula de agua y $\text{Cl}/\delta^{18}\text{O}$ en dos campañas diferentes (2007 y 2012; datos de red de muestreo de la Universidad de Málaga).....	147
Figura IV-21. Evolución temporal de los procesos de Intrusión-Agua dulce en los primeros kilómetros del sector costero del acuífero.....	151

Capítulo V:

Figura V- 1. Diagrama de flujo que representa la distribución de frecuencias para la determinación de los niveles de referencia utilizando cada una de las técnicas estadísticas.	159
--	-----

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo II:

Tabla II- 1. Código, nombre, superficie y tipología de las masas de agua subterránea oficiales en la cuenca del Río Guadalhorce.....	53
--	----

Capítulo IV:

Tabla IV- 1. Parámetros estadísticos correspondientes a los niveles de referencia obtenidos para las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce. A) Acuíferos carbonáticos, B) Acuíferos carbonáticos en relación con materiales evapotíticos y C) Acuíferos detríticos.....	94
Tabla IV- 2. a) Resultados hidroquímicos e isotópicos de los puntos de control ubicados en la cuenca baja del Río Guadalhorce.....	104
Tabla IV- 3. Resultados hidroquímicos e isotópicos de los puntos de control ubicados de la cuenca alta del Río Guadalhorce.....	106
Tabla IV- 4: Media y desviación estándar ($SD\pm$) de los parámetros físico-químicos, aniones, cationes e isótopos para cada fecha de muestreo.....	107
Tabla IV- 5. Resultados correspondientes a las concentraciones de nitratos y los valores isotópicos de la molécula de NO_3^- de la campaña realizada en mayo del 2009.....	110
Tabla IV- 6. Resultados correspondientes a los valores isotópicos de la molécula de NO_3^- directamente tomados de las fuentes de origen.....	110
Tabla IV- 7. Resultados de las concentraciones de sulfato y valores isotópicos para las campañas realizada en 2006, 2007 y 2009.....	121
Tabla IV- 8. Masas de agua subterráneas oficiales en la cuenca del Río Guadalhorce, resultado de la evaluación del riesgo (año 2005), resultado de la evaluación del estado y del estado químico (año 2012) y principales parámetros causantes del incumplimiento del buen estado.....	124
Tabla IV- 9. Parámetros del Anexo II de la DAS, valores límite establecidos por el RD 140/2003, valor umbral establecido y masas de agua subterráneas para las que se establece.....	126
Tabla IV- 10. Concentraciones y clasificación de las tendencias en el área de estudio (Redes oficiales de calidad química de las masas de agua subterráneas).....	135
Tabla IV- 11. Resultados detallados de las tendencias obtenidas para cada punto de muestreo y los parámetros evaluados.....	140
Tabla IV- 12. Valores isotópicos de la molécula de agua y concentraciones de cloruro en los pozos del área de estudio (datos de red de muestreo de la Universidad de Málaga).....	146



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

I. INTRODUCCIÓN

1.1 IMPORTANCIA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y SU REFLEJO EN LA LEGISLACIÓN EUROPEA

Tras la aprobación de la directiva 2000/60/CE, conocida como Directiva Marco del Agua (DMA), el 23 de octubre del año 2000 por parte del Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea (Diario Oficial de las Comunidades Europeas, nº L 327 de 22.12.2000, páginas 1-72), las aguas subterráneas pasan a constituir un elemento clave en la legislación europea en materia de medio ambiente y del mismo modo en la legislación relativa a la planificación hidrológica, donde se les otorga un carácter estratégico en la gestión de los recursos hídricos. Sin embargo, el reconocimiento legal, científico, medioambiental, económico y social que tienen hoy día, no siempre ha sabido quedar reflejado a través de instrumentos específicos que garantizaran la coordinación de las medidas para su protección en el conjunto de la Unión Europea.

El concepto general sobre la importancia de las aguas subterráneas ha estado comúnmente ligado al concepto de reserva, no en vano constituyen la mayor reserva explotable de agua dulce del mundo y representan más del 97% del total de agua dulce disponible excluyendo los glaciares y los cascos polares. El 3% restante corresponde esencialmente a las aguas superficiales (ríos, lagos y humedales) y al agua retenida en el suelo. Por tanto, la atención dirigida hacia las aguas subterráneas se ha centrado

históricamente en su uso como agua potable y en el reconocimiento de la importancia como recurso para la agricultura de regadío y para la industria (p.ej. empleada como agua de refrigeración).

Sin embargo, cada vez se hizo más obvio que no debía ser considerada únicamente como una reserva de agua, sino que además debía protegerse también de acuerdo al valor intrínseco que posee. Las aguas subterráneas son un elemento fundamental en el ciclo hidrológico, y juegan un papel clave como flujo base de los humedales y de los caudales de los ríos. En muchos de los ríos de Europa, las aguas subterráneas suponen más del 50% del flujo anual y en los periodos de estiaje esta proporción puede aumentar incluso hasta el 90%, por lo que además tienen un efecto amortiguador en los periodos de sequías. Como consecuencia de esta estrecha relación, el deterioro de la calidad del agua subterránea afecta directamente a las aguas superficiales y a los ecosistemas terrestres dependientes, de manera que su preservación desde el punto de vista medioambiental adquiere un papel protagonista.

El tiempo de residencia de las aguas subterráneas varía en gran medida en función de las características de los materiales que atraviesa pero, de cualquier modo, se desplaza a una velocidad baja o muy baja si la comparamos con los flujos superficiales; por este motivo, el impacto de la contaminación puede persistir durante un largo periodo de tiempo. Esto se traduce en que los impactos generados décadas atrás (como consecuencia de las actividades agrícolas o industriales) pueden seguir siendo un problema para la calidad actual de las aguas subterráneas en las que puede resultar muchas veces difícil o incluso imposible eliminar la contaminación en un periodo a corto o medio plazo. Incluso a largo plazo, en la mayoría de los casos las medidas correctivas no pueden eliminar completamente los contaminantes ya que las fuentes de contaminación, aunque suprimidas parcialmente, siguen liberando contaminantes durante un prolongado espacio de tiempo. Por este motivo, los esfuerzos y medidas adoptadas deben centrarse en evitar precisamente que se produzca dicha contaminación.

Finalmente, las aguas subterráneas constituyen un recurso difícilmente accesible por lo que prevenir la contaminación, monitorizarlas y restaurar su estado original

resulta más difícil que en las aguas superficiales. Este “carácter oculto” dificulta una adecuada caracterización, comprensión y sensibilización a los impactos de la contaminación. No obstante, es notorio cómo la contaminación procedente de fuentes domésticas, agrícolas e industriales suscita una mayor preocupación en la actualidad, tanto en su forma más evidente a través de los vertidos (efluentes), como indirectamente por el uso de fertilizantes y plaguicidas o por la lixiviación en los entornos industriales y depósitos de residuos -vertederos, minas, industria pesada, etc.

Este contexto de creciente preocupación por la calidad de las aguas puede ser trazado paralelamente a través de la evolución de la legislación reguladora al respecto. De esta forma, la primera oleada legislativa en materia de protección y mejora de las aguas comunitarias se dio en los años 70 mediante una serie de directivas europeas sobre objetivos de calidad y control de emisiones. Estas directivas en general presentaban planteamientos de protección y mejora de las aguas en función de los usos del agua y constituyeron el primer eslabón legislativo enfocado al control de las emisiones de sustancias de origen industrial y urbano. Algunas de ellas fueron:

- Directiva 75/440/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros.

- Directiva 76/464/CEE del consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad.

- Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas

Con posterioridad a estas se introdujeron nuevas directivas dirigidas a controlar la contaminación difusa de origen agrícola e industrial. Pero fue realmente a través del seminario ministerial sobre aguas subterráneas, celebrado en La Haya en noviembre de 1991, donde se solicitó la aplicación de un programa de acción para evitar el deterioro a largo plazo de los aspectos cualitativos y cuantitativos de las aguas subterráneas en el conjunto de la Unión Europea. Esto supuso que la Comisión

adoptase en 1996 un programa de acción en materia de aguas subterráneas que fue posteriormente incorporado a la Directiva Marco del Agua (DMA), aprobada cuatro años más tarde (2000/60/CE).

La entrada en vigor de la DMA establece en Europa un nuevo modelo de gestión y protección de las aguas subterráneas al que los distintos países se han ido adaptando a través de un proceso largo y complejo. Los principios básicos del espíritu de esta Directiva y su significación quedan ya de manifiesto desde el considerando primero: "*el agua no es un bien comercial como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal*" (EU, 2000).

Las aguas subterráneas son consideradas por primera vez dentro de un sistema integrado de gestión hídrica y, por tanto, como elemento clave en los planes hidrológicos, en los que se deben fijar referencias claras para las masas de agua en cuanto a delimitación, análisis económico, caracterización (análisis de presiones e impactos), seguimiento y diseño de programas de medidas para garantizar que, a finales de 2015, se alcance el buen estado de las masas de agua.

De manera específica la DMA establece que las masas de agua subterránea deben alcanzar el buen estado desde el punto de vista cuantitativo y químico, y si bien los criterios en materia de buen estado cuantitativo quedaron bien definidos (se trataba de asegurar un equilibrio entre la extracción y la recarga de las aguas subterráneas), los criterios para determinar el buen estado químico no quedaron resueltos. Por este motivo, el Parlamento Europeo elaboró una directiva de desarrollo que esclarecía los elementos relativos al buen estado químico y el análisis de tendencias de contaminantes. Esta Directiva se aprobó el 12 de diciembre de 2006 (Directiva 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro) y se le denominó como "Directiva Hija" de la DMA (en adelante DAS).

Los años posteriores a la aprobación de esta directiva destacan por el desarrollo general de los primeros planes hidrológicos de cuenca (2009-2015) y la implantación de las primeras medidas enfocadas, principalmente, a profundizar en el conocimiento real del estado químico de las aguas subterráneas y su relación con las exigencias

marcadas por ambas directivas. Con el objetivo común de aportar criterios unificadores y útiles a los estados miembros del conjunto del marco legislativo de la UE, se elaboraron numerosos documentos de orientación y apoyo que explican el marco legislativo vigente y aclaran las principales medidas prácticas requeridas para lograr el objetivo común de «buen estado» fijado para 2015.

Dentro de esta iniciativa de implementación, las aguas subterráneas cuentan con guías específicas para la consecución de los objetivos establecidos por la DAS, como son:

- Documento Guía nº2 "Identificación de las masas de agua "
- Documento Guía nº3 "Análisis de presiones e impactos"
- Documento Guía nº7 " Control y vigilancia en el contexto de la Directiva Marco del Agua"
- Documento Guía nº15 "Guía sobre el seguimiento de las aguas subterráneas"
- Documento Guía nº16 "Guía de la protección de las aguas subterráneas en las zonas de salvaguarda"
- Documento Guía nº17 "Guía sobre la prevención o limitación de los vertidos directos o indirectos en el contexto de la Directiva de Aguas Subterráneas 2006/118/CE".
- Documento Guía nº18 "Guía sobre la evolución del estado de las aguas subterráneas y la evaluación de tendencias".

Además, surgen paralelamente proyectos específicos a nivel europeo como es el caso del proyecto BRIDGE (*Background Criteria for the Identification of Groundwater Thresholds*), desarrollado durante los años 2004-2008 (Wendland *et al.*, 2005; Müller *et al.*, 2006; Hinsby *et al.*, 2008) y cuyos objetivos fundamentalmente residían en fijar los criterios para evaluar el estado químico de las aguas subterráneas así como presentar una metodología común a todos los países europeos para establecer algunos de los aspectos claves que introduce la DMA.

Es por tanto obvio el enorme avance experimentado durante las tres últimas décadas - y especialmente en los últimos 15 años- en el reconocimiento legislativo de las aguas subterráneas como un elemento medioambiental clave a preservar y como instrumento indispensable en la gestión de los recursos hídricos. Pero la aprobación de

las numerosas directivas, documentos guías, etc., ha servido además de un verdadero revulsivo sobre el que se han desarrollado numerosos estudios científicos y técnicos, que han supuesto quizá el mayor avance en el conocimiento de este recurso.

1.2 RELACIÓN ENTRE LA DIRECTIVA MARCO DEL AGUA (2000/60/CE) Y LA DIRECTIVA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS (2006/118/CE)

El 23 de octubre del año 2000 el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea aprobaron la directiva 2000/60/CE (Diario Oficial de las Comunidades Europeas, nº L 327 de 22.12.2000, páginas 1-72) por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Los objetivos medioambientales que la DMA fija para las aguas subterráneas se recogen en el artículo 4 y se desarrollan en detalle en el anexo V. Estos objetivos medioambientales son: (1) evitar o limitar la entrada de contaminantes en las aguas subterráneas, (2) la promoción del uso sostenible del agua, (3) la protección del medio ambiente, (4) la mejora de la situación de los ecosistemas acuáticos, (5) la atenuación de los efectos de las inundaciones y de las sequías, (6) evitar cualquier deterioro del estado de las masas de agua subterránea, (7) garantizar un equilibrio entre las recargas y las extracciones e (8) invertir toda tendencia al aumento de la concentración de cualquier contaminante.

La DMA incluye además una serie de pasos indicativos para el logro del buen estado que exigen:

1. Definir y caracterizar las masas de agua subterránea -unidades de gestión- en las demarcaciones hidrográficas e informar sobre ellas a la Comisión Europea. Se trata de analizar las presiones y los impactos de la actividad humana sobre la calidad de las aguas subterráneas, con el fin de identificar qué masas de agua subterránea se encuentran en riesgo de no alcanzar los objetivos medioambientales de la DMA. Este análisis debe evaluar los riesgos derivados de los usos del agua y las interacciones con los ecosistemas asociados acuáticos o terrestres.

2. Establecer, en cada demarcación hidrográfica, registros de áreas protegidas

designadas como de protección especial de las aguas superficiales o subterráneas o para la conservación de los hábitats y especies que dependen directamente del agua. Los registros debían incluir todas las masas de agua subterránea utilizadas para la captación de agua potable y todas las zonas protegidas cubiertas por las siguientes directivas: directiva de Aguas de Baño, zonas vulnerables de conformidad con la directiva sobre Nitratos, zonas sensibles de conformidad con la directiva sobre Aguas Residuales Urbanas, y zonas para la protección de hábitats y especies.

3. Establecer redes de seguimiento de las aguas subterráneas a partir de los resultados de la caracterización y la evaluación de riesgo, con el fin de proporcionar una visión global del estado químico y cuantitativo de las aguas subterráneas.

4. Elaborar un plan hidrológico de cuenca para cada demarcación hidrográfica, en el cual debe ir incluido un resumen de las presiones e impactos de la actividad humana sobre el estado de las aguas subterráneas, un resumen del análisis económico de los usos del agua, y un resumen de los programas de protección y control y de las medidas de recuperación.

5. Diseñar un programa de medidas para el logro de los objetivos medioambientales de la DMA. En particular, entre las medidas básicas se encuentran los controles de extracción de agua subterránea, y los controles con autorización previa de la recarga de las masas de agua subterránea. Este programa de medidas debe ser revisado y actualizado en el año 2015 y, posteriormente, cada seis años.

Pero como se apuntaba con anterioridad, los criterios relativos al estado químico no aparecían resueltos de manera definitiva y, por ello, se hizo necesario la elaboración de una directiva “de desarrollo” que esclareciera los criterios de buen estado químico y las especificaciones relativas a la identificación (e inversión) de las tendencias al aumento de contaminantes. Como respuesta se aprobó en diciembre de 2006 la Directiva 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro (Diario Oficial de la Unión Europea, nº L 372 de 27.12.2006, pág. 19-31).

Esta directiva puede considerarse también un apéndice de la DMA (por lo que también es habitual hacer referencia a ella en términos de “directiva hija”), puesto que

complementa las disposiciones de esta última respecto a la protección de las aguas subterráneas frente a la contaminación. Su objetivo es establecer los criterios para evaluar el estado químico de las aguas subterráneas. En concreto, la DAS se estructura en base a tres medidas previstas, que aportan los criterios para alcanzar (o mantener) el buen estado químico de las masas de agua para el año 2015.

- Criterios para evaluar el estado químico de las aguas.
- Criterios para determinar tendencias al aumento significativas y sostenidas de concentraciones de contaminantes y definir puntos de partida de inversión de dichas tendencias.
- Medidas para la prevención y limitación de los vertidos indirectos de contaminantes en las aguas subterráneas (como resultado de su filtración a través del suelo o del subsuelo).

En lo que se refiere al último de los objetivos, las medidas destinadas a la prevención o limitación de los vertidos contaminantes no aparecen recogidas de forma explícita en la DAS ya que están cubiertas por una directiva anterior; la Directiva 80/68/CE del consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas (DOCE 020/L, de 26-01-80). Esta Directiva prohíbe o limita el vertido de determinadas sustancias peligrosas en las aguas subterráneas y establece un control sistemático de la calidad de estas aguas. Contiene algunos aspectos redundantes con la DMA, por lo que fue derogada por la Directiva Marco del Agua el 21 de diciembre de 2013, justo un año después de que se hiciesen operativos los programas de medidas.

Estos aspectos básicos de la DAS pueden ser de aplicación en la totalidad de las masas de agua subterránea, pero constituyen una prioridad para aquellas masas que fueron consideradas “en riesgo químico” en el informe del artículo 5 y 6 de la DMA.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA DAS

La Directiva sobre las Aguas Subterráneas establece un sistema que fija normas de calidad y medidas para prevenir o limitar las entradas de contaminantes en las aguas subterráneas. Para ello establece criterios de calidad que además contemplan las características locales y permite que se lleven a cabo mejoras basadas en los datos

del seguimiento y en los nuevos conocimientos científicos desarrollados. Así pues, esta directiva representa una respuesta coherente desde el punto de vista científico a los requisitos de la DMA en cuanto a la evaluación del estado químico de las aguas subterráneas y la identificación e inversión de las tendencias significativas y sostenidas al aumento de las concentraciones de contaminantes.

La DAS especifica que se deben establecer las normas (“valores umbral”) al nivel más adecuado teniendo en cuenta las condiciones locales o regionales. En su papel complementario de la DMA, la DAS aporta criterios y exigencias en torno a tres pilares básicos:

1. Criterios para evaluar el estado químico de las aguas.

Uno de los elementos del mandato del artículo 17 de la DMA que debía incluirse en la nueva directiva sobre las aguas subterráneas era el establecimiento de criterios de buen estado químico. Así, una de las funciones básicas de esta directiva es la de aportar los criterios necesarios para llevar a cabo la evaluación basándose en el cumplimiento de normas de calidad de las aguas subterráneas de alcance comunitario -nitratos y plaguicidas- y en la definición de otros contaminantes para los que no se consideró la adopción de valores numéricos, sino que se optó porque fuera una opción viable debido a la alta variabilidad natural de estas sustancias (valores umbral). Se establecen valores umbral para todos aquellos contaminantes responsables de que las masas de aguas subterráneas no alcancen el objetivo de buen estado químico, teniendo en cuenta la lista mínima de contaminantes y las directrices generales sobre el establecimiento de valores umbral (Anexo II).

2. Criterios para determinar tendencias al aumento significativas y sostenidas de concentraciones de contaminantes y definir puntos de partida de inversión de dichas tendencias.

Otro aspecto cubierto por el artículo 17 de la DMA se refiere a la identificación de tendencias sostenidas al aumento de la contaminación y al modo de invertir las tendencias. Este es el segundo pilar adoptado por la DAS en el que se recogen los criterios para identificar las tendencias de los contaminantes responsables de la definición del riesgo químico de las aguas subterránea. La cuestión del carácter

“significativo” queda también resuelta en el Anexo IV de la DAS donde se refiere a la importancia estadística -puramente matemática- y a la importancia medioambiental, que a su vez remite a los riesgos reales que representan las tendencias al aumento identificadas.

La obligación de invertir las tendencias establece que tendrá que buscarse la inversión de toda tendencia significativa y sostenida al aumento cuando la concentración del contaminante alcance el 75% de los valores paramétricos de las normas de calidad de las aguas subterráneas (Artículo 17, DMA y Anexo IV, parte B de la DAS). Esta norma sin embargo puede ser modificada según las circunstancias locales, que pueden justificar el establecimiento de un valor porcentual diferente. Es decir, existirán situaciones que justifican una inversión de la tendencia al aumento cuando los valores alcancen el 50% de las normas -en el caso de una elevada vulnerabilidad del acuífero- al tiempo que pueden aceptarse valores superiores al 75% en los casos en que sea improbable que se excedan las normas de calidad.

3. Medidas para la prevención y limitación de los vertidos indirectos de contaminantes en las aguas subterráneas (como resultado de su filtración a través del suelo o del subsuelo).

La DAS incluye la exigencia legal de prevenir o limitar las entradas de contaminantes en las aguas subterránea, que coincide a su vez con las normas existentes de conformidad con la antigua directiva (Directiva 80/68/CEE). Esto supone que las medidas para evitar o limitar la contaminación dentro de la DAS, son las que establece la DMA una vez que la antigua directiva es derogada (diciembre 2013).

1.4 NUEVOS CONCEPTOS INTRODUCIDOS POR LA DAS

1.4.1 Normas de calidad

El Artículo 2 de la DAS define las normas de calidad como:

“toda norma de calidad medioambiental, expresada como concentración de un contaminante concreto, un grupo de contaminantes o un indicador de contaminación en las aguas subterráneas, que no debe superarse en aras de la protección de la salud humana y del medio ambiente”

Las normas de calidad son por tanto los valores máximos de concentración que pueden presentar las aguas subterráneas y que en caso de ser superados se incurriría en el incumplimiento de los criterios de buen estado químico. Los parámetros para los que se establecen normas de calidad aparecen recogidos en el Anexo I de la DAS, donde se indica además que:

“Para evaluar el estado químico de una masa de agua subterránea o un grupo de masas de agua subterránea de conformidad con el artículo 4, se tendrán en cuenta las siguientes normas de calidad:

a) Nitratos: 50 mg/L.

b) Sustancias activas de los plaguicidas, incluidos los metabolitos y los productos de degradación y reacción que sean pertinentes: 0,1 µg/L (referido a cada sustancia) y 0,5 µg/L (referido a la suma de todos los plaguicidas detectados y cuantificados en el procedimiento de seguimiento).”

Se fijan valores de concentración máximos únicamente para estas dos sustancias debido a que se considera que estos valores no pueden encontrarse en las aguas subterráneas bajo ninguna circunstancia natural.

1.4.2 Valores umbral

La DAS define en su Artículo 2 los valores umbral como:

“una norma de calidad de las aguas subterráneas fijada de conformidad con los criterios regulados en el artículo 3”.

El artículo 3 especifica además que:

“Los valores umbral podrán establecerse a nivel de demarcación hidrográfica o de masa de agua subterránea o, en su caso y de acuerdo con lo previsto en la disposición final tercera, a nivel estatal. Los órganos competentes establecerán los valores umbral para los contaminantes, grupos de contaminantes e indicadores de contaminación, de conformidad con lo establecido el apartado 1.b)”

Por lo tanto, los valores umbral son a efectos prácticos equiparables a las normas de calidad, con la particularidad de que el límite de concentración máximo permitido no viene establecido previamente sino que se deja dicha responsabilidad a los órganos competentes (comunidades autónomas, organismos de cuenca, etc.), para

que los establezcan de acuerdo a los criterios científicos o técnicos que se consideren oportunos. El Anexo II establece las directrices para el establecimiento de los valores umbral y especifica que:

1. La determinación de valores umbral deberá basarse en:

a) El alcance de las interacciones entre las aguas subterráneas y los ecosistemas acuáticos asociados y los ecosistemas terrestres dependientes.

b) La interferencia con los usos o funciones existentes o futuros de las aguas subterráneas.

c) Todos los contaminantes que caracterizan las masas de agua subterránea en riesgo, teniendo en cuenta la lista mínima que figura en la parte B.

d) Las características hidrogeológicas, incluida la información sobre niveles de referencia y balance de agua.

2. La determinación de los valores umbral tendrá también en cuenta los orígenes de los contaminantes, su posible presencia natural, su toxicología y tendencia de dispersión, su persistencia y su potencial de bioacumulación.

3. Cuando se produzcan elevados niveles de referencia de sustancias o iones, o de sus indicadores, debidos a motivos hidrogeológicos naturales, a la hora de establecer los valores umbral se tendrán en cuenta esos niveles de referencia de la masa de agua subterránea de que se trate.

4. La determinación de los valores umbral deberá apoyarse en un procedimiento de control de los datos recogidos, basado en una evaluación de la calidad de los datos, en consideraciones analíticas y en niveles de referencia para aquellas sustancias que pueden estar presentes tanto de manera natural como a consecuencia de la actividad humana.

De las directrices recogidas se determina por tanto que los valores umbral deben estar estrechamente ligados a las características hidrogeológicas de las masas de agua subterráneas y que es fundamental como paso previo su establecimiento, un conocimiento en detalle tanto de estas como de las relaciones de las aguas subterráneas con los ecosistemas acuáticos y terrestres asociados.

La parte B del Anexo II de la DAS recoge también la lista mínima de contaminantes para los que se debe establecer un valor umbral de conformidad con el artículo 3. Estos son:

1. Sustancias o iones o indicadores presentes de forma natural y/o como resultado de actividades humanas:

- *Arsénico.*
- *Cadmio.*
- *Plomo.*
- *Mercurio.*
- *Amonio.*
- *Cloruro.*
- *Sulfato.*

2. Sustancias sintéticas artificiales:

- *Tricloroetileno.*
- *Tetracloroetileno.*

3. Parámetros indicativos de intrusión de aguas salinas u otras intrusiones:

- *Conductividad eléctrica*

Esta lista constituye los contaminantes o indicadores de contaminación mínimos para los que hay que establecer un valor umbral. Queda a libre elección de los órganos competentes establecer además de estos, otros que se considerasen necesarios en función de los estudios realizados.

1.4.3 Tendencias significativas y sostenidas al aumento

La DMA (anexo V Sección 2.4.4), y de forma más concreta la DAS (artículo 5), insta a realizar estudios periódicos de evaluación de tendencias de los distintos contaminantes en las masas de agua subterráneas definidas *en riesgo químico* en la caracterización inicial realizada para los informes de los artículos 5 y 6 de la DMA (MMA, 2006).

El principal objetivo marcado por ambas directivas consiste en la identificación de posibles aumentos significativos y sostenidos de las concentraciones de

contaminantes, grupos de contaminantes o indicadores de contaminación, encontrados en las masas de agua o grupos de masas de agua subterráneas definidas *en riesgo* de incumplir los objetivos estipulados en el artículo 4 de la DMA, en relación con cada uno de los contaminantes que contribuyen a dicha definición.

El Artículo 2 de la DAS define una tendencia significativa y sostenida al aumento como:

“cualquier aumento significativo desde el punto de vista estadístico y medioambiental de la concentración de un contaminante, grupo de contaminantes o indicador de contaminación en las aguas subterráneas para el que se haya determinado la necesidad de una inversión de la tendencia, de conformidad con el artículo 5.”

De esta forma queda especificado el doble carácter de la evaluación de tendencias; debe tener significancia estadística, entendida simplemente desde el punto de vista matemático, además de significancia ambiental, concebida como una tendencia que, de no invertirse, derivaría en el incumplimiento de los OMA establecidos por la DMA.

Estrechamente ligados a la definición de tendencias se introducen dos conceptos nuevos: *niveles básicos* y la determinación del *punto de partida de inversión de tendencias*. Respecto a los *niveles básicos*, estos se definen como el valor de la concentración media de los contaminantes en los años 2007 y 2008, y deben actuar como años de referencia con los que comparar futuras situaciones. El *punto de partida de inversión de tendencias* se define como porcentaje de las normas de calidad o de los valores umbral y, por norma general, quedan estipulado en el 75 % de estos valores, aunque podían ser definidos como cualquier otro porcentaje en caso de resultar necesario, de manera que se pudieran invertir a tiempo de cumplir los OMA.

La figura I-1 muestra los principales elementos en la evaluación de tendencias y de inversión de tendencias de contaminantes.



Figura I-1. Elementos de la evaluación de tendencias y de la inversión de tendencias. (Fuente: Müller, 2006)

1.4.4 Niveles de referencia

Los niveles de referencia pueden considerarse como uno de los elementos más importantes dentro de la implementación de la DAS. El artículo 2 de la directiva los define como:

“la concentración de una sustancia o el valor de un indicador en una masa de agua subterránea correspondiente a condiciones no sometidas a alteraciones antropogénicas o sometidas a alteraciones mínimas en relación con condiciones inalteradas”

Los niveles de referencia son el reflejo de la hidroquímica natural y consecuencia de la interacción de numerosos factores tales como la geología de la zona de estudio, las relaciones entre agua-roca, el tiempo de residencia, la recarga por agua de lluvia o las transferencias con otros acuíferos. Además, es incluso posible observar variaciones tanto espaciales como en profundidad dentro de una misma masa de agua subterránea (Edmunds y Shand, 2008). Constituyen, por tanto, el primer paso en el proceso de la evaluación del estado químico y en la obtención de los valores umbral, por lo que su correcta determinación es un pilar básico sobre el que avanzar en la implementación de esta directiva. Sin embargo, a pesar de la simple definición aportada por la DAS, el gran número de factores implicados hace verdaderamente complejo asignar un valor único capaz de distinguir entre la hidroquímica asociada a

los procesos naturales de aquella que es consecuencia de la actividad humana.

1.4.5 Evaluación del riesgo frente a la evaluación del estado

Tanto la evaluación del riesgo como la evaluación del estado corresponden a procesos de evaluación de la calidad química dentro de la caracterización de las masas de agua subterránea, sin embargo es importante diferenciar estos dos conceptos y separarlos dentro de los ciclos de elaboración del plan hidrológico de cuenca (PHC). Por un lado se encuentra la validación del análisis de presiones e impactos -evaluación del riesgo- al comienzo del ciclo de un PHC, y, por otro, la evaluación del cumplimiento de las normas de calidad de una masa de agua subterránea al final del ciclo de un PHC -evaluación del estado- (Figura I-2).

La evaluación del riesgo se centra en el futuro, con vista al cumplimiento de los objetivos marcados y por tanto con vistas al final del ciclo del PHC, y la evaluación del estado es retroactiva, referida a los resultados obtenidos durante el último ciclo del PHC.

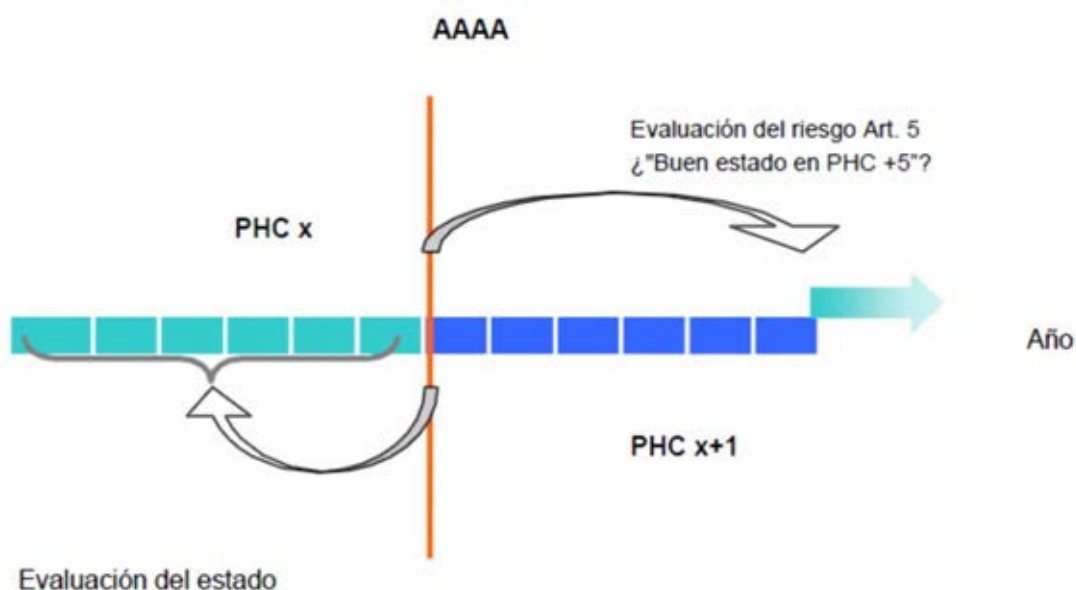


Figura I-2. *Evaluación del estado frente a la evaluación del riesgo.* (Fuente: Documento Guía nº18. Dirección General del Agua, 2009)

1.5 ESQUEMA SOBRE LA IMPLEMENTACIÓN DE LA DMA Y LA DAS

La DAS forma parte de un marco regulador general que conforma la DMA, por lo que el éxito de su aplicación depende en gran medida de la aplicación eficaz de los

aspectos de la DMA relativos a las aguas subterráneas.

Los principales hitos marcados por ambas directivas pueden ser diferenciados en función del contexto normativo en el que se encuadran, bien como parte general de aplicación de la DMA o como objetivos específicos regulados por la DAS.

Ambas directivas requieren un proceso de implementación lógico que consta de una serie de procedimientos que se describen a continuación.

1.5.1. Proceso de implementación de la DMA en las cuencas hidrográficas

1.5.1.1 Análisis de presiones e impactos de conformidad con el artículo 5 de la DMA.

Uno de los pasos más importantes en el proceso de la DMA es el relacionado con la identificación de las masas de aguas subterráneas definidas “en riesgo”. Este análisis representa un elemento clave para la directiva al tener una implicación directa en la fijación de valores umbral y en las obligaciones en materia de tendencias, ya que las masas de agua subterráneas no definidas en riesgo quedan exentas de estas obligaciones. La información obtenida tras el análisis de presiones e impactos fue reflejada por primera vez en el año 2006 bajo el denominado “*Informe del artículo 5 y 6 de la DMA*” (MMA, 2006).

1.5.1.2 Programas de seguimiento.

El establecimiento de los programas de seguimiento supuso el rediseño de las redes de control como proceso de obtención de datos de calidad en las masas de agua subterráneas y fue, por tanto, un aspecto importante para afinar en la evaluación de riesgos que ayuda a identificar las sustancias que se debían considerar para el establecimiento de los valores umbral. Las redes de control fueron modificadas para adaptarse a los requerimientos de la DMA e igualmente se amplió el número de parámetros medidos en cada punto de control. Así, la red original de calidad se adaptó a dos programas básicos de control:

- **Control de vigilancia:** es la red de control establecida en todas las masas de agua subterránea con el objeto de complementar y validar el procedimiento de evaluación del impacto, así como de facilitar información para la evaluación de las

tendencias prolongadas como consecuencia de la actividad antropogénica. Los parámetros básicos objeto de control son los siguientes: oxígeno disuelto, pH, conductividad, contenido en nitratos y nitritos.

- Control operativo: está especialmente diseñada para las masas de agua subterránea identificadas en riesgo de no alcanzar el buen estado químico en 2015. El control operativo se realiza para detectar las repercusiones de los factores de presión identificados. El objetivo de este control operativo, además de determinar el estado químico de todas las masas o grupos de masas de agua subterráneas respecto de las cuales se haya establecido riesgo, es detectar la presencia de tendencias significativas y prolongadas al aumento de la concentración de cualquier contaminante.

1.5.1.3 Desarrollo de los primeros planes hidrológicos de cuenca.

Un hito clave para la DMA en su conjunto y, también para las aguas subterráneas, fue la elaboración por parte de los estados miembros del primero de los planes hidrológicos de cuenca, dado a conocer a través de la consulta pública en el año 2009. A raíz de ellos debían diseñarse programas de medidas que estuviesen operativos para el año 2012 y que permitieran alcanzar los objetivos de buen estado químico de la DMA para el horizonte del año 2015.

1.5.2 Proceso específico de implementación de la DAS en las cuencas hidrográficas

La evaluación del estado químico y el análisis de tendencias en las masas de agua subterráneas constituyen los dos ejes claves sobre los que se desarrolla la DAS. Pero el proceso para la consecución de dichos objetivos pasa por (1) la determinación de los niveles de referencia, (2) el establecimiento de los valores umbral, (3) la evaluación del estado químico y (4) el análisis de las tendencias significativas y sostenidas al aumento.

1.5.2.1 Establecimiento de los niveles de referencia.

Constituyen el primer paso en el proceso de evaluación del estado químico ya que en muchas ocasiones se observan concentraciones muy elevadas para determinados parámetros de forma natural que no atienden a los criterios de contaminación. Son uno de los aspectos fundamentales sobre los que establecen los

valores umbral.

1.5.2.2 Determinación de los valores umbral.

La determinación de los valores umbral debe considerar dos tipos de criterios fundamentales:

- Criterios medioambientales: valores umbral cuyo fin es la protección de los ecosistemas acuáticos asociados y de los ecosistemas terrestres dependientes.
- Criterios de uso:
 - valores umbral cuyo fin es la protección de las zonas protegidas para la captación de agua potable
 - otros usos legítimos de las aguas subterráneas para cubrir demandas de cultivos, regadío, industria, etc.

La metodología general empleada para la determinación de los valores umbral atiende a estos dos tipos de criterios generales y el procedimiento por el que se establecen, viene definido por la comparación entre los niveles de referencia (NR) y los valores criterio (VC). Este último se define como una concentración de un contaminante que, sin tener en cuenta ninguna concentración natural de referencia, en caso de ser superada puede resultar en el incumplimiento de uno o más de los criterios de buen estado. Los VC deben tener en cuenta la evaluación de riesgo y las funciones de las aguas subterráneas.

Cuando se comparan los niveles de referencia con los valores criterio pueden surgir dos situaciones diferentes:

- Primer caso: el $NR < VC$. En este caso se permite libertad a los organismos gestores responsables para definir los valores umbral en función de evaluaciones de riesgo permitiendo que se establezca un valor umbral por encima del nivel de referencia.
- Segundo caso: el $NR > VC$. En este caso el valor umbral debe equipararse al nivel de referencia.

El procedimiento general se muestra en detalle en la figura I-3.

1.5.3. Evaluar el estado químico de las masas de agua subterránea

El proceso de evaluación del estado químico se debe llevar cabo cada 6 años, fecha que coincide con cada fin de ciclo de los planes hidrológicos de cuenca. Los niveles de referencia y los valores umbral son dos aspectos fundamentales de este procedimiento que consta principalmente de dos fases:

- Fase 1: La primera fase consiste en saber si en las redes de control oficiales se ha excedido alguno de los valores umbral o normas de calidad establecidos para la masa de agua subterránea. Si no se han producido excesos en ninguno de los puntos de control, el estado de la masa de agua subterránea será bueno. Para ello el valor umbral que se utiliza corresponde con el valor más estricto de los que se determina usando la metodología que se observa en la figura I-3. Este enfoque es consecuente con el principio de precaución y garantía de los usos de las aguas subterráneas.

- Fase 2: En caso de que se superen una o más veces una norma de calidad o valor umbral, debe llevarse a cabo una “investigación adecuada”. Esto implica ir avanzando en los test de clasificación pertinente (salinización, afección a los ETDA, afección a las aguas superficiales, cumplimiento de las exigencias del artículo 7 de la DMA (ZPAP). para determinar si el exceso está impidiendo el cumplimiento del buen estado químico.

Si tras estas dos fases se observa que no se cumplen los criterios de buen estado, la masa de agua subterránea se definirá como en “mal estado químico”.

1.5.4 Control periódico y el análisis de tendencias

El punto 2.4.4. del Anexo V de la DMA y el artículo 5.1 de la DAS indican que se debe determinar toda tendencia significativa y sostenida al aumento de las concentraciones de los contaminantes, grupos de contaminantes o indicadores de contaminación detectados en masas de agua subterránea o grupos de masas de agua subterránea definidas en riesgo. Se considera que debe realizarse una evaluación de las tendencias y de la inversión de estas para todos los parámetros responsables de la definición de riesgo químico, aunque puede llevarse a cabo en cualquier otro

parámetro que se considere como amenaza potencial futura derivada de la actividad humana (Visser *et al.*, 2007; Hansen *et al.*, 2011).

Los aspectos a considerar a la hora de realizar una evaluación de tendencias son los siguientes:

- Red de seguimiento. Es necesario establecer una red de monitorización adecuada con la que poder establecer un seguimiento de la calidad química de las aguas subterráneas.
- Niveles básicos. El establecimiento de los niveles básicos, (valor medio de las concentraciones obtenidas durante los años 2007 y 2008; años de referencia establecidos por el artículo 2.6 de las DAS), se debe llevar a cabo con la finalidad de establecer un referente futuro con el que comparar la evolución de las concentraciones de contaminantes y como punto de partida para evaluaciones futuras.
- Duración de las series temporales. Las modificaciones en las redes de control y el empleo de distintas redes repercuten en la longitud de las series de datos a evaluar. Es importante elegir métodos estadísticos que se adecuen a la longitud de las series de datos y, en general, a las particularidades derivadas de la periodicidad de muestreo como la estacionalidad.
- Metodología de evaluación de las tendencias. Las indicaciones recogidas en la DAS acerca de la metodología apropiada para el análisis de tendencias se reducen únicamente a una frase recogida en el anexo IV A, 2C: *“la evaluación se basará en un método estadístico conocido y apropiado como el análisis de regresión”*. Pero además es importante que el método estadístico sea capaz de distinguir con un grado adecuado de fiabilidad y precisión entre variación natural y tendencias, por lo que debe incluir un test de estacionalidad.
- Confianza en la evaluación. Para que una tendencia sea estadísticamente significativa se recomienda como normal general que la fiabilidad de la evaluación sea de un 95%.

- Punto de partida de la inversión de tendencias. La DAS establece en su artículo 5.3 la obligación de establecer puntos de partida para la inversión de tendencias como porcentaje de las normas de calidad o los valores umbral. La finalidad es fijar un valor previo en el cual llevar a cabo la implantación de medidas destinadas a invertir dichas tendencias. Como norma general, el punto de partida se establece cuando la concentración del contaminante alcanza el 75% de los valores paramétricos de las normas de calidad de las aguas subterráneas y de los valores umbral pertinentes.

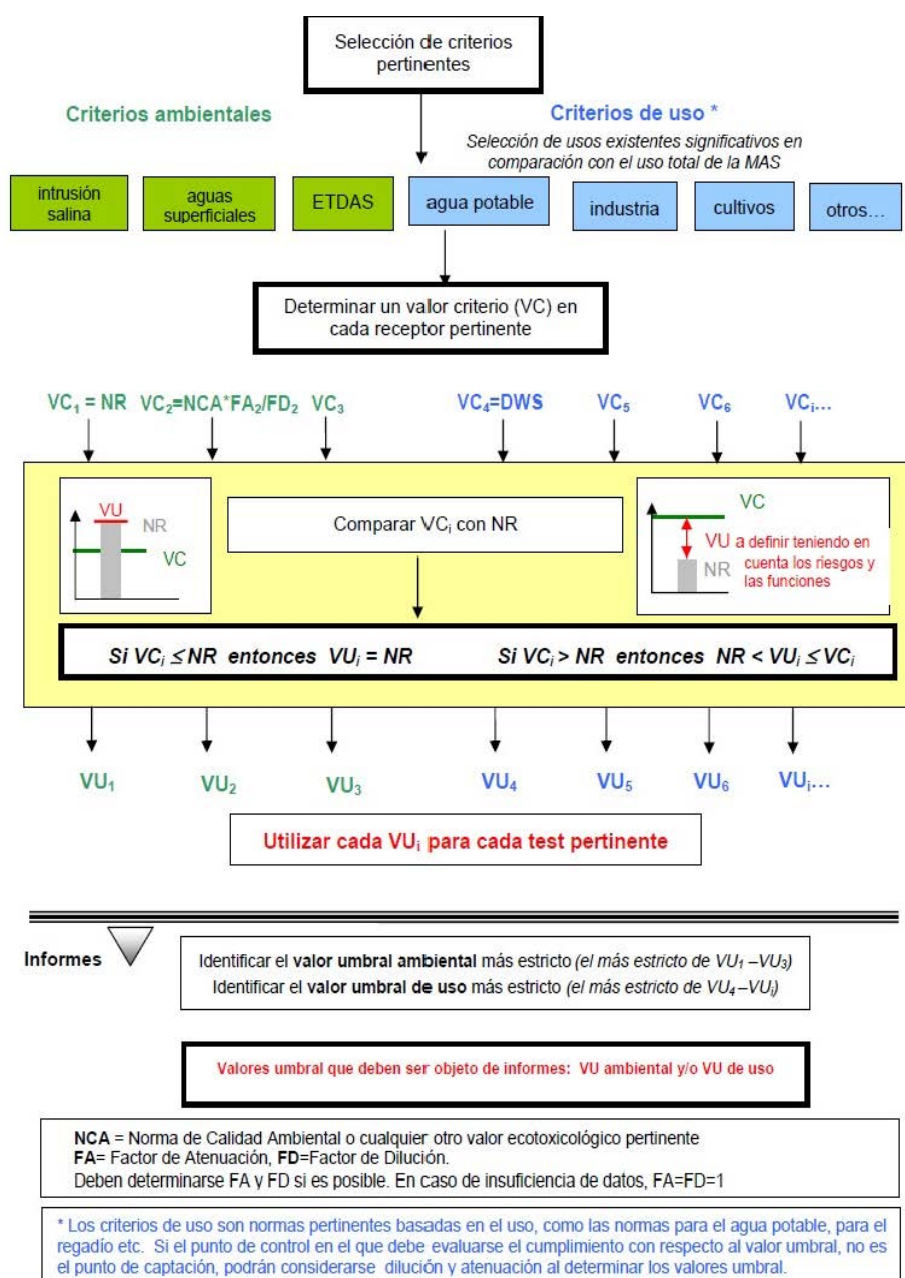


Figura I-3. Selección de los criterios pertinentes para el establecimiento de los valores umbral. (Fuente: Documento Guía nº18. Dirección General del Agua, 2009)

1.6 IMPORTANCIA DE LA APLICACIÓN EN LA CUENCA DEL RIO GUADALHORCE

La cuenca del Río Guadalhorce tiene una superficie cercana a los 3200 km² lo que corresponde al 40 % de la superficie total de la provincia de Málaga (7308 km²). El Río Guadalhorce es el curso fluvial más importante de la provincia con una longitud total de 166 km y un caudal medio de 8 m³/s (el más caudaloso junto al río Guadiaro y el tercero de Andalucía).

La agricultura ocupa más de la mitad de la superficie total de la cuenca (entre regadío y seco) (SIOSE, 2005) y cerca de un millón de habitantes viven en los núcleos de población ubicados en el área (incluyendo Málaga capital) (año 2014). Este desarrollo poblacional ha supuesto además el desarrollo de un gran número de actividades e infraestructuras asociadas, tales como la construcción de urbanizaciones, campos de golf, áreas industriales, etc., dependientes de los recursos hídricos de la cuenca y que al mismo tiempo son responsables de importantes presiones en las aguas subterráneas (Sánchez, 2013).

Por otro lado, la variabilidad geológica e hidrogeológica de la cuenca otorga una gran complejidad a las aguas subterráneas de forma natural, lo cual no es sino el reflejo de los distintos tipos de acuíferos existentes (detríticos o carbonáticos) y de los distintos materiales que los conforman (evaporitas, calizas, mármoles, arcillas, etc.). Por tanto, los factores responsables de la calidad química final del agua subterránea son consecuencia de todos estos factores (naturales y antrópicos) que tienen lugar en la cuenca.

La caracterización inicial llevada a cabo en el contexto de la DMA (Informe del artículo 5 y 6, (MMA 2006)) reveló que 9 de las 15 masas de agua subterráneas definidas en la cuenca se encontraban en riesgo (químico) de cumplir los objetivos de buen estado para 2015 marcados por la directiva. Como consecuencia, se hacía necesaria una caracterización adicional para estas masas de agua que conllevara la evaluación del estado químico y, por tanto, la determinación de los niveles de referencia y los valores umbral derivados de la aplicación de la DAS.

Sin embargo, las particularidades de la cuenca anteriormente descritas hacen

que este proceso de implementación de la DAS no sea un objetivo sencillo y haya requerido de estudios detallados y específicos para su correcta aplicación. Los principales desafíos se resumen en los tres aspectos que se describen en los siguientes apartados.

1.6.1 Dificultades asociados a la obtención de los niveles de referencia

La correcta determinación de los niveles de referencia conlleva una diferenciación clara y precisa de los rangos de concentración normales que se originan como consecuencia de la variabilidad litológica de la cuenca, los distintos tiempos de residencia de las aguas, las transferencias entre acuíferos o las variaciones estacionales, de la contaminación originada como consecuencia de las actividades antrópicas tales como el uso de fertilizantes, el vertido de aguas residuales, la sobreexplotación de los acuíferos o la salinización por agua de mar.

La cuenca del Río Guadalhorce presenta prácticamente la totalidad de estos factores citados (Carrasco *et al.*, 2008; Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2013; Urresti *et al.*, 2015) y, como consecuencia, la correcta determinación de los niveles de referencia se convierte en un aspecto clave sobre el que poder seguir avanzando en la implementación de la DAS.

1.6.2 Dificultades en el establecimiento de los niveles umbral

La relación directa entre los niveles de referencia y los valores umbral hace que la obtención de estos últimos esté sujeta a las mismas incertidumbres. Sin embargo, el papel que juegan los valores umbral a la hora de determinar el buen estado o mal estado químico de las masas de agua subterráneas (equiparables a las normas de calidad) hace que su establecimiento sea un factor determinante.

Al mismo tiempo se deben considerar todos los usos asociados a cada masa de agua subterránea, incluido las limitaciones al uso medioambientales, por lo que la determinación de los valores umbral es un aspecto complejo en la cuenca del Río Guadalhorce.

1.6.3 Dificultades en la evaluación de tendencias de contaminantes

Las variaciones estacionales en las concentraciones de contaminantes pueden

suponer un problema a la hora de realizar un análisis de tendencias, más si cabe en cuencas mediterráneas como la cuenca del Río Guadalhorce, donde las diferencias entre la época de recarga (otoño e invierno) y el periodo estival son muy importantes. Es necesario que estas variaciones estacionales no influyan en el análisis de tendencias por lo que el método elegido para la evaluación debe de incluir una corrección estacional.

Otro aspecto a tener en consideración es el relacionado con las redes de control y los puntos con los que se lleva a cabo el análisis de tendencias. Es importante conocer la red, saber los cambios experimentados en los puntos de control y la ubicación de estos. Los sucesivos cambios en las redes de control en las masas de agua del Río Guadalhorce suponen una desventaja a la hora de llevar a cabo dichos análisis.

1.7 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Esta tesis se plantea como continuación del proyecto REN2003/HID/01580 en el cual se aplicó la Directiva Marco del Agua (DMA) en una cuenca piloto del Sur de España, la cuenca del Río Guadalhorce. En esta investigación se ha pretendido dar un paso más y aplicar sobre la misma región la Directiva 2006/118/CE (DAS), sobre la protección de las aguas subterráneas a la contaminación.

Se considera que la cuenca del Guadalhorce debido a su diversidad geológica e hidrogeológica, a las numerosas y diferentes presiones existentes y a la presencia de masas de agua subterránea definidas en riesgo de incumplir los objetivos medioambientales propuestos en la DMA, es una zona adecuada para aplicar la metodología propuesta por la DAS: (1) determinar niveles de referencia, (2) establecer normas de calidad y valores umbral, (3) fijar criterios para la evaluación del estado químico y (4) para la determinación de las tendencias significativas y sostenidas al aumento de las concentraciones de los contaminantes de forma conjunta con la definición de los puntos de partida de las inversiones de tendencia.

De acuerdo con los objetivos de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) recogidos en su artículo 1, esta investigación tiene como finalidad:

1. Contribuir a la definición de los criterios para valorar el buen estado químico

de las aguas subterráneas.

2. Establecer criterios para identificar e invertir las tendencias significativas y sostenidas al aumento de la concentración de contaminantes en las aguas subterráneas, así como contribuir a la definición de los puntos de partida de las inversiones de tendencia.

3. Proponer medidas para prevenir o limitar las entradas de contaminantes en las aguas subterráneas.

La determinación de los niveles de referencia y el establecimiento de los valores umbral suponen el pilar básico en la consecución del primer objetivo. Para ello, se debe identificar el origen de los contaminantes mediante determinaciones isotópicas y conocer su posible presencia natural a partir de los niveles de referencia. De igual forma, las técnicas estadísticas basadas en el análisis de frecuencias constituyen una herramienta muy útil para este fin.

Dentro del objetivo de evaluación de tendencias se pretende realizar una correcta identificación de la evolución de los contaminantes, así como establecer criterios y recomendaciones en el uso de métodos estadísticos que se adecuen a las particularidades de los datos hidroquímicos de las aguas subterráneas. Asimismo se pretenden definir los puntos de inversión de tendencias en función de las particularidades de los contaminantes y de las masas de agua subterráneas de la cuenca.

Las medidas para prevenir o limitar las entradas pretenden ser recomendaciones basadas en los problemas identificados tanto en la evaluación del estado químico como en el análisis de tendencias de contaminantes.

La aplicación de las indicaciones recogidas en la DAS se lleva a cabo en el conjunto de la cuenca del Río Guadalhorce con el fin de tener un conocimiento más amplio del estado químico actual, sin embargo se pretende hacer especial hincapié en las masas de agua subterránea definidas *en riesgo químico* en la caracterización inicial realizada bajo el contexto del informe del art. 5 y 6 de la DMA para la Demarcación de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas.

CAPÍTULO II

ZONA DE ESTUDIO



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

II. ZONA DE ESTUDIO

2.1 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA, RELIEVE Y ALTITUD

La cuenca del Río Guadalhorce se localiza en la provincia de Málaga, al sur de la Península Ibérica y tiene una extensión cercana a los 3200 km², lo que supone algo más del 40% de la extensión total de la provincia (7308 km²). Se encuentra en su mayor parte dentro de esta, exceptuando dos sectores, uno al Este (nacimiento del río) y otro al Noroeste, donde se introduce ligeramente en las provincias de Granada y Sevilla, respectivamente. Los límites los conforman, las cuencas hidrográficas de los ríos Guadalmedina y Vélez, al Este; la cuenca endorreica de la Laguna de Fuente de Piedra y la cuenca del río Genil, al Norte; las cuencas de los ríos Guadiaro y Verde, al Oeste; y el Mar Mediterráneo y la cuenca del río Fuengirola al Sur (Figura II-1).

El Río Guadalhorce constituye el curso hidrográfico más importante de la provincia, tanto en longitud -166 km- como en caudal anual medio -8 m³/s- (Sánchez, 2013). Nace en la Sierra de San Jorge (término municipal de Villanueva del Trabuco), en el extremo oriental de la Sierra de Camarolos y desemboca al oeste de la ciudad de Málaga.

La orografía de la cuenca destaca por presentar dos extensas planicies, una al norte y la otra al sur, diferenciadas por unas elevaciones montañosas que atraviesan la cuenca en dirección Suroeste-Noreste (SO/NE). Esta división hace que se puedan

considerar dos subcuencas con funcionamiento independiente, por un lado la cuenca alta situada en la zona norte y, por otro, la cuenca baja situada en la zona sur.

Las altitudes de la planicie de la cuenca baja están comprendidas entre los 0 y 200 metros sobre el nivel del mar (m s.n.m) mientras que en la cuenca alta está situada entre los 300 y 600 m s.n.m (Figura II-1). Las sierras de la zona central tienen alturas máximas entre 1200 y 1600 m s.n.m. y el pico más alto de la cuenca alcanza los 1919 m (pico Torrecilla, ubicado en la Sierra de las Nieves). La construcción de tres embalses en la zona central de la cuenca (al norte del municipio de Álora) modificó el régimen hidrodinámico de los ríos en la cuenca alta y aguas abajo.

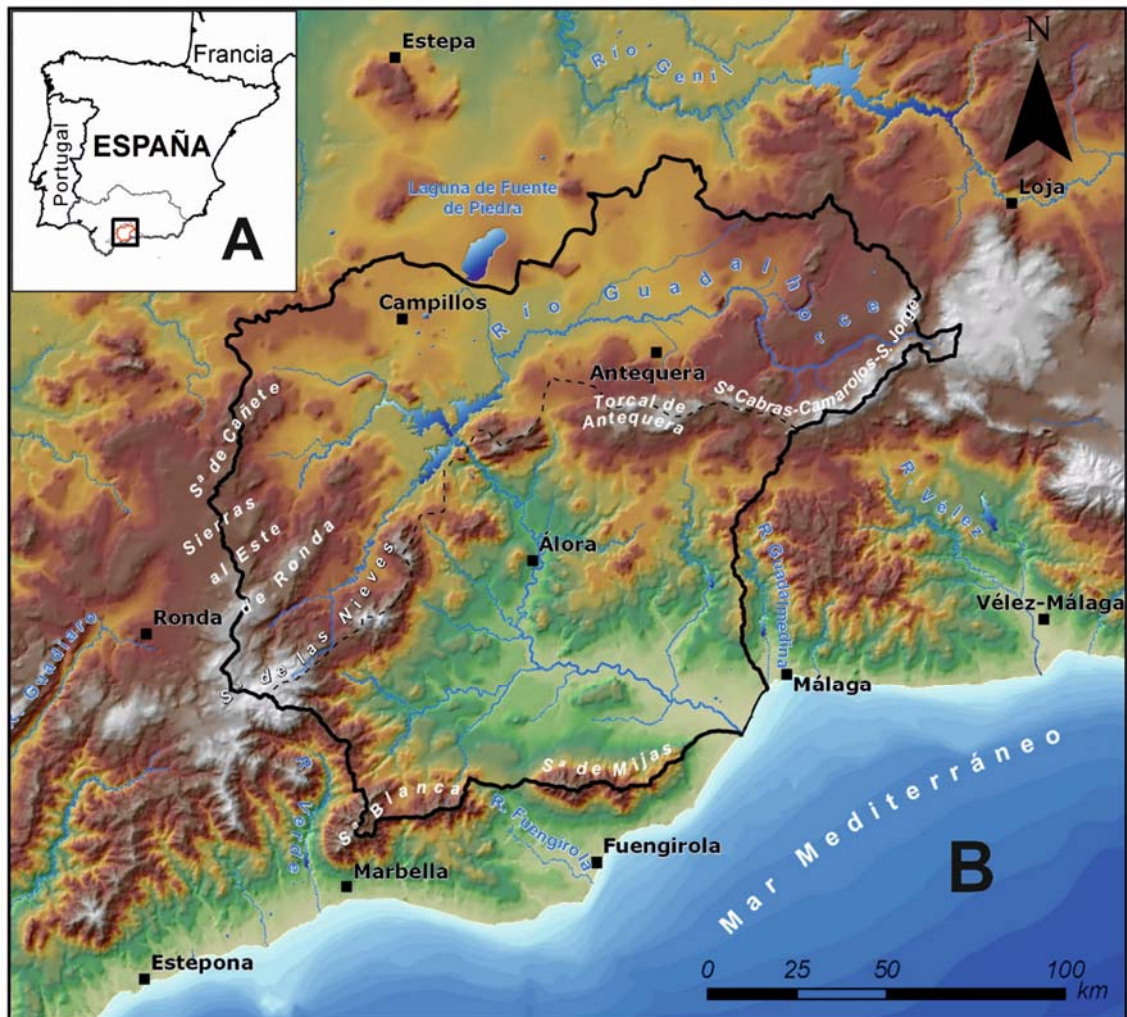


Figura II-1. (A): Ubicación de la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce y (B): Relieve y límites de su cuenca. (Modificado de Sánchez, 2013)

2.2 CLIMA

La figura II-2 muestra el mapa de la precipitación media anual en la provincia de Málaga y, con línea negra, la divisoria hidrográfica de la cuenca del Río Guadalhorce. Las precipitaciones medias anuales más bajas se registran en el sector central de la cuenca alta, zona situada entre Antequera, los embalses del Guadalhorce y la Laguna de Fuente de Piedra, donde los valores medios anuales están comprendidos entre los 400 y 500 mm/año. El borde suroccidental de la cuenca (coincidente con la Sierra de las Nieves y un extremo de Sierra Blanca) presenta las precipitaciones medias más elevadas, con valores que oscilan entre los 900 y 1000 mm/año. El sector central de la cuenca comprendido entre Antequera y Málaga capital varía entre los 500 y los 600 mm/año.

El régimen anual de lluvias de dos de las estaciones meteorológicas situadas en la cuenca se muestra en la figura II-3. Los datos representados (a partir de datos diarios) corresponden al periodo de tiempo comprendido entre septiembre de 1945 y diciembre de 2014. La primera estación se sitúa en el término municipal de Antequera (cuenca alta) y la segunda en el término municipal de Cártama (cuenca baja). Se aprecia cómo las variaciones mensuales son típicas de un contexto mediterráneo, donde los principales registros de lluvias se concentran en los meses de otoño e invierno con un periodo estival seco. El mes de diciembre es el mes más lluvioso del año con más de 75 L/ m² de media, mientras que julio es el más seco con tan solo 1,6 L/m².

Con respecto a las temperaturas medias anuales (Figura II-4), la cuenca baja del Río Guadalhorce presenta valores superiores (16-19 °C) a la cuenca alta (14-17°C), debido a la distancia al mar y a la mayor altitud media que presenta esta última. Los mayores registros se observan en el valle del Río Guadalhorce, entre los municipios de Coín y Málaga capital, donde las temperaturas medias anuales están comprendidas entre los 18-19 °C; y en algunas zonas del sector costero oriental y occidental. Por el contrario, las temperaturas medias anuales más bajas se localizan al este de Ronda, coincidiendo con las sierras de las Nieves e Hidalga, con valores comprendidos entre 12-13°C.

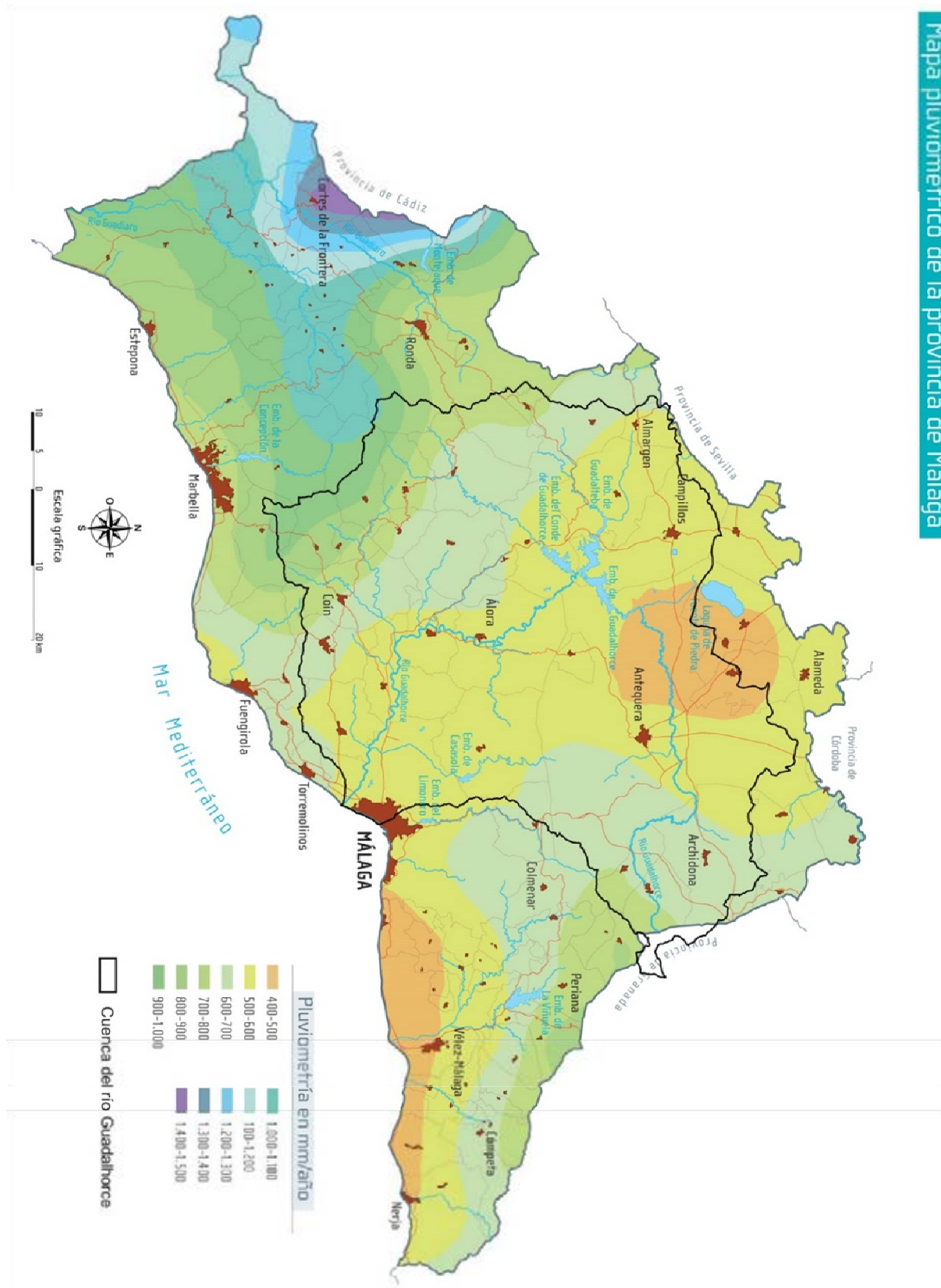
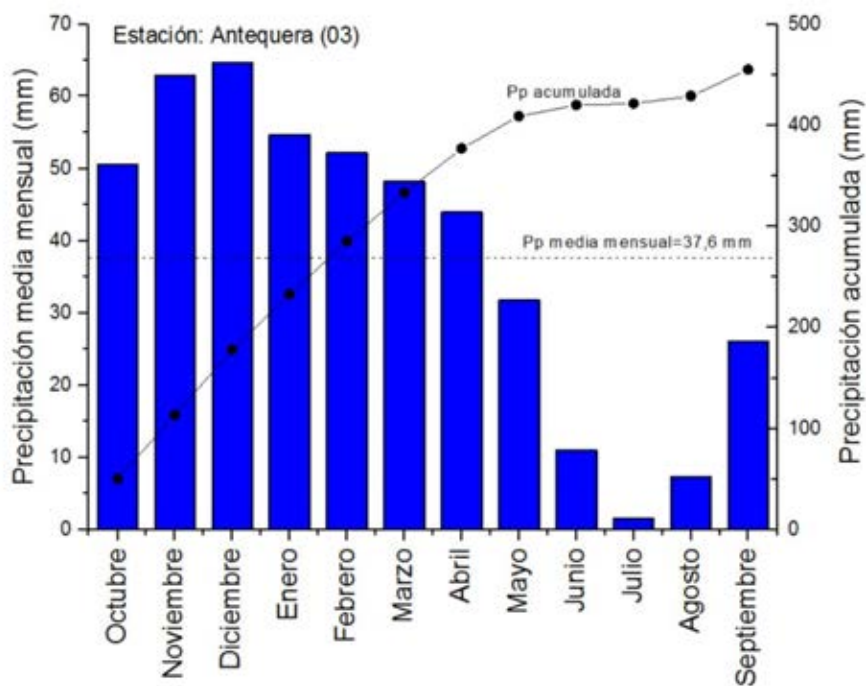
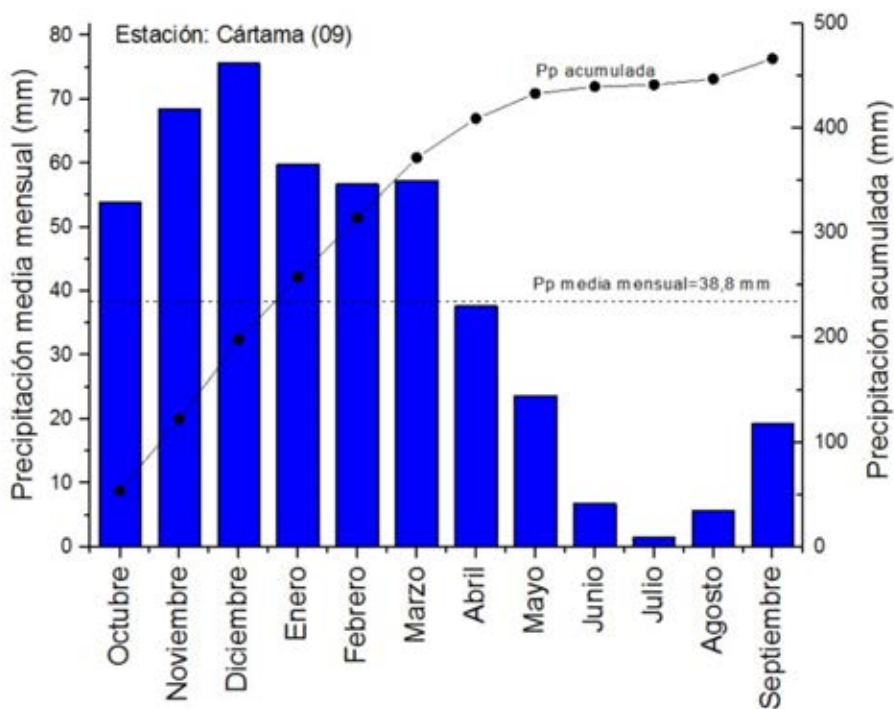


Figura II-2. Mapa de la precipitación media anual de la provincia de Málaga. (Modificado de Senciales-González, 2007)



a)



b)

Figura II-3. Precipitación media y acumulada mensual en dos estaciones de la cuenca para el periodo comprendido entre 1945 y 2014. a) Antequera (norte de la cuenca) y b) Cártama (sur de la cuenca)

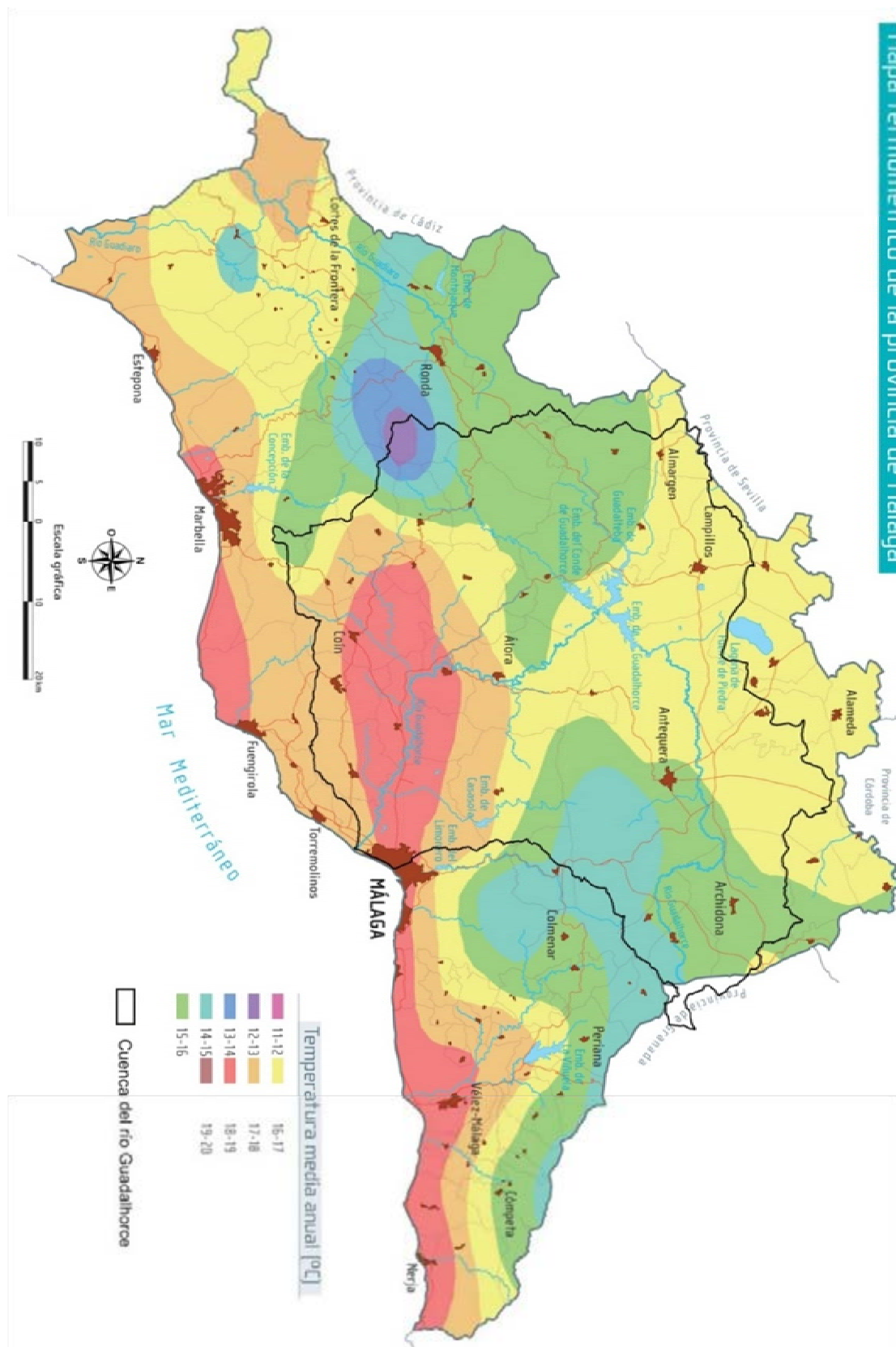


Figura II-4. Mapa termométrico de la provincia de Málaga. (Modificado de Modificado de Senciales - González, 2007)

Se distingue otro sector con temperaturas medias relativamente bajas (14-15°C) en el sector oriental de la cuenca, donde se sitúa la sierra del Torcal de Antequera y las sierras de las Cabras, Camarolos y San Jorge. Los valores medios mensuales alcanzan sus cifras máximas (24-26°C) en el mes de agosto y los valores medios mínimos se dan de modo casi generalizado en el mes de enero. En las zonas más bajas y próximas al mar normalmente se superan los 10°C como media del mes más frío, mientras que en zonas más elevadas o de interior suelen darse valores inferiores (Senciales-González, 2007).

2.3 GEOLOGÍA

La cuenca del Río Guadalhorce es una zona compleja ya que afloran materiales de edades, procedencias y litologías muy diversas, pero pertenecientes todos ellos a la Cordillera Bética (Figura II-5). Pueden diferenciarse: (1) materiales correspondientes a la Zona Interna (Alpujárride, Maláguide y Dorsal Bética); (2) materiales pertenecientes a la Zona Externa (Subbético y Penibético) y (3) materiales postorogénicos de edad Mioceno, Plioceno y Cuaternario. Entre las zonas Interna y Externa de la Cordillera Bética se localiza, además, el complejo de los flyschs del Campo de Gibraltar, el cual está compuesto por materiales detríticos (arcillas, areniscas, margas) de edad Cretácico-Terciario, que se sitúan tectónicamente sobre los materiales de ambas zonas.

Los materiales correspondientes a la Zona Interna afloran en el sector meridional de la provincia, donde se ven representados los tres complejos; Alpujárride, Maláguide y Dorsal Bética. El primero está formado por esquistos y gneises de edad paleozoica sobre el que se encuentran mármoles de edad triásica. Estos últimos son los que conforman la Sierra Blanca y la Sierra de Mijas. El sector Maláguide puede observarse, en su mayor extensión, al noreste de la ciudad de Málaga, donde predominan las rocas metamórficas (filitas y pizarras de edad paleozoica) y que constituyen la alineación montañosa conocida como Montes de Málaga. Con respecto a la Dorsal Bética, la serie estratigráfica es predominantemente carbonática, con el Trías representado por materiales dolomíticos y el Jurásico por materiales calizos, que se extiende por las sierras de las Nieves, Prieta y Alcaparaín.

Como elemento de gran singularidad geológica destacan los afloramientos peridotíticos existentes en el área suroccidental de la cuenca (Sierra de Tolox, Sierra de

Aguas y Sierra de la Robla), que pertenecen a su vez a uno de los afloramientos más grandes del planeta, conocido como peridotitas de Ronda. Estas peridotitas forman parte del dominio Alpujarride, concretamente, se encuentran en la base de la secuencia litológica de dicha unidad. Proceden del manto superior terrestre (manto litosférico), a profundidades superiores a 60 km. En la actualidad se encuentran en la superficie como consecuencia de los procesos tectónicos e ígneos, que tuvieron lugar durante la orogenia alpina. De hecho, las peridotitas se encuentran tectónicamente superpuestas, mediante contactos de cabalgamiento, sobre rocas metapelíticas y carbonatadas que afloran en las Sierras de las Nieves y Blanca-Mijas (Liñán, 2005).

En la parte septentrional de la cuenca afloran los materiales más antiguos de la serie subbética (Trías de Antequera) que aparecen representados por facies de tipo germano-andaluza (Trias Keuper), formada por arcillas y areniscas entre las que se intercalan rocas evaporíticas (yeso y halita). Presentan una estructura interna muy deformada, motivo por el cual han sido considerados dentro de los denominados Complejos Caóticos Subbéticos (Vera y Martín-Algarra, 2004). Conforman el sustrato de gran parte de la cuenca en esta zona Septentrional a lo largo de una franja de dirección Este-Oeste.

Los restantes materiales subbéticos existentes en la cuenca del Río Guadalhorce pueden dividirse a su vez en dos subdominios: Subbético Medio y Subbético Interno o Penibético. El primero está formado principalmente por rocas carbonáticas de edad jurásica, las cuales pueden distinguirse en la Sierra de Archidona, la Sierra de Cañete o la Alta Cadena.

Los materiales del Penibético constituyen las sierras de la zona central de la cuenca (Torcal de Antequera, Sierra de Teba, Sierra del Valle de Abdalajís), que están formadas por un sustrato triásico arcilloso, una serie jurásica predominantemente carbonática y margas y margocalizas del Cretácico.

Entre las Zonas Interna y Externa se sitúa el complejo de los flyschs del Campo de Gibraltar, compuesto por materiales detríticos (arcillas y areniscas) de edad Cretácico-Terciario que se encuentran tectónicamente sobre los materiales de la Zona Interna y Externa. Posteriormente se produce el depósito de los materiales postorogénicos,

(Mioceno superior, Plioceno y Cuaternario), los cuales aparecen distribuidos de forma irregular en la cuenca.

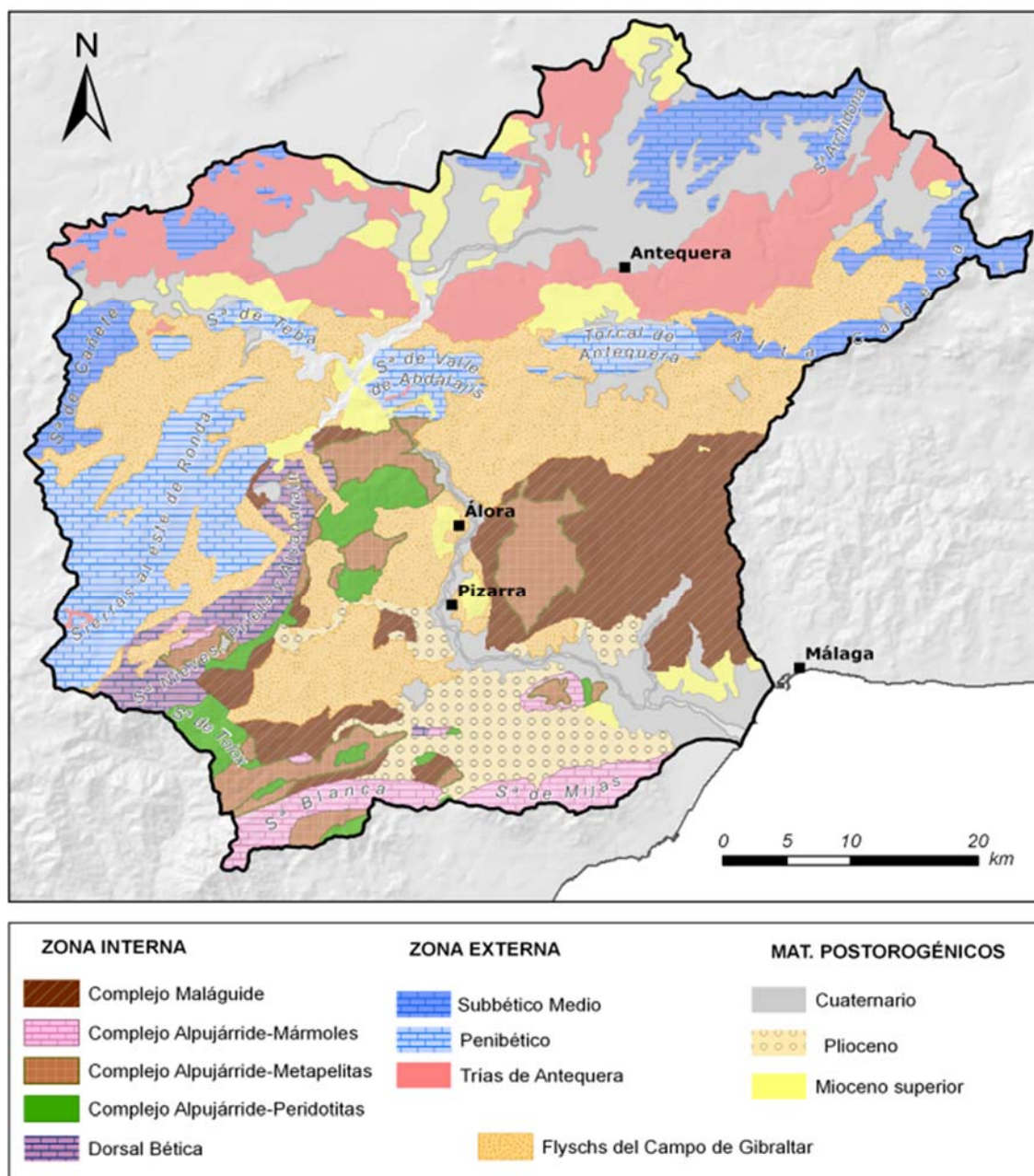


Figura II-5. Mapa geológico simplificado de la cuenca del Río Guadalhorce (Modificado de Sánchez, 2013).

2.4 HIDROLOGÍA

2.4.1 Aguas superficiales

El Río Guadalhorce es el curso fluvial más largo de la provincia de Málaga (166 km), nace en las Sierras de Gibalto y San Jorge (Loja, Granada), en el extremo noreste

de la cuenca y discurre por la comarca de Antequera en sentido oeste hasta que alcanza los embalses situados en la zona central (Figura II-6). Aguas abajo de los embalses, el río transcurre por la cuenca baja en dirección NO-SE hasta desembocar en el Mar Mediterráneo, al oeste de la ciudad de Málaga.

Los principales afluentes de la cuenca alta son el Río Guadalteba y el Río Turón, ambos regulados por los embalses del Guadalteba y Conde de Guadalhorce, respectivamente. Nacen en las sierras situadas al este de Ronda y aportan un caudal continuo al Río Guadalhorce durante todo el año. Sin embargo, este sector tiene problemas de salinidad generalizados como consecuencia de las descargas procedentes de los materiales triásicos (Carrasco, 1978; Benavente y Carrasco, 1984a; Benavente y Carrasco, 1984b). Los afluentes más importantes de la cuenca baja son el Río Grande y el Río Campanillas. El primero nace en las Sierra de las Nieves, en el término municipal de Yunquera y tras 30 km de curso fluvial confluye con el Río Guadalhorce en el municipio de Cártama. El Río Campanillas es el afluente más importante que recibe el Guadalhorce por su margen izquierda y parte de sus aportes provienen de la escorrentía que tiene lugar en los materiales impermeables de los Montes de Málaga.

Otros afluentes de menor entidad son los ríos Cerezo, Parroso, Marín, de la Villa y Tinajas en la cuenca alta (estos tres últimos drenan materiales evaporíticos) y los ríos Fahala, Pereilas y arroyos de Las Cañas, Piedras y Jévar en la cuenca baja.

El sistema de presas anteriormente citado está conformado por los embalses de Guadalhorce, Guadalteba y Conde de Guadalhorce (este último construido en el cauce del Río Turón). Se sitúan en la parte central de la cuenca y regulan buena parte de los recursos superficiales de la cuenca del Guadalhorce. Uno de ellos, el Guadalhorce, tiene aguas hipersalinas como consecuencia de los aportes del Arroyo Meliones (Estrecho de Meliones) en la cola del citado embalse (Carrasco, 1979; Escolano y Conejo, 1981; Guzmán del Pino, 2003; Heredia *et al.*, 2009). Están localizados en un enclave estratégico ya que coinciden con la confluencia de los ríos Turón, Guadalteba y Guadalhorce y sus principales funciones son la de abastecer a la

CAPITULO II: ZONA DE ESTUDIO

ciudad de Málaga, riego de cultivos del valle del Guadalhorce y generación de energía eléctrica.

Además, hay otras pequeñas presas con distintos cometidos: la del Río Campanillas cuya finalidad es evitar y/o laminar las avenidas hacia la ciudad de Málaga; y la presa del Tajo de la Encantada, situada 4 km río abajo del complejo de embalses de la zona central de la cuenca, cuyo propósito es la generación de energía eléctrica.

Por último, cabe destacar la existencia de numerosos humedales repartidos en cuatro zonas distintas: las Lagunas de Campillos, las lagunas de Antequera, las lagunas de Archidona y los humedales situados en la desembocadura del Río Guadalhorce. Los tres primeros están ubicados en los materiales evaporíticos de la cuenca, mientras que las lagunas de la desembocadura del Guadalhorce conforman un Paraje Natural de origen antrópico, fruto de una previa actividad extractiva de áridos que generó excavaciones actualmente llenas de aguas salobres.

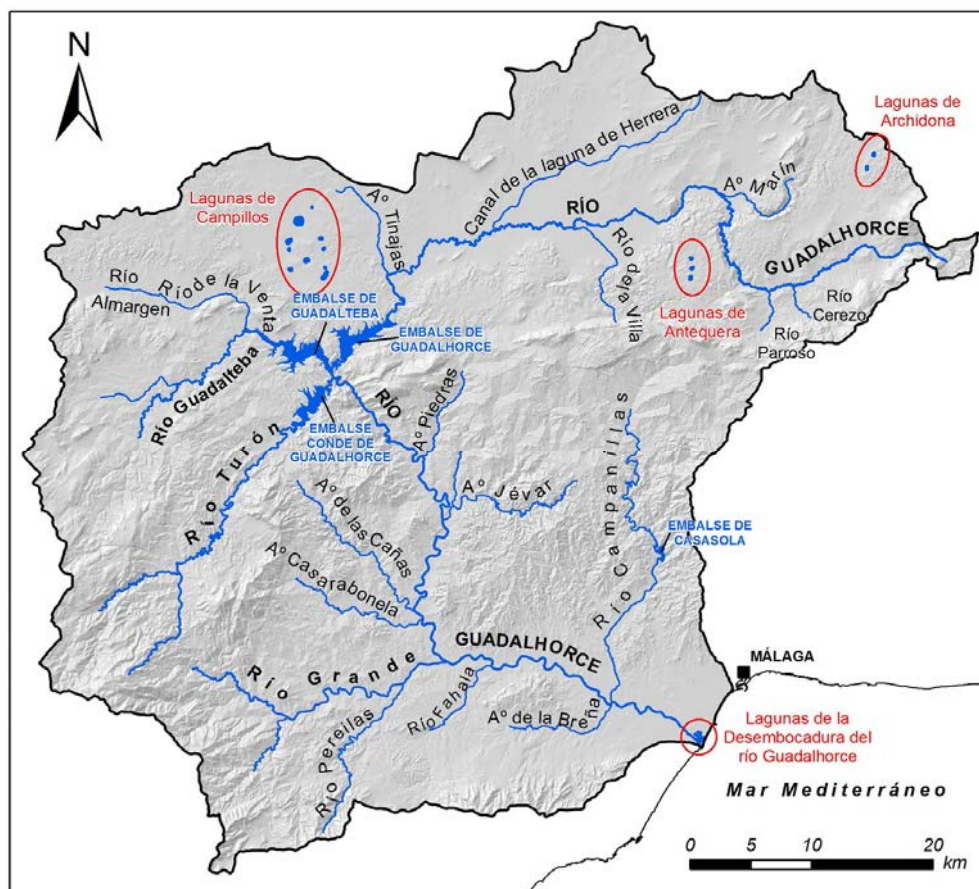


Figura II-6: Aguas superficiales en la cuenca del Río Guadalhorce. (Modificado de Sánchez, 2013)

2.4.2 Aguas subterráneas

Las masas de aguas subterráneas de la cuenca cuentan con una extensión equiparable a cerca del 50 % de la superficie total y se encuentran en diferentes tipos de acuíferos y materiales. De forma oficial (MMA, 2006) se definen 15 masas de agua subterránea (Figura II-7, Tabla II-1) y sus límites coinciden únicamente con los contactos litológicos en superficie sin tener en consideración otros criterios como las masas de agua superpuestas, la naturaleza de los materiales o los límites hidrológicos al flujo (Sánchez *et al.*, 2009).

Las masas de agua subterráneas en la cuenca están asociadas con tres tipos de acuíferos de distinta naturaleza:

- Carbonáticos: Se localizan en los bordes de la cuenca y constituyen el principal aporte a las aguas superficiales. Están constituidos por materiales calcáreos tales como calizas, dolomías o mármoles tanto de las Zonas Externas como de las Zonas Internas generalmente de edad Mesozoica (Triásica y Jurásica).

- Detríticos: Formados por arenas, gravas, conglomerados, areniscas o calcarenitas generalmente de edad Cenozoica (Carrasco, 1986). Algunos de estos acuíferos se ubican en los sedimentos aluviales de edad Cuaternario depositados por los ríos y arroyos, en este sentido los acuíferos de los Llanos de Antequera-Vega de Archidona y del Bajo Guadalhorce son los más representativos de la cuenca dentro de esta categoría.

- Evaporíticos: El Trías de Antequera está formado principalmente por un conjunto de arcillas, margas y areniscas poco permeables por lo que tradicionalmente se han considerado materiales de baja permeabilidad y no una masa de agua subterránea definida como tal. Está ligada a los procesos de karstificación que han tenido lugar en las masas irregulares de rocas evaporíticas (yeso y halita) de edad triásica que la constituyen y que condicionan la existencia de zonas de mayor permeabilidad.

Sin embargo, las masas de agua subterráneas oficiales se definen bajo 4 tipologías; (1) masas de agua de naturaleza carbonática, (2) masas de agua de naturaleza detrítica, (3) masas de agua de naturaleza mixta y (4) unidades de baja

CAPITULO II: ZONA DE ESTUDIO

permeabilidad. En el caso de las aguas subterráneas de naturaleza mixta se incluyen aquellas constituidas por materiales carbonáticos y detríticos bajo la misma unidad de gestión. Las formaciones de baja permeabilidad que afloran en la cuenca pueden contener cierta cantidad de agua en la zona de alteración superficial y en las fracturas, a través de las que se produce un cierto flujo de agua subterránea. Este es el caso de las peridotitas y de algunos materiales del complejo Maláguide.

En la tabla II-1 y la figura II-7 se puede observar la naturaleza, disposición y superficie para cada una de las 15 masas de agua subterráneas definidas de forma oficial por parte de la Demarcación de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (DHCMA) (BOJA, 2013).

Número	Código	MASubt	Superficie	Tipología
1	060.028	Sierra de Archidona	8	Carbonática
2	060.030	Sierra de Gibalto-Arroyo Marín	31	Mixta
3	060.033	Llanos de Antequera- vega de Archidona	374	Detrítica
4	060.035	Sierra de Teba-Almargen-Campillos	85	Mixta
5	060.041	Sierra de Cañete Sur	41	Carbonática
6	060.036	Sierra del Valle de Abdalajís	45	Carbonática
7	060.032	Torcal de Antequera	29	Carbonática
8	060.035	Sierra de las Cabras-Camarolos- San Jorge	71	Carbonática
9	060.043	Sierra Hidalga-Merino-Blanquilla	143	Carbonática
10	0060.046	Sierra Nieves-Prieta	219	Carbonática
11	060.067	Sierra Blanca	100	Carbonática
12	060.038	Sierra de Mijas	96	Carbonática
13	060.037	Bajo Guadalhorce	360	Detrítica
14	060.066	Corredor Villanueva de la Concepción-Periana	267	Baja perm.
15	060.065	Metapelitas de Sierra Tejeda-Almijara	380	Baja perm.

Tabla II-1. Código, nombre, superficie y tipología de las masas de agua subterránea oficiales de la cuenca del Río Guadalhorce.

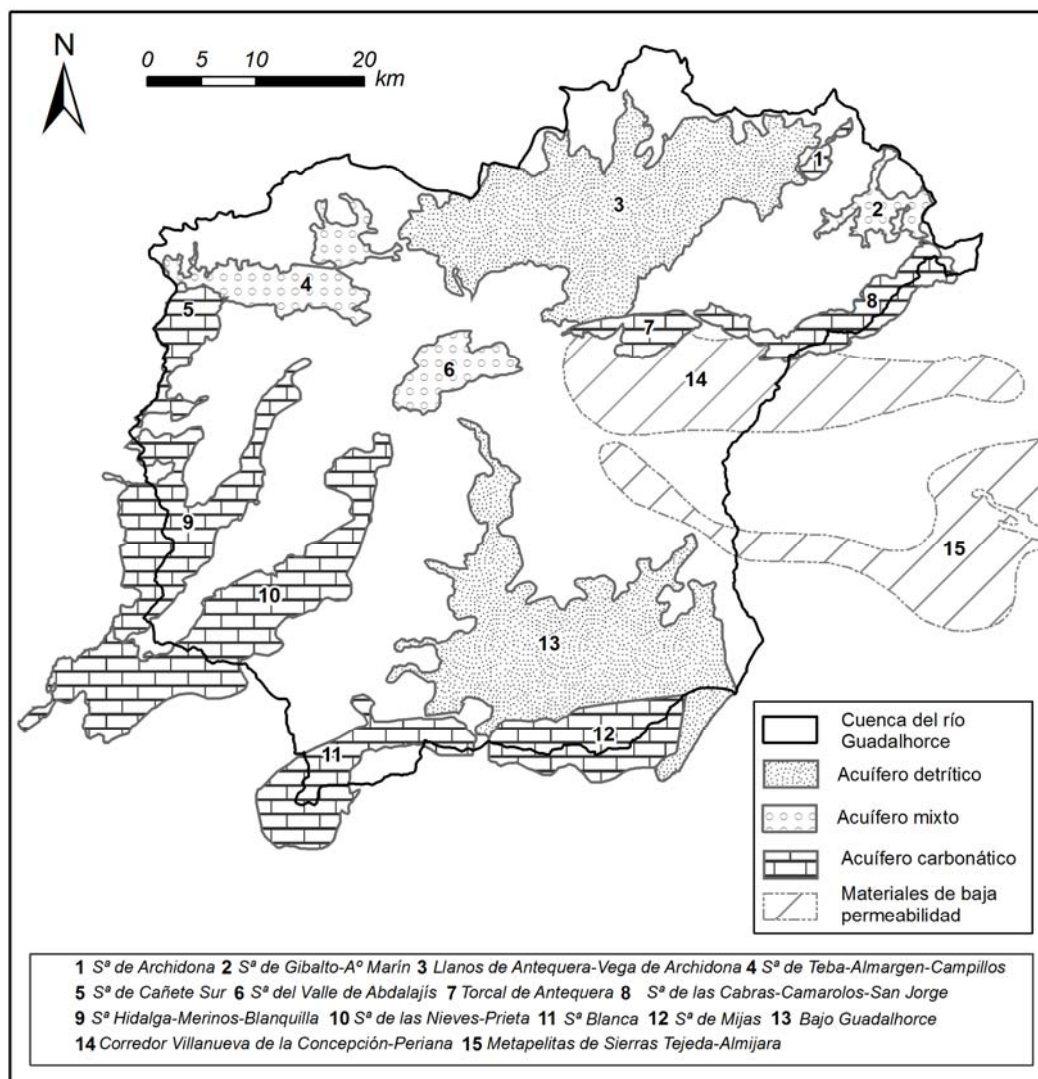


Figura II-7. Masas de agua subterráneas oficiales en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce.

2.5 USOS DEL SUELO

La idoneidad del contexto geográfico, geomorfológico, climático y sociocultural de la cuenca del Río Guadalhorce, así como la proximidad a grandes centros de población, ha facilitado el desarrollo de una gran variedad de actividades económicas en esta región (Figura II-8).

Las principales actividades económicas que tienen lugar están relacionadas con la agricultura, que se desarrolla de forma preferente en las llanuras de la cuenca alta y la cuenca baja; la ganadería, concentrada en determinados sectores de la zona noroccidental; el turismo en la costa (el cual además ha generado la proliferación de urbanizaciones y campos de golf) y áreas relacionadas con la actividad industrial cerca

de los grandes núcleos de población.

Estas actividades pueden ser agrupadas bajo cuatro grandes tipos de presiones: (1) presiones puntuales, (2) presiones difusas, (3) sobreexplotación e (4) intrusión marina.

Las fuentes puntuales de contaminación incluyen gasolineras, granjas, purines de cerdos, vertidos de aguas residuales, campos de golf y almazaras. Las fuentes difusas engloban la agricultura de regadío, la agricultura de secano, las zonas urbanizadas y las zonas de paso para el ganado. La sobreexplotación está causada por la actividad extractiva desmesurada del recurso hídrico con el fin de cubrir las demandas agrícolas, las demandas de abastecimiento o recreativas y la intrusión marina, la cual es consecuencia directa de la anterior y se observa, como es lógico, en los primeros kilómetros de los acuíferos costeros.

Pero la presión que afecta a una mayor parte de la superficie de la cuenca hidrográfica es la agricultura. El área destinada a este uso supera el 65% de la superficie total, con más de 190.000 hectáreas para regadío o secano (SIOSE, 2005). La agricultura de regadío se concentra principalmente en dos zonas de la cuenca: (1) en los aluviales de la cuenca baja del Río Guadalhorce, destinados principalmente al cultivo de cítricos, y (2) en la parte central de la cuenca alta (con cultivos herbáceos como el trigo, la cebada, legumbres o tubérculos), mientras que los cultivos de secano se encuentran ampliamente distribuidos en todo el territorio. Estos ocupan una superficie total de la cuenca del 57% mientras que la agricultura de regadío aproximadamente un 9%.

Los pastizales (ganadería extensiva) también se distribuyen por toda la cuenca, pero su área es considerablemente menor (alrededor de 68 km², lo que representa 2,1% de la superficie total). La vegetación natural se desarrolla en las elevaciones carbonáticas donde la topografía es realmente escarpada y, por tanto, son poco propicias para la ubicación de las actividades humanas. El tejido urbano con un 1,7 %, y las actividades industriales comerciales, las canteras y las infraestructuras de transporte (esencialmente el aeropuerto de Málaga) con menos del 1 %, corresponden a otros usos con superficies considerablemente inferiores.

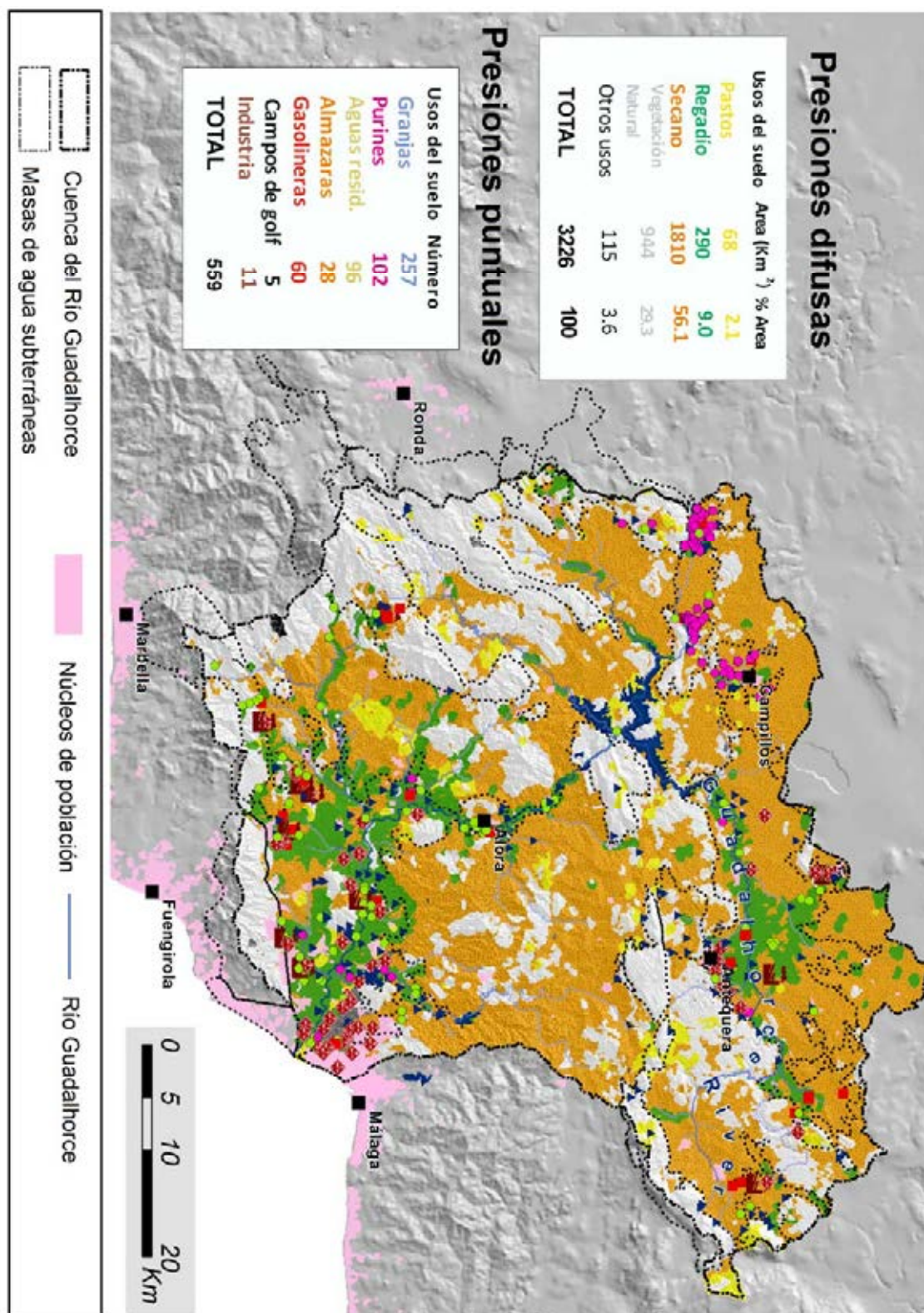


Figura II-8. Usos del suelo en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce.

2.6 ASPECTOS AMBIENTALES EN LA CUENCA DEL RÍO GUADALHORCE

Los principales impactos identificados en los acuíferos de la cuenca se derivan de la utilización excesiva de fertilizantes y abonos (MAGRAMA, 2012; Sánchez, 2013). La cantidad total estimada de fertilizante de nitrógeno sintético aplicado es de 200-250 kg N·ha·año⁻¹, con múltiples aplicaciones en toda la temporada de crecimiento (MAGRAMA, 2012).

Como consecuencia de estas prácticas, algunas de las masas de agua subterránea ubicadas en la cuenca tienen históricamente altas concentraciones de nitratos que a menudo alcanzan y superan los 200 o 250 mg/L (Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2015). Por esta razón y de acuerdo con "la Directiva 91/676 / CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura", dos grandes áreas de la cuenca fueron clasificadas como "zonas vulnerables" a la contaminación por nitratos utilizados en la agricultura (BOJA, 2013). Estas zonas vulnerables corresponden prácticamente con la planicie de la Vega de Antequera en la cuenca alta y con la del Valle del Bajo Guadalhorce en la baja (Figura II-9).

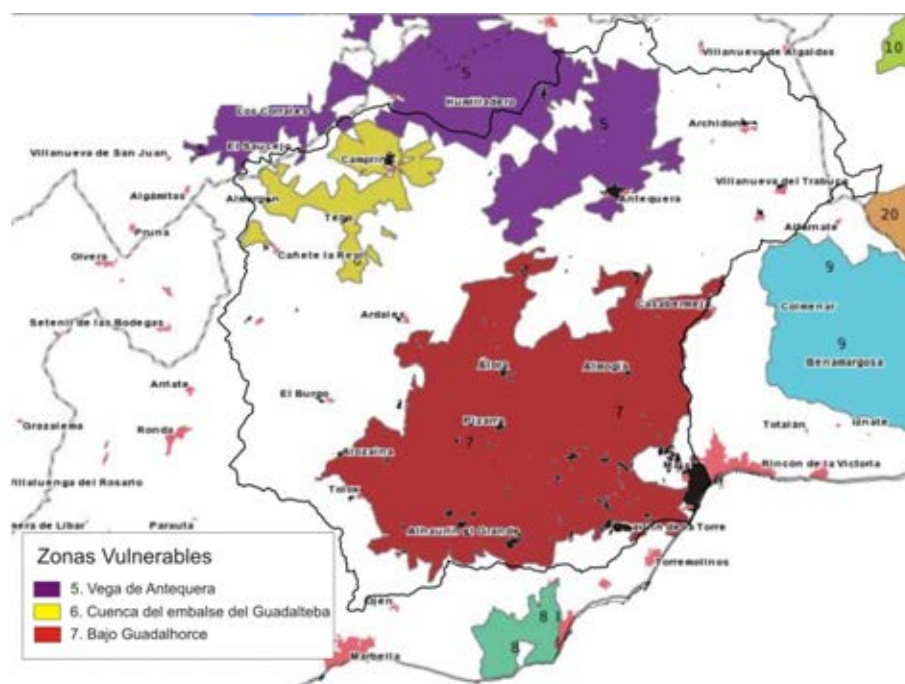


Figura II-9. Zonas Vulnerables a la contaminación por nitratos en la cuenca del Río Guadalhorce. (Modificado de Consejería de Agricultura, Pesca y Medio Ambiente, 2012).

El uso del estiércol es también común, pero constituye una fuente menor de entrada de nitrógeno en comparación con los fertilizantes químicos (MAGRAMA, 2012). El estiércol de cerdo se utiliza abundantemente en la parte noroccidental de la cuenca (sector de Campillos) durante la primavera y el otoño, y supone una entrada total de nitrógeno aproximada de unos $50 \text{ kg N}\cdot\text{ha}\cdot\text{año}^{-1}$, mientras que los fertilizantes químicos se aplican principalmente en la primavera, con tasas de menos de $50 \text{ kg N}\cdot\text{ha}\cdot\text{año}^{-1}$ (MAGRAMA, 2012). Los cerdos están ubicados en los graneros y el estiércol que generan se retira regularmente y se almacenan fuera de las granjas antes de su uso como fertilizante orgánico. Por lo tanto, las aportaciones de nitrógeno de origen antrópico en este sector noroccidental de la zona de estudio es en forma de estiércol, mientras que los fertilizantes sintéticos constituyen la mayoría de las entradas en el Este y el Sur.

Pese a que el problema de la contaminación por nitratos es el más importante en la cuenca, la fertilización también provoca la entrada de otros contaminantes en las aguas subterráneas. El sulfato amoniacal y el nitrosulfato amónico se utilizan con frecuencia como fertilizantes en la zona y representa una importante aportación de sulfatos a las aguas subterráneas (Vadillo *et al.*, 2006; Sánchez *et al.*, 2006; Vadillo y Sánchez, 2007; Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2015).

Otras fuentes de contaminación para las masas de agua subterráneas de la cuenca incluyen los numerosos campos de golf (Figura II-8), situados principalmente cerca de la costa y los enclaves industriales, cerca de las ciudades de Antequera y Málaga.

Los impactos identificados en las masas de agua subterránea de la cuenca (BOJA, 2013) muestran principalmente concentraciones elevadas de nitratos y sulfatos por encima de los límites establecidos por la Directiva sobre nitratos (UE, 1991) y la Directiva de Agua Potable Europea (DWD) (UE, 1998), la presencia de pesticidas, salinización por intrusión marina (Carrasco *et al.*, 2003; Carrasco *et al.*, 2012; Urresti *et al.*, 2012), explotación excesiva o bajas tasas de renovación de los recursos y la contaminación de origen urbano o industrial (vertidos y residuos).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

III. METODOLOGIA

3.1 MÉTODOS DE CAMPO

3.1.1 Inventario de captaciones de agua subterráneas

Para el desarrollo de una parte de las investigaciones de este trabajo se han empleado los puntos de agua subterránea (pozos, sondeos y algunos manantiales) utilizados con anterioridad en la tesis doctoral *“Aplicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE. Caracterización inicial”* (Sánchez, 2013) en la que se establecieron criterios para la aplicación de la Directiva Marco del Agua en la cuenca del Río Guadalhorce.

Con el fin de continuar las investigaciones en el marco de la aplicación de la Directiva de Aguas Subterráneas (DAS), los puntos de agua escogidos fueron aquellos localizados en las masas de agua subterráneas definidas en riesgo químico por el Informe del Art. 5 y 6 (MMA, 2006) y/o en mal estado químico tras la aprobación del Plan Hidrológico de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (BOJA, 2013) y que son objeto de la Caracterización Adicional y de los objetivos en materia de calidad química. Estos objetivos implican, a su vez, el establecimiento de los niveles de referencia y valores umbral, el seguimiento de las tendencias de contaminantes y la evaluación del estado químico.

3.1.2 Recogida de muestras de agua

Los puntos de estudio se localizan en las masas de agua subterráneas definidas en mal estado químico (BOJA, 2013): *Los Llanos de Antequera-Vega de Archidona* (060.033), *Sierra de Teba-Almargen-Campillos* (060.035) y *Bajo Guadalhorce* (060.037). Corresponden con 22 puntos, de los 60 previamente estudiados (Sánchez, 2013), en los que se encuentran desde pozos poco profundos (10-30 m) destinados en su mayoría a cubrir la demanda de abastecimiento doméstica y riego agrícola, hasta algunos sondeos y manantiales destinados a cubrir la demanda local de agua.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación se han llevado a cabo varias campañas de recogida de muestras en las masas de agua subterráneas anteriormente citadas, las cuales constituyen a su vez los acuíferos detríticos más importantes en cuanto a extensión y a recursos de la cuenca.

El procedimiento seguido para muestrear las aguas subterráneas ha dependido del tipo de punto de agua de que se tratara:

- Manantiales: la muestra de agua se ha tomado en el propio manantial o surgencia (Figura III-1).
- Piezómetros: se ha usado un tomamuestras manual acoplado a una cinta graduada de 200 metros.
- Pozos y sondeos: si disponían de bomba, esta se ponía en funcionamiento durante algunos minutos para renovar el agua de la propia captación y de las tuberías. Si la captación no tenía una bomba instalada, la muestra de agua se recogía por medio del tomamuestras manual.

Los recipientes utilizados para almacenar y transportar las muestras de agua han sido los siguientes:

- Componentes mayoritarios y TOC: se han utilizado frascos de polietileno de baja densidad (LDPE) de 100 mL y frascos de 150 mL y botellas de 500 mL de polietileno de alta densidad (HDPE).
- Muestras para el análisis de compuestos emergentes: botellas de 1 L de capacidad de cristal oscuro y de cristal incoloro.

CAPITULO III: METODOLOGIA

- Metales: frascos de 100 mL de LDPE, previamente acidificados con 1,5 mL de ácido nítrico al 10 %.
- Isótopos de la molécula de sulfato: botellas de 0,5 L y botes de 2 L de HDPE.
- Isótopos de la molécula de agua: frascos de 100 mL de LDPE. Las muestras de agua se mantuvieron refrigeradas a 4°C hasta el momento de su análisis.
- Isótopos de la molécula de nitrógeno. Botellas de 0,5 L y botes de 2 L de HDPE.

El agua subterránea muestreada se filtró a través de un filtro de 0,45 micras Millipore® y fue almacenada en frigorífico a 4 °C hasta su análisis en un el plazo entre 24 y 48 horas después del muestreo de acuerdo con los métodos estandarizados.



Figura III-1. Recogida de muestras en campo.

3.1.3 Medida de parámetros físico-químicos

Durante la recogida de las muestras de agua se midieron in situ los siguientes parámetros físico-químicos: pH, temperatura, conductividad eléctrica, potencial redox (Eh) y oxígeno disuelto. Para ello se empleó una sonda multiparamétrica portátil (marca Hach-Lange HQ40d, Fig. III-2) y una celda de flujo para evitar el contacto con la atmósfera. La conductividad eléctrica fue calibrada de forma previa a cada campaña de muestreo con alícuotas de KCl 0,01M (estándar de referencia a temperatura de 20 °C); el pH también se calibró previamente a cada campaña de campo con soluciones tampón de 4 y 7 unidades de pH. Las mediciones de Eh se corrigieron para el sistema de electrodo de hidrógeno estándar (UH), añadiendo el potencial del electrodo de referencia a la temperatura de las aguas subterráneas al potencial medido.



Figura III-2. Sonda multiparamétrica portátil Hach HQ40d

3.2 MÉTODOS DE LABORATORIO

En este apartado se describe la metodología de los análisis químicos realizados en el marco de esta investigación y en el laboratorio del Grupo de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. No se incluyen los métodos analíticos correspondientes a los datos cedidos por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) y la Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (DHCMA).

3.2.1 Componentes mayoritarios

Los parámetros hidroquímicos se analizaron en el laboratorio de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. Los análisis químicos de los componentes principales

(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) se realizaron con un cromatógrafo iónico Metrohm 791 Modelo básico IC, con una precisión de $\pm 0,1$ mg/L. Los blancos de laboratorio consistieron en tres partes alícuotas de agua ultrapura Millipore. Las muestras fueron analizadas (incluyendo los duplicados seleccionados) tres veces y se consideró el valor de cada soluto si el coeficiente de variación (cv) $<5\%$. El cromatógrafo iónico fue calibrado dos veces al año mediante curvas de calibración de 5 puntos según las normas establecidas.

3.2.2 Metales

Los metales Fe, Zn, Cd, Pb, Cu y Sr se analizaron en el Servicio de Espectrometría Atómica de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Málaga, mediante el empleo de la técnica de análisis ICP-MS. El equipo consta de un espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente de última generación NexION (Perkin-Elmer), con un automuestreador, autodiluidor ADX-500 (CETAC) y una campana de flujo laminar. El sistema de análisis es cuantitativo multielemental (72 elementos) con límites de detección en el orden de magnitud de ng/Kg.

En la figura III-3 se muestran las imágenes del ICP-MS y del horno microondas empleados en el análisis químico de los metales.

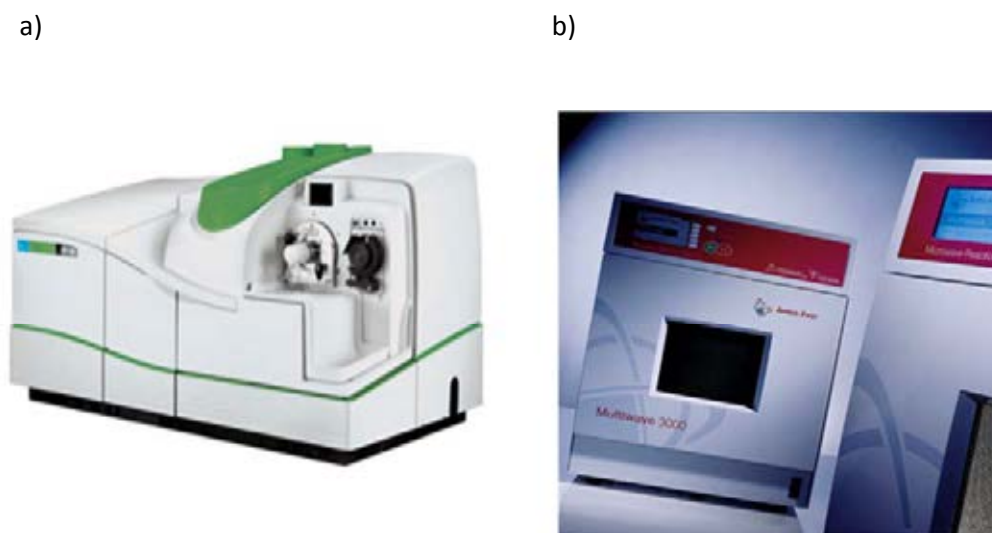


Figura III-3: a) Equipo de ICP-MS; b) Digestor microondas

3.2.3 Isótopos de la molécula del sulfato

El procedimiento seguido para analizar los isótopos del azufre y el oxígeno de la molécula de sulfato ha sido el siguiente:

1. En el laboratorio de Hidrogeología de la UMA se precipitó el sulfato disuelto en el agua en la forma de sulfato de bario (BaSO_4). Para ello, la muestra de agua se acidificó con HCl, se llevó a ebullición y se le añadió BaCl_2 siguiendo un método estándar (Dogramaci *et al.*, 2001).

2. El precipitado de BaSO_4 se procesó en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. La composición isotópica del azufre se determinó con un analizador elemental CARLO ERBA 1108 acoplado a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS, por sus siglas en inglés) DELTA C FINNIGAN MAT, mientras que la del oxígeno de la molécula de sulfato se obtuvo mediante un analizador elemental termo-químico TC/EA THERMO-QUEST FINNIGAN MAT acoplado a un IRMS DELTA C FINNIGAN MAT.

3. Los valores isotópicos de S y O están expresados de acuerdo con la siguiente expresión general [Ecuación 1]:

$$\delta X (\%) = \frac{R_{\text{muestra}} - R_{\text{estandar}}}{R_{\text{estandar}}} \times 1000 \quad [1]$$

donde X representa ^{34}S u ^{18}O y R es la relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ u $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Como puede observarse, los valores están expresados en forma de variación, en partes por mil, respecto a un estándar o patrón. En el caso del azufre el estándar utilizado ha sido el VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite), y en el del oxígeno, el V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Para el cálculo de las relaciones isotópicas se utilizaron patrones tanto internacionales como internos del laboratorio. En todas las muestras se realizaron dos medidas de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$, cuyas desviaciones estándar resultantes se encuentran en el rango $\pm 0,3$ y $\pm 0,4$, respectivamente. Los blancos para los isótopos de los análisis se hicieron solo esporádicamente para confirmar que no existía ningún efecto de memoria durante la combustión. Por lo general, los espacios en blanco se usan para controlar si una muestra se ha contaminado durante su preparación por otras contribuciones de sulfato (Hayes, 2004).

3.2.4 Isótopos de la molécula de nitrato

El análisis isotópico del $\delta^{15}\text{N}$ y del $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ se realizó de acuerdo al método de intercambio aniónico propuesto por Silva *et al.* (2000), descrito en detalle en Vitoria *et al.* (2008). El NO_3^- disuelto se preconcentró utilizando columnas de intercambio aniónico Bio Rad® AG 1-X8, una vez fue extraído el SO_4^{2-} y PO_4^{3-} por precipitación con $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y filtración. A continuación, el NO_3^- disuelto se eluyó con HCl y se convirtió a AgNO_3 mediante la adición de Ag_2O , después de lo cual la solución de AgNO_3 se liofilizó para purificar el AgNO_3 para el análisis. El $\delta^{15}\text{N}$ se analizó con un analizador elemental Carlo Erba (EA) acoplado en flujo continuo a un Finnigan Delta C IRMS. Solamente el $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato se analizó por duplicado con un analizador de conversión Thermoquest de alta temperatura (TC/EA) con una unidad Finnigan Matt Delta C IRMS.

La precisión ($\cong 1\sigma$) de las medidas, calculadas a partir de los estándares internacionales e internos intercalados sistemáticamente en los lotes de análisis, fue de $\pm 0,3\text{‰}$ y $\pm 0,4\text{‰}$, para $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, respectivamente. Los análisis isotópicos de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ se llevaron a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona.

3.2.5 Isótopos de la molécula del agua

Los isótopos de la molécula del agua, $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$, se analizaron mediante espectroscopía láser con un equipo Picarro L1102-i (Picarro, Santa Clara, California, USA) (Figura III-4). De cada muestra se realizaron seis inyecciones consecutivas, de las cuales se utilizaron los tres últimos valores de δ para poder realizar el promedio. La notación se expresa en términos de ‰ con respecto a las normas internacionales V-SMOW (Vienna Standard Mean Oceanic agua) para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ siguiendo una normalización de tres puntos (Paul *et al.*, 2007), basada en tres estándares de laboratorio con dos replicas cada uno (Skrzypek *et al.*, 2010). La precisión ($\cong 1\sigma$) del equipo fue $\pm 0,5 \text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$ y $\pm 0,2 \text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$.



Figura III-4. Equipo laser para la molécula del agua. Modelo Picarro L1102-i

3.3 MÉTODOS DE GABINETE

3.3.1 Recopilación bibliográfica

A lo largo del tiempo en el que se ha desarrollado esta investigación, se ha realizado una recopilación bibliográfica que comprende trabajos de investigación, informes y otros tipos de documentos referidos a alguno de los temas tratados en esta memoria.

Los documentos recopilados fueron desde el ámbito local, con los que se pretendía obtener una descripción de las principales características de la cuenca del Río Guadalhorce: acuíferos existentes en ella, caracterizaciones hidroquímicas previas, actividad industrial y económica, captaciones destinadas al consumo humano, etc. Posteriormente se procedió a recopilar documentos relacionados con la DMA y la DAS: la Directivas en sí, documentos guía, informes derivados de su implementación, artículos sobre los retos y dificultades de su aplicación o simplemente sobre la interpretación de parte de su contenido.

La mayor parte de los artículos de investigación se han obtenido a través de las bases de datos científicas *ScienceDirect*, *SpringerLink*, *Scopus* y *Scirus*, a las cuales se ha

accedido a través del servicio de revistas electrónicas de la Biblioteca de la Universidad de Málaga.

Esta recopilación bibliográfica se ha completado con varios libros sobre temáticas diversa (hidrogeología, geoquímica, hidrología isotópica, medio ambiente y contaminación, estadística multivariante) obtenidos principalmente del catálogo bibliográfico del Departamento de Ecología y Geología de la UMA.

3.3.2 Datos de las redes de control oficiales

Gran parte de las investigaciones realizadas en el marco de este estudio se llevaron a cabo con los datos proporcionados por las redes de control oficiales pertenecientes a los organismos públicos responsables del seguimiento de la calidad química de las aguas subterráneas.

Las redes de control empleadas pertenecen a las series históricas del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) y a la actual controlada por la Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (DHCMA). Los registros del IGME abarcan el periodo comprendido entre los años 1977 y 2000, que cuentan con 149 puntos distribuidos por la cuenca del río Guadalhorce. Las series actuales pertenecientes a la DHCMA cuentan con tan solo 32 puntos de control y registros del periodo transcurrido entre el año 2004, en el cual tuvo lugar el traspaso de competencias y la actualidad.

En el establecimiento de los niveles de referencia se emplearon todos los datos hidroquímicos procedentes de las series históricas, mientras que en el análisis de la evaluación de las tendencias se optó por emplear las series hidroquímicas actuales (DHCMA). Solo cuando los puntos de control pertenecientes a la DHCMA coincidían con los anteriores puntos de control pertenecientes a las series históricas, fueron considerados de forma continua en el análisis de tendencias (epígrafe 4.4).

3.3.3 Análisis, tratamiento y representación de los datos

Son varios los programas informáticos que se han usado para analizar y representar los datos hidroquímicos de las aguas así como los derivados del inventario

de fuentes potenciales de contaminación. La hoja de cálculo utilizada ha sido Excel (versión 2010), por medio de la cual se han obtenido los estadísticos básicos de los datos hidroquímicos. Los diagramas de Piper se han hecho con el programa Diagrammes v.3, elaborado por el Laboratorio de Hidrogeología de Avignon y de distribución gratuita, y el tratamiento estadístico de los datos se ha llevado a cabo mediante Statistica v.9. Los sistemas de información geográfica ArcView 3.2 y ArcMap 9.3 y 10.2 se han usado para la representación de la información georreferenciada, la elaboración de figuras y mapas y la interpolación de datos. Los gráficos y diagramas se han realizado con el programa Grapher 9, y muchas de las figuras se han hecho con la aplicación CorelDRAW X5.

Solo se han utilizado los datos hidroquímicos cuyo balance iónico presentaba un error inferior al 5 %, excepto en las muestras de agua de mayor contenido salino (Trías de Antequera, fundamentalmente), en las que se han tenido en cuenta aquellas con un error inferior al 10 %.

3.4 OBTENCIÓN DE LOS NIVELES DE REFERENCIA

3.4.1 Metodología empleada por el proyecto BRIDGE

El Informe D18 "*Final Proposal For A Methodology To set Up Groundwater Threshold Values in Europe*" (Muller, 2006), elaborado en el marco del proyecto BRIDGE (*Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds*), establece una metodología guía para los Estados miembros basada en la preselección y eliminación de muestras con signos de antropización con el fin de facilitar la determinación de los niveles de referencia (NR). Es la metodología estándar propuesta para la implementación de las exigencias de la DAS, por lo que ha sido la metodología más empleada (Wendland *et al.*, 2008; Marandi y Karro, 2008; Vencelides *et al.*, 2010; Gemitzi, 2012; Molinari *et al.*, 2012).

Se basa en la exclusión de las muestras de aguas subterráneas con sustancias indicadoras de aportes antropogénicos por encima de un determinado valor. Una sustancia indicadora ideal para sistemas de agua subterránea debe ser fácilmente detectable para un cierto tipo de contaminación (es decir, difusa o fuente puntual de

contaminación). Como las sustancias inorgánicas pueden encontrarse en las aguas subterráneas de forma natural y también debido a los aportes antropogénicos, se indica que hay considerar parámetros cuya presencia en altas concentraciones sea sin duda un indicador antropogénico. Nitrato (NO_3^-), potasio (K^+) y amonio (NH_4^+) son ejemplos de tales sustancias.

El procedimiento descrito en el anexo I del Informe D18 se ha llevado a cabo en cada una de las masas de agua subterránea definidas para la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce de acuerdo a los siguientes pasos:

1. Determinación de la tipología del acuífero a estudiar. Se separan las muestras por tipologías acuíferas en función de si corresponden a acuíferos carbonáticos, detríticos u otras tipologías

2. Preselección de muestras. Dado que el objetivo es la determinación de los parámetros en un estado no modificado por la actividad antrópica, se eliminan aquellas muestras en las que existe una evidencia clara de contaminación. Para ello se debe prescindir de aquellas muestras con contaminantes orgánicos o con concentraciones altas de nitrato y amonio, considerándose 10 mg/L de NO_3^- como límite a partir del cual se puede entender que una muestra está contaminada. Pero dependiendo de las características de las masas de agua subterráneas también otros parámetros pueden ser relevantes (Cl^- , Na^+ , K^+ o NH_4^+).

3. Derivación de los niveles de referencia. Una vez finalizada la preselección de muestras se procede a calcular la mediana de los registros procedentes de cada serie temporal (se considera que la mediana es la que mejor representa la distribución) y una vez calculada, se establecen los niveles de referencia en el percentil 90 del conjunto de datos o, en los que casos que se tiene la certeza de que este no presenta ningún tipo de contaminación antrópica se emplea el percentil 97,7 en su lugar.

Las bases de datos procedentes de las redes de control utilizadas para la obtención de los NR se adecúan a los requisitos mínimos especificados. Estos son:

- i. Eliminación de las muestras con balance iónico incorrecto (superior al 5%)
- ii. Eliminación de las muestras de profundidad desconocida

iii. Aquellos datos correspondientes a tipologías acuíferas desconocidas no se tienen en consideración.

iv. Los datos procedentes de acuíferos de alta salinidad (contenido de NaCl de más de 1.000 mg/L) se consideran por separado de los restantes acuíferos y los niveles de referencia se determinan bajo otros enfoques específicos.

v. Se separan los datos procedentes de los acuíferos aeróbicos de los acuíferos anaeróbicos. Esto se hace utilizando el contenido de oxígeno: ≥ 1 mg/L O₂ para aeróbico y < 1 mg/L O₂ para las aguas subterráneas anaeróbicas.

vi. Se emplean todos los datos históricos disponibles pero se aporta el promedio de la mediana (con el fin de la garantía que todos los sitios de muestreo contribuyen por igual a la derivación NBL).

Este procedimiento se ha llevado a cabo en las 15 masas de agua subterránea definidas en la cuenca del Río Guadalhorce con las series de datos oficiales (históricas y actuales) de las que se tienen registros.

3.4.2 Técnicas estadísticas empleadas

La determinación de los niveles de referencia a través de técnicas estadísticas constituye una herramienta muy útil y realista, ya que se basa en criterios objetivos (Apitz *et al.*, 2009; Masetti *et al.*, 2009; Peh *et al.*, 2010).

Las técnicas estadísticas empleadas en el análisis de los niveles de referencia se basan en la idea general de que la distribución de la frecuencia empírica $f_{obs}(c)$ de la concentración c de un parámetro ambiental determinado, puede ser representado como la mezcla de dos contribuciones $f_{nat}(c)$ y $f_{inf}(c)$, que aluden directamente a la componente natural y a la componente bajo la influencia antrópica de la concentración de dicho parámetro c (Sinclair, 1974; Sinclair, 1976; Stanley and Sinclair, 1989; Sinclair, 1991; Tobias y Bech, 1997; Molinari *et al.*, 2012), [Ecuación 2].

$$f_{obs}(c) = f_{nat}(c) + f_{inf}(c) \quad [2]$$

Como resultado, la geoquímica final se representa como una mezcla de poblaciones solapadas que aportan un rango de variación dentro del cual es posible diferenciar los niveles de referencia de las aportaciones antrópicas.

Normalmente los patrones de concentración naturales están asociados con distribuciones asimétricas (Ahrens, 1953; Chayes, 1954; Miller y Goldberg, 1955; Limpert *et al.*, 2001; Warrick *et al.*, 1996). Así, los modelos que se han adoptado históricamente para interpretar los datos ambientales incluyen (1) la Log-Normal (Shimizu y Crow, 1988), (2) la curva logística (Singh *et al.*, 2001), y (3) la normal truncada (Schmoyer *et al.*, 1996).

Las dos técnicas estadísticas que se han empleado en la determinación de los niveles de referencia: (1) la técnica iterativa 2σ y (2) la función de distribución, están basadas en el concepto de que la distribución de frecuencias en aguas naturales se ve alterada por la influencia humana (Bruxvoort *et al.*, 2000). Se diseñaron específicamente para este fin y se fundamentan en el análisis de la distribución de frecuencias de las series de datos (Nakić *et al.*, 2010; Urresti-Estala *et al.*, 2013). Ambas tienen el objeto de definir los niveles de referencia mediante una aproximación de los datos de un conjunto real a un ajuste normal, pero sin el requerimiento previo de que estos cumplan dicha distribución. No necesitan una distribución específica en la entrada de datos y funcionan bien con series relativamente pequeñas. Parten con la premisa de que los valores más frecuentes, con concentraciones menores, son los representativos de los niveles de referencia y, por el contrario, los valores bajo la influencia antrópica corresponden a los valores más elevados y a su vez menos numerosos (Figura III-5).

Para la estimación de los niveles de referencia mediante la técnica iterativa y la función de distribución se ha empleado una aplicación de Excel denominada “*Visual Basic Macro for Geochemical Background Analysis*”, desarrollada por la Universidad de Zagreb (Nakić *et al.*, 2007), que trabaja con un algoritmo diseñado específicamente para este fin. Este programa ejecuta el test de Lilliefors a la serie de datos introducida para evaluar la bondad de ajuste a una distribución normal. Una vez realizado el test, se obtiene el estadístico “T”, el cual sirve para evaluar si el ajuste se ha realizado de manera satisfactoria o no. Si el valor obtenido del estadístico T es menor que la T crítica, se considera que los valores se ajustan a una distribución normal y que la estimación de los niveles de referencia es correcta.

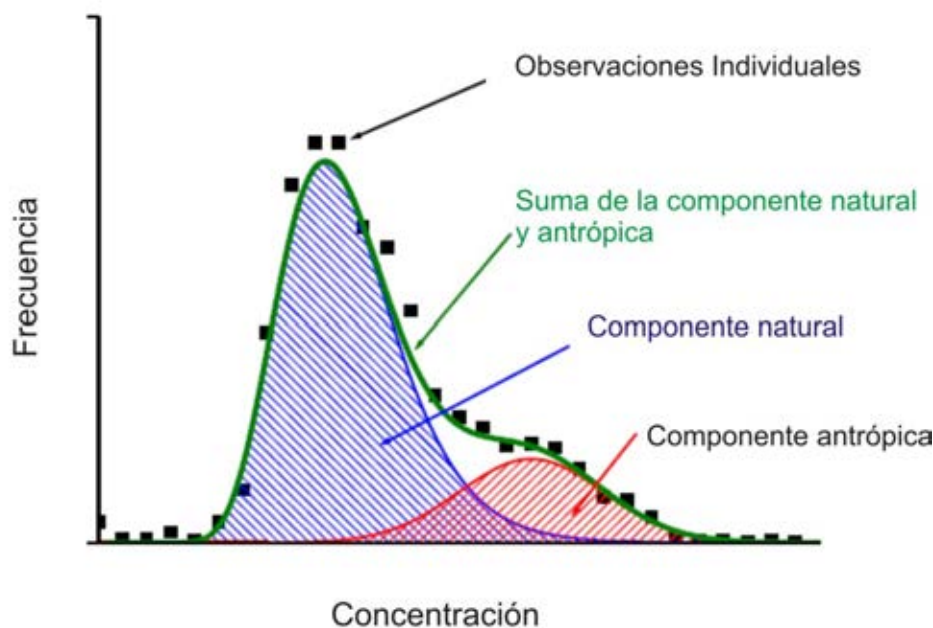


Figura III-5. Enfoque básico para separar la componente natural de la antrópica en un patrón de distribuciones observadas de las aguas subterráneas.

3.4.2.1 Técnica iterativa 2σ

Esta técnica ajusta una distribución normal en torno a la moda de las series de datos originales (Matschullat *et al.*, 2000) pero sin el requerimiento previo de que la serie cumpla dicha distribución. El método de la técnica iterativa calcula la media y la desviación estándar de la distribución normal calculada y establece un rango asociado a esos valores. Aquellos datos que se encuentran fuera del límite son eliminados.

Una vez seleccionados los valores que conforman el rango de los niveles de referencia, se aplica el test de Lilliefors (Lilliefors, 1967), que constituye una adaptación del test de Kolmogorov-Smirnov, para probar la bondad de ajuste a una distribución normal. El test permite estimar si dichos niveles se pueden calcular mediante esta técnica estadística. Para ello, el valor obtenido del estadístico T, debe ser menor que la T crítica, para que los valores se ajusten a una distribución normal y la estimación de los niveles de referencia se considere satisfactoria.

3.4.2.2 Función de distribución

Esta técnica se basa en el fundamento de que la influencia antrópica genera un aumento en los valores de los parámetros y bajo esta premisa calcula la mediana de los datos (percentil 50) y descarta los valores por encima de esta. A continuación refleja los

datos no eliminados hacia valores por encima de la mediana y le calcula la media y la desviación estándar. La evaluación de los resultados se hace también mediante el test de Lilliefors y la comparación del estadístico T obtenido con la Tcrítica. Para aplicar esta técnica es muy importante que los valores comprendidos entre el mínimo y la mediana estén libres de influencia antrópica (Matschullat *et al.* 2000) y que sean representativos de los procesos naturales y por tanto de los valores de referencia.

3.4.3 Aplicación de técnicas isotópicas

La aplicación de isótopos radiactivos y estables en la evaluación de los impactos antrópicos en la calidad del agua subterránea constituye una herramienta muy útil, por ejemplo, a través de la evaluación de tiempos de residencia del agua subterránea, la evolución de la contaminación y las tendencias en las masas de agua subterránea (Bohlke y Denver, 1995; Hinsby *et al.*, 2001, 2007; Visser *et al.*, 2007).

Concretamente, el uso de los isótopos estables en el reconocimiento de las fuentes de contaminación cuenta ya con una extensa trayectoria científica (Otero *et al.*, 2008; Hosono *et al.*, 2011; Folch *et al.*, 2011; Saccon *et al.*, 2013; Pastén-Zapata *et al.*, 2014). Asimismo la relación isotópica del NO_3^- ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$), SO_4^{2-} ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) y C ($\delta^{13}\text{C-CID}$) ha sido empleada con éxito con el fin de trazar el origen de la contaminación en una gran variedad de contextos (Aravena y Robertson, 1998; Vitòria *et al.*, 2008; Houhou *et al.*, 2010; Tichomirowa *et al.*, 2010; Merchán *et al.*, 2014), y para determinar los procesos físico-químicos que pueden influir en el transporte y destino de contaminantes (Choi *et al.*, 2007; Kaown *et al.*, 2009; Otero *et al.*, 2009; Baily *et al.*, 2011).

Pero, además, los modelos isotópicos se pueden emplear del mismo modo para cuantificar las mezclas de agua subterránea a nivel local o a escala de cuenca, donde es muy común obtener mezclas de aguas con diferentes orígenes, bien de distintos acuíferos o puntos de recarga (Clark y Fritz, 1997; Moncaster *et al.*, 2000; Xue *et al.*, 2012;. Delconte *et al.*, 2014). A este respecto la cuantificación se puede realizar mediante una simple ecuación lineal teniendo en cuenta el valor para una muestra dada en relación con su posición en la línea de mezcla.

En este contexto, el modelo de mezcla binaria elegido con el fin de cuantificar el porcentaje de sulfato natural (niveles de referencia) y antropogénico existente en la cuenca para la relación entre $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ y $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ disuelto de SO_4^{2-} , es el que se muestra en la figura III-6.

Este modelo de mezcla binario puede ser representado por medio de un simple modelo de mezcla con dos miembros finales, ya que estudios previos descartan cualquier otra entrada sulfato importante (Vadillo *et al.*, 2006; Vadillo *et al.*, 2007; Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2015), y que ninguna de las aguas subterráneas en la muestra se saturaron con respecto a cualquiera de los minerales de sulfato comunes: anhidrita o yeso.

Las campañas de muestreo se limitaron a las áreas del acuífero libre, sin influencia de reducción sulfato-bacteriana, y por lo tanto las fuentes de sulfato en la cuenca se limitan principalmente a los fertilizantes (sulfato antropogénico, con valores $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ de -2‰ a +11‰) y a las evaporitas (sulfato natural, con los valores $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ de +13‰ a +16‰).

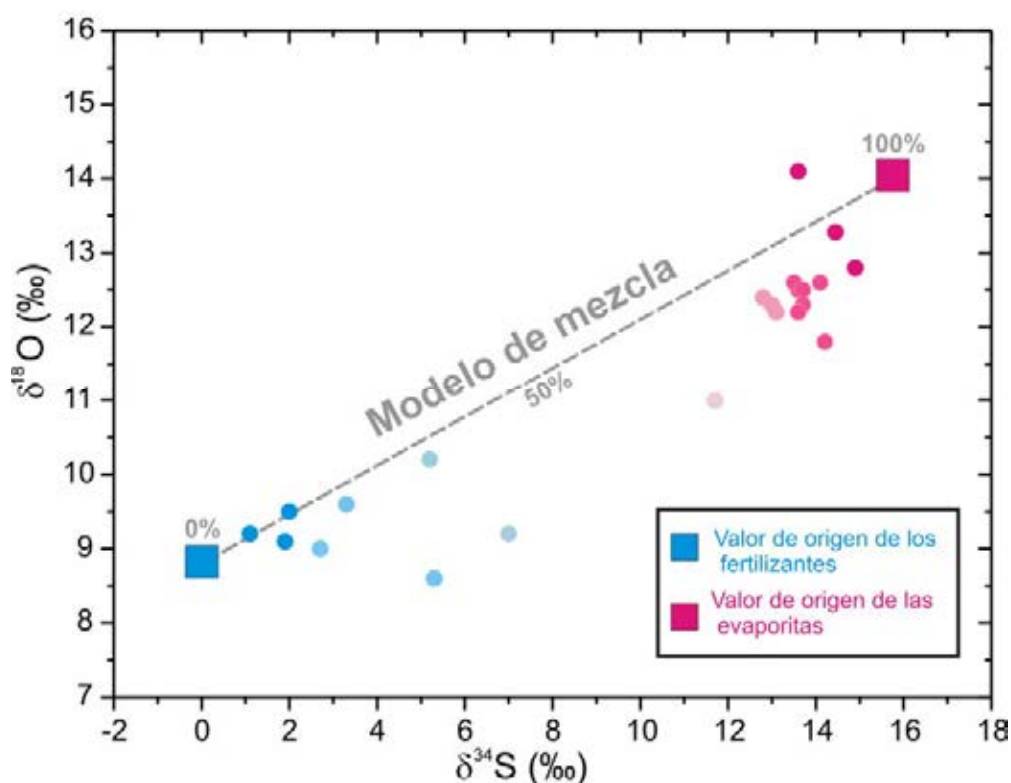


Figura III-6. Ejemplo binario de modelos de mezcla entre $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de sulfato. La intensidad de color corresponde al porcentaje de sulfato de evaporitas o sulfato de fertilizantes.

Este sistema donde hay dos fuentes principales de sulfato de las aguas subterráneas (fertilizantes en el agua de recarga y sulfato derivados de la disolución de evaporitas y ningún sumidero) es descrito por la Ecuación 3.

$$C_T \cdot \delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_T = C_a \cdot \delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_a + C_g \cdot \delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_g \quad [3]$$

donde, C = concentración; $\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)$ = composición isotópica del sulfato; CT = concentración de sulfato total de las aguas subterráneas; a = componente antropogénico sulfato y g = componente evaporítico.

Como: $C_T = C_a + C_g$ [4]

entonces, $\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_T = (n) \cdot (\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_a) + (1-n) \cdot (\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4)_g)$ [5]

donde n = proporción de sulfato antropogénico.

El objetivo final es cuantificar el porcentaje de sulfato natural y antropogénico para que coincida con una concentración asociada a estos porcentajes que nos permita determinar los niveles de referencia.

3.5 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA OBTENCIÓN DE VALORES UMBRAL

De acuerdo con las indicaciones establecidas por el Anexo II de las DAS, el establecimiento de los valores umbral se ha llevado a cabo de acuerdo a la información aportada por los niveles de referencia y en función de los criterios de uso de las aguas subterráneas de la cuenca.

Los valores umbral se han establecido, por tanto, mediante la comparación entre los niveles de referencia (NR) y el valor criterio (VC). El VC es una concentración de un compuesto que, sin tener en cuenta ninguna concentración natural de referencia, en caso de ser superada puede resultar en el incumplimiento de uno o más de los criterios de buen estado. Los VC deben tener en cuenta las funciones de las aguas subterráneas.

Los dos casos obtenidos tras la comparación de los NR y los VC en el establecimiento de los valores umbral son los que se muestran a continuación:

Caso 1: El NR es menor que el VC. En ese caso, se han definido los valores umbral permitiendo que se sitúen por encima del nivel de referencia, considerándose como un *pequeño* añadido a los niveles de referencia que representa un grado aceptable de influencia humana, siempre que se considere que no daña la protección de ninguno de los potenciales receptores.

- Caso 2: El NR es mayor que el VC. En ese caso, el valor umbral se ha equiparado al nivel de referencia.

La metodología propuesta en el marco del proyecto BRIDGE establece una simplificación para el primer caso en el que los niveles de referencia resultan menores que los valores criterios. Para ello propone seguir la siguiente fórmula en la que se suman los valores criterios establecidos (bien basados en los estándares de calidad para el consumo de aguas potables o en otros criterios ambientales definidos) a los niveles de referencia establecidos y se divide entre dos [Ecuación 6].

$$VU = NR + VC / 2 \quad [6]$$

El documento guía D18 establece del mismo modo las siguientes premisas:

- Determinación de los valores umbral para ecosistemas acuáticos asociados y ecosistemas terrestres dependientes.

Cuando existe interrelación entre las aguas subterráneas y las aguas superficiales, y especialmente cuando las aguas superficiales o los ecosistemas terrestres dependientes son alimentados por agua subterránea, los valores criterio que sean relevantes para la protección de las aguas superficiales asociadas, se determinarán utilizando normas de calidad medioambiental (NCA) para las aguas superficiales.

Sin embargo el problema que se deriva de este criterio es que en muchas ocasiones no se conocen bien estas relaciones de las masas de agua y los ecosistemas terrestres dependientes y es complicado establecer las interacciones entre aguas subterráneas y ecosistemas asociados.

- Determinación de los valores umbral para usos existentes.

Cuando la masa de agua subterránea tiene otros usos además de aportar el quimismo y la ecología de las aguas superficiales, como por ejemplo, el abastecimiento de agua potable, el riego de cultivos o el apoyo a la industria alimenticia, entonces deben apoyarse dichos “usos existentes” de conformidad con las DMA y DAS. Para hacer efectivo este apoyo deben definirse los valores criterio a tenor de los usos que tengan lugar. En el caso del abastecimiento de agua potable, se han considerado las normas sobre el agua potable (*RD 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano*), en el establecimiento del criterio en cuestión.

El problema que surge de los restantes usos como el agrícola o el industrial es que se recomienda realizar un enfoque caso por caso, lo cual dificulta mucho el establecimiento de los valores criterio y, por consiguiente, de los valores umbral.

Como solución se ha optado por establecer como criterio de uso (VC) los valores recogidos en el RD140/2003 de calidad de agua de consumo humano por dos motivos: es el uso más generalizado en la cuenca y, además, es el más restrictivo de los usos por lo que asegura del mismo modo la calidad del agua para los restantes usos.

3.6 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA EVALUACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO

La Directiva 2006/118/CE (DAS) establece que la evaluación del estado químico debe llevarse a cabo para todas aquellas masas de agua subterránea en riesgo de no cumplir los objetivos del artículo 4 de la Directiva 2000/60/CE (DMA), en relación con cada uno de los contaminantes que contribuyen a esa caracterización de la masa de agua.

El procedimiento de evaluación del estado químico de las masas de agua subterránea se ha llevado cabo en dos fases:

- Fase 1: verificar si se ha excedido alguno de los valores umbral o normas de calidad. Si no se ha producido excesos en ninguno de los puntos de control, el estado de la masa de agua subterránea será bueno.

- Fase 2: en caso de que se haya superado una o más veces una norma de calidad o valor umbral se lleva a cabo una investigación adecuada. Esto implica la aplicación de los test de clasificación pertinente para determinar si el exceso está impidiendo el cumplimiento del buen estado químico.

Para la evaluación correspondiente a la Fase 1 se han tenido en cuenta solamente los resultados obtenidos en la red de seguimiento del estado químico de las aguas subterráneas cuyos resultados se comparan con los valores umbral establecidos y las normas de calidad para nitratos y plaguicidas establecidas en la DAS.

Las normas de calidad se han comparado con todas las estaciones de las redes de seguimiento del estado químico (control de vigilancia, control operativo y control de zonas protegidas), mientras que los valores umbrales definidos para el uso abastecimiento de agua potable se han comparado únicamente con las estaciones de la red de zonas protegidas.

Para la evaluación correspondiente a la Fase 2 del procedimiento se ha utilizado el test incluido en el Documento Guía nº 18. Los elementos específicos de la evaluación del estado químico que se consideran se resumen en 4 pasos: agregación de los datos, alcance, localización y confianza.

Este test considera la evaluación de un riesgo medioambiental significativo derivado de los contaminantes presentes en la totalidad de la masa de agua subterránea, y un deterioro significativo de la capacidad de soportar los usos humanos. Los pasos propuestos son:

- Paso 1 (agregación): Se verifica si la concentración media en algún punto de control excede una norma de calidad o valor umbral definido. En caso negativo, la masa de agua subterránea se define como en *buen estado químico* con respecto al parámetro pertinente. En caso de lo contrario, que algún parámetro haya excedido la norma de calidad o el valor umbral, se ha continuado con el paso 2 del procedimiento.

- Paso 2 (grupos de masas de agua subterránea): Según se propone “*en el caso de masas agrupadas, el grupo debe dividirse y deben delimitarse adecuadamente los componentes individuales en los que se haya registrado un exceso, tomando como*

base un modelo conceptual mejorado y tratando las masas de agua en el test como masas de agua subterránea separadas.” En este caso no es necesario ya que no se han definido masas de agua subterráneas agrupadas.

- Paso 3 (superación de norma de calidad o valor umbral): En el caso de que los valores medios de los parámetros considerados superen alguna norma o valor umbral, se procede a calcular el alcance espacial del incumplimiento referido a los valores medios, para cada sustancia y compararlo con un grado de incumplimiento aceptable para que el estado químico de una masa de agua subterránea sea bueno. Este grado de incumplimiento aceptable se ha limitado a que la porción del área o volumen de la masa de agua representada por los puntos de control donde se han superado las normas o valores umbral no sea superior al 20% del total de la masa de agua.

- Paso 4 (confianza): En los casos en los que la porción de masa afectada haya sido superior al 20% del total o se hayan cumplido otros criterios relevantes, una evaluación ulterior debe detectar si la masa de agua subterránea está o no en buen estado. Una evaluación de fiabilidad puede tener en cuenta la incertidumbre analítica, la incertidumbre producida por la red de control y la incertidumbre producida por la variación de las concentraciones.

La Figura III-7 representa el procedimiento general de EEQ para las masas de agua subterráneas.

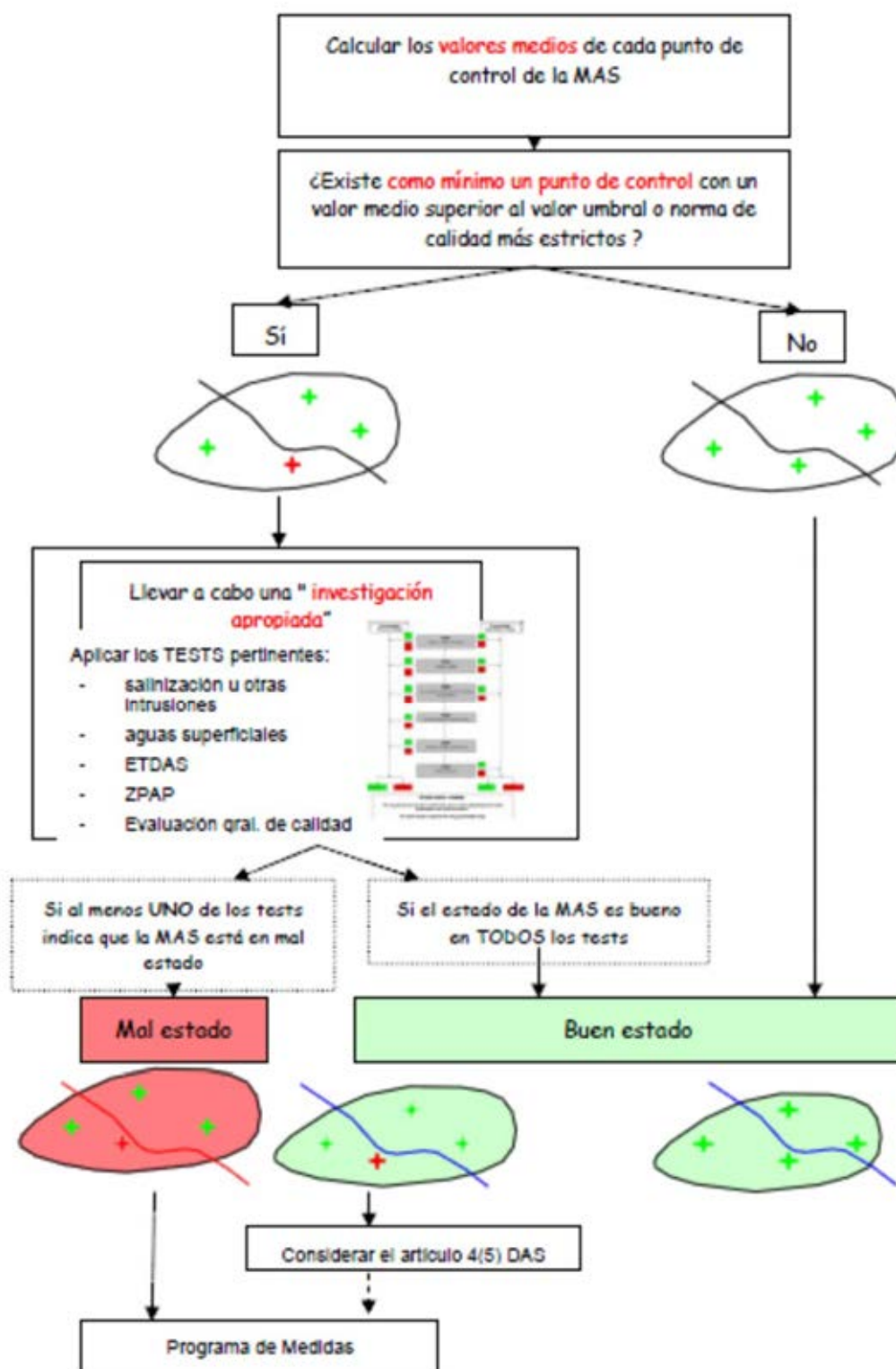


Figura III-7. Procedimiento general para la evaluación del estado químico de una masa de agua subterránea. (Fuente: Documento Guía nº18. Dirección General del Agua, 2009)

3.7 METODOLOGÍA EMPLEADA PARA EL ANÁLISIS DE TENDENCIAS

El análisis de tendencias se llevó a cabo con la macro de excel “2010 NS-7 Calculator for the Automatic Processing of Water Quality Data” (Daughney, 2010), creado por el Programa Nacional de Monitoreo de Nueva Zelanda (NZGMP) y desarrollado por el Instituto Nacional de Agua e Investigación Atmosférica (NIWA).

Este programa es un herramienta robusta y fácil de emplear para encontrar patrones en las series datos y analizar tendencias. Para ello utiliza métodos estadísticos reconocidos y proporciona una serie de procedimientos vinculados a: (1) mostrar tendencias en el tiempo tras la aplicación de suavizadores de rutinas (GAM, LOESS); (2) realizar análisis estadísticos estacionales (prueba estacional de Kendall); (3) detectar eventos estacionales; (4) analizar tendencias paramétricas con pruebas de pendiente equivalente y (5) determinar las tendencias utilizando modelos multivariantes (regresión lineal, GAM, LOESS).

El test no paramétrico de Mann-Kendall (Mann, 1945; Kendall, 1975), en adelante test de MK, se aplica a las series de datos para cada parámetro y en cada punto de muestreo con el fin de identificar las posibles tendencias significativas. Este test se llevó a cabo en los 45 puntos de control considerados con el fin de determinar la significación de la correlación de la τ de Kendall en todos los parámetros y tiempos dados. El estimador de la pendiente de Sen (mg/L/año) se emplea para determinar la magnitud de la tendencia (Sen, 1968; Hirsch *et al.*, 1991), es decir la magnitud de las variaciones por año. El nivel de significancia (p-valor) considerado en este estudio es inferior o igual al valor límite (α) de 0,1 a partir del cual se considera estadísticamente significativo.

En la actualidad, la prueba MK puede ser la más utilizada para detectar tendencias en series temporales de datos meteorológicos e hidrológicos. Así, Hirsch *et al.* (1982), Cailas *et al.* (1986), Hipel *et al.* (1988), Zetterqvist (1991), Esterby (1996), Gan (1998), Douglas *et al.* (2000), Grath *et al.* (2001), Helsel y Hirsch (2002), Yue *et al.* (2002), Lee y Lee (2003), Yue y Pilon (2004), Kahya y Kalayci (2004), Zhang *et al.* (2006), Batlle-Aguilar *et al.* (2007), Stuart *et al.* (2007); Bouza-Deaño *et al.* (2008), Groppo *et al.* (2008), Haktanir *et al.* (2012), Mendizabal *et al.* (2012), Urresti *et al.* (2012),

Merchán *et al.* (2013) o Sen (2013); entre otros, lo han utilizado para evaluar la importancia de las tendencias lineales en las series temporales de datos meteorológicos e hidrológicos.

La robustez en relación a la detección de valores atípicos o de datos que están desigualmente distribuidos en el tiempo, así como el tratamiento de las series incompletas, varía mucho función del método utilizado (Kent y Landon, 2013; López *et al.*, 2015). No obstante, se han logrado avances muy significativos en este campo durante las dos últimas décadas a raíz de la adopción de la DMA y la DAS.

El test de MK tiene la ventaja de no asumir ninguna distribución previa de los datos y tener una potencia similar a los métodos paramétricos (Serrano *et al.*, 1999). Este test determina si existe una tendencia mediante la derivación de un indicador (T) de las diferencias entre pares de datos sucesivos.

El estadístico (S) de MK es calculado de la siguiente forma [Ecuación 6 y 7]:

$$\text{Sgn}(x_j - x_i) = \begin{cases} 1; & \text{If } x_j > x_i \\ 0; & \text{If } x_j = x_i \\ -1; & \text{If } x_j < x_i \end{cases} \quad [6]$$

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{sgn}(x_j - x_i) \quad [7]$$

donde x_i y x_j son los valores de los datos para los tiempos i y j , y n indica la longitud de los valores de los datos. Mientras que un valor positivo de S indica una tendencia al aumento, un valor de S negativo indica una tendencia decreciente. Mann (1945) y Kendall (1975) observaron que cuando $n > 8$, el estadístico S sigue aproximadamente una distribución normal con la media y la varianza dada por la Ecuación 8:

$$E(S) = 0$$

$$\text{Var}(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^n t_i(i-1)(2i+5)}{18} \quad [8]$$

donde t_i es el número de colas de i . El estadístico Z se calcula mediante la Ecuación 9:

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}; & \text{If } S > 0 \\ 0; & \text{If } S = 0 \\ \frac{S+1}{\sqrt{\text{Var}(S)}}; & \text{If } S < 0 \end{cases} \quad [9]$$

El valor del estadístico Z resultante se contrasta con la tabla de distribución normal de dos colas a los niveles de confianza ($\alpha = 10\%$, $\alpha = 5\%$ y $\alpha = 1\%$). Si la Z calculada es mayor que $|Z| > |Z_{1-\alpha/2}|$, la hipótesis nula (H_0) no es válida y por lo tanto la tendencia es estadísticamente significativa. De lo contrario, la hipótesis H_0 es aceptada, es decir, la tendencia no es estadísticamente significativa, y no existe una tendencia en la serie temporal. En este estudio se emplean los intervalos de confianza del 90% y 95%.

3.7.2 Identificación de las tendencias

Si existe una tendencia lineal en un conjunto de datos, la pendiente real podría ser calculada mediante (1) el cálculo de los mínimos cuadrados de la pendiente o (2) por métodos de regresión lineal. Sin embargo los métodos de regresión lineal pueden desviarse en gran medida de la verdadera pendiente si hay errores importantes o valores atípicos en la serie temporal. Es decir, pueden ser muy sensibles a los datos anómalos en las series de datos.

Sen (1968) desarrolló una modificación de la prueba realizada por Theil (1950), que se ve menos afectada por los principales errores de los datos o por los valores atípicos de estos, y que se puede calcular incluso cuando hay pérdidas de registros en las series. El valor de la pendiente de Sen se calcula para series de datos que no necesitan tener una distribución normal (Hirsch *et al.*, 1991).

La magnitud de la tendencia se expresa en unidades de variación por año (mg/L por año o $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el caso de la conductividad eléctrica). A fin de obtener la pendiente estimador de Sen, es primero necesario calcular las estimaciones de pendiente N_0 , Q, mediante la Ecuación 10.

$$Q = \frac{x_{i'} - x_i}{i' - i} \quad [10]$$

donde x_i' y x_i son los valores de datos en momentos i_0 y i , respectivamente, y donde $i' > i$; N_0 es el número de pares de datos para el que $i' > i$. La mediana de los valores de estos N' de Q es el estimador de la pendiente de Sen. Si únicamente hay un dato en cada periodo de tiempo, entonces se calcula mediante la Ecuación 11.

$$N = \frac{n(n-1)}{2} \quad [11]$$

3.7.3 Análisis de tendencias (significancia ambiental)

Con el fin de evaluar las fuentes potenciales de contaminación y los procesos que realmente subyacen tras las tendencias observadas, se utilizaron otros métodos como los diagramas de intrusión salina o la aplicación de isótopos estables con el fin de investigar en profundidad los cambios producidos en las masas de agua subterráneas de la cuenca.

La salinización como consecuencia de la intrusión marina se analizó con la ayuda del diagrama multi-rectangular *Facies Evolución Diagrama (HFE-D)* (Giménez-Focada, 2010), que proporciona un método sencillo para la detección del estado de un acuífero costero, es decir, la relación entre intrusión/agua dulce con el tiempo (Figura III-8). En este diagrama cuadrado, las abscisas representan de distintas formas los porcentajes de Na^+ y Ca^{2+} en meq/L, que reproducen los procesos de intercambio de base. Los valores se calculan a partir de la suma de cationes (también con Mg^{2+}). Las ordenadas corresponden a los aniones: el porcentaje de Cl^- identifica agua de mar, mientras que el agua fresca se caracteriza por el porcentaje de HCO_3^- (o SO_4^{2-}), dependiendo del anión predominante en el agua de recarga.

El resultado es una representación de cuatro facies diferentes (Figura III-8): Na-HCO_3 (1), Na-Cl (4), Ca-HCO_3 (13) y Ca-Cl (16); de 16 facies, en función del proceso de intrusión (reacciones correspondientes a las líneas de I, II y III) o del proceso de recarga de aguas dulces “*freshening*” (líneas I', II y III).

En cuanto a la salinización, debido a las bajas tasas de renovación y rebombeo, las técnicas derivadas del uso de los isótopos ambientales de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ constituyen excelentes trazadores para determinar el origen de las aguas subterráneas y han sido ampliamente utilizados para el estudio de la recarga de acuíferos, las vías de migración

y la mezcla de aguas de diferentes fuentes (Fontes, 1976; Clark y Fritz, 1997; Subyani, 2004). Así, diagramas de $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ vs Cl^- y $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ son útiles para explicar los procesos de salinización resultantes de los sucesivos rebombes y retornos de riego en las zonas agrícolas. Las muestras de agua subterránea que reflejan tasas de bombeo más altas con frecuencia presentan los valores más altos de salinización y así mismo los valores isotópicos más enriquecidos debido a los efectos de evaporación (Carreira *et al.*, 2010, Urresti *et. al.*, 2015).

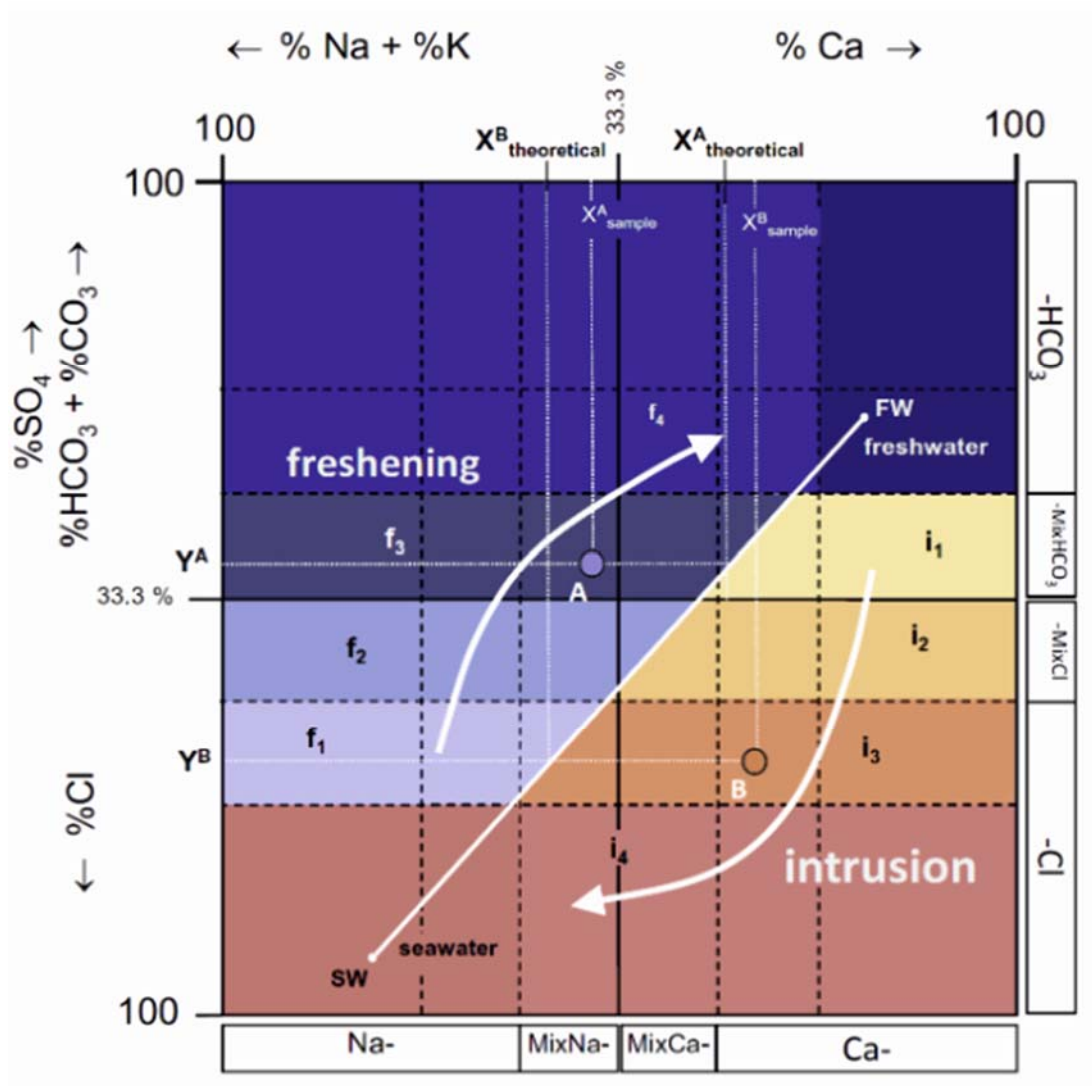


Figura III-8. *Hidroquímica Facies Evolución Diagrama (HFE-D), con las principales facies hidroquímica y subetapas de intrusión y períodos de recarga de agua dulce (freshening). (Tomado de Giménez-Forcada, 2010)*



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 NIVELES DE REFERENCIA

A continuación se exponen los resultados obtenidos para los niveles de referencia mediante las distintas técnicas empleadas en su determinación. En primer lugar se exponen los resultados relativos a la aplicación de las técnicas estadísticas expuestas en el Capítulo III, Apartado 3.4.2 (Técnicas estadísticas empleadas), y seguidamente los referentes a la aplicación de las técnicas isotópicas descritas en el Capítulo III, Apartado 3.4.3 (Aplicación de técnicas isotópicas).

4.1.1 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas estadísticas.

La aplicación de la técnica iterativa 2σ y de la función de distribución se realizó para el conjunto de datos pertenecientes a las masas de agua subterránea de la cuenca del Río Guadalhorce, tanto de las series históricas de calidad (red de calidad del IGME) con datos que abarcan los años comprendidos entre 1977-2002, como de las series de datos actuales (red de la DHCMA) que lo hacen desde el año 2002 hasta la actualidad. Los puntos de control ubicados en cada masa de agua son los que se muestran en la figura IV-1.

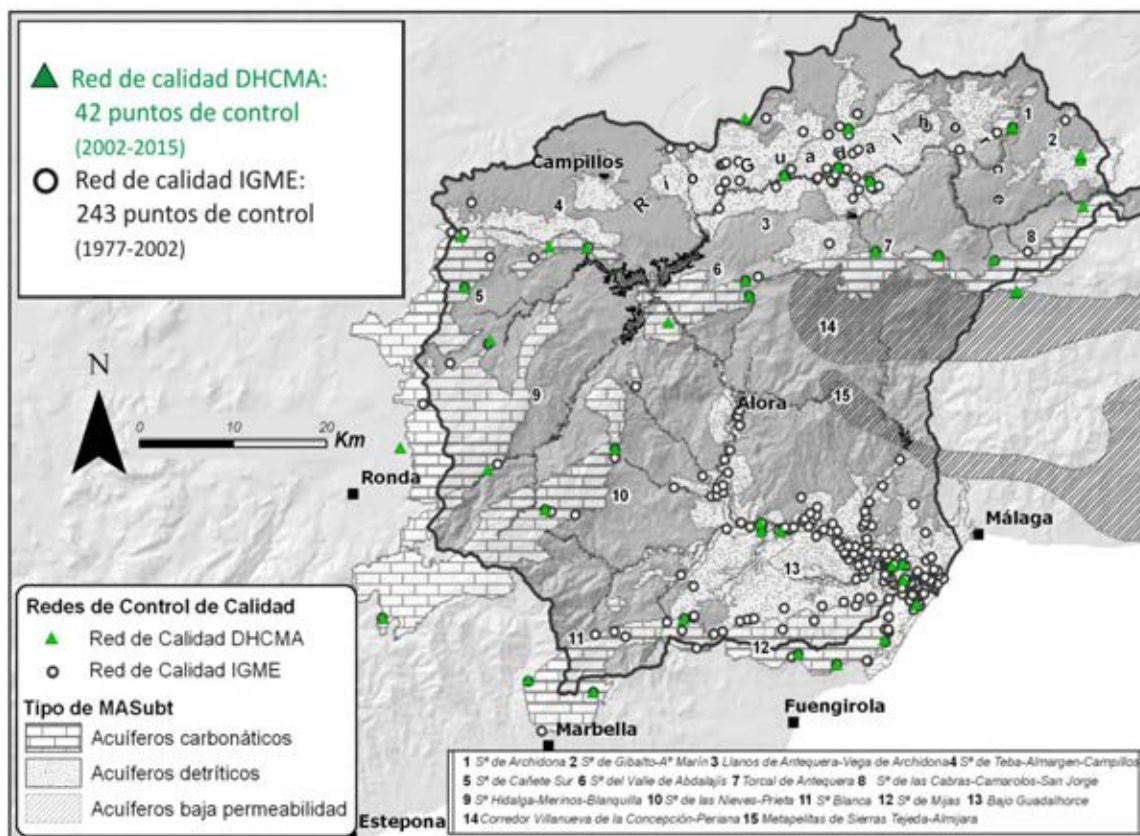


Figura IV-1. Disposición de los puntos de control de las redes de calidad química en las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce.

Asimismo, la tabla IV-1 muestra los principales estadísticos obtenidos para el conjunto de datos tras aplicar estas dos técnicas. Esta tabla sintetiza la información relativa a los niveles de referencia de las masas de agua subterránea de la cuenca diferenciadas según la naturaleza del acuífero. Los niveles de referencia para cada parámetro evaluado se exponen como un rango de valores, ya que las propias fluctuaciones naturales en la concentración de los parámetros hacen que no tenga sentido considerarlos como un único valor fijo. El rango representativo de los niveles de referencia aparece expuesto como una horquilla de valores situada entre la mediana y el límite superior determinado por cada una de las dos técnicas empleadas.

Se ha optado por agrupar las masas de agua subterránea en función de su naturaleza con el objetivo de simplificar los resultados y debido a que las diferencias dentro de las masas de agua de misma naturaleza no resultaron significativas.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	C.E ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	
Media	384	223	12	27	55	21	5	2	
Σ	45	35	3	20	10	9	1	1	
N	225	230	273	254	238	239	231	240	A
Mediana	390	226	14	17	54	22	5	2	Técnica iterativa 2σ
Límite superior	525	305	18	128	88	50	8	5	
Media	386	224	12	25	53	19	5	2	
Σ	55	39	3	18	9	8	1	2	
N	251	266	223	233	272	267	270	254	A
Mediana	395	226	12	17	55	21	5	2	Función de distribución
Límite superior	595	334	22	91	88	40	9	4	
	C.E ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	
Media	742	245	61	105	99	33	44	4	
Σ	265	44	62	73	27	9	45	3	
N	73	62	67	69	62	53	58	56	B
Mediana	630	256	21	75	93	34	16	5	Técnica iterativa 2σ
Límite superior	1465	334	215	270	188	58	137	9	
Media	887	243	62	113	96	34	47	6	
Σ	338	45	67	79	24	9	47	5	
N	61	66	76	86	68	66	76	65	B
Mediana	760	243	20	76	94	34	17	5	Función de distribución
Límite superior	2112	377	334	444	154	80	217	16	
	C.E ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	
Media	1480	214	89	321	159	50	61	9	

	C.E ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	
Σ	383	57	42	181	89	17	36	4	C
N	414	395	211	318	484	346	246	243	Técnica iterativa 2 σ
Mediana	1490	219	68	311	137	49	42	8	
Límite superior	2600	368	234	771	721	94	200	14	
Media	1623	220	131	411	135	57	77	13	
Σ	530	61	57	228	77	22	33	5	C
N	485	424	448	414	421	446	472	426	Función de distribución
Mediana	1560	223	128	412	110	56	77	10	
Límite superior	3240	395	259	950	352	118	193	21	

Tabla IV-1. *Parámetros estadísticos correspondientes a los niveles de referencia obtenidos para las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce. C.E.: Conductividad eléctrica, σ : Desviación estándar, n: número de datos analizados. A) Acuíferos carbonáticos, B) Acuíferos carbonáticos en contacto con materiales evaporíticos y C) Acuíferos detríticos.*

Se observa que los valores obtenidos para los acuíferos carbonáticos (Tabla IV-1) resultaron los más bajos de la cuenca y a su vez con horquillas más estrechas para la mayoría de parámetros considerados (**TI2 σ** : EC = 390-525 $\mu\text{S/cm}$; Cl^- = 14-18 mg/L; Ca^{2+} = 54-88 mg/L; Mg^{2+} = 22-50 mg/L; Na^+ = 5-8 mg/L; K^+ = 2-5 mg/L y **FD**: EC = 395-595 $\mu\text{S/cm}$; Cl^- = 12-22 mg/L; Ca^{2+} = 55-88 mg/L; Mg^{2+} = 22-40 mg/L; Na^+ = 5-9 mg/L; K^+ = 2-4 mg/L).

Estos niveles de referencia son los que muestran una menor mineralización, así como resultados más semejantes tanto a través de la técnica iterativa 2 σ como de la función de distribución. Estas semejanzas se deben a la similitud de las características litológicas de los acuíferos que constituyen estas masas de agua subterránea y a cómo dichas características repercuten en la distribución de frecuencias de los datos hidroquímicos.

Las características hidrodinámicas e hidroquímicas de dichos acuíferos (tiempo de residencia, flujos, ausencia de procesos de sorción y desorción, condiciones

oxidantes, etc.) hace que la distribución de frecuencias sea *a priori* idónea para la aplicación de ambas técnicas; un volumen elevado de muestras representativas de los niveles de referencia de las masas de agua subterránea y un volumen escaso o nulo de datos de origen antrópico.

Sin embargo, algunas de las masas de agua subterránea carbonáticas situadas al norte de la cuenca en contacto con un sustrato evaporítico (Figura IV-1) muestran diferencias significativas mediante el empleo de uno u otro método en los parámetros con mayor relación con el sustrato (Cl^- , SO_4^{2-} y Na^+) (**TI2 σ** : Cl^- = 21-215 mg/L; SO_4^{2-} = 75-270 mg/L; Na^+ = 16- 137 mg/L; y **FD**: EC= 760-2112 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Cl^- = 128-259 mg/L; SO_4^{2-} = 412-950 mg/L; Na^+ = 77-193 mg/L), por lo que, con objeto de no desvirtuar los estadísticos obtenidos y explicar las diferencias observadas entre una y otra técnica, se han analizado de manera independiente.

Los niveles de referencia correspondientes a la conductividad eléctrica, los sulfatos y los cloruros han resultado superiores mediante el método de la función de distribución a los obtenidos con la técnica iterativa 2σ . Esto se debe a que el test de Lilliefors no resulta válido al nivel de confianza del 95% seleccionado, e incurre en sobreestimaciones mediante la técnica de la función de distribución. Al tratarse de valores elevados, y al ser prácticamente todos ellos de carácter natural, no existen apenas registros en los valores más bajos. Dado que la función de distribución solo resulta válida cuando los valores más bajos son los representativos de los niveles de referencia, en los casos en los que estos son escasos y la mediana de los datos es muy elevada se obtienen sobreestimaciones de los límites superiores de los niveles de referencia. Por ello, cuando de forma natural se registran concentraciones elevadas, la técnica iterativa 2σ constituye una herramienta estadística más fiable.

En el caso de las masas detríticas, los valores obtenidos son los más elevados del conjunto de la cuenca y los que presentan rangos más amplios en sus valores. De este modo, se observan importantes diferencias de estimación entre la técnica iterativa 2σ y la función de distribución, sobre todo en los parámetros más afectados por la influencia antrópica y el sustrato evaporítico (EC, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+) (**TI2 σ** : EC= 1490- 2600 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Cl^- =

28-234 mg/L; SO_4^{2-} = 311-771 mg/L; Na^+ = 42-200 mg/L; y **FD**: EC= 1560-3240 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Cl^- = 128 -259 mg/L; SO_4^{2-} = 412 -950 mg/L; Na^+ = 77-193 mg/L).

Estos valores se pueden explicar como consecuencia de varios motivos, en primer lugar por el hecho de que los acuíferos detríticos de la cuenca supongan los enclaves más propicios para el asentamiento de las distintas actividades antrópicas: núcleos de población, vías de comunicación, agricultura, actividades industriales, entre otros; las cuales han originado que las masas de agua subterránea presenten impactos importantes en los registros hidroquímicos cuyos efectos son observables desde hace décadas. En segundo lugar, las características hidrodinámicas e hidroquímicas de estos acuíferos, con flujos más lentos, tiempos de residencia elevados y mayor variedad de procesos hidrogeoquímicos dan lugar a distribuciones de los registros muy dispersas (con gran variabilidad dentro de los registros) y con valores de concentraciones muy elevados que no resultan idóneos para los métodos estadísticos empleados.

Pese a ello, las diferencias observadas revelan que también en estos casos una de las dos técnicas resulta más apropiada para la determinación de los niveles de referencia. Así, la función de distribución al trabajar con distribuciones de las series de datos tan amplias tiende a sobreestimar los valores y el test estadístico empleado no resulta válido para un nivel de confianza del 95%. Por tanto, existen ocasiones en las que se dan importantes diferencias y una de las dos técnicas no resulta adecuada para la estimación, bien porque las especificaciones particulares hacen que ante una frecuencia de distribución determinada una trabaje mejor (es decir, supere el test estadístico realizado) que la otra, o bien porque aunque ambas superen el test, una resulte más apropiada que la otra, debido al significado propio de los parámetros analizados.

En los ejemplos que se exponen a continuación se ilustran las diferencias obtenidas mediante ambas técnicas estadísticas a través de la aplicación de Excel "*Visual Basic Macro for Geochemical Background Analysis*" (Nakić, 2007).

El primer caso expuesto corresponde a la concentración de sulfatos de un acuífero carbonático de la cuenca (Sierra de Archidona) (Figura IV-2) en donde se aprecia cómo mediante la técnica iterativa 2σ se sobreestima el límite superior del nivel de referencia y no se supera con éxito el test empleado (la T es mayor que la $T_{\text{crítica}}$). Esto

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sucede debido a que la técnica iterativa construye una distribución normal en torno a la moda y al tratarse, en este caso, de una distribución de los datos semejante a una distribución bimodal y con una dispersión importante, no se supera el test de Lilliefors. Así, se observa que mediante esta técnica se establece el valor límite en 174 mg/L para la concentración de sulfatos, mientras que mediante la función de distribución, que los calcula en función de la mediana, es 98 mg/L.

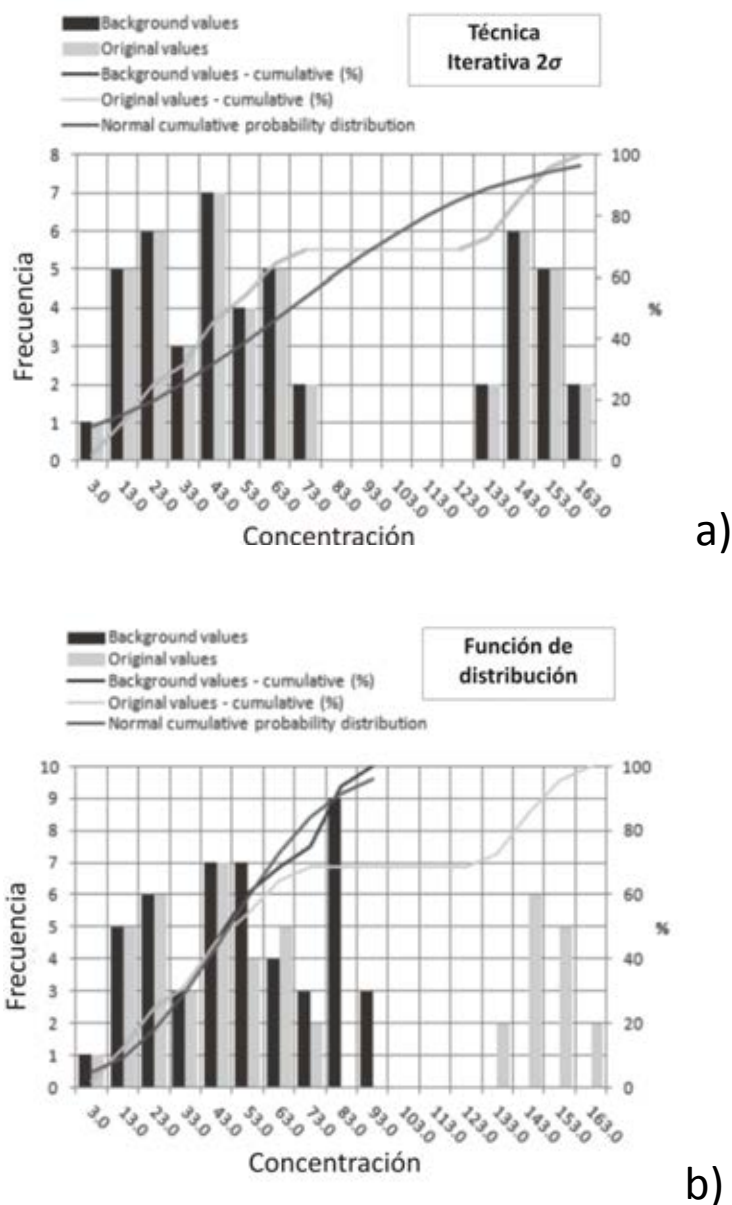
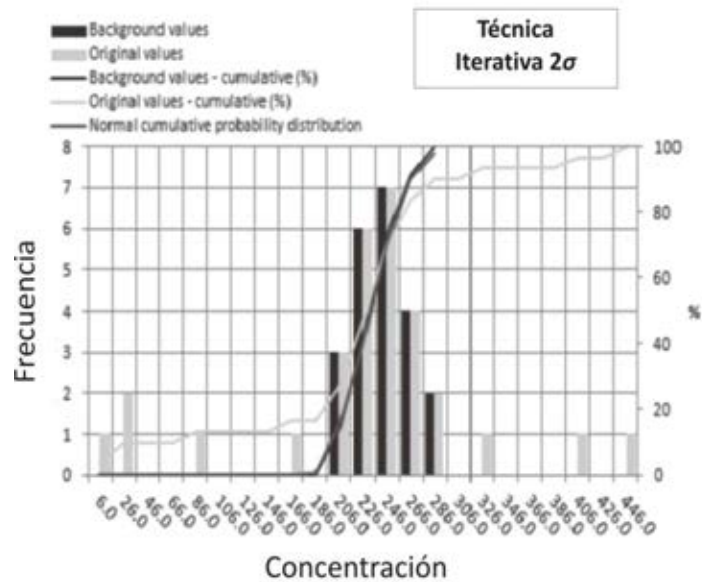
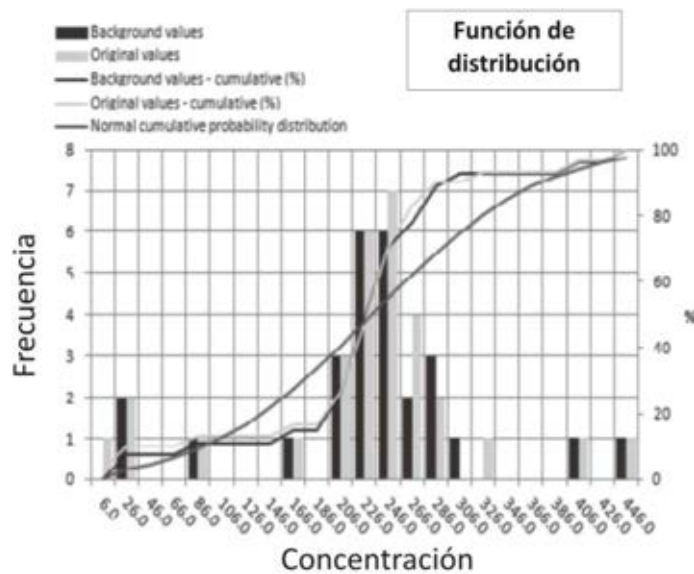


Figura IV-2. Diferencias observadas en la estimación de los niveles de referencia en una masa carbonática. a) Técnica iterativa 2σ: rango de los niveles de referencia entre 0 y 163 mg/L. T crítica = 0,128. T = 0,184. b) Función de distribución: rango de los niveles de referencia entre 0 y 98 mg/L. T crítica = 0,128. T = 0,092.

De este modo, en los casos en los que se trata de un conjunto disperso de datos pero el total de valores inferiores es numeroso y posiblemente representativo de los niveles de referencia, resulta más apropiado el empleo de la técnica de la función de distribución.



a)



b)

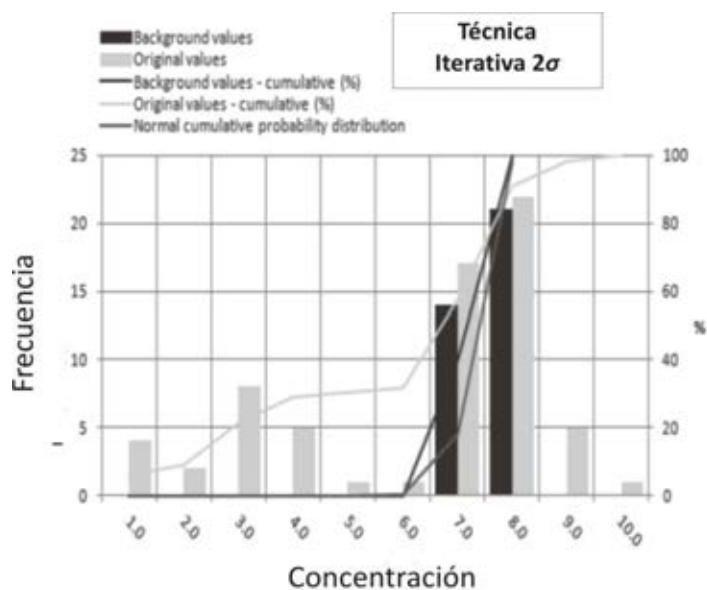
Figura IV-3. Diferencias observadas en la estimación de los niveles de referencia para la concentración de sulfatos. a) Técnica iterativa 2σ : rango de los niveles de referencia entre 80 y 280 mg/L. T crítica = 0,190. $T = 0,030$. b) Función de distribución: rango de los niveles de referencia entre 11 y 453 mg/L. T crítica = 0,173. $T = 0,203$.

El caso contrario se encuentra cuando la distribución que presentan los datos, por condiciones naturales, estén desplazados casi en su totalidad hacia valores elevados, y prácticamente no existan registros en sus valores inferiores. Esto sucede, por ejemplo, en parámetros cuyas concentraciones se ven fuertemente influenciadas por el sustrato evaporítico, tales como la conductividad eléctrica, los sulfatos, los cloruros, el calcio o el sodio.

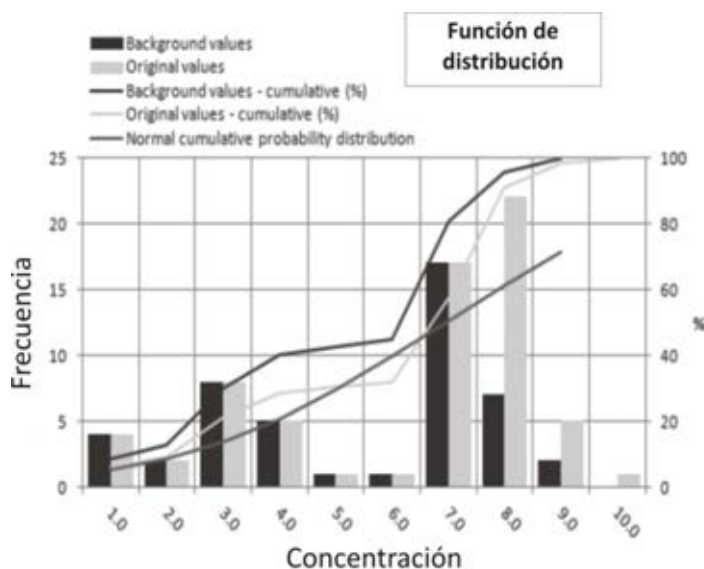
Con el segundo ejemplo (Figura IV-3) se muestran las diferencias observadas entre ambas estimaciones para una masa de agua subterránea de la cuenca en estrecha relación con el sustrato evaporítico. Se observa como la técnica iterativa 2σ es capaz de discriminar valores del conjunto de datos tanto por debajo del límite inferior como por encima del superior y el test de Lilliefors resulta válido. El rango de valores determinado oscila entre los 80 y los 280 mg/L mientras que la técnica de la función de distribución lo establece entre 11 y 455 mg/L, sin que se supere el test estadístico considerado.

Así, cuando la naturaleza litológica del acuífero sea la responsable de las elevadas concentraciones de los parámetros y haya un sesgo hacia valores elevados de forma natural, es más adecuado emplear la técnica iterativa 2σ en el cálculo de los niveles de referencia.

Otra diferencia importante entre las dos técnicas empleadas sucede en los casos en los que se trata de discriminar valores por anomalías situadas a la izquierda de la campana de Gauss (valores inferiores) causadas por la influencia antrópica. Este es el caso de parámetros como el pH, la concentración de oxígeno disuelto e incluso otras especies oxidantes como los sulfatos o nitratos en muy bajas concentraciones. Un ejemplo claro lo constituye la concentración de oxígeno disuelto, cuyas bajas concentraciones pueden deberse a dos motivos: (1) que los registros correspondan a muestras pertenecientes a acuíferos profundos, o (2) que una elevada presencia de materia orgánica proveniente de fuentes antrópicas esté consumiendo el oxígeno disuelto. En estas ocasiones es importante que la técnica empleada sea capaz de discriminar los valores inferiores y no considerarlos dentro del rango calculado de los niveles de referencia.



a)



b)

Figura IV-4. Diferencias observadas en la estimación los niveles de referencia (concentración de O_2 disuelto en una masa detrítica de la cuenca). a) Técnica iterativa 2σ , rango de los niveles de referencia entre 6 y 8 mg/L. $T_{critica} = 0,218$. $T = 0,15$. b) Función de distribución, rango de los niveles de referencia entre 4 y 14 mg/L. $T_{critica} = 0,109$. $T = 0,344$.

En las gráficas correspondientes a la determinación de los valores de referencia de la concentración de oxígeno disuelto (Figura IV-4), se observa cómo la técnica iterativa 2σ es capaz de discriminar los valores anómalos cuando estos se encuentran por debajo de la media. Así, se aprecia cómo, en este caso, es capaz de prescindir de los

valores inferiores a 6 mg/l de O₂ como niveles de referencia para las aguas subterráneas de esta masa (Sierra de Gibalto-Arroyo Marín). Sin embargo, mediante el empleo de la función de distribución, los registros correspondientes a las concentraciones más bajas no son discriminados y se incluyen dentro del rango de niveles de referencia, que varía entre 0 y 9 mg/l y en el que además el test de Lilliefors no es superado.

A tenor de los resultados, se puede concluir que en los casos en que se trate de determinar los niveles de referencia para parámetros cuyas bajas concentraciones supongan o puedan indicar una contaminación antrópica y sea necesario discriminarlos, resulta más apropiado el empleo de la técnica iterativa 2 σ .

4.1.2 Obtención de niveles de referencia y reconocimiento de fuentes de contaminación mediante el empleo de isótopos estables ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$)

En el reconocimiento de las fuentes de contaminación de la cuenca y la determinación de los niveles de referencia se emplearon los datos hidroquímicos de la red de muestreo diseñada para obtener información de los principales acuíferos detríticos que se encuentran en mal estado químico (Figura IV-5).

La composición química del agua subterránea para las campañas de Abril 2006, Abril 2007 y Mayo de 2012 se expone en la tabla IV-2 y IV-3. Los datos obtenidos se han representado en un diagrama de Piper (Figura IV-6), donde se observa que las muestras se distribuyen en distintas zonas del diagrama pero siempre con mínimas diferencias entre campañas. Asimismo, el test de Games Howell (Games and Howell, 1976) no reveló contrastes estadísticos (p-valor > 0.5) entre las tres campañas de recogidas de muestras (Tabla IV-3).

Las masas de agua subterránea estudiadas se caracterizan por presentar una alta salinidad, con valores medios de conductividad eléctrica superiores a los 2.000 $\mu\text{S/cm}$ tanto en la parte alta (media= 2523 $\mu\text{S/cm}$) como baja de la cuenca (media= 2104 $\mu\text{S/cm}$).

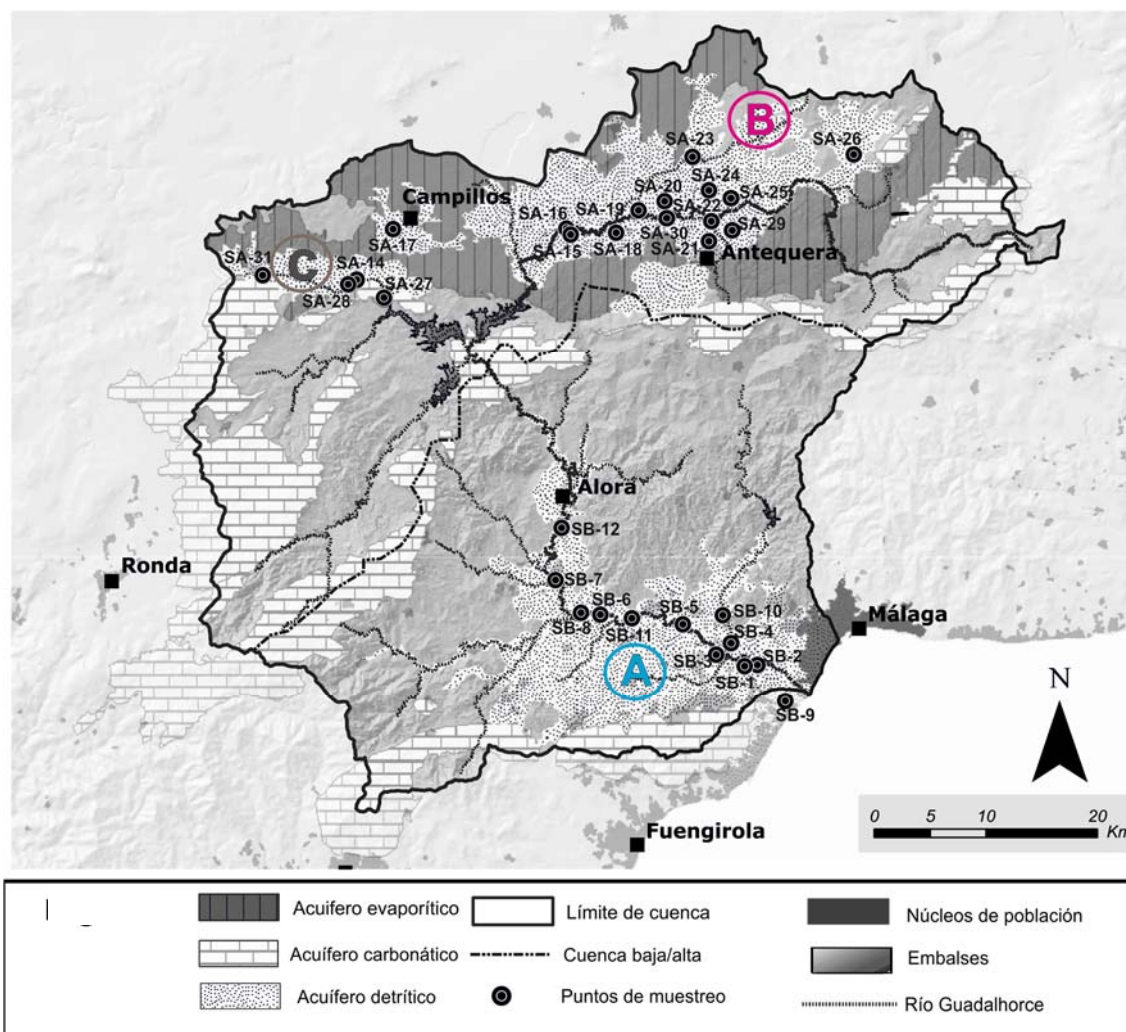


Figura IV-5. Red de muestreo empleada en las campañas de campo llevadas a cabo durante los años 2006, 2007 y 2012. Red no oficial.

Las concentraciones de nitrato también reflejan la existencia de un problema de contaminación generalizado en la cuenca. Las aguas muestreadas presentan valores muy por encima de los niveles de calidad permitidos, estipulados en 50 mg/L (EU, 1991). Las concentraciones medias que se observan en la cuenca alta están por encima de los 100 mg/L e incluso alcanzan valores máximos entre 250 y 500 mg/L (SA-14, SA-24, SA-28, Tabla IV-2 y Tabla IV-3) con 31 de las 37 muestras (83%) por encima del criterio de calidad. La concentración media de los nitratos en la parte baja es algo inferior (65 mg/L) y en 13 de las 20 muestras (46%) se sobrepasa el límite de 50 mg/L.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Código	Metros	Año	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	DO	Aniones (mg/L)				Cationes (mg/L)				Isótopos			
								Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	$\delta^{34}\text{S}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ - H ₂ O(‰)	$\delta^2\text{H}$ - H ₂ O(‰)
CUENCA BAJA	SB-1	20	2007	1404	20,9	9,4	1,6	289	164	208	1	225	71	2	4,1	x	x	x	x
	SB-2	8	2006	2040	19,1	7,1	6,5	261	472	136	2	135	97	136	2,5	4,0	9,9	-4,5	-32,6
	SB-3	11	2006	2340	18,7	7,4	5,6	452	385	312	32	224	108	165	12,9	x	x	x	x
	SB-3	13	2007	2370	20,1	7,3	5,5	442	356	348	35	228	112	166	3,8	1,1	9,2	x	x
	SB-3	12	2012	2350	19,5	7,4	5,7	429	475	393	62	329	135	231	3,4	1,5	11,4	-5,4	-29,8
	SB-4	7	2006	1863	18,2	7,0	6,4	219	365	404	108	159	72	187	7,9	x	x	x	x
	SB-4	8	2007	1766	20,7	7,0	5,9	170	353	409	120	136	75	195	2,4	-2,5	8,7	x	x
	SB-4	11	2012	1854	19,7	7,1	5,7	208	365	416	155	184	92	236	3,7	-1,0	8,9	-5,8	-32,5
	SB-5	11	2006	2750	19,6	7,1	7,1	579	312	372	94	317	95	158	11,5	x	x	x	x
	SB-5	10	2006	2870	19,8	7,1	5,2	523	339	423	122	331	111	195	5,4	5,3	8,6	x	x
	SB-5	11	2007	1675	20,1	7,0	5,5	620	395	417	159	354	121	207	6,8	6,2	10,4	-4,6	-28,7
	SB-5	11	2012	1780	19,8	7,2	5,8	569	410	287	132	421	135	238	7,4	5,0	13,3	-5,5	-29,6
	SB-6	20	2006	1917	18,7	7,4	3,4	268	242	364	31	228	65	122	10,4	x	x	x	x
	SB-6	15	2007	1097	17,5	7,7	4,4	127	159	291	8	121	41	73	3,3	2,7	9,0	x	x
	SB-6	15	2012	1865	18,8	7,7	4,8	262	229	268	14	180	63	75	3,0	4,3	11,2	-5,7	-31,6
	SB-7	x	2006	1860	17,0	7,4	4,9	245	349	379	51	203	84	129	12,4	x	x	x	x
	SB-7	x	2007	1843	19,2	7,2	3,7	239	369	381	35	199	85	124	4,2	2,0	9,5	x	x
	SB-7	x	2012	2021	19,5	7,4	5,1	314	369	358	23	210	86	110	3,8	2,1	11,7	-5,5	-30,6

Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

	Código	Metros	Año	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	DO	Aniones (mg/L)				Cationes (mg/L)				Isótopos			
								Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	$\delta^{34}\text{S}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ - H ₂ O(‰)	$\delta^2\text{H}$ - H ₂ O(‰)
	SB-8	10	2007	2020	20,2	7,2	5,7	301	357	381	29	244	75	128	5,6	5,2	10,2	x	x
	SB-8	10	2012	2340	20,0	7,3	5,9	454	331	297	45	330	109	177	7,2	4,2	12,4	-5,4	-31,1
	SB-9	10	2006	1130	20,5	9,0	2,5	341	128	40	34	142	23	7	2,9	x	x	x	x
	SB-9	10	2007	1484	22,0	7,2	5,5	130	237	362	96	137	72	97	3,7	7,0	9,2	x	x
	SB-10	x	2007	1702	19,4	7,2	3,2	246	342	300	5	181	51	147	3,1	-4,2	7,3	x	x
	SB-11	x	2007	1451	19,7	7,3	7,9	184	215	351	24	180	39	108	3,1	3,3	9,6	x	x
	SB-11	x	2012	1780	19,5	7,3	7,8	261	242	316	15	211	77	132	4,5	3,4	12,0	-5,9	-32,2
	SB-12	x	2006	3300	19,6	7,4	8,3	644	599	305	142	383	111	218	8,5	x	x	x	x
	SB-12	x	2007	4000	20,4	7,2	7,7	821	706	318	156	477	139	290	3,0	1,9	9,1	x	x
	SB-12	x	2012	4031	20,5	7,2	7,5	742	691	359	108	514	119	311	2,6	0,2	12,4	-5,0	-29,5
Valores medios				2104	20	7,4	5,5	369	356	328	66	249	88	156	5	2,6	10,2	-5,3	-30,8
Desviación estándar				727	1,0	0,5	1,6	188	141	86	54	107	30	73	3,2	2,7	4,9	2,6	15,1

Tabla IV- 2 . Resultados hidroquímicos e isotópicos de los puntos de control ubicados en la cuenca baja del Río Guadalhorce (MASubt. Bajo Guadalhorce). Red de muestreo no oficial.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	Código	Metros	Año	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	DO	Aniones (mg/L)				Cationes (mg/L)				Isótopos				
								Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	$\delta^{34}\text{S}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ -SO ₄ ²⁻ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ - H ₂ O (‰)	$\delta^2\text{H}$ - H ₂ O (‰)	
CUENCA ALTA	SA-14	10	2007	3500	16,6	7,3	5,0	444	903	223	491	335	131	381	11,1		13,0	12,3	x	x
	SA-14	10	2012	2980	17,7	7,4	5,6	202	499	430	351	188	73	310	1,0		12,6	12,1	-5,5	-32,6
	SA-15	21	2007	2300	17,6	7,1	6,4	206	713	257	61	128	77	271	2,0		13,1	12,2	x	x
	SA-16	12	2006	2420	15,9	7,3	9,0	212	796	230	76	124	76	320	1,8		x	x	x	x
	SA-16	12	2007	2260	17,2	7,1	7,7	202	802	234	66	123	73	303	2,7		13,6	12,5	x	x
	SA-16	12	2012	2067	17,0	7,2	7,4	150	570	261	66	104	61	246	1,3		13,0	14,7	-6,1	-37,1
	SA-17	7	2007	2340	17,0	6,9	5,3	118	1029	250	83	112	113	333	1,2		14,1	12,6	x	x
	SA-17	7	2012	2320	17,2	7,1	5,5	115	989	260	118	129	127	380	1,6		13,7	12,5	x	x
	SA-18	30	2007	1877	17,6	7,3	5,2	144	587	258	59	79	52	279	1,3		14,5	13,3	x	x
	SA-19	35	2006	2430	16,6	7,3	7,9	191	1036	237	97	93	109	390	3,2		x	x	x	x
	SA-19	20	2007	983	17,5	7,2	7,8	103	665	273	76	57	71	299	2,3		13,6	12,2	x	x
	SA-19	20	2012	1798	17,7	7,6	8,1	120	754	270	96	76	86	383	2,3		13,0	15,0	-6,2	-37,2
	SA-20	20	2006	1835	16,5	7,2	8,0	138	840	220	82	90	72	306	1,6		12,9	12,1	-5,0	-37,5
	SA-20	18	2006	1828	18,6	7,2	8,1	111	672	281	91	63	70	297	2,0		13,3	12,3	-5,4	-35,4
	SA-20	18	2007	995	16,9	7,4	8,5	107	665	279	85	62	71	301	1,8		13,5	12,6	x	x
	SA-20	20	2012	1030	17,0	7,4	8,4	107	535	266	26	25	25	253	0,8		12,9	15,2	-6,0	-36,3
	SA-21	15	2006	1649	13,9	7,6	8,9	52	644	242	104	42	38	325	5,8		x	x	x	x
	SA-21	15	2007	841	14,2	7,6	7,7	38	611	250	78	41	35	304	5,9		14,2	11,8	x	x
	SA-21	15	2012	830	17,0	7,5	7,7	54	325	338	50	34	41	251	4,3		13,3	11,9	-7,1	-40,8
		30	2006	1598	12,9	7,5	9,6	63	594	277	76	40	61	270	1,8	x	x	x	x	30

Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

Código	Metros	Año	C.E. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	pH	DO	Aniones (mg/L)				Cationes (mg/L)				Isótopos			
							Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	$\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ - SO_4^{2-} (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ - H_2O (‰)	$\delta^2\text{H}$ - H_2O (‰)
SA-22	30	2007	885	14,4	7,5	8,5	63	606	286	69	40	63	283	1,9	13,7	12,5	x	x
SA-22	30	2012	1389	16,5	7,3	8,4	82	663	294	105	51	76	355	2,3	13,2	15,3	-6,5	-38,2
SA-23	55	2006	8300	18,0	8,1	1,3	1830	1913	26	8	1122	414	263	3,7	x	x	x	x
SA-23	55	2007	26600	18,1	8,5	2,6	9933	4591	224	29	4473	1898	740	13,2	11,9	17,0	x	x
SA-24	19	2006	2010	18,7	7,2	7,1	245	414	288	170	121	73	247	3,0	x	x	x	x
SA-24	19	2007	1500	16,0	7,3	7,5	234	445	358	169	119	78	256	1,0	9,7	8,1	-5,0	-32,1
SA-24	19	2012	2220	18,0	7,3	7,6	352	380	318	275	179	97	326	1,3	11,7	11,0	x	x
SA-25	25	2007	813	14,5	7,2	7,3	136	494	283	91	86	57	251	0,5	12,8	12,4	x	x
SA-26	40	2007	321	17,7	7,6	8,3	20	40	302	65	29	10	117	0,6	9,6	7,7	x	x
SA-26	40	2012	581	18,0	7,3	8,2	22	68	282	81	215	68	121	4,5	11,1	10,9	x	x
SA-27	x	2007	1367	18,0	8	8	163	224	330	22	120	44	139	4	x	x	x	x
SA-27	x	2012	1240	17,5	7,2	8,0	168	241	298	23	151	55	168	5,2	12,8	14,4	x	x
SA-28	10	2012	1934	18,2	7,2	8,1	231	248	328	248	210	68	236	1,6	1,3	12,8	x	x
SA-29	12	2012	1830	17,3	7,7	7,9	72	609	298	60	54	66	326	2,6	13,3	15,2	x	x
SA-30	20	2006	1299	16,9	7,1	7,7	67	406	293	30	44	39	216	3,0	x	x	x	x
SA-30	20	2012	1645	17,0	7,2	7,9	57	427	339	72	39	35	263	3,2	13,0	14,5	-6,8	-40,2
SA-31	15	2007	1532	15,9	7,1	3,1	181	201	437	50	95	62	165	5,0	-0,8	-1,3	x	x
Valores medios			2523	17	7,4	7,2	452	708	279	103	246	126	289	3	12,0	12,3	-6,0	-36,8
Desviación estándar			4265	1	0,3	1,8	1628	735	65	96	736	306	103	2,6	5,9	5,9	2,7	16,6

Tabla IV- 3. Resultados hidroquímicos e isotópicos de los puntos de control ubicados de la cuenca alta del Río Guadalhorce (MASubt. Llanos de Antequera y Sierra de Teba-Almargen-Campillos). Red de muestreo no oficial.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

		2006		2007		2012	
		Media	±SD	Media	±SD	Media	±SD
Parámetros F-Q	C.E (μS/cm)	2413	1567	2651	4950	1899	737
	T (°C)	17,7	2,0	18,1	2,1	18,3	1,2
	pH	7,4	0,5	7,4	0,5	7,3	0,2
	OD (mg/L)	6,5	2,3	6,0	2,0	7,0	1,2
Aniones (mg/L)	Cl ⁻	358	407	602	1911	237	186
	SO ₄ ²⁻	584	403	624	847	449	213
	HCO ₃ ⁻	268	112	308	64	318	50
	NO ₃ ⁻	75	46	83	95	101	90
Cationes (mg/L)	Na ⁺	214	248	322	853	183	130
	Mg ²⁺	95	84	143	359	81	31
	Ca ²⁺	219	93	229	141	244	89
	K ⁺	5,6	4,0	3,7	3,0	3,2	1,9
Isótopos	δ ³⁴ S -SO ₄ ²⁻ (‰)	8,9	4,3	7,9	6,2	8,3	5,5
	δ ¹⁸ O -SO ₄ ²⁻ (‰)	10,7	4,6	10,3	4,3	12,8	1,8
	δ ¹⁸ O -H ₂ O (‰)	-5,0	1,9	-4,8	1,3	-5,9	2,8
	δ ² H -H ₂ O (‰)	-35,2	13,5	-30,4	8,3	-34,0	16,1

Tabla IV- 4: Media y desviación estándar (SD±) de los parámetros físico-químicos, aniones, cationes e isótopos para cada fecha de muestreo. Número de muestras = 65. El test de Tukey o Games-Howell se aplicaron a las tres campañas de campo (2006, 2007 y 2012). No se encontraron diferencias significativas. Nivel de significancia $p < 0.05$.

El agua subterránea obtenida para las tres campañas de medidas (Figura IV-6) desveló un amplio rango de facies hidroquímicas (Cl (NO₃ + SO₄) Ca + Mg), pero que pueden ser diferenciadas en función de la concentración de Ca²⁺ y SO₄²⁻ en dos grandes grupos: (1) en la

parte alta de la cuenca predomina la facies sulfatada cálcica, debido a la influencia que ejercen los materiales evaporíticos en ese sector. La única excepción se encuentra en el manantial de Torrox (SA-27) donde la facies es bicarbonatada cálcica porque drena materiales carbonáticos de la Sierra de Teba; y (2) en la parte baja las facies son mixtas y tienen mayor variedad, con proporciones similares de Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} y ligeros enriquecimientos en Na^+ y Cl^- en la zona cercana a la línea de costa (SB-1, SB-9). Por tanto, no es posible definir una facies predominante porque los diversos orígenes y procesos que tienen lugar diversifican el tipo de aguas subterráneas de la parte baja.

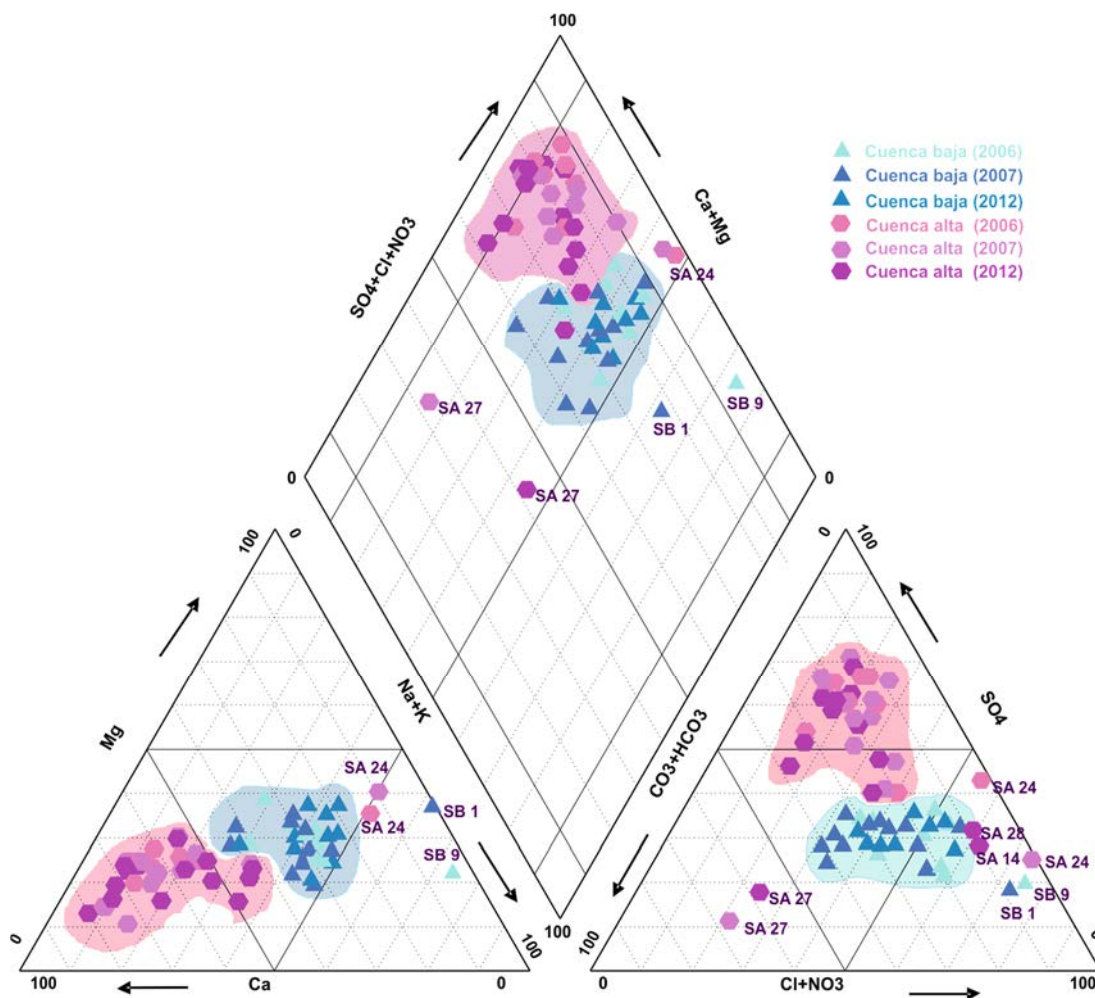


Figura IV-6. Diagrama de Piper con las tres campañas de muestreo realizadas en la cuenca del Río Guadalhorce.

Las diversas familias de aguas que se distinguen en el diagrama de Piper son consistentes con los usos del suelo y el conocimiento hidrogeológico del área de estudio. Las aguas subterráneas con altas concentraciones de NO_3^- son comunes en ambas zonas, lo cual

es acorde con el uso agrícola y la entrada de fertilización nitrogenada, sin embargo, los altos niveles de SO_4^{2-} en la parte alta enmascaran las elevadas concentraciones de este anión en el diagrama de Piper. Solo en los puntos de la parte oeste de la cuenca alta (SA-14, SA-24, SA-28) (Figura IV-6) se aprecia la mayor proporción de nitrato debido a concentraciones de centenas de miligramos por litro (250-350 mg/L). En este sector, cerca de la población de Campillos y Teba-Almargen, es abundante la existencia de granjas de cerdos, cuyo efluente principal son los purines que son utilizados para fertilización.

4.1.2.1 $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la molécula de nitrato disuelto

La composición isotópica de la molécula de nitrato ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) en el agua subterránea puede mostrar los distintos orígenes de este anión ya que el valor isotópico es distinto para cada fuente de la que proviene (Kendall, 1998; Kendall y Aravena, 2000; Rock y Mayer, 2002; Kendall *et al.*, 2007; Aravena y Mayer, 2010). Para determinar qué procesos y orígenes de NO_3^- controlan las concentraciones de este ion en la cuenca del Guadalhorce se llevó a cabo una campaña isotópica específica con el fin de determinar los valores de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato disuelto en el agua subterránea.

En esta campaña (Mayo 2009) se tomaron 22 muestras de los distintos pozos y sondeos. La tabla IV-5 muestra los datos hidroquímicos e isotópicos que aparecen separados según las distintas zonas de la cuenca: A para la cuenca baja, B para el sector noreste y C para la zona noroeste (Figura IV-5).

La concentración del nitrato disuelto mostró un rango de concentraciones entre 19 y 565 mg/L con una media de 66,3 mg/L. Los valores de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ para el agua subterránea resultaron entre +5,1‰ y +19,4‰, con un valor medio de +7‰. El rango en el que osciló el $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ fue entre +2‰ y +13,4‰, con una media de 4,1‰.

La amplia horquilla de valores de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ registrados en la cuenca (desde +5,1‰ hasta +19,4‰) puede explicarse a través de los valores de los compuestos antrópicos (fertilizantes, purines y estiércol) muestreados en el seno de esta investigación (Tabla IV-6), así como mediante los valores de los purines (+8 hasta +15,9‰) y fertilizantes (-2 hasta +2‰) recogidos en bibliografía (Vitòria *et al.*, 2004, Otero *et al.*, 2005).

Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

	Código	NO ₃ ⁻ mg/L	δ ¹⁵ N _{NO₃} (‰)	δ ¹⁸ O _{NO₃} (‰)		Código	NO ₃ ⁻ mg/L	δ ¹⁵ N _{NO₃} (‰)	δ ¹⁸ O _{NO₃} (‰)
ZONA A					ZONA B (cont.)				
(C.B.)	SB-8	28,8	7,5	9,4	*SA-X1	57,0	6,7	4,0	
	SB-4	45,0	10,8	9,9	*SA-X2	116,0	5,7	3,9	
	SB-5	155,5	7,3	13,4	SA-30	46,5	10,3	2,0	
	SB-12	82,5	7,5	10,0	SA-25	91,0	5,1	4,7	
ZONA B					SA-21	95,0	6,0	4,2	
(C.A.)	SA-16	65,0	5,6	3,5	*SA-X3	77,0	6,6	5,3	
	SA-18	19,2	6,6	2,8	*SA-X4	127,0	6,5	4,5	
	SA-15	37,2	7,5	3,8	SA-29	15,9	7,4	3,6	
	SA-26	67,5	6,0	3,9	ZONA C				
	SA-22	48,0	7,8	3,6	(C.A.)	SA-27	19,6	15,3	5,6
	SA-19	52,0	5,6	3,6		SA-17	89,5	13,3	6,3
	SA-20	75,0	5,1	3,3		SA-14	565,0	19,4	7,9

Tabla IV-5. Resultados correspondientes a las concentraciones de nitratos y los valores isotópicos de la molécula de NO₃⁻ de la campaña realizada en mayo del 2009. (C.B.: Cuenca baja, C.A.: Cuenca Alta.) *Puntos de muestreo en los que solamente se analizó la concentración y los valores isotópicos de la molécula del nitrato.

COMPUESTO	δ ¹⁵ N _{NO₃}	δ ¹⁸ O _{NO₃}	COMPUESTO	δ ¹⁵ N _{NO₃}	δ ¹⁸ O _{NO₃}
Aguas residuales	24,5	1,2	Nitrosulfato amónico 26%N	-0,4	-
Amnitra (NH ₄ NO ₃)	0,9	-	Sulfato amónico 21%N	0,4	-
Complejo 15-15-15 (+2S)	1,0	-	Nitro-magnesio 22+7	-0,2	-
Sulfato amónico 21%N	-1,0	-	Purines de cerdo	19,4	-
Urea 46% N	-0,3	-	Purines de cabra	7,1	-
15-15-15	0,0	-			

Tabla IV-6. Resultados correspondientes a los valores isotópicos de la molécula de NO₃⁻ directamente tomados de las fuentes de origen.

Si bien la aportación esperada de nitrato a partir de fuentes no agrícolas (aguas residuales o fosas sépticas) parece ser significativamente menor, sí hubiera sido útil alguna

campana de $\delta^{11}\text{B}$ (Widory *et al.*, 2004, 2005) para comprobar la importancia de este origen de nitrato.

El valor más bajo para el $\delta^{15}\text{N}$ (Figura IV-7) coincide con el rango de nitrógeno orgánico del suelo ($\delta^{15}\text{N}$: +5‰ a +8‰; Kendall *et al.*, 2007); sin embargo, esta fuente no puede ser la responsable del origen del nitrógeno de ninguna muestra de agua porque las concentraciones que se encuentran (hasta de 400 o 500 mg/L de NO_3^-) no podrían ser aportadas a partir de la mineralización del nitrógeno del suelo (Burkart y Kolpin, 1993, Puig *et al.*, 2013). Por tanto, las altas concentraciones de la cuenca alta se asume que son causadas por la mezcla del NO_3^- proveniente de los purines y el nitrógeno amoniacal (NH_4^+) de fertilizantes inorgánicos. En ninguna muestra se obtuvieron valores de $\delta^{15}\text{N}$ en el rango del nitrógeno de fertilización inorgánica, pero algunas aguas sugieren la existencia de procesos de mezcla entre estos fertilizantes y otras fuentes de contaminación, como purines o aguas residuales ($\delta^{15}\text{N}$ desde +8‰ hasta +16‰).

El valor medio de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ (+4,1‰) sugiere que la desnitrificación no es un proceso común en el área de estudio. El NH_4^+ y NO_3^- aportados mediante la fertilización son normalmente retenidos como nitrógeno orgánico en los suelos agrícolas. Durante la nitrificación en el suelo, el NO_3^- producido contiene dos tercios de oxígeno de agua local (agua contenida en el suelo, agua subterránea) y un tercio de oxígeno atmosférico aportado al agua subterránea (+23,5‰) (Aravena *et al.*, 1993; Wassenaar, 1995; Aravena y Robertson, 1998). El valor de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ del nitrógeno recién formado puede ser calculado mediante la expresión experimental (Kendall *et al.*, 2007):

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3 = 2/3(\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}) + 1/3(\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2) \quad [1]$$

donde el $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ se toma del valor medio de las aguas del Guadalhorce y el $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ se toma como el valor común del O_2 atmosférico (+23,5‰) aportado al agua subterránea. Usando el $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (Tabla IV-2) de la cuenca baja (entre -5,9‰ y -4,5‰ con una media de -5,3‰), el de la cuenca alta (entre -7,1‰ y -5,0‰ con una media de -5,0‰) y el $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ (+23,5‰), se puede calcular que el valor de $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ de un agua subterránea cuyo nitrato hubiera provenido de nitrificación debe ser de +3,8‰ a +4,3‰. Los valores observados en muchas de las muestras de la cuenca alta (Tabla IV-3) se acercan a dichos valores, lo que indica que el nitrato del agua subterránea de esa zona proviene de la nitrificación del

nitrógeno orgánico del suelo, estiércol y fertilizantes amoniacales.

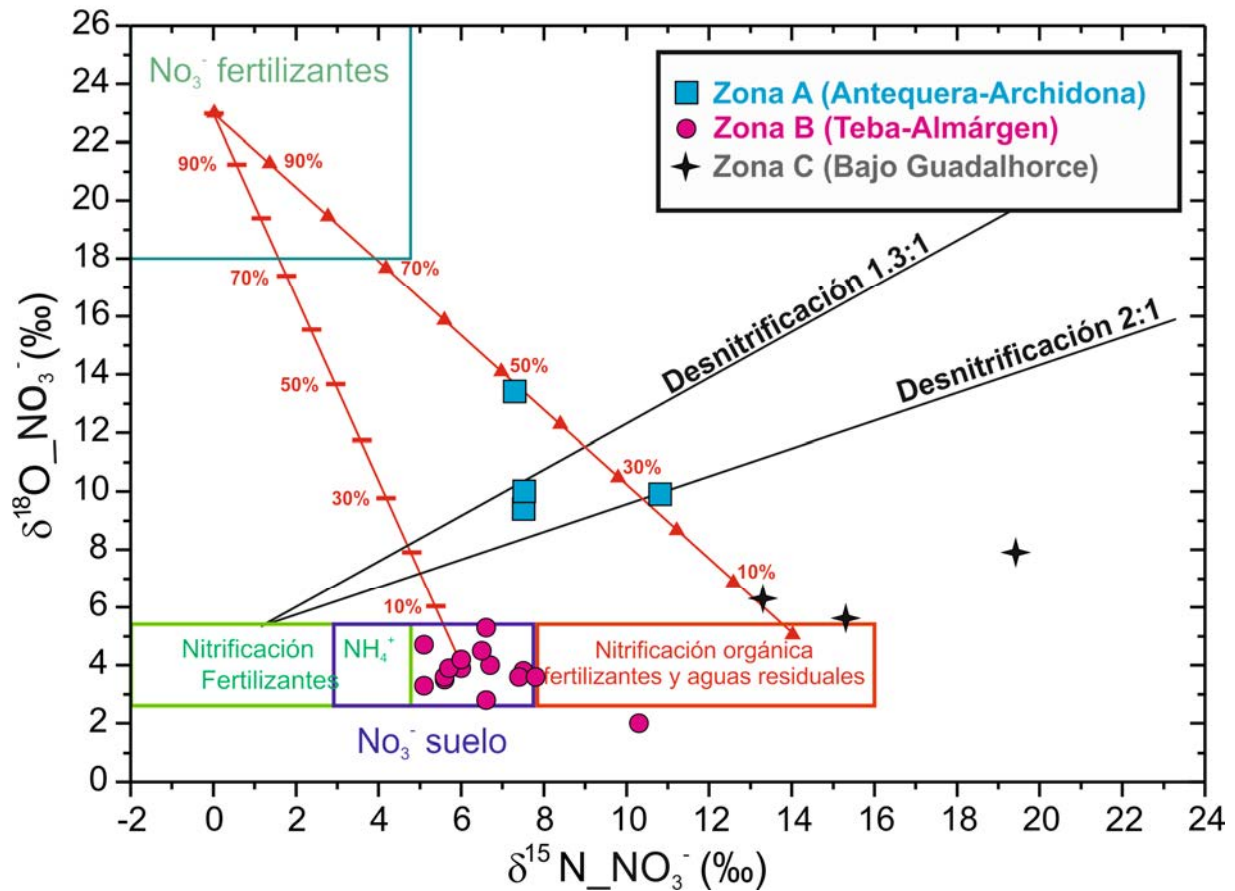


Figura IV-7. Valores isotópicos de la molécula de NO_3^- representados junto a los rangos de las fuentes potenciales de NO_3^- en el área de estudio. Los rangos típicos de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ para las diferentes fuentes de nitrato se tomaron de Kendall (1998) y Mengis et al. (1999 and 2001). Las líneas de desnitrificación se tomaron a partir Böttcher et al., (1990) y Fukada et al., (2003). Las líneas de mezcla muestran los procesos de mezcla que afectan al $\delta^{15}\text{N}$ de los fertilizantes de NO_3^- y al $\delta^{15}\text{N}$ de los fertilizantes de NH_4^+ y abonos orgánicos.

En las muestras del sector B (correspondiente al área noreste de la cuenca) se encuentran los valores más homogéneos (Tabla IV-4, Figura IV-7), con $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ entre +5 y +8 ‰, y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ entre +2,8 y +5,3 ‰. Aunque la mayoría de las muestras se sitúan en el campo del nitrógeno del suelo, la concentración máxima de nitrato (129 mg/L), el uso del terreno y las prácticas agrícolas con una amplia superficie dedicada a cultivos herbáceos, permiten deducir que el origen del NO_3^- en este sector debe provenir de fertilizantes amoniacales que, además de la nitrificación, sufre procesos como volatilización o desnitrificación parcial y asimilación (Figura IV-7). Esto es consistente con el hecho que

algunas de las muestras se recogieron en áreas con cultivos herbáceos como trigo, alfalfa y legumbres, donde los fertilizantes amoniacales (principalmente sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)) son muy comunes.

Esta hipótesis sobre el papel del amonio debería ser validada en futuras campañas donde se analicen sus isótopos ($\delta^{15}\text{N-NH}_4$ y $\delta^2\text{H-NH}_4$). De cualquier modo, lo observado en esta investigación se constató también en anteriores investigaciones (Vitòria *et al.*, 2005), donde los autores observaron que el $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ del agua subterránea de una zona en la que solo utilizaban fertilización amoniacal se situaba en el rango del nitrógeno orgánico del suelo, debido al efecto de volatilización del NH_3 .

Las muestras del sector C (Tabla IV-4, Figura IV-7), tienen valores más pesados de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ ($> +13$ ‰) y $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ ($>5,5$ ‰), lo que confirma su origen orgánico (Tabla IV-4). Estas muestras, en el rango de $\delta^{15}\text{N}$ de purines y estiércol ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$: $+8$ ‰ y $+16$ ‰; $\delta^{18}\text{O-NO}_3$: hasta $+5$ ‰), revelan que el NO_3^- disuelto es el resultado de procesos de volatilización y nitrificación del NH_4 proveniente de los purines de cerdo, como además lo confirma el principal uso del suelo en la parte noroeste de la cuenca (Figura IV-7).

Las prácticas agrícolas en este sector C se caracterizan por la fertilización de cultivos con las excretas sólidas y líquidas de los cerdos que provienen de la alta densidad de granjas en el entorno. Es en esta zona donde se han registrado las mayores concentraciones de nitrato de la investigación, con un máximo de 565 mg/L y evidencias muy claras de desnitrificación (muestra SA-14), tal y como se observa en las líneas teóricas del diagrama isotópico $\delta^{15}\text{N-}\delta^{18}\text{O}$ (Figura IV-7).

En la cuenca baja (Zona A) el valor medio de nitrato es superior a 65 mg/L y el $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ se encuentra entre $+7$ ‰ y $+11$ ‰ con valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre $+9,4$ y $+13,5$ ‰. La situación de estas muestras en el diagrama isotópico (Figura IV-7) puede deberse a los procesos de desnitrificación de las muestras o también a simples procesos de mezcla. Ninguno de los dos puede ser rechazado totalmente ya que el nitrato original puede haberse generado a partir de $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ cercanos a 0‰ (fertilizantes amoniacales) o por mezcla de fertilizantes nitrogenados ($\delta^{15}\text{N} = 0$ ‰, $\delta^{18}\text{O} = +23$ ‰) y nitrógeno orgánico (purines y estiércol). Pese a que ninguno de los procesos puede ser descartado, la desnitrificación en

esta masa de agua es poco probable que ocurra con las condiciones oxidantes (5,5 y 8 mg/L) que se registran en el agua subterránea. Los valores isotópicos son consistentes con la caracterización hidroquímica de la cuenca baja, donde convergen aguas de distintos orígenes, así como con el patrón de usos del suelo donde los cultivos de cítricos reciben tanto fertilizantes inorgánicos como estiércol de origen caprino. No es infrecuente, además, que sean aplicados purines en terrenos agrícolas de este sector (Castro, com. per.), lo que podría explicar la situación intermedia de las muestras en el diagrama isotópico $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$.

No se debe descartar la posible afección de las aguas residuales en la cuenca baja ya que varios núcleos poblacionales no cuentan con estaciones depuradoras de aguas residuales y/o las existentes descargan directamente al cauce fluvial sin un completo tratamiento de depuración. El análisis de $\delta^{11}\text{B}$ permitiría dilucidar el posible papel de las aguas residuales en la contaminación por nitratos (Widory *et al.*, 2004, 2005).

4.1.2.2 $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto

La composición isotópica del sulfato ha sido comúnmente utilizada para identificar fuentes y reacciones dentro del ciclo del sulfuro, que incluye la contribución de sulfato antropogénico al agua subterránea (Van Donkelaar *et al.*, 1995; Mitchell *et al.*, 1998; Otero *et al.*, 2008; Puig *et al.*, 2013).

En el caso de la cuenca del Río Guadalhorce, el reconocimiento y cuantificación de las fuentes de sulfato son de especial interés debido a las condiciones que se encuentran en la cuenca, donde se dan altas concentraciones proveniente de diversos orígenes: (1) un origen natural, que puede provenir de disolución de evaporitas, sulfato del suelo o de la oxidación de compuestos con sulfuro, entre otros; y (2) un origen antropogénico, con también diversos orígenes como fertilización con sales sulfatadas, estiércol y purines y aguas residuales. De las fuentes principales de SO_4^{2-} mencionadas son dos las que aportan mayor carga de sulfato al medio: por un lado el sulfato de origen evaporítico de los afloramientos de edad triásica (Trías de Antequera) en la parte norte de la cuenca; y por otro lado, el uso extensivo de fertilización en los cultivos distribuidos por toda la cuenca (Vadillo *et al.*, 2006; Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2015).

Los resultados obtenidos revelaron que la concentración de sulfato en las aguas subterráneas del Guadalhorce varió entre 40 y 1.913 mg/L, con un valor medio de 436 mg/L

(n=48). El 95% del total de aguas muestreadas contuvieron concentraciones por encima de 100 mg/L.

En un diagrama concentración de SO_4^{2-} frente al $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (Figura IV-8), se pueden diferenciar tres grupos de muestras: (1) el primero corresponde a muestras de la cuenca alta (sector A, en azul); (2) el segundo grupo recoge las muestras de la cuenca baja (sector B, en rosa); y (3) un grupo de muestras (en gris) del sector C (zona noroccidental). Las muestras de la cuenca alta se caracterizaron por poseer los valores más pesados de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$, entre +9,6‰ y +14,5‰ ($m = +12\%$ y $\sigma = \pm 5,9\%$) mientras que en las muestras de la cuenca baja se distinguieron los valores más ligeros (-4,2‰ a +7‰ ($x = +2,6\%$ y $\sigma \pm 2,7\%$)).

Se realizó una compilación bibliográfica de los valores de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ en fuentes naturales y antrópicas con el propósito de delimitar los valores más representativos de cada uno. En relación a los valores naturales, la influencia del sulfato del suelo daría lugar a $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ en el agua subterránea entre 0‰ y 6‰, y $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ entre 0‰ y 6‰ (Krouse y Mayer, 2000; Puig *et al.*, 2013) y los sulfatos triásicos y manantiales que los drenan entre +12,5‰ y +16,6 ‰ para $\delta^{34}\text{S}$ y entre +8,9 y +16,9 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ (Utrilla *et al.*, 1992; Ortí *et al.*, 2014). Siendo más específicos, los manantiales de la cuenca relacionados con los afloramientos de evaporitas tienen valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre +14,5‰ y +16,6‰ (Vadillo *et al.*, 2006; Sánchez, 2013). Con respecto al sulfato de origen humano (Aguas residuales), Vitòria *et al.* (2004) demostraron que la gran mayoría se situaban en las cercanías del 0‰ para $\delta^{34}\text{S-SO}_4$. Otero *et al.* (2007) obtuvo valores de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ entre 0‰ y +5‰ y de $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ entre +3,8‰ y +6‰, en muestras de aguas subterráneas contaminadas por purines de cerdo. Las aguas residuales, con valores medios de $\delta^{34}\text{S}$ de +9,6‰ y $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ de +10‰ (Otero *et al.*, 2008), pueden ser otras de las posibles fuentes antropogénicas al conjunto de los sulfatos disueltos en las aguas subterráneas.

La mayoría de las muestras con concentraciones de SO_4^{2-} entre 100 y 500 mg/L también comparten valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 0‰ y +7,0‰, lo que apoya un origen antrópico de fertilización inorgánica o purines de cerdos (Figura IV-8). Además, la mayoría de estas muestras se tomaron en pozos y sondeos de poca profundidad ubicados en la cuenca baja donde gran parte de su superficie se dedica a cultivos de cítricos, por tanto, es lógico pensar

que esas altas concentraciones de SO_4^{2-} tengan su origen en las fuentes de contaminación antrópicas.

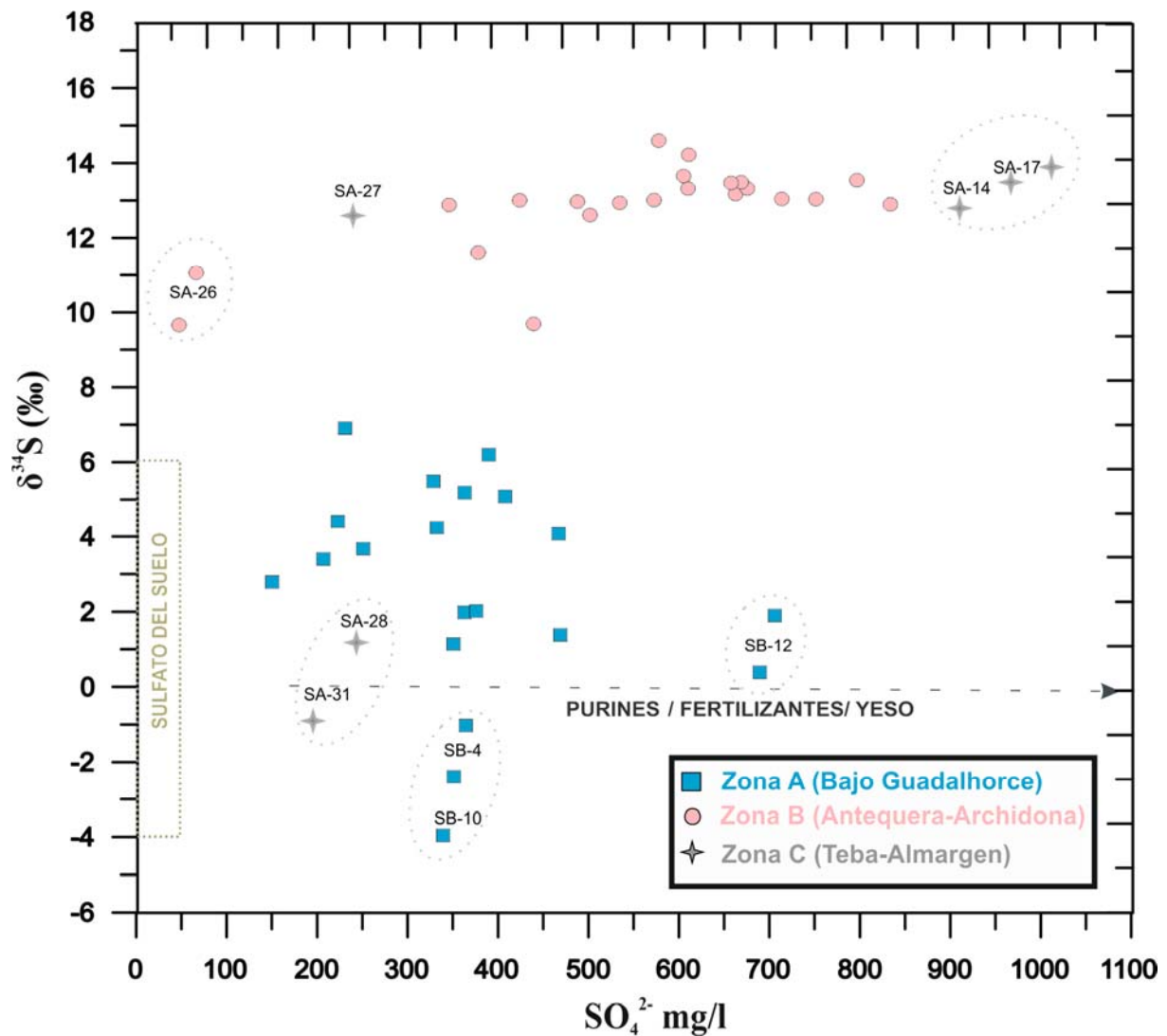


Figura IV-8. Concentraciones SO_4^{2-} frente a $\delta^{34}\text{S}$ de las muestras estudiadas. También se representan las señales isotópicas de las principales fuentes de SO_4^{2-} . Los círculos con trama discontinua indican las muestras con valores anómalos.

Las muestras con concentraciones por encima de 500 mg/L (principalmente en la cuenca alta) tienen valores isotópicos más pesados, cercanos a la señal natural de sulfato de disolución de yeso (Figura IV-8). En el sector C es donde se puede observar una mayor heterogeneidad en los valores, ya que se han medido altas concentraciones de sulfato y valores de $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a la señal de yeso (SA-14, SA-17, SA-27) así como muestras con menores concentraciones de sulfato y $\delta^{34}\text{S}$ característico de fertilizantes y purines (SA-28 and SA-31).

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No obstante, aunque las muestras de la parte alta (Sector B y C) muestran altas concentraciones de sulfato y $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a la señal de yeso (+14,5 y 16,6‰), hay valores entre +9,6‰ y +14,5‰ que demuestran que además de la fuerte señal del basamento triásico hay una aportación suficiente de sulfato de fertilización como para mantener el $\delta^{34}\text{S}$ del agua alejado de la contribución puramente de yeso.

En un diagrama $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4\text{-}\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ (Figura IV-9) se han representado los valores de los extremos finales de SO_4^{2-} , con lo que se puede establecer la contribución de las fuentes potenciales al valor final del agua. Así, las muestras se agrupan en dos zonas del gráfico: (1) un primer grupo se encuentra localizado en la zona del rango isotópico de fertilización o aguas residuales, lo que sugiere que el SO_4^{2-} del agua subterránea está controlado por fuentes antrópicas; y (2) un segundo grupo con una clara influencia del yeso del sustrato y que comparten la misma señal isotópica que los manantiales que drenan los afloramientos evaporíticos, pero fuera del campo de aportación neta de sulfato natural. En este caso se prueba que en la cuenca alta el sulfato disuelto, en su mayor parte, tiene un origen natural, pero con un aporte no desdeñable de sulfato de fertilización.

El sulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) y el nitrosulfato amónico ($\text{NH}_4\text{NO}_3\text{SO}_4$) son las formas químicas de sulfatos de fertilización más comunes en esta zona. Su aplicación afecta el $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto ya que en las zonas donde su tasa de aplicación es más elevada se encuentran mayores concentraciones de SO_4^{2-} y el $\delta^{34}\text{S}$ se vuelve más ligero (entre +1‰ y +5‰), muy distante del valor de yeso ($\sim +16\%$) (Figura IV-9).

Algunas de las muestras de la cuenca alta (SA-24, SA-26), con menores concentraciones de sulfato se acercan al campo isotópico de las aguas residuales. De forma similar, algunas muestras en la cuenca baja pueden verse afectadas por la influencia de las aguas residuales, además de la fertilización, ya que hay poblaciones en la cuenca que no disponen de tratamiento de aguas residuales o que solo poseen tratamientos primarios, por lo que descargan aguas urbanas sin tratar o parcialmente tratadas a los cauces de la cuenca. Debido a la existencia a lo largo del cauce principal del Río Guadalhorce de una interacción río-acuífero, muchas áreas del acuífero reciben aportaciones del río y con ello es posible que también la contaminación que transporta.

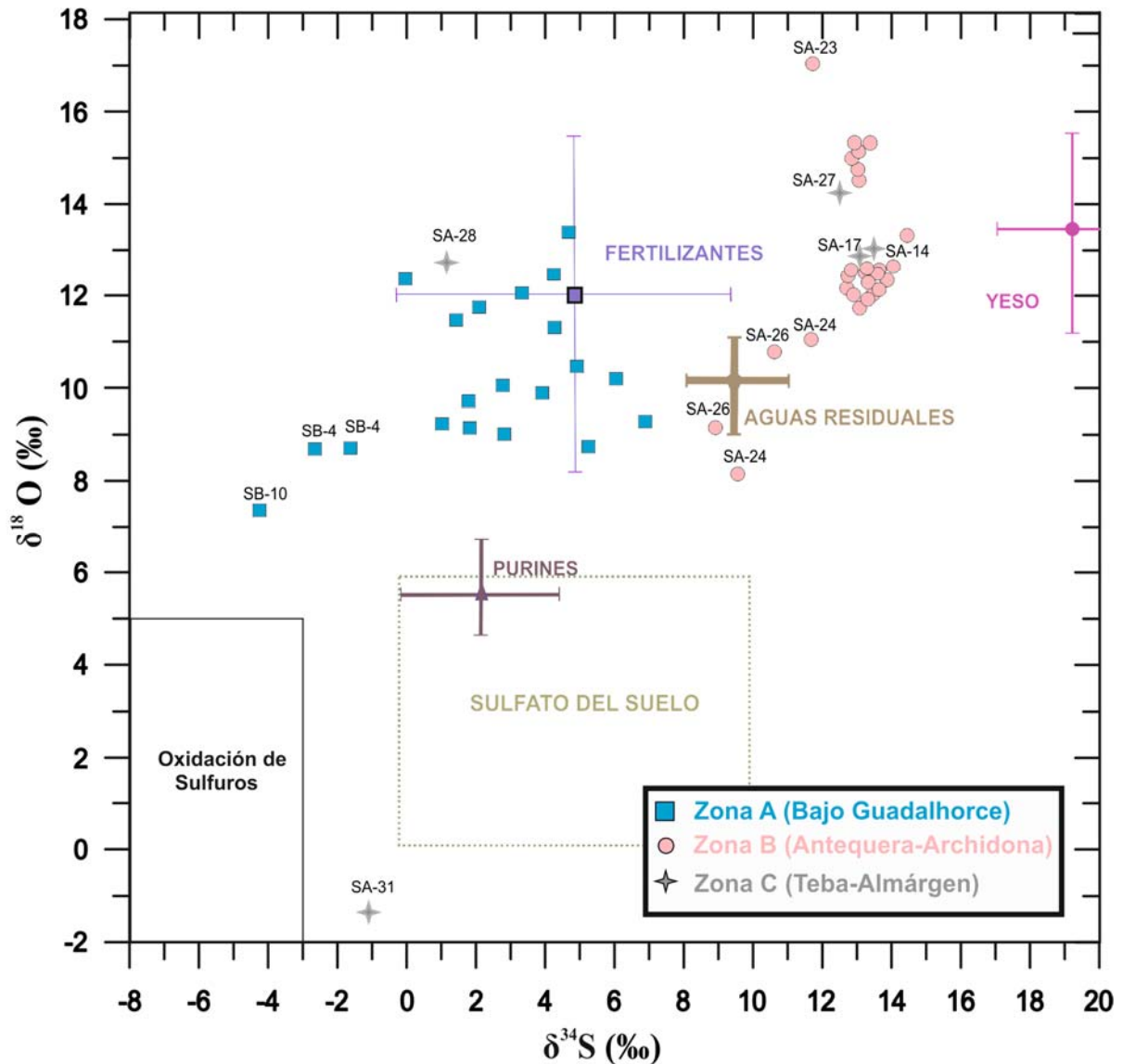


Figura IV-9. $\delta^{34}\text{S}$ frente a $\delta^{18}\text{O}$ de SO_4^{2-} disuelto con la representación de los rangos isotópicos de las fuentes naturales y antropogénicas. Los rangos típicos para fertilizantes se toman de Vitoria et al. (2004), los valores de yeso de Ortí et al. (2014), los datos del suelo SO_4^{2-} de Clark y Fritz (1997) y los valores de estiércol de cerdo de Otero et al. (2007) y Cravotta (1997).

La ausencia general de muestras con bajas concentraciones de sulfato, junto con valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 0‰ y +6‰, da a entender que el sulfato derivado del suelo es un origen poco viable. De forma similar, el hecho que solo una muestra (SA-31) tenga valores de $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ por debajo de 5‰ descarta la presencia de oxidación por sulfuros. Por otro lado, las dos principales fuentes de sulfato (yeso y fertilizantes) pueden enmascarar otras fuentes pero cuya tasa de aporte de sulfato sea menor. Es importante destacar que solo en la muestra de la cuenca alta con bajo contenido en sulfato (SA-26) aparece la señal de aguas

residuales (Figura IV-9). En el caso de la muestra SA-31, la composición isotópica del sulfato es consecuente con la presencia de sulfato por oxidación de sulfuros.

Este mismo caso se observa para las muestras SB-4 y SB-10 (Figura IV-9) cuyos valores de $\delta^{34}\text{S}$ son negativos (-1‰ a -4,2‰) y cercanos a los del rango de oxidación de sulfuros. Estos valores se explican porque esos puntos se sitúan cerca de un afluente del Río Guadalhorce que discurre sobre pizarras con piratas diseminadas (Gálvez y Orozco, 1979; Herbig, 1985). Por ello, los valores negativos están indicando que el sulfato disuelto proviene de procesos de oxidación de la pirita.

En este contexto explicado, y de acuerdo con estudios previos (Vadillo *et al.*, 2006, Sánchez, 2013), parece lógico asumir que las dos fuentes principales de sulfato en la cuenca son: (1) disolución del yeso (natural) y (2) fertilización (antrópica). Con esta conclusión se ha podido calcular el porcentaje de sulfato disuelto de origen antropogénico y el natural. El natural por tanto debe ser el valor de referencia que debería tener la cuenca en años previos a la acción del hombre sobre el territorio.

Para ello se ha aplicado el modelo binario explicado en el Capítulo III (Apartado 3.4.3). En la Tabla IV-7 se exponen los datos de la concentración total de sulfato para cada punto de muestreo, así como los porcentajes de sulfato aportados por el estrato geológico y la fuente antropogénica. Para el cálculo de los niveles de referencia, el sulfato antropogénico se sustrajo del total analizado en el agua (columna de niveles de referencia, Tabla IV-7). Se puede observar cómo existen grandes diferencias entre los valores de la cuenca alta (11‰-15‰) y los de la cuenca baja (1‰-5‰).

Los resultados obtenidos usando este modelo binario de mezcla revelaron grandes diferencias entre los porcentajes de sulfato natural y humano para cada subcuenca. De acuerdo a la litología, la contribución natural de sulfato a partir del basamento evaporítico en la cuenca alta oscila entre el 70% y 85% del sulfato disuelto. En la parte baja la aportación de sulfato natural baja hasta un rango del 10-30% del sulfato disuelto, lo que significa que la entrada de sulfato de fertilización sobrepasa el 80% de media en este sector. Con independencia de este proceso, la salinidad y especialmente la concentración de sulfato disminuyen en la cuenca baja debido a la ausencia de basamento triásico que proporcionaría un aporte constante de sulfato y el efecto de dilución por aporte de agua proveniente de los

cauces tributarios.

En el sector C los porcentajes de sulfato natural son similares a los del sector B (75-85%), excepto en la muestra SA-28 con un valor del 90% de origen antrópico, lo que es debido a la entrada de fertilización orgánica (purines) en esa zona.

En la figura IV-10 se ha establecido de forma gráfica las concentraciones (en mg/L) correspondientes a los niveles de referencia de las masas de agua subterráneas de los acuíferos detríticos de la cuenca alta y baja del Guadalhorce. En la parte baja se establece un nivel de referencia entre 30 y 120 mg/L, mientras que en la parte alta se incrementa hasta un rango comprendido entre 200 y 825 mg/L o 50 mg/L en la cabecera de los tributarios.

		Código de punto	Año	SO ₄ ²⁻ total mg/L	% antrópico	% natural	SO ₄ ²⁻ NR mg/L	δ ³⁴ S-SO ₄ (‰)	δ ¹⁸ O-SO ₄ (‰)
Cuenca Baja	ZONA A	SB-2	2006	472	75	25	120	4,0	9,9
		SB-3	2007	356	95	5	20	1,1	9,2
		SB-3	2012	475	90	10	50	1,5	11,4
		SB-8	2007	357	70	30	110	5,2	10,2
		SB-8	2012	331	75	25	80	4,2	12,4
		SB-4	2007	353	>90	10	40	-2,5	8,7
		SB-4	2012	365	>90	10	40	-1,0	8,9
		SB-5	2006	339	75	25	80	5,3	8,6
		SB-5	2007	395	75	25	100	6,2	10,4
		SB-5	2012	410	70	30	120	5,0	13,3
		SB-6	2007	159	70	30	120	2,7	9,0
		SB-6	2012	229	85	15	20	4,3	11,2
		SB-7	2007	369	90	10	40	2,0	9,5
		SB-7	2012	369	90	10	40	2,1	11,7
		SB-9	2007	237	65	35	80	7,0	9,2
		SB-10	2007	342	>90	10	30	-4,2	7,3
		SB-11	2007	215	80	20	40	3,3	9,6
		SB-11	2012	242	80	20	50	3,4	12,0
		SB-12	2007	706	90	10	70	1,9	9,1
		SB-12	2012	691	95	5	30	0,2	12,4
Cuenca Alta	ZONA B	SA-15	2007	713	20	80	570	13,1	12,2
		SA-16	2007	802	20	80	640	13,6	12,5
		SA-16	2012	570	20	80	460	13,0	14,7
		SA-18	2007	587	15	85	500	14,5	13,3
		SA-19	2007	665	20	80	530	13,6	12,2
		SA-19	2012	754	20	80	600	13,0	15,0
		SA-20	2006	840	20	80	670	12,9	12,1
		SA-20	2006	665	20	80	530	13,5	12,6
		SA-20	2007	535	20	80	430	12,9	15,2

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

		Código de punto	Año	SO ₄ ²⁻ total mg/L	% antrópico	% natural	SO ₄ ²⁻ NR mg/L	δ ³⁴ S-SO ₄ (‰)	δ ¹⁸ O-SO ₄ (‰)
		SA-20	2012	672	20	80	540	13,3	12,3
		SA-21	2007	611	15	85	520	14,2	11,8
		SA-21	2012	325	20	80	260	13,3	11,9
		SA-22	2007	606	15	85	520	13,7	12,5
		SA-22	2012	663	20	80	530	13,2	15,3
		SA-24	2007	445	40	60	270	9,7	8,1
		SA-24	2012	380	30	70	270	11,7	11,0
		SA-25	2007	494	25	75	370	12,8	12,4
		SA-26	2007	40	40	60	20	9,6	7,7
		SA-26	2012	68	35	65	40	11,1	10,9
		SA-29	2012	609	20	80	490	13,3	15,2
		SA-30	2012	427	20	80	340	13,0	14,5
	ZONA C	SA-14	2007	903	25	75	680	13,0	12,3
		SA-14	2012	499	25	75	370	12,6	12,1
		SA-17	2007	1009	20	80	810	14,1	12,6
		SA-17	2012	989	20	80	790	13,7	12,5
		SA-27	2012	241	25	75	180	12,8	14,4
		SA-28	2012	248	90	10	20	1,3	12,8

Tabla IV-7. Resultados de las concentraciones de sulfato y valores isotópicos de para 2006, 2007 y 2009. NR: Niveles de referencia. (Zona A: cuenca baja, Zona B: Sector de Los Llanos de Antequera y Vega de Archidona en la cuenca alta, Zona C: Sector de Teba-Almargen-Campillos en el cuenca alta).

En resumen, y de acuerdo con los resultados descritos, el estudio isotópico del sulfato disuelto ha permitido distinguir la señal natural del sulfato, correspondiente al basamento triásico y a establecer la concentración de sulfato que debe caracterizar el nivel de referencia en cada masa de agua de la cuenca del Río Guadalhorce.

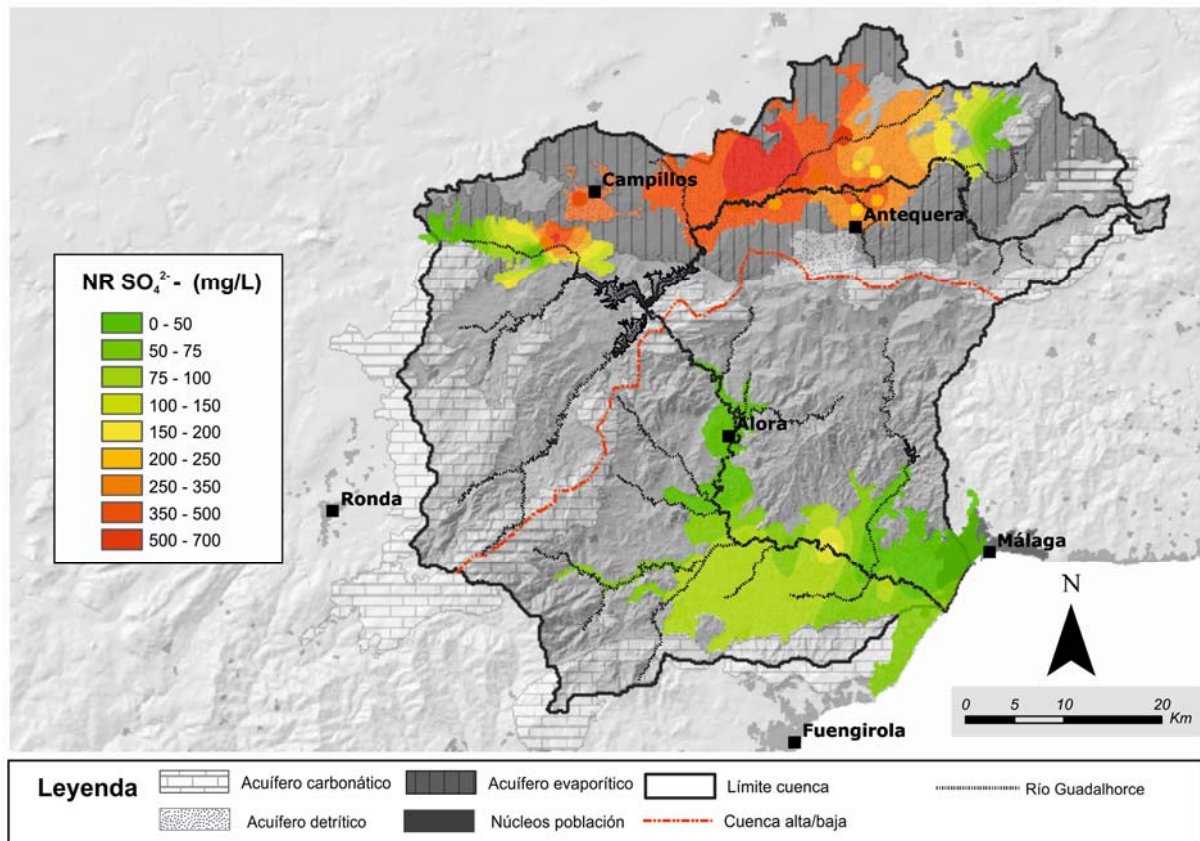


Figura IV-10. Niveles de referencia obtenidos para las concentraciones de sulfato de la cuenca del Río Guadalhorce a través del estudio de la señal isotópica de $\delta^{34}\text{S-SO}_4$.

4.2 VALORES UMBRAL

4.2.1 Valores umbral para las masas de agua subterráneas de la cuenca del Río Guadalhorce

La determinación de los valores umbral se llevó a cabo para las masas de agua subterráneas definidas en *mal estado químico* en la evaluación del estado realizada en el marco del Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (DHCMA, 2012). Los parámetros para los que se establecieron los valores umbral son los que aparecen en la lista mínima del Anexo II de la DAS.

De las 15 masas de agua subterránea oficiales definidas en la cuenca, 9 fueron definidas en *mal estado* en la evaluación del estado realizada en el marco del Plan Hidrológico de la DHCMA (aprobado en 2012 con la información de diciembre de 2009). A su vez, de las 9 masas definidas en *mal estado*, 6 de ellas presentaban un *mal estado químico*. Estas 6 masas son (Figura IV-11): Sierra Gibalto-Arroyo Marín (060.28), Sierra de

Archidona (060.030), Llanos de Antequera-Vega de Archidona (060.033), Sierra de Teba-Almargen-Campillos (060.035), Bajo Guadalhorce (060.037) y Sierra de las Nieves-Prieta (060.046).

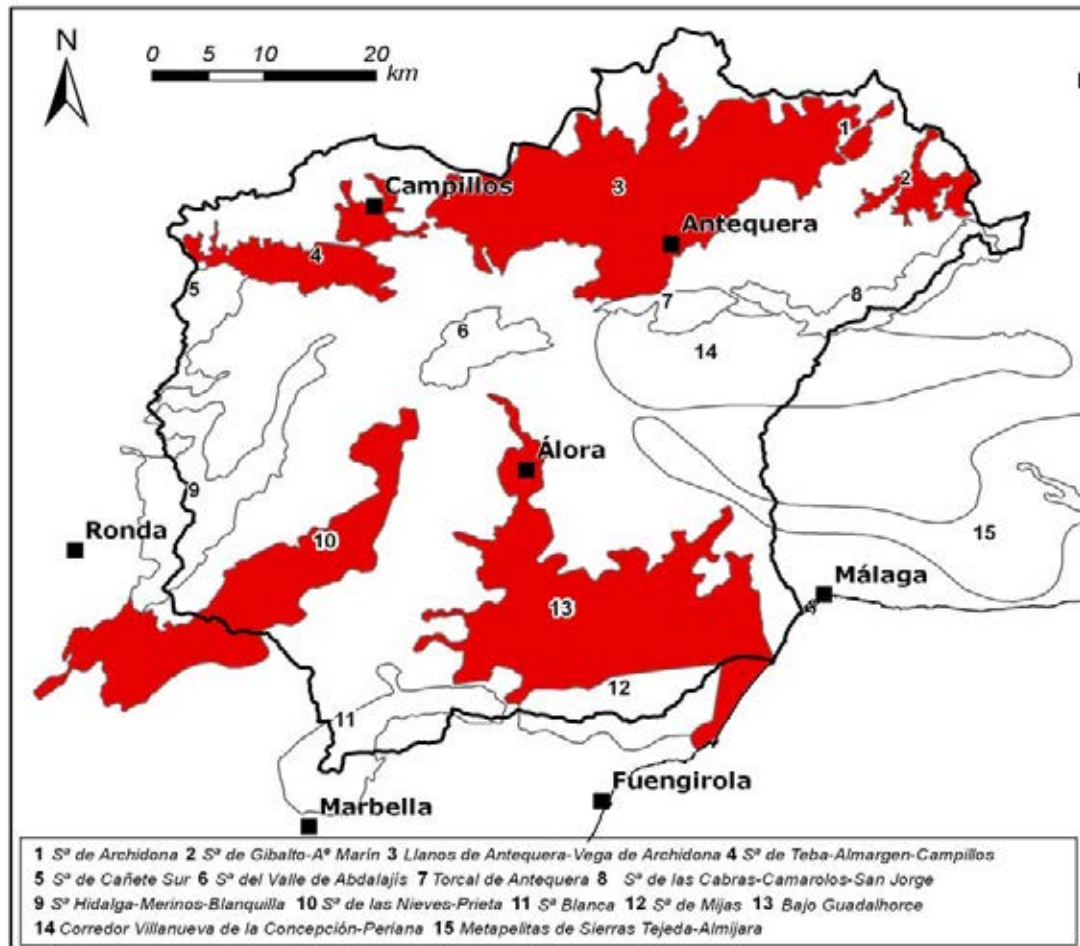


Figura IV-11. Masas de agua subterránea en mal estado químico (Fuente: Consejería de Agricultura, Pesca y Medio Ambiente, 2012).

El principal motivo del incumplimiento del buen estado químico (Tabla IV-7) fue la presencia de altas concentraciones de nitratos (5 de las 6 masas), en tres de ellas se registraron además claros indicios de salinización, con elevadas concentraciones de cloruros, sulfatos y sodio. Una sola masa de agua (S^a de las Nieves-Prieta) fue definida en mal estado químico debido a los vertidos puntuales de aguas residuales que causaron la aparición de salmonella y concentraciones de amonio y nitritos por encima de los límites establecidos.

Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

Código DHCMA	Código mapa	Nombre MASubt	Valoración (2005)	Estado (2012)	Estado Químico (2012)	Parámetros responsables Mal Estado Químico
060.028	2	Sierra de Gibalto-Arroyo Marín	En estudio	Malo	Malo	NO ₃ ⁻
060.030	1	Sierra de Archidona	En riesgo	Malo	Malo	NO ₃ ⁻
060.031	8	Sierra de las Cabras-Camarolos-San Jorge	No riesgo	Bueno	Bueno	-
060.032	7	Torcal de Antequera	En estudio	Malo	Bueno	-
060.033	3	Llanos de Antequera-Vega de Archidona	En riesgo	Malo	Malo	NO ₃ ⁻ Salinización: C.E., Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
060.035	4	Sierra de Teba-Almargen-Campillos	En riesgo	Malo	Malo	NO ₃ ⁻ Salinización: C.E., Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
060.036	6	Sierra del Valle de Abdalajís	No riesgo	Bueno	Bueno	-
060.037	13	Bajo Guadalhorce	En riesgo	Malo	Malo	NO ₃ ⁻ Salinización: C.E., Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
060.038	12	Sierra de Mijas	En riesgo	Malo	Bueno	-
060.041	5	Sierra de Cañete Sur	En estudio	Bueno	Bueno	-
060.043	9	Sierra Hidalga-Merinos-Blanquilla	No riesgo	Bueno	Bueno	-
060.046	10	Sierra de las Nieves- Prieta-Alcaparaín	No riesgo	Malo	Malo	Aguas Residuales: NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , Salmonella
060.065	15	Metapelitas de Sierra Tejeda-Almijara	En estudio	Bueno	Bueno	-
060.066	14	Corredor Villanueva de la Concepción-Periana	En estudio	Bueno	Bueno	-
060.067	11	Sierra Blanca	En estudio	Malo	Bueno	-

Tabla IV-8. Masas de agua oficiales en la cuenca del Río Guadalhorce, resultado de la evaluación del riesgo (año 2005), resultado de la evaluación del estado global y del estado químico (año 2012) y principales parámetros causantes del incumplimiento del buen estado.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el establecimiento de los valores umbral (VU) se ha seguido la metodología descrita en el Capítulo 3 (Apartado 3.5), a través de la cual se han calculado los VU mediante la comparación entre los niveles de referencia (NR) y los valores criterio (VC). Los VC empleados son los correspondientes a las concentraciones límite que recoge el RD 140/2003 por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano (BOE, 2003). Al ser este el criterio más restrictivo y proteccionista asegura que los valores umbral definidos sean “respetuosos” con los restantes receptores y usos definidos.

Los resultados obtenidos tras la comparación entre los VC y los NR calculados en el Apartado 4.1.1 se exponen en la tabla IV-9, en la que se resumen los parámetros y las concentraciones obtenidas para los valores umbral. Entre paréntesis se muestran los códigos de las masas de agua subterránea para las cuales han sido fijados. Las concentraciones que se muestran en la columna de “Valor Umbral” corresponden a la horquilla de valores entre las que se sitúan los valores umbral para esas masas de agua determinadas.

Los casos en los que los VU superan los NR se deben a las situaciones en las que estos superan de forma natural las concentraciones máximas establecidas en el RD 140/2003 para aguas de bebida. En estos casos se ha equiparado el VU al NR (Capítulo III, Apartado 3.5).

Para los parámetros en los que no se pudo establecer NR (As, Cd, Pb y Hg), como consecuencia de la falta de información en las series históricas, se ha procedido a establecer el VU de acuerdo con el valor marcado por el RD 140/2003. De igual forma se ha procedido con los parámetros para los que el Nivel de Cuantificación (NC) analítico era prácticamente el mismo que el límite establecido por el citado Real Decreto (caso del tricloroetileno y tetracloroetileno).

Parámetros del Anexo II de la Directiva 2006/118/CE

Parámetros	RD 140/2003	Valor umbral	Masas para las que se ha establecido
Arsénico (mg/L)	0.01	0.01	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)
Cadmio (mg/L)	0.005	0.005	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)
Plomo (mg/L)	0.025	0.025	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)
Mercurio (mg/L)	0.001	0.001	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)
Amonio (mg/L)	0.5	0.5	Grupo de masas de agua subterránea (060.033, 060.035, 060.037)
Cloruros (mg/L)	250	130 - 260	Grupo de masas de agua subterránea (060.033, 060.035, 060.037)
Sulfatos (mg/L)	250	130 - 770	Grupo de masas de agua subterránea (060.033, 060.035, 060.037)
C.E. (µS/cm)	2500	1400 - 2800	Grupo de masas de agua subterránea (060.033, 060.035, 060.037)
Tricloroetileno	0.01	0.01	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)
Tetracloroetileno	0.01	0.01	Masas definidas en mal estado químico. (060.028, 060.030, 060.033, 060.035, 060.037, 060.046)

Tabla IV-9. Parámetros del Anexo II de la DAS, valores límite establecidos por el RD 140/2003, valor umbral establecido y masas de agua subterráneas para las que se establece.

4.3 EVALUACIÓN DEL ESTADO QUÍMICO

La evaluación del estado químico (EEQ) se ha realizado con arreglo a la metodología descrita en el Capítulo III (Apartado 3.6).

4.3.1 Resultados de la EEQ en las masas de agua subterráneas.

Los resultados obtenidos tras el diagnóstico individual a las masas de agua subterráneas definidas en *mal estado químico* (año 2012) se exponen a continuación. Así

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mismo se incluyen los parámetros causantes del mal estado, los valores umbrales definidos y una breve descripción de la problemática que presenta cada masa de agua subterránea.

- **060.028 Sierra de Gibalto-Arroyo Marín**

MASubt	<u>060.028 Sierra de Gibalto-Arroyo Marín</u>
Salinización	<p>Sí.</p> <p>Parámetros responsables: C.E., Cl⁻, SO₄²⁻.</p>
Nitratos	<p>Sí.</p> <p>NO₃⁻ de origen agrario, como consecuencia de las actividades agrícolas que se llevan a cabo. El uso de fertilizantes sobre los aluviales hace que tanto en el sector de Arroyo Marín, como el del Arroyo de la Fuente de la Lana, se registren concentraciones de nitratos superiores a las normas de calidad.</p>
Valor Umbral	<p>C.E. : 1500 – 2500 µS/cm</p> <p>Cl⁻: 130-250 mg/L</p> <p>SO₄²⁻: 140-250 mg/L</p>
EEQ	<p>Puntos de control Red DHCMA: 2</p> <p>MD5098 (Manantial de la Lana): Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos.</p> <p>MD5099 (Sondeo de la Lana): La concentración media de NO₃⁻ = 52,6</p> <p>Diagnóstico:</p> <p>En el sector de Arroyo Marín hay evidencias de salinización que hace inutilizable esta agua para abastecimiento urbano.</p> <p>La superficie afectada por la contaminación por NO₃⁻ se considera significativa en relación a la superficie total de la masa de agua (>20%)</p> <p>Resultado</p> <p>MAL ESTADO QUÍMICO</p>

- **060.030 Sierra de Archidona**

MASubt	<u>060.030 Sierra de Archidona</u>
Salinización	<p>No</p> <p>Parámetros responsables: -</p>



MASubt	060.030 Sierra de Archidona
Nitratos	No. Únicamente se detectan NO_3^- y NO_2^- de origen residual
Valor Umbral	-
	<p>Puntos de control Red DHCMA: 2</p> <p>MD5103 (Pozo Moya): Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos.</p> <p>MD5104 (Pozo Calderón): Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos.</p> <p>Diagnóstico:</p> <p>Se detecta la presencia de hidrocarburos en un solo punto de control y una sola medida.</p> <p>Se considera que la contaminación es de origen puntual y no se ha tenido en cuenta al realizar el diagnóstico de la masa de agua ya que la superficie de la zona afectada no supera el 20% de la superficie total de la masa.</p> <p>Resultado</p> <p>BUEN ESTADO QUÍMICO</p>

- **060.033 Llanos de Antequera-Vega de Archidona.**

MASubt	060.033 Llanos de Antequera-Vega de Archidona
Salinización	<p>Sí.</p> <p>Parámetros responsables: CE, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺</p> <hr/> <p>Sí. NO_3^- de origen agrario. Pesticidas.</p>
Nitratos	<p>La presión más importante a la que está sometida esta masa es la intensa actividad agrícola que se desarrolla directamente sobre la superficie de gran parte de ella. En la totalidad de los puntos de control que se registran actualmente se superan los 40 – 50 mg/L de NO_3^-, llegando en muchos casos a superar los 100 – 150 mg/L.</p> <hr/> <p>Sí.</p> <p>Parámetros responsables:</p>
Contaminación Puntual	<p>- NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+</p> <p>- Se, Fe</p> <p>Una decena de núcleos urbanos que vierten las aguas residuales directamente a los cauces. Existencia de campos de golf, vertederos de residuos sólidos,</p>

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MASubt	060.033 Llanos de Antequera-Vega de Archidona
	cementeras y gasolineras.
	C.E. : 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
	Cl ⁻ : 150 - 250 mg/L
	SO ₄ ²⁻ : 250 - 670 mg/L
	Na ⁺ : 100 – 200 mg/L
	NO ₂ ⁻ : 0.25 mg/L
	NH ₄ ⁺ : 0.25 mg/L
	Puntos de control Red DHCMA: 5
	MD5110. NO ₃ ⁻ = 87mg/L, SO ₄ ²⁻ = 767 mg/L
	MD5111. NO ₃ ⁻ = 110 mg/L, SO ₄ ²⁻ = 698 mg/L
Valor Umbral	MD5112. NO ₃ ⁻ = 141 mg/L, Cl ⁻ = 255 mg/L
	MD5113. NO ₃ ⁻ = 50 mg/L
	MD5222. NO ₃ ⁻ = 73 mg/L
	Diagnóstico:
	Todos los puntos de control con los que se cuenta con datos posteriores al 2005 (13 en total) registran concentraciones de nitratos superiores a los 50 mg/L. Por tanto, la superficie afectada se considera significativa en relación a la superficie total de la masa de agua (> 20%).
	En 2014 las concentraciones de NO ₃ ⁻ han continuado por encima de los 100 mg/L
	Resultado
	MAL ESTADO QUÍMICO

- **060.035 Sierra de Teba-Almargen-Campillos**

MASubt	060.035 Sierra de Teba-Almargen-Campillos
	Sí.
Salinización	Parámetros responsables: CE, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
Nitratos	Sí. NO ₃ ⁻ de origen agrario como consecuencia de la importante actividad ganadera que se desarrolla sobre la masa.

MASubt	060.035 Sierra de Teba-Almargen-Campillos
Contaminación Puntual	<p>Sí</p> <p>Parámetros responsables</p> <ul style="list-style-type: none"> - NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ - Hidrocarburos <p>El amplio desarrollo alcanzado por las granjas de cerdos y las industrias asociadas, mataderos, balsas de purines, etc. apuntan a este sector como motivo principal de la aparición de compuestos nitrogenados.</p>
	<hr/> <p>C.E. : 1600 - 3000 µS/cm</p> <p>Cl⁻: 180 - 250 mg/L</p> <p>SO₄²⁻: 250 - 300 mg/L</p> <p>Na⁺: 140 – 200 mg/L</p> <p>NO₂⁻: 0.25 mg/L</p> <p>NH₄⁺ : 0.25 mg/L</p>
Valor Umbral	<ul style="list-style-type: none"> - Puntos de control Red DHCMA: 2 <p>MD5118 (Manantial de Torrox). Ningún parámetro supera los VU o NC</p> <p>MD5224 (Cooperativa de Teba) NO₃⁻ = 158 mg/L, SO₄²⁻ = 375 mg/L</p>
	<ul style="list-style-type: none"> - Diagnóstico: <p>La evaluación del estado de esta masa resulta complicada debido al escaso número de puntos de los que se dispone. Cuenta únicamente con registros pertenecientes a dos puntos de control, uno ubicado en el sector carbonático (Sierra de Teba) y otro en el sector de Almargen en una cooperativa de cerdos. Pero el mal estado se ha definido debido a que presentan concentraciones de NO₃⁻ superiores a los 150 mg/L de media, alcanzando valores máximos de 400 mg/L y a que esta masa está definida como Zona Vulnerable a la contaminación por nitratos, por lo que la superficie afectada se considera significativa en relación a la superficie total de la masa de agua (> 20%).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Resultado <p>MAL ESTADO QUÍMICO</p>

• **060.037 Bajo Guadalhorce**

MASubt	060.037 Bajo Guadalhorce
Salinización	<p>Sí.</p> <p>Parámetros responsables: CE, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺</p> <p>Existen problemas de salinización generalizados en la masa debido a los retornos de riego y al riego de los cultivos con aguas procedentes del embalse del Guadalhorce muy mineralizadas. A esto se le suma la presencia de sulfatos en los fertilizantes, llegando a obtenerse concentraciones de hasta 450 mg/L y conductividades de 3800 μS/cm en sectores alejados de la línea de costa, sin influencia por tanto de la intrusión marina.</p>
Nitratos	<p>Sí. NO₃⁻ de origen agrario. La presión más importante a la que está sometida esta masa es la intensa actividad agrícola que se desarrolla directamente sobre la superficie de gran parte de la masa. En muchos de los puntos de control que se registran actualmente se superan los 70 mg/L de NO₃⁻, llegando en muchos casos a superar los 100- 120 mg/L.</p>
Contaminación Puntual	<p>Sí.</p> <p>Parámetros responsables:</p> <ul style="list-style-type: none"> - NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ - Hidrocarburos - Pb - Se, Fe, Mn <p>Los compuestos nitrogenados, como el amonio o nitrito, se detectan de forma continuada sobre todo en la margen izquierda del río, en el sector cercano a la desembocadura, donde se concentran todas las actividades del polígono industrial. También es en este sector donde se encuentran los problemas por contaminación bacteriológica y concentraciones de oxígeno disuelto muy bajas, por lo que deben ser motivo de vertidos residuales, etc.</p>
Valor Umbral	<p>C.E. : 2500 μS/cm</p> <p>Cl: 250 mg/L</p> <p>SO₄²⁻: 250 - 300 mg/L</p> <p>Na⁺: 115 – 200 mg/L</p> <p>NO₂⁻: 0.25 mg/L</p> <p>NH₄⁺ : 0.25 mg/L</p>
	<p>- Puntos de control Red DHCMA: 11</p> <p>MD5123 (La Aldea): Ningún parámetro supera los VU o NC</p>

MASubt	060.037 Bajo Guadalhorce
	MD5124: Ningún parámetro supera los VU o NC
	MD5125 (Aeropuerto): $\text{NO}_3^- = 92 \text{ mg/L}$, $\text{SO}_4^{2-} = 311 \text{ mg/L}$, $\text{CE} = 2515 \text{ }\mu\text{S/cm}$
	MD5126 (Guadalmar): $\text{SO}_4^{2-} = 611 \text{ mg/L}$, $\text{CE} = 4912 \text{ }\mu\text{S/cm}$, $\text{Cl}^- = 1282,4 \text{ mg/L}$
	MD5127 (Piezom. Aljaima): $\text{NO}_3^- = 58 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}^- = 264 \text{ mg/L}$
	MD5128 (Aljaima): $\text{Cl}^- = 258 \text{ mg/L}$
	MD5129 (Fahala1): $\text{SO}_4^{2-} = 276 \text{ mg/L}$, $\text{Cl}^- = 396 \text{ mg/L}$
	MD5133 (El Chano): Ningún parámetro supera los VU o NC
	MD5225 (Abast. a Calderón): Ningún parámetro supera los VU o NC
	MD5226 (Abast. A Romeral): Ningún parámetro supera los VU o NC
	MD5247 : $\text{NO}_3^- = 118 \text{ mg/L}$
	- Diagnóstico: La mayoría de los puntos de control actuales registran concentraciones de nitratos superiores a los 50 mg/L. Y de igual forma sucede con los parámetros indicadores de salinización. Por tanto, la superficie afectada se considera significativa en relación a la superficie total de la masa de agua (> 20%). Los sondeos de Aljaima y Fahala, que presentan incumplimientos de las normas de calidad por concentraciones de nitratos superiores a los 50 mg/L y están destinados a abastecimiento. También se incumplen parámetros como la conductividad eléctrica, cloruros, sulfatos y sodio en estos mismos puntos de control.
	- Resultado MAL ESTADO QUÍMICO

- **060.046 Sierra de las Nieves-Prieta**

MASubt	060.046 Sierra de Las Nieves-Prieta
	No
Salinización	Parámetros responsables: -
Nitratos	No. Únicamente se detectan NO_2^- , NH_4^+ y Salmonella de origen residual en dos campañas

Valor Umbral

NH₄⁺: 0.25 mg/L

NO₂: 0.25 mg/L

- **Puntos de control Red DHCMA: 3**

MD5153: Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos.

MD5154: Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos.

MD5155: Ningún valor medio supera las NC o los VU establecidos

- **Diagnóstico:**

El manantial de El Plano, situado en las inmediaciones del núcleo de Yunquera ha registrado de forma más o menos continuada presencia de concentraciones de amonio y nitritos, aunque en concentraciones siempre inferiores a los valores umbral. También se ha detectado contaminación bacteriana (*escherichia coli*, coliformes fecales y la presencia de *salmonella*), por lo que su origen debe proceder de aguas residuales.

Pese a la presencia de contaminación puntual, no se ha tenido en cuenta al realizar el diagnostico ya que la superficie de la zona afectada no supera el 20% de la superficie total de la masa.

- **Resultado**

BUEN ESTADO QUÍMICO

4.4 EVALUACIÓN DE TENDENCIAS

4.4.1 Resultados del análisis de tendencias en las masas de agua subterráneas del Río Guadalhorce

Para la evaluación de tendencias de contaminantes se emplearon dos redes de muestreo diferente; por un lado la red oficial perteneciente a la DHCMA y por otro la propia red de muestreo. La primera de ellas se utilizó para realizar la evaluación de tendencias propiamente dicha y la segunda para explicar los procesos químicos evidenciados en las tendencias resultantes. La figura IV-12 muestra las dos redes de control empleadas y su ubicación en la cuenca del Río Guadalhorce.

La tabla IV-10 resume las evaluaciones obtenidas en cuanto a las tendencias hidroquímicas ascendentes, descendentes y con cambios no significativos para el conjunto de puntos muestreados, mientras que la tabla IV-11 presenta con mayor detalle el análisis estadístico tendencial de los 45 puntos de muestreo, los resultados de los diferentes test Mann-Kendall (valor S de MK, valor Z de MK, p-valor y la Ho) y la magnitud de la tendencia

(unidades/año) obtenida a través de la pendiente de Sen.

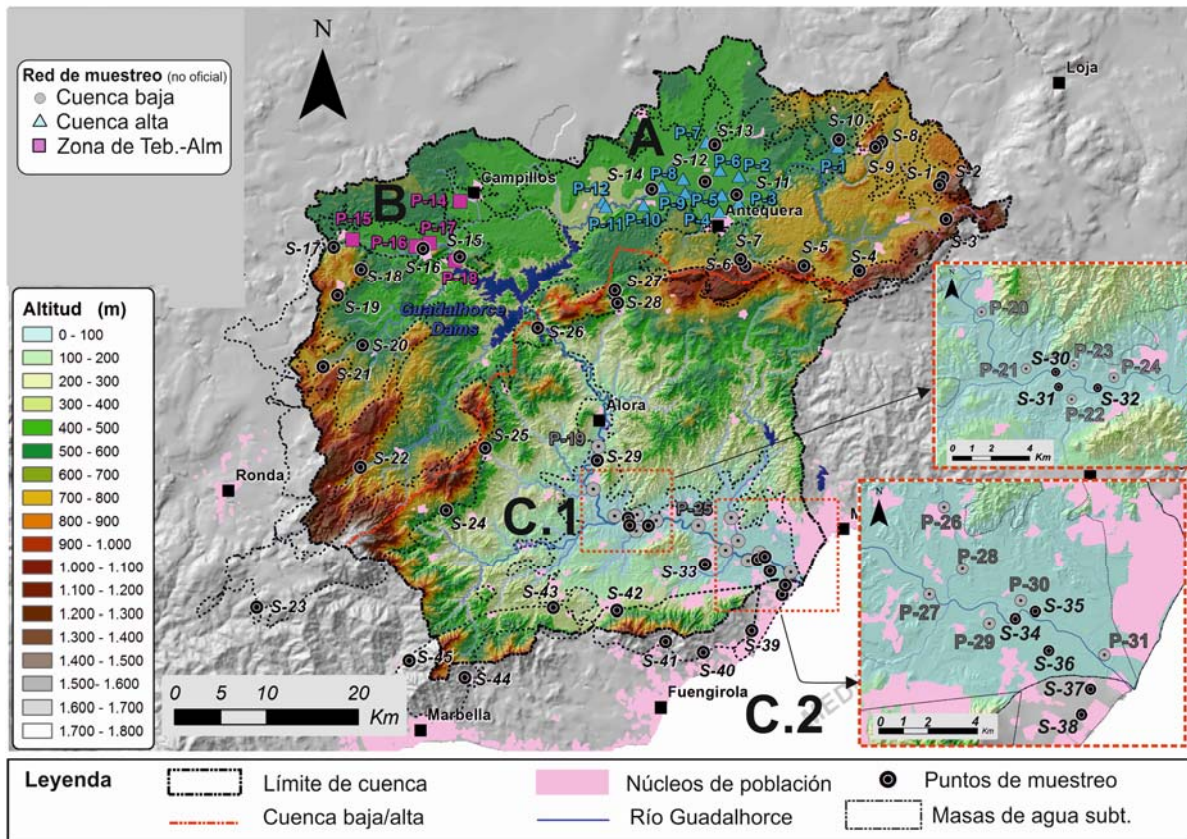


Figura IV-12. El área de la cuenca del Río Guadalhorce con la red de monitoreo oficial utilizada en análisis de tendencias (puntos negros) y la red de muestreo propia utilizada para la recolección de datos hidroquímicos e isotópicos. Las dos cajas punteadas en rojo identifican dos zonas específicas de la cuenca baja en detalle.

Del total de puntos de muestro, uno de ellos (S-19) no pudo ser evaluado debido al escaso número de registros que presenta (3), por lo que los puntos de control que finalmente formaron parte de esta análisis fueron 44. De este número, 22 puntos de muestro (50%) se caracterizaron por presentar una tendencia al alza, mientras que 17 (38,7%) mostraron una tendencia descendente.

La conductividad eléctrica y la concentración de sulfatos son las variables hidroquímicas con el mayor número de tendencias ascendentes (10 en cada caso, 22,7%), seguidos de la concentración en sodio y cloruros (6 cada uno, 13,6%). En cuanto a la concentración de nitratos, 4 puntos de muestro (9%) presentaron tendencias crecientes, seguido del contenido en nitritos (2 puntos, 4%), mientras que ningún punto evidenció tendencias ascendentes para la concentración en amonio.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

	NÚMERO DE POZOS			Suma
	Crecientes	Decrecientes	No significativas	
NO_3^-				
Total de puntos	4	8	32	44
Altas (>50 mg/L)	2	2	8	12
Moderadas (20-50 mg/L)	0	2	3	5
Bajas (< 20 mg/L)	2	4	21	27
C.E.				
Total de puntos	10	6	28	44
Altas (>2500 nS/cm)	2	2	6	10
Moderadas (1000-2500 nS/cm)	0	2	4	6
Bajas (< 1000 nS/cm)	8	2	18	28
SO_4^{2-}				
Total de puntos	10	6	28	44
Altas (>250 mg/L)	5	2	7	14
Moderadas (100-250 mg/L)	1	0	2	3
Bajas (<100 mg/L)	4	4	19	27
Cl⁻				
Total de puntos	4	9	31	44
Altas (>250 mg/L)	1	4	6	11
Moderadas (100 - 250 mg/L)	1	1	2	4
Bajas (<100 mg/L)	2	4	23	29
Na⁺				
Total de puntos	6	3	35	44
Altas (>200 mg/L)	0	0	6	6
Moderadas (100-200 mg/L)	2	2	3	7
Bajas(< 100 mg/L)	4	1	26	31
NO_2^-				
Total de puntos	1	2	31	34
Altas (> 1 mg/L)	0	0	1	1
Bajas (< 1 mg/L)	1	2	30	33
NH_4^+				
Total de puntos	0	2	38	40
Altas (>0,5 mg/L)	0	0	0	0
Bajas (<0,5 mg/L)	0	2	38	40
O₂				
Total de puntos	17	3	20	40

Tabla IV-10. Concentraciones y clasificación de las tendencias en el área de estudio (Redes oficiales de calidad química de las masas de agua subterráneas)

En cuanto a la concentración de nitratos, tan solo 4 puntos de muestreo (9%) resultaron con tendencias crecientes, seguido del contenido en nitritos (2 puntos, 4%), mientras que para la concentración en amonio no se observó ningún punto con tendencia ascendente. La tabla IV-10 y figura IV-13 muestran los puntos con concentraciones altas, que incluso superaron los valores umbral en relación con los estándares de calidad establecidos en el anexo I de la DAS y en la Directiva Europea relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (Unión Europea, 1998). Trece puntos de muestreo, ubicados en cuatro masas de agua subterránea diferentes (Figura IV-13), superaron el valor de la norma de calidad para la concentración en nitratos (50 mg/L), al igual que 10 para la conductividad eléctrica (2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 14 para los sulfatos (250 mg/L), 11 para los cloruros (250 mg/L) y 6 para el sodio (200 mg/L). Únicamente el punto de control S-16 tuvo concentraciones de nitrito por encima del valor umbral (0,5 mg/L) y ningún punto lo hizo para la concentración de amonio (0,5 mg/L).

El contenido en nitratos reflejó tendencias descendentes en 7 puntos de la red, pero solamente en dos se registran altas concentraciones de nitratos (S-16 y S-14). Del mismo modo, cinco puntos mostraron tendencias decrecientes para el contenido en sulfatos, aunque solo en el punto S-15 la concentración de sulfatos fue superior al valor límite. En cambio, en las variables hidroquímicas relacionadas con la salinización (C.E., Cl^- y Na^+) se observaron resultados desiguales: ocho puntos con tendencias decrecientes para el contenido en cloruros, seis para la conductividad eléctrica y únicamente tres para el sodio.

En los casos en los que se detectó una tendencia (ya fuese positiva o negativa), su cuantificación se realizó a través de la pendiente de Sen. La magnitud de la tendencia se expresa en unidades de incremento anual en la concentración de cada variable o como $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mg/L o $\mu\text{S}/\text{cm}$ por año) (Tabla IV-10). La variación anual de la concentración de nitrato varió de 0,025 mg/L (S-3) a 10,22 mg/L (S-10); para la CE, de 1.082 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (S-3) a 22.419 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (S-13) y para el contenido en sulfatos, de 0,153 mg/L (S-40) a 19,819 mg/L (S-38).

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Código MASubt	Punto	Fecha	Parámetro	MK S	MK Z	p-valor	Hipótesis Ho	Tendencia	Magnitud unidad/año	
060.028	S-1	2009-2014	C.E	21	1,79	0,074	Rechazada	Pob. Creciente	21,637	
			S-2	1980-2014	SO ₄ ²⁻	-64	-1,78	0,075	Rechazada	Pob. Decreciente
				Cl ⁻	-84	-2,20	0,028	Rechazada	Decreciente	-0,041
				NO ₂ ⁻	-48	-2,12	0,034	Rechazada	Decreciente	
060.030	S-8	2011-2014	NO ₃ ⁻	-16	-1,86	0,063	Rechazada	Pob. Decreciente	-0,937	
	S-9	1989-2014	NO ₃ ⁻	-32	-0,53	0,596	Aceptada	Sin tendencia		
			Cl ⁻	200	3,39	0,001	Rechazada	Creciente	0,282	
			Na ⁺	174	2,96	0,003	Rechazada	Creciente	0,207	
O ₂			50	2,43	0,015	Rechazada	Creciente	0,462		
060.031	S-3	1995-2014	NO ₃ ⁻	38	1,85	0,064	Rechazada	Pob. Creciente	0,025	
			C.E	37	1,78	0,075	Rechazada	Pob. Creciente	1,082	
			O ₂	20	2,00	0,045	Rechazada	Creciente		
	S-4	1981-2012	C.E	-73	-1,90	0,057	Rechazada	Pob. Decreciente	-2,312	
			SO ₄ ²⁻	-131	-3,43	0,001	Rechazada	Decreciente	-3,121	
			O ₂							
060.032	S-5	1989-2012	No existen tendencias significativas							
	S-6	1995-2014	No existen tendencias significativas							
	S-7	1980-2014	No existen tendencias significativas							
			O ₂	55	2,68	0,007	Rechazada	Creciente	0,491	
060.033	S-10	2012-2014	NO ₃ ⁻	12	6,00	2,104	Rechazada	Creciente	10,222	
	S-11	2002-2014	NO ₃ ⁻	15	0,58	0,563	Aceptada	Sin tendencia		
SO ₄ ²⁻			39	1,44	0,150	Aceptada	Sin tendencia			
Cl ⁻			45	1,67	0,094	Rechazada	Pob. Creciente	0,451		
O ₂			51	2,74	0,006	Rechazada	Creciente	0,546		
S-12			2002-2014	NO ₃ ⁻	9	0,33	0,742	Aceptada	Sin tendencia	
	C.E	-32		-1,28	0,201	Aceptada	Sin tendencia			
	SO ₄ ²⁻	46		1,85	0,064	Rechazada	Pob. Creciente	1,760		
	Cl ⁻	-55		-2,23	0,026	Rechazada	Decreciente	-3,387		
	O ₂	68		3,32	0,001	Rechazada	Creciente	0,441		
S-13	2002-2014	NO ₃ ⁻	-14	-0,49	0,622	Aceptada	Sin tendencia			
		C.E	67	2,50	0,012	Rechazada	Creciente	22,419		
		SO ₄ ²⁻	13	0,46	0,649	Aceptada	Sin tendencia			
		Cl ⁻	80	2,99	0,003	Rechazada	Creciente	7,686		
		Na ⁺	97	3,64	0,000	Rechazada	Creciente	2,557		
S-14	2002-2014									



Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

Código MASubt	Punto	Fecha	Parámetro	MK S	MK Z	p-valor	Hipótesis Ho	Tendencia	Magnitud unidad/año
060.035	S-15	1980-2014	NO ₃ ⁻	-46	-1,86	0,063	Rechazada	Pob. Decreciente	-2,296
			SO ₄ ²⁻	67	2,72	0,007	Rechazada	Creciente	16,868
			Cl ⁻	24	0,95	0,343	Aceptada	Sin tendencia	
			Na ⁺	46	1,86	0,063	Rechazada	Pob. Creciente	1,287
			O ₂	87	3,88	0,000	Rechazada	Creciente	0,456
			NO ₃ ⁻	192	3,11	0,002	Rechazada	Creciente	0,204
			C.E	174	2,81	0,005	Rechazada	Creciente	6,228
	S-16	2007-2014	SO ₄ ²⁻	-126	-2,03	0,042	Rechazada	Decreciente	-1,431
			Cl ⁻	-155	-2,50	0,012	Rechazada	Decreciente	-8,282
			Na ⁺	-136	-2,19	0,028	Rechazada	Decreciente	-0,433
			O ₂	52	2,30	0,022	Rechazada	Creciente	0,219
			NO ₃ ⁻	-31	-2,34	0,020	Rechazada	Decreciente	-26,462
			C.E	-4	-0,23	0,815	Aceptada	Sin tendencia	
			SO ₄ ²⁻	1	0,00	1,000	Aceptada	Sin tendencia	
060.036	S-26	2009-2014	Cl ⁻	13	0,93	0,350	Aceptada	Sin tendencia	
			Na ⁺	2	0,08	0,938	Aceptada	Sin tendencia	
			NO ₂ ⁻	26	1,86	0,063	Rechazada	Pob. Creciente	0,016
	S-27	1997-2014	C.E	-28	-2,82	0,005	Rechazada	Decreciente	
			SO ₄ ²⁻	-12	-1,15	0,251	Aceptada	Sin tendencia	
			Cl ⁻	-22	-2,19	0,029	Rechazada	Decreciente	
	S-28	1981-2014	SO ₄ ²⁻	51	1,72	0,095	Rechazada	Pob. Creciente	5,189
Cl ⁻			87	2,79	0,005	Rechazada	Creciente	2,866	
Na ⁺			79	3,22	0,001	Rechazada	Creciente	1,711	
060.037	S-29	2012-2014	No existen tendencias significativas						
	S-30	2002-2014	SO ₄ ²⁻	27	0,91	0,363	Aceptada	Sin tendencia	
060.037	S-31	2002-2014	Na ⁺	82	2,87	0,004	Rechazada	Creciente	0,208
			NO ₃ ⁻	29	1,06	0,288	Aceptada	Sin tendencia	
			C.E	34	1,25	0,211	Aceptada	Sin tendencia	
			SO ₄ ²⁻	63	2,35	0,019	Rechazada	Creciente	18,089
			Cl ⁻	35	1,29	0,198	Aceptada	Sin tendencia	
			Na ⁺	35	1,29	0,198	Aceptada	Sin tendencia	
			NH ₄ ⁺	-42	-1,69	0,091	Rechazada	Pob. Decreciente	-0,004
	O ₂	71	2,89	0,004	Rechazada	Creciente	0,299		
	S-31	2002-2014	NO ₃ ⁻	-22	-0,87	0,387	Aceptada	Sin tendencia	
			C.E	22	0,87	0,387	Aceptada	Sin tendencia	
			SO ₄ ²⁻	27	1,07	0,284	Aceptada	Sin tendencia	
Cl ⁻			14	0,54	0,592	Aceptada	Sin tendencia		
			Na ⁺	-2	-0,04	0,976	Aceptada	Sin tendencia	

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Código MASubt	Punto	Fecha	Parámetro	MK S	MK Z	p-valor	Hipótesis Ho	Tendencia	Magnitud unidad/año
S-32	1990-2014	O ₂	48	2,58	0,010	Rechazada	Creciente	0,228	
		NO ₃ ⁻	-69	-1,59	0,112	Aceptada	Sin tendencia		
		C.E	-86	-1,99	0,047	Rechazada	Decreciente	-27,836	
		SO ₄ ²⁻	-72	-1,46	0,017	Aceptada	Sin tendencia		
		Cl ⁻	-63	-1,45	0,148	Aceptada	Sin tendencia		
S-33	2012-2014	Na ⁺	-41	-0,93	0,350	Aceptada	Sin tendencia		
		C.E	11	1,88	0,060	Rechazada	Pob. Creciente	22,124	
		NO ₃ ⁻	-93	-2,99	0,003	Rechazada	Decreciente	-2,389	
		C.E	-122	-3,93	0,000	Rechazada	Decreciente	-105,099	
		SO ₄ ²⁻	-142	-4579,00	0,000	Rechazada	Decreciente	-16,806	
S-34	1990-2011	Cl ⁻	-109	-3,51	0,000	Rechazada	Decreciente	-17,644	
		Na ⁺	-86	-2,76	0,001	Rechazada	Decreciente	-9,648	
		O ₂	71	2,89	0,004	Rechazada	Creciente	0,151	
		NO ₃ ⁻	-42	-2,81	0,005	Rechazada	Decreciente	-8,525	
		C.E	-30	-1,99	0,047	Rechazada	Decreciente	-58,212	
S-35	2002-2011	SO ₄ ²⁻	-16	-1,03	0,301	Aceptada	Sin tendencia		
		Cl ⁻	-22	-1,44	0,150	Aceptada	Sin tendencia		
		Na ⁺	26	1,71	0,086	Rechazada	Pob. Creciente	2,042	
		NO ₂ ⁻	38	2,57	0,010	Rechazada	Creciente	0,016	
		NO ₃ ⁻	4	0,11	0,909	Aceptada	Sin tendencia		
S-36	2002-2014	C.E	-37	-1,36	0,173	Aceptada	Sin tendencia		
		SO ₄ ²⁻	41	1,70	0,096	Rechazada	Pob. Creciente	3,235	
		Cl ⁻	-70	-2,62	0,009	Rechazada	Decreciente	-5,268	
		Na ⁺	20	0,72	0,471	Aceptada	Sin tendencia		
		O ₂	78	3,17	0,002	Rechazada	Creciente	0,445	
S-37	2012-2014	NO ₃ ⁻	-1	0,00	1,000	Aceptada	Sin tendencia		
		SO ₄ ²⁻	-5	-0,75	0,452	Aceptada	Sin tendencia		
S-38	2002-2014	NO ₃ ⁻	-96	-3,60	0,000	Rechazada	Decreciente	-4,087	
		C.E	9	0,30	0,762	Aceptada	Sin tendencia		
		SO ₄ ²⁻	55	2,05	0,041	Rechazada	Creciente	19,819	
		Cl ⁻	50	2,01	0,046	Rechazada	Creciente	4,901	
		Na ⁺	11	0,38	0,705	Aceptada	Sin tendencia		
S-42	2012-2014	SO ₄ ²⁻	10	1,72	0,085	Rechazada	Pob. Creciente		
060.038 S-39	1991-2014	NO ₃ ⁻	103	2,39	0,017	Rechazada	Creciente	0,085	
		C.E	149	3,46	0,001	Rechazada	Creciente	5,786	
		SO ₄ ²⁻	75	1,73	0,184	Rechazada	Pob. Creciente	0,259	



Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

Código MASubt	Punto	Fecha	Parámetro	MK S	MK Z	p-valor	Hipótesis Ho	Tendencia	Magnitud unidad/año
	S-40	1980-2014	C.E	55	2,67	0,008	Aceptada	Creciente	1,700
			SO ₄ ²⁻	48	2,59	0,010	Rechazada	Creciente	0,153
			O ₂	-8	-1,72	0,086	Rechazada	Pob. Decreciente	-1,609
	S-42	1991-2014	No existen tendencias significativas						
060.041	S-17	1992-2014	No existen tendencias significativas						
			SO ₄ ²⁻	22	1,04	0,298	Aceptada	Sin tendencia	
	S-18	2011-2014	O ₂	-13	-1,80	0,072	Rechazada	Pob. Decreciente	
	S-19	2009-2012	No data						
060.043	S-20	1980-2014	C.E	132	2,59	0,010	Rechazada	Creciente	2,216
			SO ₄ ²⁻	-133	-2,61	0,090	Rechazada	Decreciente	-0,271
			Cl ⁻	-130	-2,56	0,011	Rechazada	Decreciente	0,000
			O ₂	66	2,93	0,003	Rechazada	Creciente	0,375
	S-21	1980-2008	C.E	40	2,14	0,032	Rechazada	Creciente	4,383
	S-22	2009-2012	No existen tendencias significativas						
060.046	S-23	1980-2014	NO ₃ ⁻	-97	-2,09	0,044	Rechazada	Decreciente	-0,070
			C.E	113	2,11	0,035	Rechazada	Creciente	1,603
	S-24	1980-2014	C.E	145	2,57	0,010	Rechazada	Creciente	2,203
SO ₄ ²⁻			165	3,62	0,000	Rechazada	Creciente	0,367	
NO ₂ ⁻			-87	-2,27	0,023	Rechazada	Decreciente	0,000	
O ₂			59	2,39	0,017	Rechazada	Creciente	0,424	
	S-25	2002-2014	No existen tendencias significativas						
060.067	S-43	2002-2014	No existen tendencias significativas						
	S-44	2009-2014	No existen tendencias significativas						
	S-45	2002-2014	No existen tendencias significativas						

Tabla IV-11. Resultados detallados de tendencias para cada punto de muestreo y los parámetros evaluados. Los valores por encima de los umbrales se muestran en rojo y más del 75% en naranja.

4.4.1.1 Tendencias en los sectores A y C.1

Las tendencias en los sectores A (Llanos de Antequera y Vega de Archidona) y C.1 (sector destinado al regadío del Bajo Guadalhorce) están directamente relacionadas con el riego ligado a la agricultura y la entrada de contaminantes procedentes de la fertilización (Urresti *et al.*, 2015). Los niveles de nitratos y sulfatos presentan valores muy por encima de las normas de calidad y los valores umbral (Figuras IV-13 y IV-14), con concentraciones medias de nitratos que varían de 50 mg/L (S-11) a 140 mg/L (S-12) en el sector A y entre 7

mg/L (S-33) y 102 mg/L (S-3) en el sector C.1, mientras que los niveles de sulfatos oscilan, en el sector A entre 57 mg/L (S-10) y 651 mg/L (S-14), y de 201 mg/L (S-31) a 253 mg/L (S-32) en el sector C.

En el Sector A, se observan tendencias ascendentes para los nitratos en el punto S-10 y de sulfatos en los puntos S-12 y S-14, asimismo el resto de los puntos de la red en esta área presenta concentraciones en nitratos superiores a 50 mg/L (Figura IV-13) y en tres de los cinco puntos también se supera el valor umbral de los sulfatos (250 mg/L). Sin embargo, estas tendencias crecientes no solo se observan en los parámetros normalmente relacionados con el uso de fertilizantes pues, además de los sulfatos (Figura IV-14), variables como la conductividad eléctrica, cloruros y sodio presentan tendencias crecientes asociadas con la salinización de las aguas (Figuras IV-14, IV-15 y IV-16). El proceso que provoca estas tendencias está relacionado con las bajas tasas de renovación por los procesos de rebombeo y acrecentado por la existencia de agua subterránea con alta mineralización, que se encuentra en este sector como consecuencia de la disolución del sustrato evaporítico (Carrasco *et al.*, 2008; Urresti *et al.*, 2015).

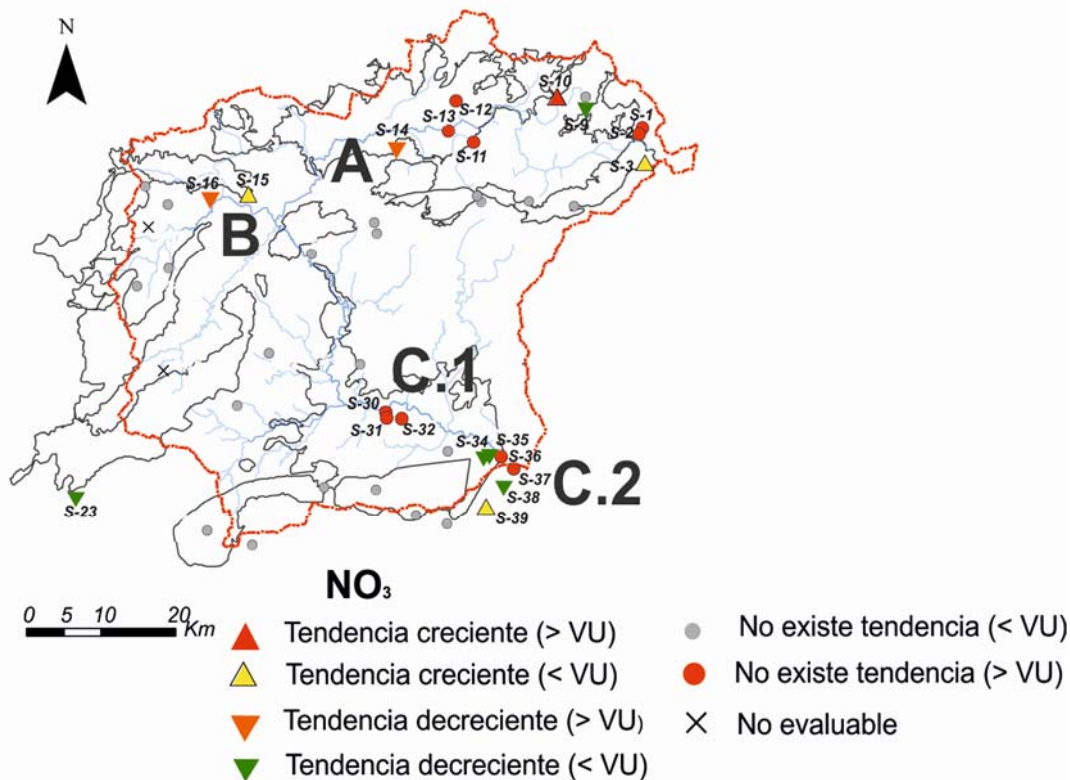


Figura IV-13. Resultados del análisis de tendencia para la variable nitratos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

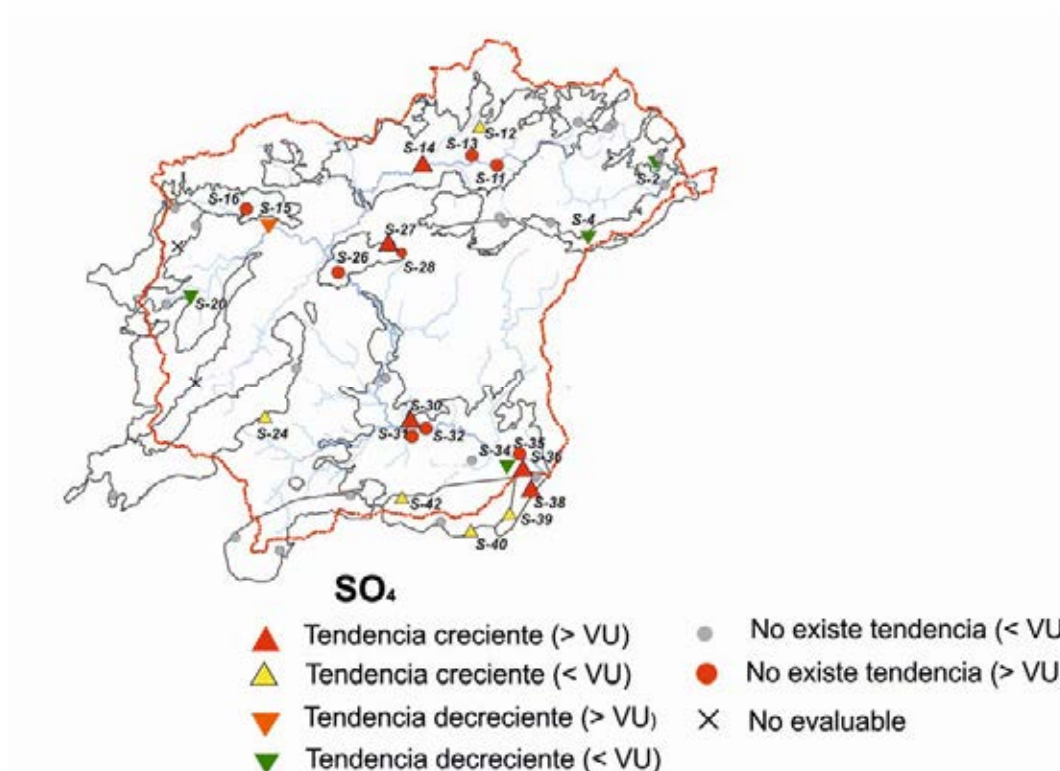


Figura IV-14. Resultados del análisis de tendencia para la variable sulfatos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

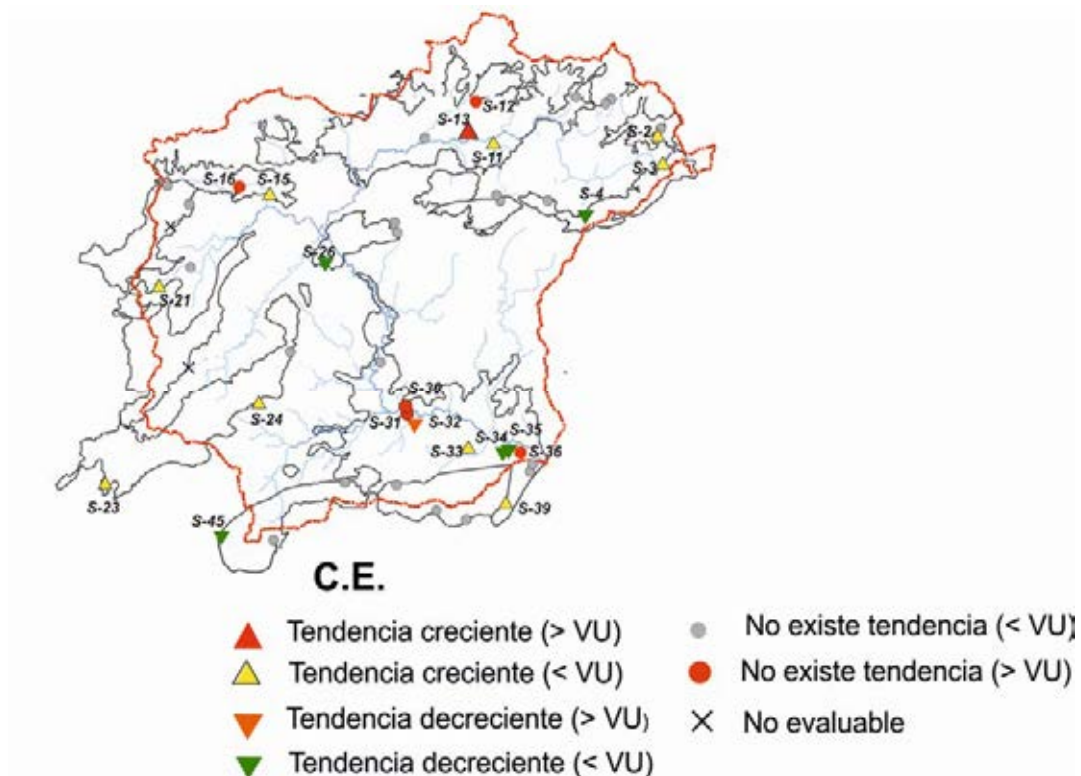


Figura IV-15. Resultados del análisis de tendencia para la variable conductividad eléctrica según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

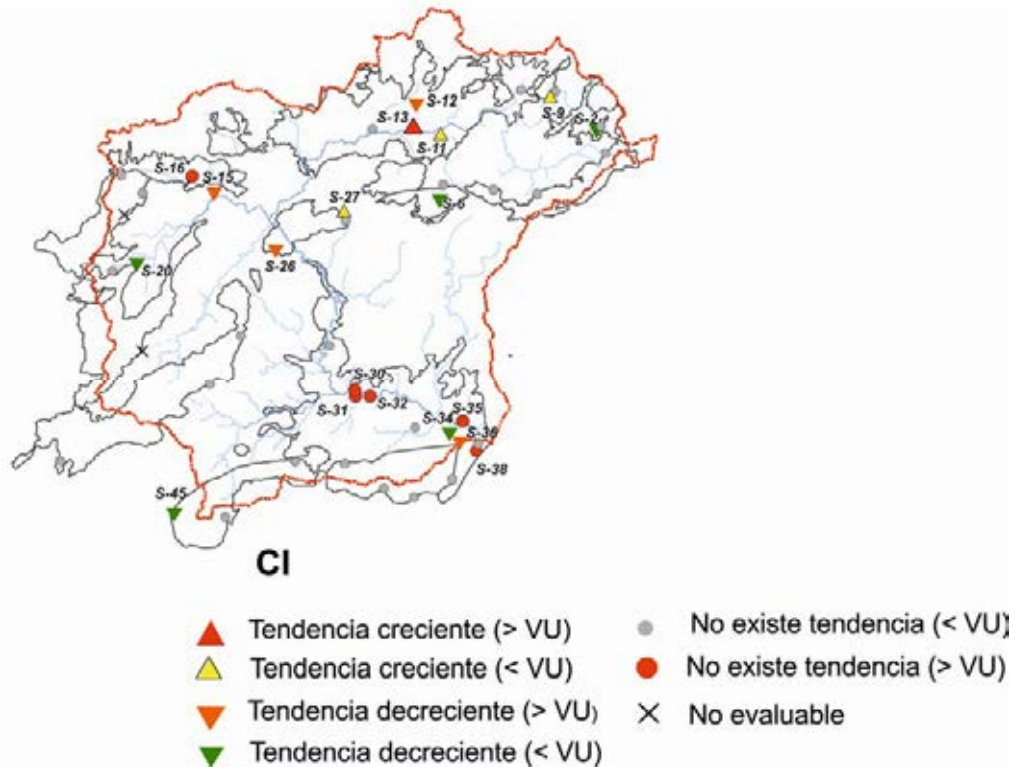


Figura IV-16. Resultados del análisis de tendencia para la variable cloruros según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

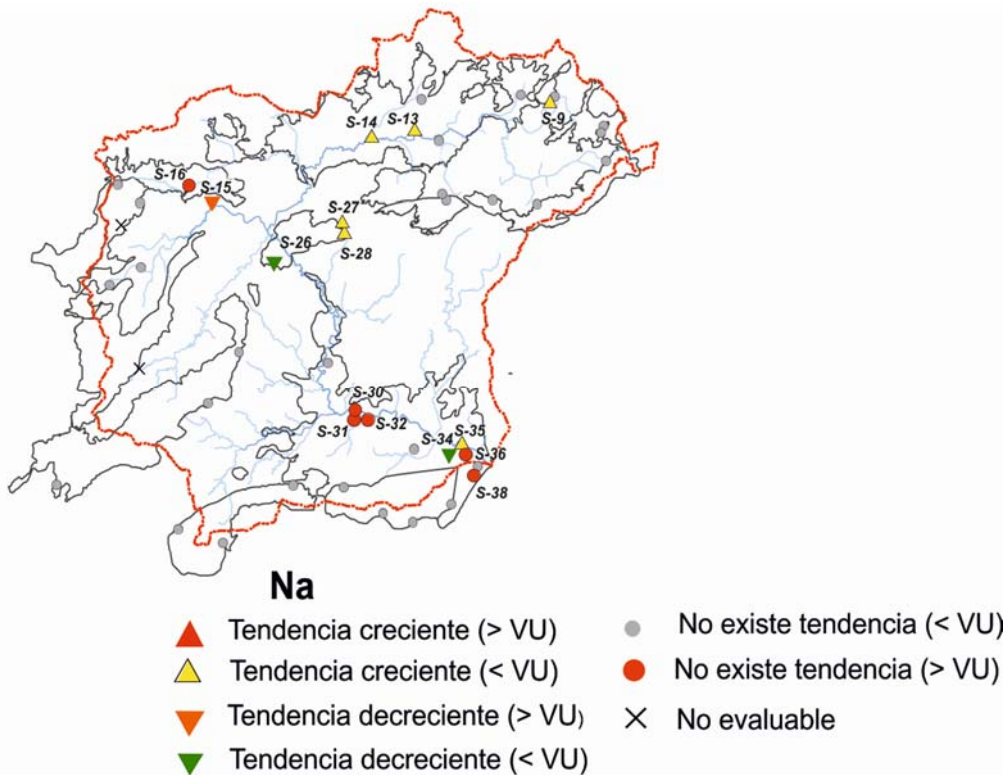


Figura IV-17. Resultados del análisis de tendencia para la variable sodio según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

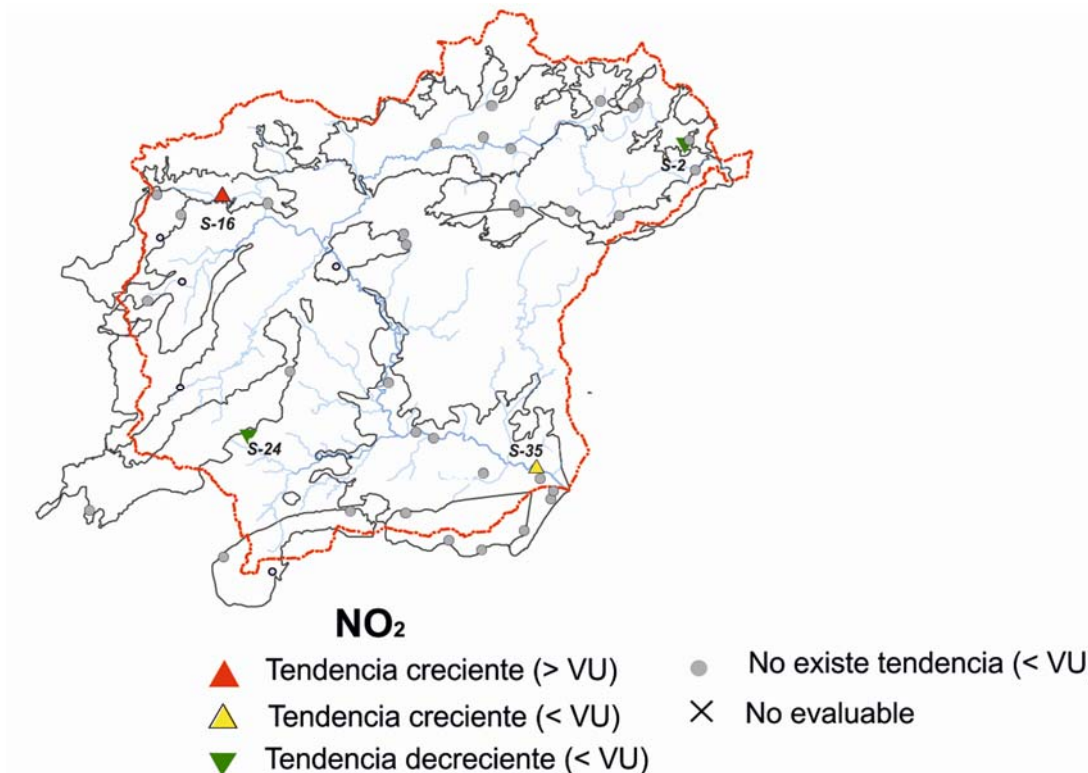


Figura IV-18. Resultados del análisis de tendencia para la variable nitratos según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

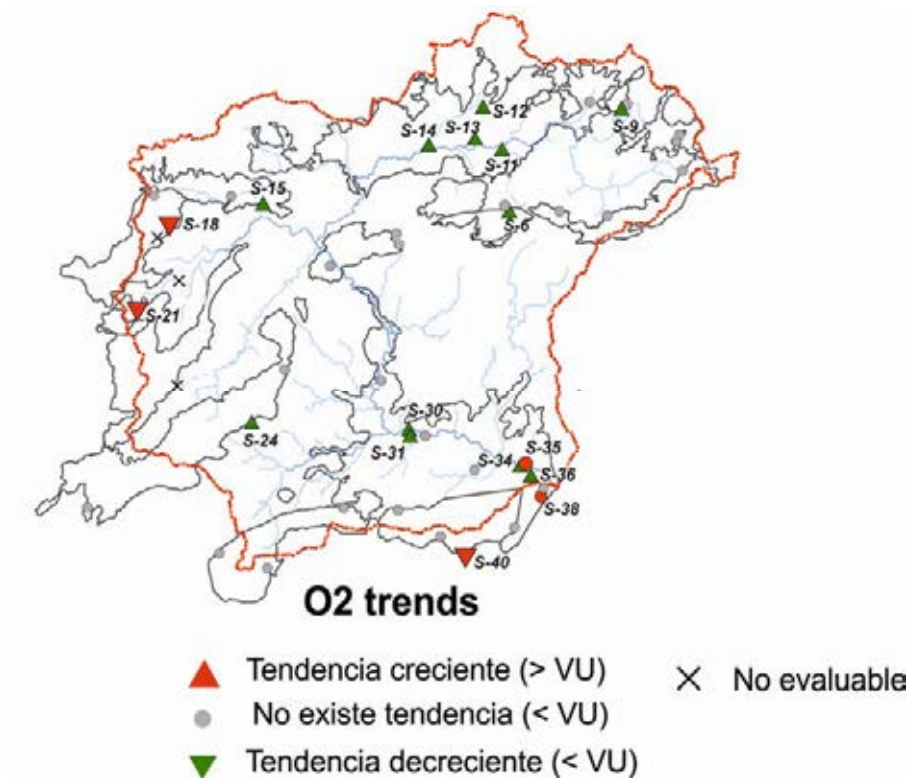


Figura IV-19. Resultados del análisis de tendencia para la variable oxígeno disuelto según las zonas de la cuenca, presiones existentes y la masa de agua subterránea.

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura IV-20 muestra la relación isotópica entre $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la molécula de agua, junto con la relación entre la concentración de Cl^- y $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ en los sectores de la cuenca con un desarrollo importante de las zonas de regadío. Para ello, se han utilizado datos de la red de muestreo de la Universidad de Málaga, obtenidos a partir de dos campañas de muestreo realizadas en los años 2007 y 2012 (Tabla IV-12).

Las composiciones isotópicas de las muestras de aguas subterráneas de los acuíferos de la cuenca del Río Guadalhorce muestran un rango de variación de -7,11 ‰ a -4,00 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y de -42,95 ‰ a -18,89 ‰ para $\delta^2\text{H}$. El diagrama $\delta^{18}\text{O}\text{-}\delta^2\text{H}$ muestra las posiciones de todas las muestras con respecto a la Línea Meteórica Mundial (GMWL: $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$; Craig, 1961). Las señales isotópicas de las aguas muestreadas revelan que la gran mayoría de las aguas subterráneas de la cuenca se ven afectadas por procesos de evaporación debido al enriquecimiento que muestran tanto la señal de oxígeno-18 y deuterio como la pendiente de las líneas de evaporación ($\delta\text{D} = 5 \cdot \delta^{18}\text{O} - x$). Este enriquecimiento ligado a importantes procesos de evaporación es indicativo de (1) la influencia del sistema de Presas del Guadalhorce (Figura II-6), que cubren una parte importante de las demandas de agua necesarias de las actividades de la cuenca inferior (efecto presa en la figura IV-20); y (2) los efectos del flujo de retorno del agua bombeada para riego y su enriquecimiento como consecuencia de la evaporación.

2007						2012					
Zona	Fecha	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Cl		Zona	Fecha	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Cl	
P-1	C.A.	2007	-5,31	-37,73	19,7	P-1	C.A.	2012	-5,93	-37,30	22,1
P-2	C.A.	2007	-5,07	-36,34	135,8	P-3	C.A.	2012	-6,30	-38,28	72,4
P-4	C.A.	2007	-6,46	-41,30	38,4	P-4	C.A.	2012	-7,11	-40,84	54,2
P-5	C.A.	2007	-5,90	-38,35	62,8	P-5	C.A.	2012	-6,48	-38,25	81,8
P-6	C.A.	2007	-4,80	-34,31	233,5	P-6	C.A.	2012	-5,03	-32,12	352,4
P-7	C.A.	2007	-6,57	-42,95	41,9	P-8	C.A.	2012	-5,98	-36,28	107,0
P-8	C.A.	2007	-4,00	-31,82	107,1	P-9	C.A.	2012	-6,84	-40,25	57,0
P-9	C.A.	2007	-5,38	-38,84	143,7	P-10	C.A.	2012	-6,18	-37,24	120,0
P-10	C.A.	2007	-5,52	-38,51	102,9	P-11	C.A.	2012	-6,13	-37,14	150,1



Implementación de la Directiva de Aguas Subterráneas (2006/118/CE) en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Aplicación de técnicas estadísticas e isotópicas.

2007						2012					
Zona	Fecha	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Cl	Zona	Fecha	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	Cl		
P-11	C.A.	2007	-5,11	-36,50	201,7	P-14	T-A	2012	-6,02	-36,49	114,6
P-12	C.A.	2007	-5,61	-37,81	205,9	P-16	T-A	2012	-5,72	-34,75	230,7
P-14	T-A	2007	-5,05	-35,92	117,9	P-17	T-A	2012	-5,49	-32,56	202,4
P-15	T-A	2007	-5,92	-39,29	180,5	P-18	T-A	2012	-6,86	-39,63	168,1
P-17	T-A	2007	-4,93	-35,23	444,2	P-19	C.B.	2012	-5,02	-29,50	741,8
P-18	T-A	2007	-6,00	-40,08	182,8	P-20	C.B.	2012	-5,47	-30,62	314,0
P-19	C.B.	2007	-4,39	-27,58	820,7	P-21	C.B.	2012	-5,38	-31,13	454,0
P-20	C.B.	2007	-5,17	-31,61	238,9	P-22	C.B.	2012	-5,73	-31,61	261,9
P-21	C.B.	2007	-4,98	-31,45	301,0	P-24	C.B.	2012	-5,91	-32,23	260,5
P-23	C.B.	2007	-5,72	-34,98	126,6	P-25	C.B.	2012	-5,55	-29,56	568,8
P-24	C.B.	2007	-5,66	-35,00	183,5	P-27	C.B.	2012	-5,44	-29,78	428,8
P-25	C.B.	2007	-4,50	-28,56	523,2	P-28	C.B.	2012	-5,80	-32,48	207,6
P-26	C.B.	2007	-4,03	-27,51	246,4	P-31	C.B.	2012	-4,01	-18,89	995,7
P-27	C.B.	2007	-4,64	-30,06	442,3	MEDIA					
P-28	C.B.	2007	-5,76	-38,76	170,4	C.A.		-5,785	-37,609	115,521	
P-29	C.B.	2007	-5,48	-31,60	129,6	Teba-Alm.		-5,749	-36,744	205,132	
P-30	C.B.	2007	-4,80	-29,86	288,9	C.B.		-5,171	-30,637	353,099	

Tabla IV-12. Valores isotópicos de la molécula de agua y concentraciones de cloruro en los pozos del área de estudio (datos de red de muestreo de la Universidad de Málaga) (C.A: Cuenca Alta, C.B: Cuenca Baja, T-A: Teba-Almargen).

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

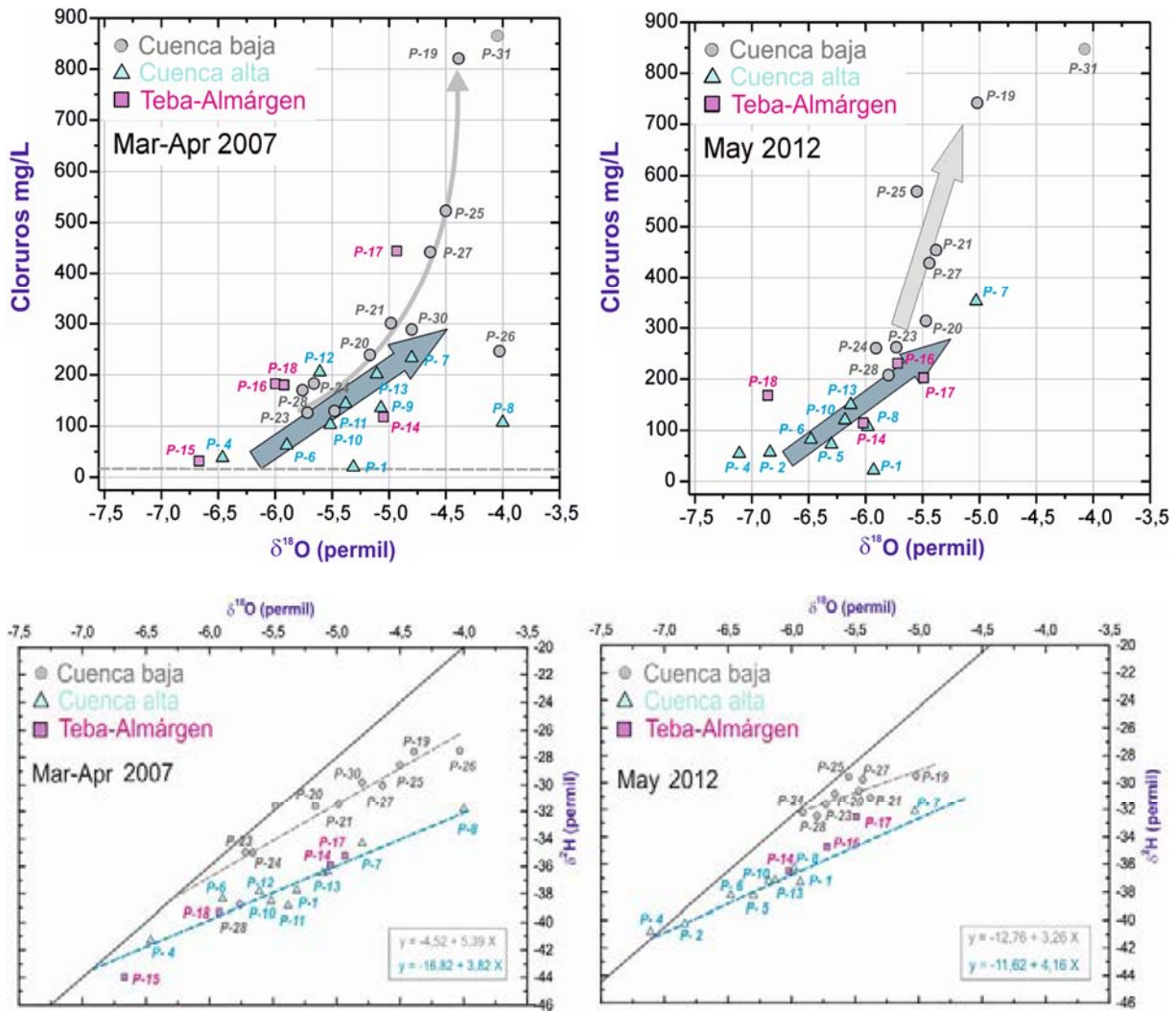


Figura IV-20. Relación entre $\delta^2H / \delta^{18}O$ de la molécula de agua y $Cl^- / \delta^{18}O$ en dos campañas diferentes (2007 y 2012; datos de red de muestreo de la Universidad de Málaga).

El efecto presa es evidente en los diagramas $\delta^{18}O - \delta^2H$ (Figura IV-20), en el espacio entre las muestras de las cuencas alta y baja. El sistema de presas recoge el agua de toda la cuenca alta y permanece embalsada hasta que es canalizada aguas abajo a otro embalse de menor tamaño. Por esta razón, el punto de muestreo P-19, que recibe el agua directamente desde este último embalse para satisfacer la demanda de regadío, mostró el valor más alto de agua evaporada en la campaña de muestreo de 2012 y el segundo más alto en la campaña 2007, en contra del modelo basado en la dirección de flujo subterráneo, en el que las aguas subterráneas más evaporadas tienen concentraciones de Cl^- mayores cuanto más próxima a la costa.

La figura IV-20 pone de manifiesto también la relación entre $\delta^{18}O - H_2O$ y Cl^- (mg/L) en

los sectores de la cuenca con un desarrollo importante de las zonas de regadío. El contenido en Cl^- presenta un rango de variación entre 19,7 mg/L en el punto P-1 (en la zona de cabecera del Guadalhorce) y 900 mg/L cerca de la costa (P-31). Los resultados de estos diagramas $\delta^{18}\text{O}-\text{Cl}^-$ evidencian una relación común entre los dos parámetros, ya que en las dos campañas realizadas se puede observar que cuanto mayor es la concentración de cloruros mayor es el $\delta^{18}\text{O}$, lo que significa que este enriquecimiento en la forma isotópica más pesada (^{18}O) es consecuencia de aguas más evaporadas. Los dos gráficos también evidencian que la relación entre estos dos parámetros corresponde a un ajuste exponencial, de manera que en los puntos de la red de la cuenca baja presentan valores de cloruros más altos (media de 353 mg/L) que los de la cuenca alta (115 mg/L) y la zona de Teba-Almargen (205 mg/L) y, del mismo modo, para los valores de $\delta^{18}\text{O}$, con valores medios de -5,17 ‰ para la cuenca baja y de -5,80 ‰ y -5,75 ‰ en la cuenca alta y en el sector de Teba-Almargen, respectivamente.

Estos procesos de salinización son producidos por el bombeo continuo, los flujos de retornos de riego y la aplicación de fertilizantes en las zonas de regadío y son responsables de las tendencias ascendentes observadas en los puntos de muestreo S-11, S-13, S-14 y S-30, así como de los elevados valores de salinización que se registran en los puntos S-11, S-12, S-13, S-14, S-30, S-31 y S-32.

Por tanto, los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la mineralización de las aguas subterráneas en estos dos sectores son la disolución de rocas evaporíticas (en la zona A), el aporte de fertilizantes y la mezcla con los flujos de retorno de las aguas de riego.

4.4.1.2 Tendencias en el sector B

El sector B (sector noroeste de la cuenca) está formado en realidad por tres acuíferos independientes (dos detríticos y uno carbonático) que están conectados desde el punto de vista hidrogeológico, aunque se agrupan oficialmente bajo una única masa de agua subterránea y, por tanto, con una evaluación conjunta de tendencias para todo el “grupo” de acuíferos.

Las tendencias en el sector B se evaluaron mediante los dos únicos puntos de muestreo que pertenecen a la red de muestreo oficial (S-15 y S-16). Además de la limitación que supuso el escaso número de puntos disponibles para caracterizar este sector, se suma

que los dos únicos puntos presentan importantes discontinuidades en sus registros que imposibilitan, al menos en parte, realizar un análisis de tendencias exhaustivo. Así, el punto S-16 solo tiene registros de 2007 a 2014, pero sin datos entre los años 2008 y 2010, ya que para este intervalo temporal la DHCMA no llevó a cabo campañas de muestro en su red oficial, razón por lo que únicamente se dispone de 9 valores para evaluar las tendencias durante seis años. El otro punto de muestreo en este sector (S-15), corresponde a un manantial que drena un pequeño acuífero carbonático ($\sim 8 \text{ km}^2$), aunque también recibe parte del flujo de los acuíferos detríticos situados aguas arriba. Las principales fuentes de presión antrópica que soporta la masa de agua subterránea de este sector se encuentran situadas sobre los acuíferos detríticos, donde, desafortunadamente, no existen puntos de muestreo.

A pesar de estas limitaciones, los dos puntos de muestreo constatan los principales problemas de la calidad del agua que se presentan en esta zona. Así, para el contenidos en nitratos (Figura IV-13), las tendencias obtenidas muestran dos resultados diferentes: el punto S-15 presenta una tendencia ascendente, calculada además para una serie de datos bastante extensa (1980-2014) y con un valor medio de 35,4 mg/L, ligeramente inferior al valor umbral; por otro lado, en S-16 se observa una tendencia decreciente, aunque el valor medio (158 mg/L) es tres veces superior al valor umbral. La fertilización con purines de cerdo y estiércol son los principales responsables de la contaminación por nitratos en esta área (Urresti *et al.*, 2015).

En cuanto al contenido en sulfatos (Figura IV-14), no se observa tendencia alguna en S-16 y una tendencia decreciente en S-15. No obstante, los dos puntos de la red presentan valores medios superiores a 250 mg/L (S-15 = 270 mg/L y S-16 = 256 mg/L), ya que esta zona está también fuertemente influenciada, al igual que el sector A, por la existencia de un sustrato evaporítico (Vadillo *et al.*, 2006; Sánchez, 2013; Urresti *et al.*, 2015).

Las tendencias calculadas para el contenido en cloruros y sodio (Figuras IV-16 y IV-17) presentan el mismo patrón que para los sulfatos, sin tendencias detectadas en S-16 y con valores medios de concentración por encima de los valores umbral ($\text{Cl}^- = 260 \text{ mg/L}$ y $\text{Na}^+ = 208 \text{ mg/L}$). Asimismo, el punto S-15 revela tendencias descendentes para ambos parámetros, pero con valores medios ($\text{Cl}^- = 253 \text{ mg/L}$ y $\text{Na}^+ = 191 \text{ mg/L}$) también superiores a

los valores umbrales. Con respecto a la conductividad eléctrica, existe una tendencia creciente en el punto S-15, mientras que el S-16 no muestra tendencia, aunque la mayoría de registros de esta variable en este punto son elevados (en torno a 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Las tendencias para el contenido en nitritos señalan uno de los principales problemas a los que se enfrenta este sector, el vertido de purines y el uso de estiércol como fertilizante (Figura IV-18). Así, el S-16 muestra una tendencia al alza, con registros muy altos, especialmente en los años últimos años de muestreo (por ejemplo 16,7 mg/L en noviembre de 2014). Por último, el S-15 presenta una tendencia creciente para el oxígeno disuelto, mientras que ninguno de los dos puntos de muestreo de este sector revela tendencias significativas para el contenido en amonio.

4.4.1.3 Tendencias en el sector C.2

Este sector, que se encuentra cercano a la costa, pertenece a la misma masa de agua subterránea que el sector C.1 (060.037 Bajo Guadalhorce), pero se caracteriza por la existencia de presiones diferentes. Así, la agricultura no constituye en la actualidad una actividad significativa, mientras que un importante desarrollo urbano, el cual incluye campos de golf e infraestructuras comerciales e industriales, genera un impacto importante en este sector de la cuenca (Figuras IV-13 a IV-19).

Las tendencias para el contenido en nitratos reflejan este cambio de uso del suelo; los puntos de muestreo S-34, S-35 y S-38 presentan tendencias descendentes para este parámetro, aunque los valores medios de concentración de estos puntos de muestreo y, también de los puntos S-36 y S-37, son muy superiores al valor umbral (Figura IV-13).

Para las variables conductividad eléctrica, cloruros y sodio, no se observan tendencias que prueben un empeoramiento de la calidad de las aguas subterráneas (Figuras IV-15, IV-16 y IV-17). Solamente un punto de muestreo en esta área (S-35) muestra una tendencia al alza para el contenido en sodio y en el que también los valores medios del contenido en Cl^- y C.E. superan los valores umbral.

El punto S-38, muy cerca de la costa, también presenta valores altos para Na^+ y Cl^- (por encima de los valores umbral). Asimismo, este punto junto con el S-36 presenta tendencias ascendentes en la concentración en sulfatos, con valores elevados en ambos casos, al igual

que el punto S-35. Este último punto de la red también registra una tendencia ascendente en el contenido en nitritos (Figura IV-18), si bien la serie presenta para todos sus registros concentraciones muy bajas.

Aunque la cuenca baja no evidencia un deterioro generalizado en la calidad del agua, se observan problemas puntuales de salinización, debido a un intenso bombeo de aguas subterráneas para cubrir las demandas hídricas de determinadas actividades. Esto se refleja en el diagrama HFE-D (Giménez-Forcada, 2010), que representa la evolución temporal de un acuífero costero con respecto a los procesos de intrusión marina. Así, en la figura IV-21 se muestra esta evolución para los puntos de muestreo situados cerca de la costa y que forman parte de la red de vigilancia oficial.

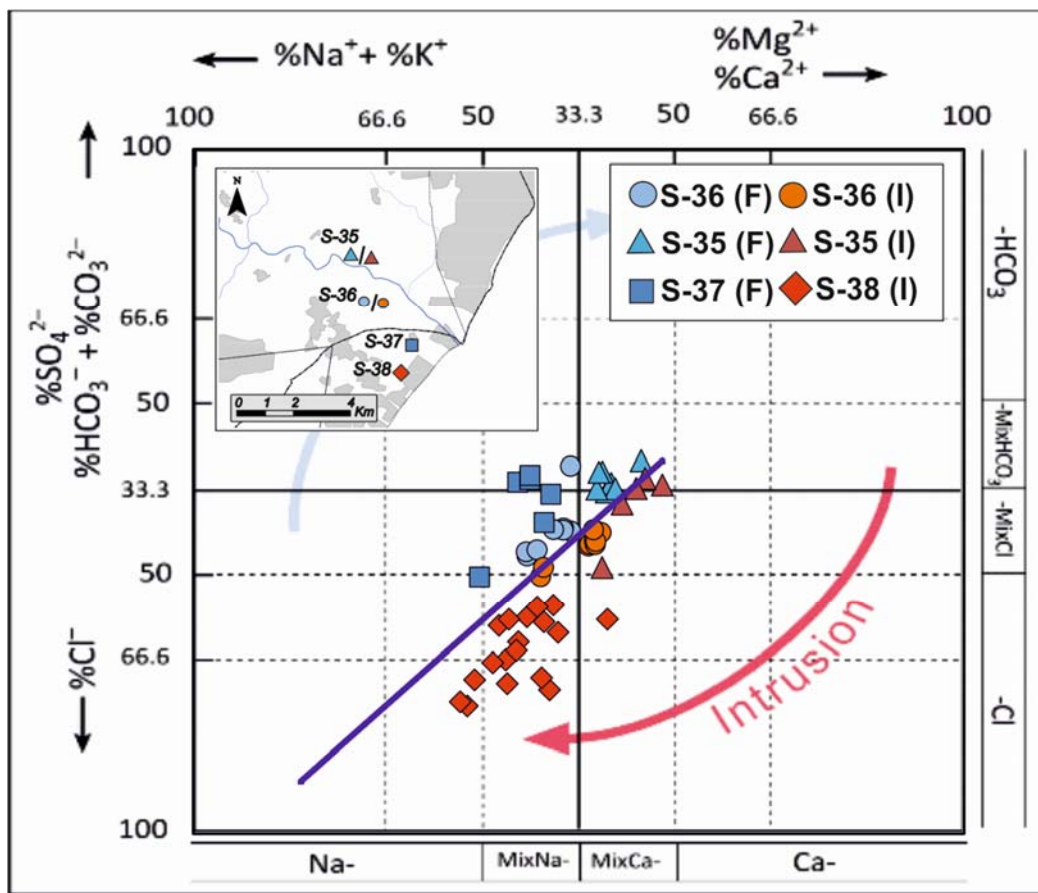


Figura IV-21. Evolución temporal de los procesos de Intrusión-Agua dulce en los primeros kilómetros del sector costero del acuífero

La evolución hidrogeoquímica en este sector del acuífero aluvial se caracteriza por un aumento progresivo en la conductividad eléctrica, de $1335 \mu\text{S}/\text{cm}$ a $4900 \mu\text{S}/\text{cm}$ para el punto más cercano al mar. El estado hidroquímico de las aguas subterráneas se caracteriza

por un cambio gradual desde facies tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (S-35) a facies Cl-Na cerca de la costa.

Todas las muestras del S-38 (<1 km de la costa) se vieron afectadas por procesos de salinización, de manera que la evolución de las aguas subterráneas hacia facies cloruradas-sódicas indica que el intercambio iónico es el proceso geoquímico dominante en este sector. Así, durante la etapa de intrusión, el acuífero se ve afectado por dos procesos consecutivos: primero, aumento de la salinidad, que provoca reacciones de intercambio catiónico y, por tanto, una evolución hacia facies hidroquímica mixta (Cl-Ca), como la que se observa en el punto S-36. Este último proceso continúa con la evolución hidroquímica hacia facies características de agua de mar (Cl-Na).

Los puntos S-35 y S-36, ubicados respectivamente a 3,5 y 4 km de la costa, si bien presentan diferentes evoluciones hidroquímicas según el año de muestreo, el conjunto de todos sus registros se presenta muy cerca del límite que marca la existencia de procesos de salinización debido a fenómenos de intrusión marina (Figura IV-21). Por otro lado, aunque el punto S-37 está más cerca de la costa, no existen evidencias de intrusión marina, debido posiblemente a la estratificación y heterogeneidad de este acuífero aluvial, que presenta diferentes secciones y sub-acuíferos en profundidad (Vadillo *et al.*, 2007) y sin olvidar que esta interpretación también puede estar influenciada por el escaso tamaño de la serie analizada, ya que solo contiene seis registros para los años muestreados (desde 2012 hasta 2014).

4.4.2 Limitaciones en la evaluación de tendencias debido a las redes oficiales de vigilancia

El diseño de las redes oficiales de control, así como la frecuencia y periodo de muestreo son cuestiones de gran importancia para abordar estudios de tendencias hidroquímicas. Los resultados derivados de estos estudios están fuertemente influenciados por estos factores y, en ocasiones, es muy difícil obtener resultados estadísticos fiables y con rigor ambiental.

Las principales limitaciones que presentan las redes de control oficial se refieren a los siguientes aspectos concretos: (1) la longitud de la serie de datos; (2) la ausencia de datos durante largos períodos (años); (3) el efecto de la estacionalidad; (4) importantes sectores

sin puntos de muestreo; y (5) cambios continuos de los puntos de muestreo. Todas estas deficiencias han afectado, en mayor o menor medida, a la evaluación de tendencias realizadas en esta investigación. Así, se han destacado varias de las principales deficiencias que se han encontrado en el transcurso de esta investigación:

1. De los 45 puntos de muestreo evaluados, solo 19 (42%) tienen series de datos que contiene registros anteriores a la entrada en vigor de la Directiva Marco del Agua (DMA) en el año 2000. Además, los diferentes cambios de los organismos responsables de la gestión y planificación hidrológica donde se ubica la cuenca del Río Guadalhorce han provocado un rediseño de las redes de control, que ha llevado, fundamentalmente, a la eliminación de muchos de los puntos de muestreo. Esto conduce a una situación en la que es difícil determinar los posibles efectos de la DMA, no solo por el escaso número de registros de datos (los resultados obtenidos para los puntos S-10, S-18, S-19, S-22, S-29, S-37 y S-42 carecen de significación estadística), sino también debido a las diferencias en la longitud de los registros de datos entre los puntos de muestreo situados en los mismo sectores de una misma masa de agua subterránea (por ejemplo, entre S-15 y S-16) y que podrían conducir a conclusiones contradictorias.

2. Desde la entrada en vigor de la DMA hasta la actualidad, una parte importante de este intervalo temporal carece por completo de datos, no exclusivo de la cuenca del Guadalhorce, sino para toda Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas (DHCMA). Así, no hay registros en seis años (2001, 2004, 2005, 2006, 2008 y 2010) y para otros (2003, 2007 y 2011) solo existe un registro. Esta situación complica el análisis de tendencias y su significado.

3. La Guía de la Comisión Europea No. 18 *“Groundwater Status and Trend Assessment”* recomienda que las redes de control deben de ser medidas, al menos, con una frecuencia trimestral, con el objeto de evitar los efectos de la estacionalidad. Sin embargo, los datos de esta investigación, obtenidos de la red de control oficial de la DHCMA, se basan en no más de dos registros por año en el mejor de los casos (en los intervalos marzo-mayo y septiembre-noviembre), por lo que los efectos debido a la estacionalidad son muy notables.

4. La pérdida de más del 80% de los puntos de muestreo en los primeros años de aplicación de la DMA (de 243 en la red anterior a 45 en la actual) conlleva que muchas áreas

de la cuenca no proporcionen, en la actualidad, información alguna acerca del estado químico de las aguas subterráneas y los impactos que potencialmente se pueden estar produciendo. Además, a pesar de los últimos cambios en la red de control que restituyen, al menos provisionalmente, algunas de estas deficiencias con la inclusión de nuevos puntos de muestreo (S-8, S-10 S-29 y S-33), todavía hay algunos sectores que están sometidos a muchas presiones y que carecen de registros de la calidad de las aguas subterráneas, como por ejemplo, los acuíferos detríticos en el sector de Campillos (sector noroeste de la cuenca).

5. En los 15 años en los que la DMA se ha implementado gradualmente en esta cuenca hidrográfica, se han producido importantes cambios en los criterios de diseño de la red de control de la calidad de las aguas subterránea, lo que ha provocado interrupciones en las series de datos y han dado lugar a importantes lagunas en la información.

Todos estos factores negativos provocan graves deficiencias en la significación estadística y ambiental de cualquier evaluación de las tendencias hidroquímicas que se pretenda llevar a cabo.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

V. CONCLUSIONES

5.1 NIVELES DE REFERENCIA

5.1.1 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas estadísticas.

La determinación de los niveles de referencia es en gran medida un problema estadístico que surge de la multitud de factores que intervienen en su cálculo, no solo a los naturales (interacciones agua-roca, tiempo de residencia, los procesos en la zona no saturada, etc.), sino también los derivados de acciones tales como el diseño de la red de control, su ubicación, la periodicidad y la estacionalidad en la recogida de muestras. Estos factores son capaces de ejercer una gran influencia en los datos recogidos de las masas de agua subterránea y pueden condicionar importantes variaciones en la posterior determinación de los niveles de referencia.

Sin embargo, usando criterios estadísticos aplicados a series de datos hidroquímicos, es posible definir un rango de valores para cada parámetro y para cada tipo de agua subterránea, aunque este intervalo puede variar de acuerdo con el método aplicado. Por lo tanto, se han obtenido dos tipos principales de conclusiones con respecto a la identificación de los niveles de referencia en la cuenca del Río Guadalhorce, por un lado, metodológica, y por otro, relativa a los resultados alcanzados.

5.5.1.1 Conclusiones metodológicas

Los resultados obtenidos mediante la técnica iterativa 2σ y la función de distribución se basan en criterios que están relacionados con la distribución de frecuencias de los valores

de datos y las variaciones en las curvas de frecuencia acumulada.

Ambas técnicas presentan un amplio nivel de aplicabilidad en comparación con otros métodos ya que en condiciones normales no requieren la eliminación de las muestras, ni distribuciones previas específicas, o la presencia de grandes conjuntos de datos. Con series de datos relativamente cortas estas técnicas pueden resultar muy fiables. Además, son herramientas robustas, poco influenciadas por los valores extremos ya que emplean estadísticos tales como la moda y la mediana, en lugar de la media, que es más sensible a dichos valores.

Sin embargo, aunque, en general, ambas técnicas funcionan bien con un conjunto grande de datos que puede considerarse representativo de los niveles de referencia, la técnica 2σ iterativa y el método de función de distribución presentan peculiaridades estadísticas que determinan cuál es el más apropiado de acuerdo con ciertos criterios. Estos criterios se pueden resumir en (1) la naturaleza del parámetro estimado; y (2) el tipo de curvas de distribución de frecuencia que presenta las series de datos. Estos aspectos se ilustran en la figura V-1, donde un diagrama de flujo identifica los criterios más importantes a considerar en la determinación de los niveles de referencia y en la aplicación de una u otra de las dos técnicas descritas.

5.1.1.2 Conclusiones derivadas de la aplicación de estas metodologías para la cuenca del Río Guadalhorce.

Los niveles de referencia obtenidos reflejan las diferencias entre las masas de agua subterránea de acuerdo con la naturaleza de los acuíferos evaluados. Así pues, los intervalos son más amplios y los valores más elevados para los parámetros analizados correspondientes a las masas de agua subterránea detríticas, mientras que son más estrechos y bajos para las masas de agua subterránea carbonáticas. Tan solo hay una excepción, cuando las masas de agua subterráneas carbonáticas en la cuenca del río están en contacto con el sustrato evaporítico; en este caso, algunos de los parámetros presentan valores superiores que los registrados para las restantes masas de agua subterránea.

Además, los valores obtenidos coinciden con la idea original de que en las masas de agua subterránea detríticas, las cuales evidencian con mayor claridad los impactos de las actividades humanas, las diferencias observadas entre los valores originales y los obtenidos

CAPITULO V: CONCLUSIONES

como niveles de referencia son más elevadas que las observadas en las restantes masas de agua subterránea. Esto significa que las técnicas utilizadas son capaces de distinguir los valores elevados debido a los procesos naturales de los que no lo son y son capaces de discriminar estos últimos dentro del conjunto original.

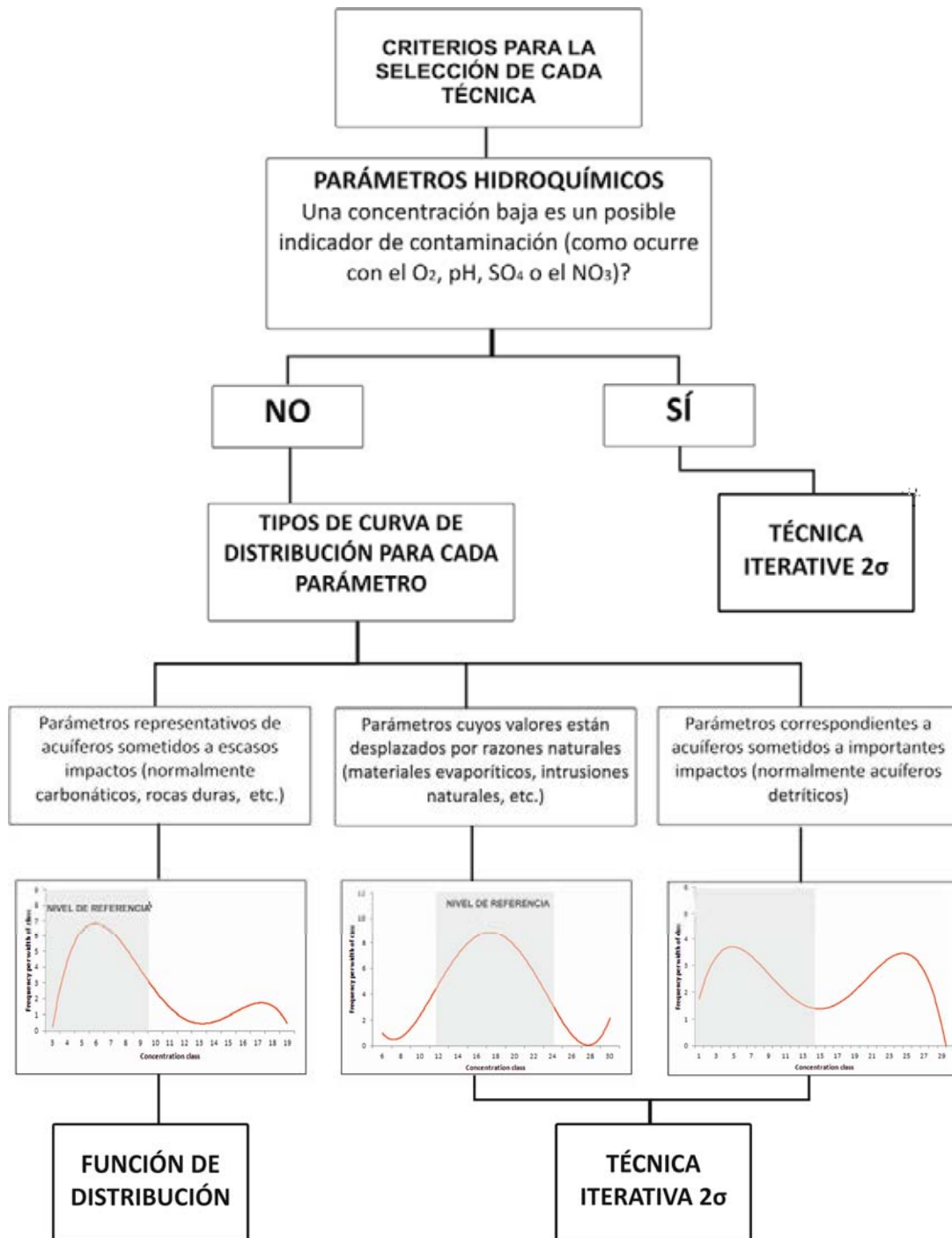


Figura V-1. Diagrama de flujo que representa la distribución de frecuencias idónea para la determinación de los niveles de referencia utilizando cada una de las técnicas estadística

Como conclusión final, se ha puesto de manifiesto que tanto la técnica 2σ iterativa como la función de distribución son buenas herramientas para la determinación de los niveles de fondo y, por lo tanto, permiten identificar los registros sujetos a la influencia antropogénica. Esta influencia produce anomalías en la distribución de frecuencias del conjunto de datos, que ambas técnicas, con sus diferencias, son capaces de identificar.

El conocimiento más detallado de cómo funciona cada técnica estadística y el significado de los parámetros geoquímicos evaluados, han permitido considerar los datos disponibles y adecuarlos a la metodología más precisa para optimizar la determinación de los niveles de referencia. Su aplicabilidad directa y su robustez, junto con el conocimiento detallado necesario de la región de estudio, hacen que sea posible producir rangos satisfactorios de los valores de los niveles de referencia, en este caso, para las masas de agua subterránea en la cuenca del Río Guadalhorce.

En la figura V-1 se representa el esquema correspondiente al diagrama de flujo para la selección de cada técnica estadística en función de la distribución de frecuencias que presenten los datos hidroquímicos.

5.1.2 Niveles de referencia obtenidos mediante técnicas isotópicas.

El uso de la hidrogeoquímica y los isótopos estables de NO_3^- y SO_4^{2-} ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$, $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$) en una zona bien caracterizada previamente, como es la cuenca del Río Guadalhorce, permite dar un paso más a la hora de determinar con precisión las fuentes de contaminación e incluso cuantificar la contribución de cada una de estas fuentes al sulfato disuelto total.

La composición isotópica del NO_3^- disuelto reveló que el principal origen de este anión en la cuenca alta está relacionado con el uso de fertilizantes de amonio, excepto en la parte occidental de este sector, donde la señal de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ está más cerca de la del estiércol. La cuenca baja reveló una mezcla de señales de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ derivadas de los diferentes usos de fertilizantes (abonos y fertilizantes formados por nitrato de amonio) y estiércol, lo cual es consistente con los diferentes patrones de uso del suelo y la situación topográfica de este sector de estudio. Además, la descarga de aguas residuales de los núcleos de población cercanos al río, directamente en el Río Guadalhorce, también puede estar contribuyendo a la concentración de NO_3^- disuelto total en la cuenca baja. Sin embargo, la señal de la mezcla

analizada, la cual es idéntica a la del estiércol, impide su identificación precisa. Se necesitaría estudiar los isótopos del boro (^{11}B) con el fin de determinar el papel de las aguas residuales. Además, los procesos de atenuación natural (desnitrificación) no fueron identificados en las aguas subterráneas locales, posiblemente debido a la regulación mediante embalses de las corrientes superficiales.

El enfoque isotópico del estudio de la molécula de SO_4^{2-} disuelto es una herramienta útil no exclusiva en el reconocimiento de las fuentes principales (yeso y fertilizantes), sino también en la determinación de los niveles de referencia de las aguas subterráneas. Esto ha permitido diferenciar entre la concentración natural y la contribución humana en el total del sulfato disuelto en las aguas. Las mayores concentraciones de SO_4^{2-} disuelto registradas en la cuenca reflejan un problema generalizado que tiene un origen natural obvio (el sustrato evaporítico de la cuenca alta), pero también un importante aporte de fertilizantes, especialmente en la cuenca baja, donde representa más del 80% del total. Estas dos grandes entradas de SO_4^{2-} enmascaran cualquier otro proceso posible o cualquier otra fuente dentro de la cuenca.

Los niveles de referencia obtenidos en la cuenca del Río Guadalhorce resultan además consistentes con los calculados para un total de 15 países europeos (Hinsby *et al.*, 2008, 2012), que se obtuvieron utilizando el enfoque descrito en el proyecto del BRIDGE. Los niveles de referencia calculados en los acuíferos detríticos de 15 países europeos diferentes variaron principalmente entre 29 y 710 mg/L, con una media de 104 mg/L. Por lo tanto, excepto en la cuenca alta de la cuenca del Guadalhorce donde las concentraciones de sulfato están fuertemente influenciadas por la base de evaporitas, los valores calculados para los acuíferos detríticos fueron muy similares.

La principal conclusión que se extrae de este estudio, con respecto a la aplicación de la Directiva sobre aguas subterráneas Europea (2006/118 / CE), es que los niveles de referencia de las masas de agua subterránea (SO_4^{2-}) pueden ser evaluados mediante la determinación de la firma isotópica de este anión. Esta es una manera más rápida, más fácil, más precisa y objetiva de establecer los niveles de referencia que el estudio de series temporales hidroquímicas, las cuales requieren una gran cantidad de datos de campo para ser estadísticamente robustas.

5.2 EVALUACION DEL ESTADO QUIMICO (EEQ)

Una vez realizada la EEQ en las 6 masas de agua subterránea que fueron definidas en mal estado químico en el año 2012 (con la información del 2009), se puede concluir que los cambios experimentados (con datos analizados desde 2000 al 2014) al amparo de la entrada en vigor de la DMA son escasamente apreciables.

Las masas de agua subterráneas que soportaban y soportan las principales presiones agrícolas de la cuenca (Bajo Guadalhorce y Llanos de Antequera-Vega de Archidona) continúan presentando valores de nitratos muy elevados y los problemas de salinización asociados al uso de fertilizantes y a las altas extracciones del recurso también continúan existiendo. Únicamente se puede resaltar la mejora aparente en la parte baja de la masa del Bajo Guadalhorce, coincidente con la zona más cercana a la desembocadura, que sí presenta tendencias significativas descendentes en nitratos y en algunos de los parámetros relativos a la salinización. Este cambio puede deberse a la transformación de los usos del suelo con el abandono de parcelas agrícolas que han sido ocupados por grandes centros comerciales y lugares deportivos y de ocio.

Las masas de agua subterráneas Sierra de Gibalto-Arroyo Marín, Sierra de Archidona y Sierra de Teba-Almargen-Campillos solo cuentan con un punto de control evaluable en los que no se han detectado tendencias significativas y salvo en la Sª de Gibalto-Arroyo Marín, tampoco se han registrado valores que incumplan las normas de calidad. Sin embargo, un único punto de control para cada una de estas tres masas resulta claramente insuficiente para conocer el verdadero estado químico, sobre todo cuando dos de ellas (Sierra de Teba-Almargen-Campillos y Sª de Gibalto-Arroyo Marín) son masas de agua que únicamente registran los valores pertenecientes a las sierras carbonáticas y no se analizan los sectores detríticos.

En el caso de la masa de agua de la Sierra de las Nieves-Prieta, no se detectan valores que incumplan las normas de calidad desde el año 2008, en el que se detectó la presencia puntual de Salmonellas, por lo que en la actualidad se podría definir como en *buen estado químico*.

Como conclusión final a este trabajo se puede decir que el periodo evaluado no muestra indicios de cambios importantes en relación a la calidad química de las masas de

agua subterráneas que se definieron en mal estado, salvo en la masa de agua del Bajo Guadalhorce, en la que el cambio de usos experimentado sí parece haber repercutido en la calidad química de su tramo medio y bajo. Las deficiencias en las redes de control de la calidad química continúan siendo un importante problema en la correcta evaluación del estado químico de las masas de agua subterráneas, tanto por la representatividad de los puntos de control, como por el número y la periodicidad de registros con los que se cuenta.

5.3 EVALUACION DE TENDENCIAS

El horizonte 2015 estipulado por la Directiva Marco del Agua constituye la fecha límite para la realización del análisis de la evolución de los principales contaminantes e indicadores de contaminación especificados en la DAS a través de los registros producidos por las redes oficiales de control de la calidad química. El objetivo ha sido por tanto el de evaluar las principales áreas identificadas en *mal estado químico* y reconocer si mostraban signos de un cambio de tendencias y de ese modo en la consecución del objetivo ambiental de alcanzar un buen estado para las masas de agua en el año 2015.

Los resultados obtenidos de la aplicación del test estadístico no paramétrico de Mann-Kendall para las principales zonas contaminadas por la agricultura (Masas de agua de *Los Llanos de Antequera–Vega de Archidona (060.033)* y el sector agrícola del *Bajo Guadalhorce (060.037)*) no presentan tendencias decrecientes de contaminación. Solo un punto de muestreo mostró una tendencia decreciente para los nitratos y que continúan siendo el problema principal, no solamente en estas dos áreas, sino también en la masa de agua de *Sierra de Teba–Almargen-Campillos (060.035)*, debido a la gran aglomeración de granjas de cerdos, así como al empleo de purines.

Los parámetros relacionados con la salinización (CE , SO_4^{2-} , Cl^- y Na^+) no muestran signos de mejora de la calidad y, en general, la tendencia actual es creciente o de continuar con valores por encima de los valores umbral. La Intrusión marina en los kilómetros iniciales del acuífero costero (hasta 3,5 km de la costa), junto con los procesos de bombeo y retornos de riego en las zonas agrícolas, son responsables de la salinización. Otras formas de nitrógeno (NO_2^- y NH_4^+) no muestran tendencias significativas, excepto en un punto de muestreo situado en la masa de agua subterránea *Sierra de Teba–Almargen-Campillos (060.035)*, en relación con el uso de los purines.

Se concluye por tanto que en la evaluación de diciembre de 2015 estas masas de agua subterráneas no logran el *buen estado* requerido por la DMA y la DAS y se necesitarán acciones serias para resolver estos problemas de calidad con vista a las próximas prórrogas (previstas para los años 2021 y 2027). No se han realizado predicciones sobre las tendencias a futuro porque la extrapolación de tendencias estadísticas debe ser considerada como un mero método de advertencia y nunca como una herramienta de previsión.

Con el fin de obtener una mejor evaluación de las tendencias, predecir con precisión la evolución de las concentraciones de contaminantes en las masas de agua subterránea y estar en condiciones de adoptar medidas eficaces para reducir estos niveles de contaminación, se requiere un conjunto de datos por parte de las redes oficiales de muestreo mucho más completo. Las mejoras en las técnicas de análisis de tendencias o en modelos matemáticos de la evolución de los contaminantes no son de ninguna ayuda si la información real obtenida de las redes oficiales de vigilancia presenta el número de deficiencias que se observan en la actualidad. La falta de datos para muchos años, la presencia de efectos estacionales (como consecuencia de realizar dos campañas anuales) y los cambios producidos en las redes de muestreo históricos han dificultado realmente la realización de análisis de tendencias.

Con el fin de obtener resultados no solo acerca de las tendencias actuales, sino también con la de ir un paso más allá y determinar qué procesos quedan reflejados o son los responsables de estas tendencias, se ha empleado información de una red de muestreo propia que ha permitido recopilar información sobre las principales zonas afectadas por la contaminación y, por lo tanto, reflejar los principales problemas que afectan a la cuenca. El análisis llevado a cabo pone de relieve el hecho de que el problema de la concentración de contaminantes en las aguas subterráneas de la cuenca del Guadalhorce es de una importancia aguda. Las concentraciones de nitratos son muy elevadas y actualmente se han identificado muy pocas tendencias decrecientes. En consecuencia, se puede concluir que en estos 15 años de entrada en vigor de la DMA no ha habido una mejora significativa en la calidad química a pesar de las medidas solicitadas en la DMA (UE, 2000).



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Bibliografía

- Ahrens L., 1953. The lognormal distribution of the elements (a fundamental law of geochemistry and its subsidiary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 5, 49–73.
- APHA, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Eighteenth ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Apitz, S. E., Degetto, S. y Cantaluppi, C., 2009. The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Marine pollution bulletin*, 58 (3), 402-14.
- Aravena, R., Evans, M.L. y Cherry, J.A., 1993. Stable isotope of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic system. *Ground Water* 31 (2), 180–186.
- Aravena, R. y Robertson, W., 1998. The use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: a case study in a large septic system plume. *Ground Water* 36, 975–982.
- Aravena, R. y Mayer, B., 2010. Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. In: Aelion, C.M., Höhener, P., Hunkeler, D., Aravena, R. (Eds.), *Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation*. CRC Press, 203–246.
- Baily, A., Rock, L., Watson, C.J. y Fenton, O. 2011. Spatial and temporal variations in groundwater nitrate at an intensive dairy farm in south-east Ireland: insights from stable isotope data. *Agric. Ecosyst. Environ.* 144, 308–318.

- Batlle Aguilar, J., Orban, P., Dassargues, A. y Brouyère, S., 2007. Identification of groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in Belgium. *Hydrol. J.* 15 (8), 1615–1627.
- Benavente, J. y Carrasco, F., 1984a. Evolución hidroquímica en el río Guadalhorce (Málaga, España). *Boletín Geológico y Minero*, XCV-IV: 374-382.
- Bohlke, J. K. y Denver, J. M., 1995. Combined use of Groundwater Dating, Chemical, and Isotopic Analyses to Resolve the History and Fate of Nitrate Contamination in 2 Agricultural Watersheds, Atlantic Coastal-Plain, Maryland. *Water Resources Research* 31: 2319-2339.
- BOJA, 2013. Orden de 2 de julio de 2013, por la que se dispone la publicación de las determinaciones de contenido normativo del Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas, aprobado por el Real Decreto 1331/2012, de 14 de septiembre. Boletín Oficial de la Junta de Andalucía, 138, pp. 67-289
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S. y Schmidt, H.-L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Bouza-Deaño, R., Ternero-Rodríguez, M. y Fernández-Espinosa, A.J., 2008. Trend study and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain). *Journal of Hydrology* 361 (3–4), 227–239.
- Bruxvoort, K.J., Miller, S., Way, A., Collins, F., Dupon, D.P. y Runnells, D.D. 2000. Use of Probability Distributions to Define Baseline Ground Water Quality at a Uranium Mill Site. *Sweetwater Uranium Project. Wyoming Mining Association.*
- Burkart M.R. y Kolpin D.W., 1993. Hydrogeological and land-use factors associated with herbicide and nitrate occurrence in near-surface aquifers. *Journal of Environmental Quality*; 22, 646–656
- Cailas, M.D., Cavadias, G., Gehr, R., 1986. Application of a nonparametric approach for monitoring and detecting trends in water quality data of the St. Lawrence River. *Water Pollution Research Journal of Canada* 21 (2), 153–167.

BIBLIOGRAFÍA

- Carrasco, F., 1978. Variación de la salinidad de las aguas del río Guadalhorce. Influencia de la litofacies. *Tecniterrae*, 22: 1-8.
- Carrasco, F., 1979. Captación de manantiales salinos subacuáticos en el fondo de embalses: manantial de Meliones. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, IV: 465_479.
- Carrasco, F., 1986. Contribución al conocimiento de la cuenca alta del río Guadalhorce: el medio físico. Hidrogeoquímica. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 435 pág.
- Carrasco, F., Andreo, B. y Vadillo, I., 2003. Consideraciones hidrogeológicas sobre el sector costero del acuífero del Bajo Guadalhorce. En: Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos, pp. 67-76. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- Carrasco, F., Sánchez, D., Vadillo, I., Andreo, B., Martínez, C., Fernández, L., 2008. Application of the European Water Framework Directive in a Western Mediterranean Basin (Málaga, Spain). *Environmental Geology*, 54, pp. 575-585
- Carrasco, F., Andreo, B., Vadillo, I., Jiménez, P., Urresti, B., Argamasilla, M., 2012. Evaluación de la intrusión marina en las masas de agua subterránea de la provincia de Málaga. IV Congreso Internacional sobre Tecnología de la Intrusión de Agua de Mar en Acuíferos Costeros. TIAC. Alicante. pp 56-70.
- Carreira, P.M., Marques, J.M., Pina, A. Mota Gomes, P.A. Galego Fernandes, F., 2010. Groundwater assessment at Santiago Island (Cabo Verde): a multidisciplinary approach to a recurring source of water supply. *Water Resour. Manage.*, 24, 1139–1159
- Chayes F., 1954. The lognormal distribution of the elements: a discussion. *Geochemical et Cosmochimica Acta*; 6, 119–20.
- Choi, W., Han, G., Lee, S., Lee, G., Yoon, K., Choi, S., Ro, H., 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and $d^{15}N$ in unconfined groundwater in rural area of Korea. *Agric. Ecosyst. Environ.* 120, pp. 259–268.
- Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York.

- Cravotta, C.A., 1997. Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. U.S. Geol. Surv, *Water-Supply Paper* 2497.
- Daughney, C., 2010. Spreadsheet for automatic processing of water quality data: 2010 update – Calculation of percentiles and tests for seasonality. GNS Science Report 2010/42
- Delconte, C.A., Sacchi, E., Racchetti, E., Bartoli, M., Mas-Pla, J., Re, V., 2014. Nitrogen inputs to a river course in a heavily impacted watershed: A combined hydrochemical and isotopic evaluation (Oglio River Basin, N Italy). *Sci. Total Environ.*, 466–467, 924–938.
- Dogramaci, S.S., Herczeg, A.L., Schiff, S.L., Bone, Y., 2001. Controls on $d^{34}\text{S}$ and $d^{18}\text{O}$ of dissolved SO_4 in aquifers of the Murray Basin (Australia) and their use as indicators of flow processes. *Appl. Geochem.*, 16, 475–488.
- Douglas, E.M., Vogel, R.M., Kroll, C.N., 2000. Trends in floods and low flows in the United States: impact of spatial correlation. *Journal of Hydrology*, 240 (1–2), 90–105.
- Edmunds, W.M., Shand, P., 2008. Groundwater Baseline Quality. Natural Groundwater Quality (eds. Edmunds, W.M. and Shand, P), Blackwell Publishing Ltd.
- Esterby, S.R., 1996. Review of methods for the detection and estimation of trends with emphasis on water quality applications. *Hydrological Processes* 10 (2), 127–149.
- EU, 1991. Directiva del Consejo 91/676/CEE, de 12 de diciembre de 1991, relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos procedentes de fuentes agrarias. DOCE núm. L 375, de 31 de diciembre de 1991, 1-8.
- EU, 1998. Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. DOCE L N° 330 de 5 de diciembre de 1998, pp. 0032-0054.
- EU, 2000. Directiva Marco del agua. Directiva 2000/60/CE por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de las políticas de aguas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas, nº L 32, páginas 1-72.
- EU, 2006. Directiva de Aguas Subterráneas. Directiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, relativa a la protección de las aguas

BIBLIOGRAFÍA

- subterráneas contra la contaminación y el deterioro. Diario Oficial de la Unión Europea pp. L 372/19.
- Directiva 75/440/CEE del Consejo, de 16 de junio de 1975, relativa a la calidad requerida para las aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable en los Estados miembros. Boletín 194 de 25. 7. 1975, p. 26
- Directiva 76/464/CEE del consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. DOUE, 129 de 18 de mayo de 1976, pp. 7-12
- Directiva 80/68/CEE del Consejo, de 17 de diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas. Diario Oficial nº L 020 de 26 de enero de 1980, pp. 0043 - 0048
- Escolano, A. y Conejo, R., 1981. Eliminación y explotación del manantial salino de Meliones (Málaga) para evitar la salinización del río Guadalhorce. En: I Simposio del Agua en Andalucía, tomo I, pp. 469-486. Granada.
- Dirección General del Agua, 2009. Documento Guía No. 18. Guía sobre el estado de las aguas subterráneas y la evaluación de tendencias. Luxemburgo. 84 pág.
- Folch, A., Menció, A., Puig, R., Soler, A., Mas-Pla, J., 2011. Groundwater development effects on different scale hydrogeological systems using head, hydrochemical and isotopic data and implications for water resources management: The Selva basin (NE Spain). *Journal of Hydrology*, 403 (1-2), 83–102.
- Fontes, J.C., 1976. Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles Houille Blanche, 3, 205–221
- Fukada, T., Hiscock, K., Dennis, P.F., Grischek, T., 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, 37, 3070-3078.
- Gálvez, R., Orozco, M., 1979. Strain determinations using deformed Radiolaria. Malaguide Complex, Southern Spain. *Acta Geológica Hispánica*, 14, 129-134.

- Games, P.A. and Howell, J.F., 1976. Pairwise multiple comparison procedures with unequal n's and or variances: A Monte Carlo study. *Journal of Educational Statistics*. Vol.1, Nº2, 1976, 113-125.
- Gan, T.Y., 1998. Hydroclimatic trends and possible climatic warming in the Canadian Prairies. *Water Resources Research* 34 (11), 3009–3015.
- Gemitzi, A., 2012. Evaluating the anthropogenic impacts on groundwaters; a methodology based on the determination of natural background levels and threshold values. *Environmental Earth Science*, 50, 74-87.
- Giménez-Forcada, E., 2010. Dynamic of sea water interface using hydro chemical facies evolution diagram. *Ground Water* 48 (2), 212–216
- Grath J, Scheidleder A, Uhlig S, Weber K, Kralik M, Keimel T, Gruber D (2001) The EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of ground water pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management, Vienna (Ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00) and Grant Agreement Ref.: Subv 99/130794, European Comission, Brussels, 63 pp
- Grosso J.D., De Moraes J.M., Beduschi C.E., Genovez A.M., Martinelli L.A., 2008. Trend analysis of water quality in some rivers with different degrees of development within the São Paulo State. *Brazil River Research* 32, 37-45
- Guzmán del Pino, J.L., 2003. Estudio hidrogeológico, edáfico y de contaminación salina en la cuenca media del río Guadalhorce (Málaga). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Haktanir, T., Bajabaa, S., Masoud, M., 2012. Stochastic analyses of maximum daily rainfall series recorded at two stations across the Mediterranean Sea. *Arabian Journal of Geosciences* 53, 56-67
- Hansen, B. L., Thorling, L., Dalgaard, T. & Erlandsen, M., 2011. Trend Reversal of Nitrate in Danish Groundwater – a Reflection of Agricultural Practices and Nitrogen Surpluses since 1950. *Env Sci Tech*, 45 228-234.

BIBLIOGRAFÍA

- Hayes J. M., 2004. An introduction to isotopic calculations. In *National Ocean Sciences Accelerator Mass Spectrometry Facility Website*, pdf available at http://www.nosams.whoi.edu/research/staff_hayes.html
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M., 2002. Statistical methods in water resources. Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey, Book 4, Chapter A3, Hydrologic Analysis and Interpretation.
- Herbig, H., 1985. An Upper Devonian Limestone Slide Block near Marbella (Betic Cordillera, Southern Spain) and the Paleographic Relations between Malaguides and Menorca. *Acta Geológica Hispánica*, 20, 155-178.
- Heredia, J., Ruíz, J.M., García Domingo, A., 2009. Caracterización de un sistema hidrogeológico complejo con variabilidad extrema de la densidad: Laguna de Fuente de Piedra (Málaga). Vinculación con un sistema kárstico regional hipersalino, *Boletín Geológico y Minero*, 120/3, 423-442
- Hinsby, K.; Edmunds, W.M.; Loosli, H.H; Manzano, M.; Melo, M.T.C. & Barbecot, F. 2001. The modern water interface: recognition, protection and development - Advance of modern waters in European coastal aquifer systems. In: Edmunds and Milne (Eds.): *Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geol. Soc. Spec. Publ.*, 189, 271-288.
- Hinsby, K., Purtschert, R. y Edmunds, W.M., 2007. Groundwater age and quality. In: Quevauviller, P. *Groundwater Science and Policy*, RSC publishing, 754 pp.
- Hinsby, K., Condesso de Melo, M.T. y Dahl M. 2008. European case studies supporting the derivation of natural background Levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. *Science of the Total Environment*, 401: 1-20.
- Hinsby K, Markager S, Kronvang B, Windolf J, Sonnenborg TO and Thorling L., 2012. Threshold values and management options for nutrients in a temperate estuary with poor ecological status. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 16, 2663-2683.
- Hipel, K.W., McLeod, A.I., Weiler, R.R., 1988. Data analysis of water quality time series in Lake Erie. *Water Resources Bulletin* 24 (3), 533-544.

- Hirsch RM, Slack JR, Smith RA., 1982. Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water Resources Research* 18 (1), 107–121
- Hirsch RM, Alexander RB, Smith RA., 1991. Selection of methods for the detection and estimation of trends in water quality. *Water Resour Res* 27(5), 803–813
- Hosono, T., Wang, C.-H., Umezawa, Y., Nakano, T., Onodera, S., Nagata, T., Taniguchi, M., 2011. Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area. *Journal of Hydrology*, 397 (1-2), 23–36
- Houhou, J., Lartiges, B.S., France-Lanord, C., Guilmette, C., Poix, S., Mustin, C., 2010. Isotopic tracing of clear water sources in an urban sewer: a combined water and dissolved sulfate stable isotope approach. *Water Res.* 44, 256–266.
- Kahya E, Kalayci S., 2004. Trend analysis of streamflow in Turkey. *Journal of Hydrology* 289, 128–144
- Kaown, D., Koh, D.-C., Mayer, B., Lee, K.-K., 2009. Identification of nitrate and sulphate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 132(3-4), 223–231.
- Kendall, M.G., 1975. Rank correlation methods, fourth ed. Charles Griffin, London.
- Kendall, C., 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchment. In: Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, pp. 519–576.
- Kendall, C., Aravena, R., 2000. Nitrate isotopes in groundwater system. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Press, Boston, 261–297.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Michener, R.H., Lajtha, K. (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, second ed. Blackwell Publishing, pp. 375– 449 (Chapter 12).
- Kent, R., Landon, M., 2013. Trends in concentrations of nitrate and total dissolved solids in public supply wells of the Bunker Hill, Lytle, Rialto, and Colton groundwater subbasins,

BIBLIOGRAFÍA

- San Bernardino County, California: Influence of legacy land use, *Science of The Total Environment*, 452–453 pp. 125-136.
- Krouse, H.R., Mayer, B., 2000. Sulfur and oxygen isotopes in sulphate. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic Press, Boston, 195–231.
- Lee J-Y, Lee K-K., 2003. Viability of natural attenuation in a petroleum-contaminated shallow sandy aquifer. *Environ Pollut* 126, 201–212
- Lilliefors, H.W., 1967. On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Jour. American Statistical Assoc.*, Vol. 62, 399-402
- Limpert, E., Stahel, W. A., & Abbt, M., 2001. Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues. *BioScience*, 51(5), 341-352.
- Liñán, C., 2005. Hidrogeología de acuíferos carbonatados en la Unidad Yunquera-Nieves (Málaga). Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y Aguas subterráneas, 16. 322 pág.
- Lopez, B., Baran, N., Bourguine, B., 2015. An innovative procedure to assess multi-scale temporal trends in groundwater quality: Example of the nitrate in the Seine–Normandy basin, France. *Journal of Hydrology*, 522, 1-10.
- MAGRAMA, 2012: Characterization of groundwater contamination sources by multi-isotopic techniques (In Spanish). Internal report. (Ed.: Ministry of Environment and rural and marine areas). 453 pp.
- Mann, H.B., 1945. Non-parametric test against trend. *Econometrica* 13, 245–249.
- MMA, 2006. Síntesis de la información remitida por España para dar cumplimiento a los artículos 5 y 6 de la Directiva marco del Agua, en materia de aguas subterráneas [Summary of the information submitted by Spain to accomplish with the articles 5 and 6 of the WFD concerning groundwaters]. Memoria. Dirección general del Agua, Ministerio de Medio Ambiente. Madrid. *In Spanish*
- Marandi, A., & Karro, E., 2008. Natural background levels and threshold values of monitored parameters in the Cambrian-Vendian groundwater body, Estonia. *Environmental Geology*, 54(6), 1217-1225.

- Masetti, M., Sterlacchini, S., Ballabio, C., Sorichetta, A., & Poli, S., 2009. Influence of threshold value in the use of statistical methods for groundwater vulnerability assessment. *The Science of the total environment*, 407(12), 3836-46.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background - can we calculate it? *Environmental Geology* No. 39, 173-188.
- Mendizabal, I., Baggelaar, P.K., Stuyfzand, P.J., 2012. Hydrochemical trends for public supply well fields in the Netherlands (1898–2008), natural backgrounds and upscaling to groundwater bodies. *Journal of Hydrology*, 450–451, 279–292
- Mengis, M., Schiff, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J., MacLean, A., 1999: Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3^- elimination in a riparian zone. *Ground Water*, 37(3), 448-457.
- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M., Wehrli, B., 2001. Limitations of using d^{18}O for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1840–1844.
- Merchán, D., Causapé J., Abrahão R. 2013. Impact of irrigation implementation on hydrology and water quality in a small agricultural basin in Spain. *Hydrological Sciences Journal*. 58(7), 1400-1413.
- Merchán, D., Otero, N., Soler, A., Causapé, J., 2014. Main sources and processes affecting dissolved sulphates and nitrates in a small irrigated basin (Lerma Basin, Zaragoza, Spain): Isotopic characterization. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 195, 127-138.
- Miller RL, Goldberg ED., 1995. The normal distribution in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 8, 53–62.
- Mitchell, M.J., Krose, H.R., Mayer, B., Stam, A.C., Zhang, Y., 1998. Use of stable isotopes in evaluating sulfur biogeochemistry of forest ecosystems. In: Kendall, C. McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam.
- Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., & Guadagnini, A., 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. *The Science of the total environment*, 425, 9-19.

BIBLIOGRAFÍA

- Moncaster S, Bottrell S, Tellam J, Lloyd J, Konhauser K., 2000. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *J Contam Hydrol* . 43 (2), 147–63.
- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., Wendland, F., 2006. Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe, BRIDGE research project, Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds, co-funded by the European Commission within the Sixth Framework Programme, D18 report, UBA-A Umweltbundesamt GmbH.
- Nakić, Z., Posavec, K., & Bacani, A., 2007. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground water*, 45(5), 642-7.
- Nakić, Z., Posavec, K. and Parlov, J., 2010. Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUA Mundi* 1, 65-72.
- Oren, O., Yechieli, Y., Bohlke, J.K., Dody, A., 2004. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel. *J. Hydrol.* 290, 312–328.
- Ortí, F., Pérez-lópez, A., García-veigas, J., Rosell, L., Cendón, D. I., Pérez-Valera, F., 2014. Sulfate isotope compositions ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) and strontium isotopic ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of Triassic evaporites in the Betic cordillera (SE Spain). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 27(1), pp. 79–90.
- Otero, N., Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., 2005. Fertiliser characterization: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 20(8), 1473–1488.
- Otero, N., Canals, A., Soler, A., 2007. Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: a case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain). *Aquat. Geochem.* 13, 109–Otero, N., Soler, A. and Canals, A. (2008): Controls of $d^{34}\text{S}$ and $d^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry*, 23 (5), 1166-1185.
- Otero, N., Soler, A. and Canals, A., 2008. Controls of $d^{34}\text{S}$ and $d^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry*, 23 (5), 1146-1155.



- Otero, N., Torrentó, C., Soler, A., Menció, A., Mas-Pla, J., 2009. Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.* 133, 103–113.
- Pastén-Zapata, E., Ledesma-Ruiz, R., Harter, T., Ramírez, A. I., Mahlkecht, J. 2014. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. *The Science of the Total Environment*, 470-471, 855–64.
- Paul, D., Skrzypek, G., Forizs, I., 2007. Normalization of measured stable isotope composition to isotope reference scale - a review. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 21, 3006–3014
- Peh, Z., Miko, S., & Hasan, O., 2010. Geochemical background in soils: a linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environmental Earth Sciences*, 59(6), 1367-1383.
- Puig, R., Folch, A., Menció, A., Soler, A., Mas-Pla, J., 2013. Multi-isotopic study (^{15}N , ^{34}S , ^{18}O , ^{13}C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. *Applied Geochemistry*, 32, 129–141.
- Rock, L., Mayer, B., 2002. Isotopic assessment of sources and processes affecting sulfate and nitrate in surface water and groundwater of Luxembourg. *Isotopes Environ. Health Stud.* 38, 191–206.
- Saccon, P., Leis, A., Marca, A., Kaiser, J., Campisi, L., Böttcher, M. E., Erbland, J., 2013. Multi-isotope approach for the identification and characterisation of nitrate pollution sources in the Marano lagoon (Italy) and parts of its catchment area. *Applied Geochemistry*, 34(3), 75–89.
- Sánchez, D., Carrasco, F., Andreo, B., 2009. Proposed methodology to delineate bodies of groundwater according to the European water framework directive. Application in a pilot Mediterranean river basin (Málaga, Spain). *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1523–33.
- Sánchez, 2013. Aplicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Caracterización inicial de las masas de agua. Tesis

BIBLIOGRAFÍA

- Doctoral. Universidad de Málaga.
- Schmoyer R, Beauchamp J, Brandt C, Hoffman F., 1996. Difficulties with the lognormal model in mean estimation and testing. *Environ Ecol Stat.* 3, 81–97.
- Sen, P.K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *Journal of the American Statistical Association* 63, 1379–1389.
- Sen, Z., 2013. Trend identification simulation and application. *Journal of Hydrologic Engineering*, 67, 78-90.
- Senciales-González, J.M., 2007. Atlas hidrogeológico de la provincia de Málaga, tomo 1, cap. El clima en la provincia de Málaga, 49-58. Instituto Geológico y Minero de España y Diputación Provincial de Málaga.
- Serrano VL, Mateios VL, García JA., 1999. Trend analysis of monthly precipitation over the Iberian Peninsula for the period 1921–1995. *Phys Chem Earth (B)* 42(2), 85–90
- Shimizu K, Crow E. History, genesis, and properties, 1998. In: Crow E, Shimizu K, editors. Log-normal Distributions: Theory and Applications. New York: Marcel Dekker; 19, 2-26.
- Silva, S.R., Kendall, C., Wilkinson, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y., Avanzino, R.J., 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology*. 228, 22–36.
- Sinclair, A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3(1974) 129--149.
- Sinclair, A.J., 1976. Applications of probability graphs in mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. Spec. Vol. 4-Assoc.
- Sinclair, A.J., 1991. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plot revisited. *J. Geochem. Explor* no. 41: 1-22.
- Singh K, Bartolucci A, Bae S. Mathematical modeling of environmental data. *Math Comput Model* 2001; 33, 793–800.
- SIOSE Andalucía, 2005. Andalusian Government, Base cartográfica SIOSE Andalucía integrado. Escala 1:10.000

- Skrzypek, G., Sadler, R., Paul, D., 2010. Error propagation in normalization of stable isotope data: a Monte Carlo analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 24, 2697–2705
- Stanley, C.R., Sinclair, A.J., 1989. Comparison of probability plots and the gap statistics in the selection of thresholds for exploration geochemistry data. *J. Geochem. Explor.* Vol 32, Issues 1-3, 355-357.
- Stuart, M.E., Chilton, P.J., Kinniburgh, D.G., Cooper, D.M., 2007. Screening for longterm trends in groundwater nitrate monitoring data. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 40 (4), 361–376.
- Subyani A.M., 2004. Use of chloride-mass balance and environmental isotopes for evaluation of groundwater recharge in the alluvial aquifer, Wadi Tharad, western Saudi Arabia. *Environ Geol* 46(6), 741–749
- Tichomirowa, M., Heidel, C., Junghans, M., Haubrich, F., Matschullat, J., 2010. Sulfate and strontium water source identification by O, S and Sr isotopes and their temporal changes (1997–2008) in the region of Freiberg, central-eastern Germany. *Chem. Geol.* 276, 104–118.
- Tobias, F., & Bech, J., 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *The Science of the total environment*, 96-97 (97).
- Türkes, M., 1996. Spatial and temporal analysis of annual rainfall variations in Turkey. *International Journal of Climatology*, 16, 1057-1076
- Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Fernández Ruíz, L., Jiménez-Gavilán, P., 2012. Evaluación de tendencias de contaminantes de la masa de agua Bajo Guadalhorce (sur de España). Aplicación del test estadístico de Mann-Kendall. *Geogaceta* 52, 157-160
- Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Vadillo-Pérez, I., & Jiménez-Gavilán, P., 2013. Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River, Málaga, southern Spain). *Journal of Environmental Management*, 117, 121–30.

BIBLIOGRAFÍA

- Urresti-Estala, B., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., Soler, A., Sánchez-García, D., Carrasco-Cantos, F., 2015. Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain). *Science of The Total Environment*, 506, 46-57.
- Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F., Pueyo, J.J., 1992. Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chem. Geol. Isotope Geosci.* 102, 229–244.
- Vadillo, I., Soler, A., Sánchez, D. and Carrasco, F., 2006. Characterization of sulphate sources by $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ for the implementation of European Groundwater Directive in the Guadalhorce river basin (Malaga). *Hidrogeología y Aguas Subterráneas* (Ed: Spanish Geological Survey, Madrid): 181-185.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Sánchez, D., 2007. Bajo Guadalhorce (M.A.S. 060.037). Atlas Hidrogeológico de la Provincia de Málaga. Diputación de Málaga – IGME. Tomo II, p 155-160.
- Vera, J.A. y Martín-Algarra, A., 2004. Geología de España, cap. Cordillera Bética y Baleares. Rasgos generales. Divisiones mayores y nomenclatura, 348-350. SGE-IGME, Madrid.
- Vencelides, Z., Hrkal, Z., & Prchalová, H., 2010. Determination of the natural background content of metals in ground waters of the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 25(5), 755-762.
- Visser, A., Broers, H. P., van der Grift, B. & Bierkens, M. F. P., 2007. Demonstrating trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by H-3/He-3. *Environmental Pollution* 148: 797-807.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., Canals, A., 2004. Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C and Sr). *Environmental Science and Technology*, 38, 3254-3262
- Vitòria, L., Soler, A., Aravena, R., Canals, A., 2005. Multi-isotopic approach ^{15}N , ^{13}C , ^{34}S , ^{18}O and D) for tracing agriculture contamination in groundwater (Maresme, NE Spain). In: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D. (Eds.), *Environmental Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 43–56.

- Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., Otero, N., 2008. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain). *Appl. Geochem.* 23, 3597–3611.
- Warrick W, Musil S, Artiola J. Statistics in pollution science. In: Pepper I, Gerba C, Brusseau M, editors. *Pollution Science*. London: Academic Press; 1996. p. 95-112.
- Wassenaar, I.L., 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Appl. Geochem.* 10, 391–405.
- Wendland F, Hannappel S, Kunkel R, Schenk R, Voigt HJ, Wolter R. A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Sci Technol* 2005; 5 1(3–4):249–57.
- Wendland, F., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Kunkel, R., & Wolter, R. (2008). Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). *Geographical*, 226, 160-168.
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H., Guinamant, J.-L., 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* 72, 165–188.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Ne´grel, P., Ladouche, B., 2005. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ. Sci. Technol.* 39, 539–548.
- Xue, D.M., De Baets, B., Van Cleemput, O., Hennessy, C., Berglund, M., Boeckx, P., 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environmental Pollution* 161, 43-49.
- Yue, S., Pilon, P., Caradias, G., 2002. Power of the Mann–Kendall and Spearman’s rho tests for detecting monotonic trends in hydrological series. *Journal of Hydrology* 259 (1–4), 254–271.
- Yue, S., Pilon, P., 2004. A comparison of the power of the t test, Mann–Kendall and bootstrap tests for trend detection. *Hydrological Sciences Journal* 49 (1), 21–37.
- Zetterqvist, L., 1991. Statistical estimation and interpretation of trends in water quality time series. *Water Resources Research* 27 (8), 1637–1648.

BIBLIOGRAFÍA

Zhang, Q., Liu, C., Xu, C.Y., Xy, Y.P., Jiang, T., 2006. Observed trends of water level and streamflow during past 100 years in the Yangtze River basin, China. *Journal of Hydrology* 324 (1–4), 255–265.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ANEXO:

**PUBLICACIONES CIENTÍFICAS
EN REVISTAS DEL SCI**



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ARTÍCULO 1:

Autores: Begoña Urresti-Estala, Francisco Carrasco-Cantos, Iñaki Vadillo-Pérez, Pablo Jiménez-Gavilán.

Título: Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River, Málaga, southern Spain).

Revista: Journal of Environmental Management 117: 121-130 (2013)

DOI: 10.1080/09640568.2014.973483

Factor de Impacto (2013): 3.245

Factor de Impacto a 5 años: 3.895



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River, Málaga, southern Spain)

Begoña Urresti-Estala*, Francisco Carrasco-Cantos, Iñaki Vadillo-Pérez, Pablo Jiménez-Gavilán

Grupo de Hidrogeología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 July 2012

Received in revised form

20 November 2012

Accepted 24 November 2012

Available online 28 January 2013

Keywords:

Background levels

Iterative 2σ technique

Distribution function

Guadalhorce River basin

ABSTRACT

Determine background levels are a key element in the further characterisation of groundwater bodies, according to Water Framework Directive 2000/60/EC and, more specifically, Groundwater Directive 2006/118/EC. In many cases, these levels present very high values for some parameters and types of groundwater, which is significant for their correct estimation as a prior step to establishing thresholds, assessing the status of water bodies and subsequently identifying contaminant patterns. The Guadalhorce River basin presents widely varying hydrogeological and hydrochemical conditions. Therefore, its background levels are the result of the many factors represented in the natural chemical composition of water bodies in this basin.

The question of determining background levels under objective criteria is generally addressed as a statistical problem, arising from the many aspects involved in its calculation. In the present study, we outline the advantages of applying two statistical techniques applied specifically for this purpose: (1) the iterative 2σ technique and (2) the distribution function, and examine whether the conclusions reached by these techniques are similar or whether they differ considerably. In addition, we identify the specific characteristics of each approach and the circumstances under which they should be used.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Article 2.5 of Groundwater Directive 2006/118/EC defines background levels as “*the concentration of a substance or the value of an indicator in a body of groundwater corresponding to no, or only very minor, anthropogenic alterations to undisturbed conditions*”.

Notwithstanding this simple definition, the large number of factors responsible for the final composition of groundwater means that differentiating between natural processes and the outcome of human activities is in fact a highly complicated task, subject to many errors and uncertainties. But the need to separate these concepts, by means of the most accurate estimation possible, apart from its purely scientific interest, and which has historically been acknowledged, became even more pressing after the entry into force of the above-mentioned Groundwater Directive.

Their correct identification is important because as noted in Annex II.A.1D of the Directive, “*the determination of threshold values should be based on [...] hydro-geological characteristics including*

information on background levels”. These threshold values are defined as a quality standard set for groundwater contaminants, groups of contaminants and contaminant indicators that have been identified as a contributing to the classification of groundwater bodies (or groups of groundwater bodies) at risk of not achieving good chemical status.

In the Guadalhorce river basin (Fig. 3), widely varying hydro-geological and hydrochemical conditions are associated with the different types of water bodies present. The background levels, therefore, are the result of numerous factors, such as water–rock interactions, chemical and biological processes in the unsaturated zone, the residence time of water in the aquifer, recharge by rain and relations with other aquifers (transfers). In addition, important spatial and depth variations are often observed within a single groundwater body (Edmunds and Shand, 2008). In addition to these natural factors, the estimation of background levels is further hampered by longstanding anthropogenic influence in some of the water bodies in the basin. Accordingly, the geochemistry of groundwater should be considered as a mixture of water populations with varying ranges of concentration, which reflect both natural processes and human activities. In consequence, background levels should be presented as a range of values, and not

* Corresponding author. Tel.: +34 952134213.

E-mail addresses: b.urresti@uma.es, mirenngo@hotmail.com (B. Urresti-Estala).

a single fixed value such as the mean or the median, which would represent baseline levels regardless of natural variability.

Background levels are normally estimated following the technique described in the BRIDGE (Background cRiteria for the iDentification of Groundwater thrEsholds) project (Müller, 2006). The main goal of the BRIDGE project was to develop a methodology for derivation of groundwater threshold values based on scientific principles. The BRIDGE project proposes an approach for derivation of groundwater threshold values, which includes application of both natural background levels and environmental quality standards (Müller, 2006). This consists of a phased methodology in which samples are pre-selected in order to eliminate samples affected by anthropogenic factors (Wendland et al., 2005), in accordance with specific criteria (concentrations of chloride, sodium, nitrate, ammonium, dissolved oxygen, etc.). After these samples have been eliminated, the background levels are located at the 90th percentile of the remaining samples. Despite the simplicity and accessibility of this method, it presents the significant failing that the criteria for eliminating samples are established according to subjective values (as is the location of the cut-off point at the 90th percentile). Moreover, even if the samples removed do present indicators of contamination, they are not necessarily irrelevant for the estimation of other parameters, particularly when groundwater bodies are undoubtedly anthropised and the removal of samples would result in a virtual absence of any data for statistical analysis.

Therefore, in this paper the background levels have been calculated using only objective criteria (Sinclair, 1991). To do so, we employed two statistical techniques that are specifically intended for this purpose: (1) the iterative 2σ technique, and (2) the distribution function (Nakić et al., 2004). Both approaches provide many statistical and methodological advantages, and are based on the frequency distribution of natural populations of water and on the anomalies in this respect provoked by human influence (Bruxvoort et al., 2000).

2. Material and methods

2.1. Methods

The question of determining background levels has been studied in various ways, but the two methodologies most often applied, regardless of the type of aquifer are (1) geochemical methods and (2) hydrochemical modelling techniques. In the first case, background values are interpreted on the basis of individual samples or sets of samples. The difficulty encountered with this approach is that accurate estimation requires an expert assessment of the hydrochemical behaviour of the study area under natural conditions, as well as a means of standardising the geochemical data obtained. Another disadvantage is that these techniques involve a high degree of subjectivity and depend significantly on the researcher conducting the study.

Hydrochemical modelling techniques, on the other hand, have the advantage that they provide an overview of the evolution of groundwater quality and of its transport models, in view of the quantitative understanding of the geochemical processes taking place. However, a large number of parameters must be examined, and detailed knowledge is required of the geology and hydrodynamics of the study area. Therefore, these techniques are technically complex and are only suitable for small study areas about which extensive knowledge is already available.

Because of the complexity involved in implementing either of these techniques, in many cases background levels are represented as a fixed value (the mean or median of the data series) regardless of the natural variability (Matschullat et al., 2000). Another

approach often taken is to apply the methodology described in the BRIDGE project, in which samples are pre-selected and the 90th percentile adopted; this method is frequently used in order to meet the requirements of the Groundwater Directive, and normally is the most commonly used methodology. Some examples where this technique has been used are; the case of Upper Rhine Valley (Wendland et al., 2008), in the north-west part of Estonia (Marandi and Karro, 2008), also in the Czech Republic (Vencelides et al., 2010), in the Basque Country, Spain (TELUR, 2010), in Thrace, Greece (Gemtzi, 2012), or in north of Italy (Molinari et al., 2012).

However, the current preference in the calculation of background levels (both ranges and limits) is to employ statistical methods, which are more powerful and realistic tools for this purpose (Apitz et al., 2009; Masetti et al., 2009; Peh et al., 2010). These techniques are based on the fact that the natural chemistry of groundwater varies according to both its depth and spatial location, due to the complexity of the factors involved in its ultimate composition, including the climate, soil, geology, residence time and type of aquifer.

One of the first approaches in determining the reference levels based on statistical criteria was conducted with probability plots and the upper limits of the resulting ranges (Sinclair, 1974, 1976; Stanley and Sinclair, 1989; Tobias and Bech, 1997).

Generally, the statistical methods are based upon the idea that the empirical frequency distribution, $f_{\text{obs}}(c)$, of the concentration, c , of a given environmental parameter can be modelled as a mixture of two contributions, $f_{\text{nat}}(c)$ and $f_{\text{inf}}(c)$, respectively representing the natural and influenced component (Molinari et al., 2012).

$$f_{\text{obs}}(c) = f_{\text{nat}}(c) + f_{\text{inf}}(c)$$

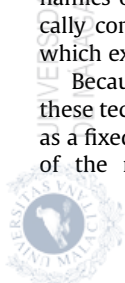
As a result, the natural geochemistry is represented as a mixture of overlapping populations that provide a range of variation that encompasses the values providing the background levels.

The statistical techniques commonly employed for this purpose are based on the concept that the baseline geochemistry fluctuates around the central value of a data set with a normal distribution. This concept, translated into statistical language, is based on the formula of the mean and the standard deviation ($m \pm 2\sigma$) which are examined to identify the proportion of “unusually high” (outside the normal range) values in a database.

However, the assumption that data sets naturally follow a normal distribution is often wrong; they sometimes have lognormal, bimodal or polymodal distributions that do not fit the concept of a mean value within a range. Natural concentration patterns are typically associated with a skewed distribution (Ahrens, 1953; Chayes, 1954; Miller and Goldberg, 1955; Limpert et al., 2001; Parkin and Robinson, 1992; Warrick et al., 1996). Models which have been adopted to interpret environmental data include (1) the Log-Normal (Shimizu and Crow, 1988), (2) the generalized Log-Logistic (Singh et al., 2001), (3) the Gamma (Jakeman and Taylor, 1985), and (4) the truncated Normal (Schmoyer et al., 1996).

For this reason, the two techniques that have been employed to estimate background levels – the iterative 2σ technique and the distribution function – have the advantage of not requiring a specific prior distribution, and can be applied to relatively small data sets.

Both the iterative technique 2σ as the distribution function is based on objective criteria, namely, the frequency distribution of the data series, which, in general, values that are considered “unusual” in the overall distribution are discarded. Both techniques are a powerful tool to discriminate between anomalous and background populations (Nakić and Parlov, 2010).



Moreover, both techniques are based on the premise that the most frequently-occurring values, i.e. the lowest ones, will be those representatives of the background level. By contrast, the values presenting signs of anthropogenic influence are both higher and less numerous. Thus, the cases in which the estimate is the most realistic will coincide with the frequency distributions in which most of the values are unaffected by human influence (Fig. 1).

Nevertheless, although in most cases the assumptions that underpin the application of both techniques are valid, there are exceptions that should be considered, and some examples are given in this paper.

To estimate background levels by means of the iterative 2σ technique and the distribution function, we used an Excel application called “Visual Basic Macro for Geochemical Background Analysis” developed by the University of Zagreb (Nakić et al., 2007), which works with an algorithm designed specifically for this purpose.

This program applies the Lilliefors test to the data series to evaluate the goodness of fit to a normal distribution. This procedure obtains the t -statistic, which determines whether or not the fit has been made successfully. If the t -statistic is below the critical value, the values are considered to fit a normal distribution and so the background levels are correctly estimated.

2.1.1. Iterative 2σ technique

Under this technique, a normal distribution is constructed around the mode of the original data series (Matschullat et al., 2000) but without the previous requirement that the series should fit this distribution. The iterative technique calculates the mean and standard deviation of this normal distribution and from these values a range is established. The values outside this range are then removed.

After selecting the values that constitute the range of the background level, we apply the Lilliefors test (Lilliefors, 1967), which is an adaptation of the Kolmogorov–Smirnov test for the goodness of fit to a normal distribution. This test determines whether the background level can be calculated using this statistical technique. To do so, the t -statistic obtained must be less than the critical value, so that the values fit a normal distribution and the estimation of the background level may be considered satisfactory.

This technique is appropriate for calculating the threshold values as the upper limit of the background levels (Nakić et al., 2007), and has the added advantage of eliminating anomalies

below the lower limit, which is appropriate for parameters such as dissolved oxygen, where low concentrations may indicate processes of high oxygen consumption linked to contamination.

2.1.2. Distribution function

To apply this technique, it is very important that the values between the minimum and median should be free of human influence (Matschullat et al., 2000) and be representative of natural processes and therefore of the background values. The distribution function method is based on the concept that human influence generates an enrichment of the parameter values. Under this premise, we calculate the median of the data (50th percentile) and exclude the values above it. The following step is to reflect the non-excluded data towards values above the median, and then to calculate the mean and the standard deviation. In this case, too, the results are evaluated by the Lilliefors test and the resulting t -statistic is compared with the critical value.

As an example, Fig. 2 illustrates the results obtained by applying each of these statistical methods to the same data set, for sulphate dissolved in water from a carbonate aquifer.

In this example, both techniques produce similar estimates. In both cases, the t -statistic is less than the critical value, and so the range that constitutes the background levels is satisfactorily determined. Sometimes, however, because of peculiarities of both the data frequency distribution and of the parameters themselves, significant differences can be found in the results obtained by the two techniques.

2.2. Description of study area and evaluated data

The Guadalhorce river basin, located in the province of Málaga (southern Spain), has an area of 3200 km², representing just over 40% of the total area of the province (Fig. 3A).

In total, 24 water bodies have been identified in the basin, of which fifteen are carbonate, eight are detritic and only one is evaporitic (Sánchez García, 2009).

Carbonate water bodies are mainly located in calcareous materials such as limestone, dolomite or marble, mostly Mesozoic. Detritic water bodies are located in sand, gravel, conglomerate, sandstone or calcarenite, generally Cenozoic, and the only groundwater body in the river basin of an evaporitic nature is related to Triassic clays, whose permeability is derived from karstification processes within evaporitic rocks. In addition, the latter materials sometimes form the substrate of detritic and carbonate aquifers, giving rise to idiosyncratic characteristics.

Thus, the heterogeneity of the study basin provides an added advantage for the application of the different techniques for estimating background levels. Furthermore, it is thus possible to decide upon the most suitable methodology in terms of the type of groundwater body to be analysed, as well as the study parameters.

The data series used (Fig. 3B) are published by Spanish public organisations: (1) Spanish Geological Survey (IGME), whose series, consisting of 149 points, date from 1977 to 2000; (2) Hydrographic Mapping of Mediterranean Andalusian River Basins (DHCMA), with a network of 32 points dating from 2002 to the present day.

The following hydrochemical parameters are analysed:

- Substances – ions or indicators – that may occur naturally and/or as a result of human activities: Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+
- Parameters indicative of saline or other intrusion: electrical conductivity
- Other majority components of water: K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-

Of the 24 groundwater bodies defined for the Guadalhorce River basin, 14 are classified as being “at risk” of failing to meet the Water

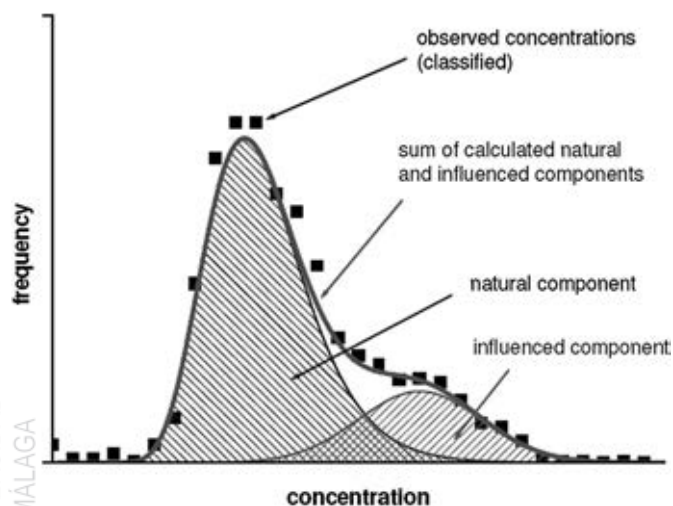


Fig. 1. Frequency distribution of data. The figure shows the optimal distribution of the data set so that identification of the background levels for each parameter may be as accurate as possible (taken from Müller, 2006).

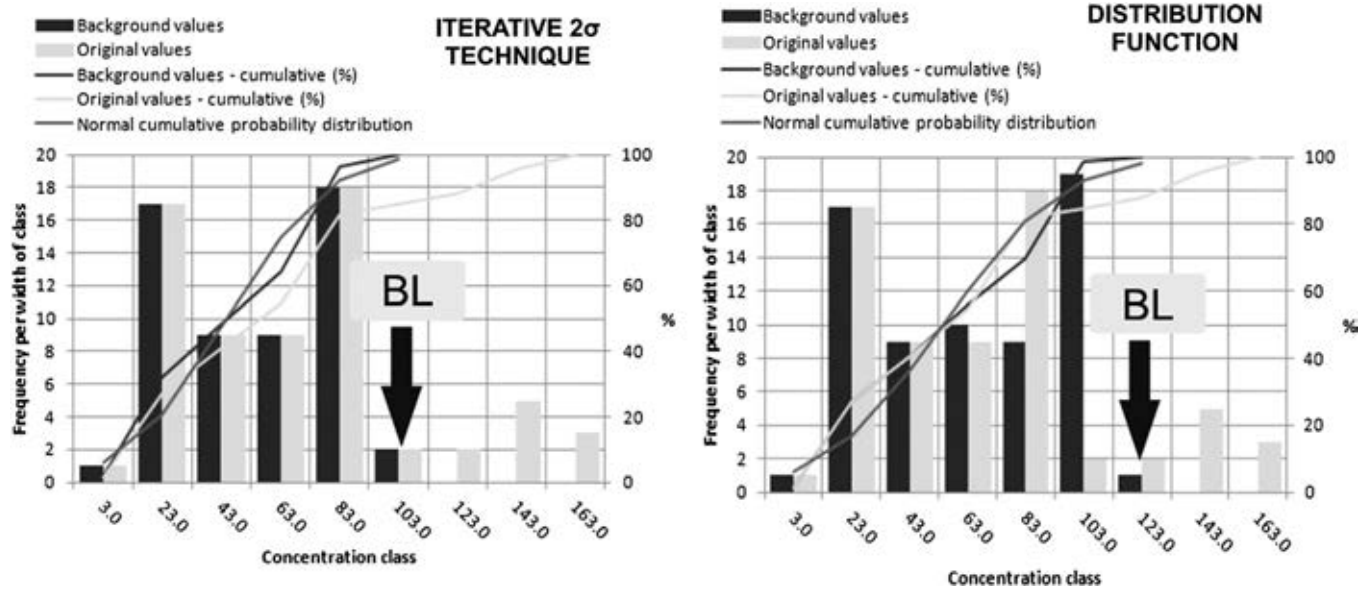


Fig. 2. Estimation by the iterative 2σ technique (left) and the distribution function (right). Iterative 2σ technique: Range of background levels: 1–98 mg/l. Critical t -value = 0.118. $t = 0.114$. Distribution function: Range of background levels: 1–108 mg/l. Critical t -value = 0.111. $t = 0.109$.

Framework Directive standards (Sánchez García, 2009), but in order to obtain more extensive information, the background levels were calculated for all the groundwater bodies in the basin.

2.3. Pressures and impacts

Pressure is defined as the direct effect of human activities that provoke an alteration in the chemical, ecological or quantitative status of a water body, and hence a change in the total water status.

The groundwater bodies of the Guadalhorce river basin are subjected to numerous pressures, of diverse kinds, as a result of the considerable human activities that have historically taken place in this area (Fig. 4). The most significant pressures identified can be grouped into four categories: diffuse sources of contamination, point sources of contamination, water extraction and marine intrusion.

The most important sources of diffuse contamination are urbanised areas and roads, industrial areas, rainfed and irrigated

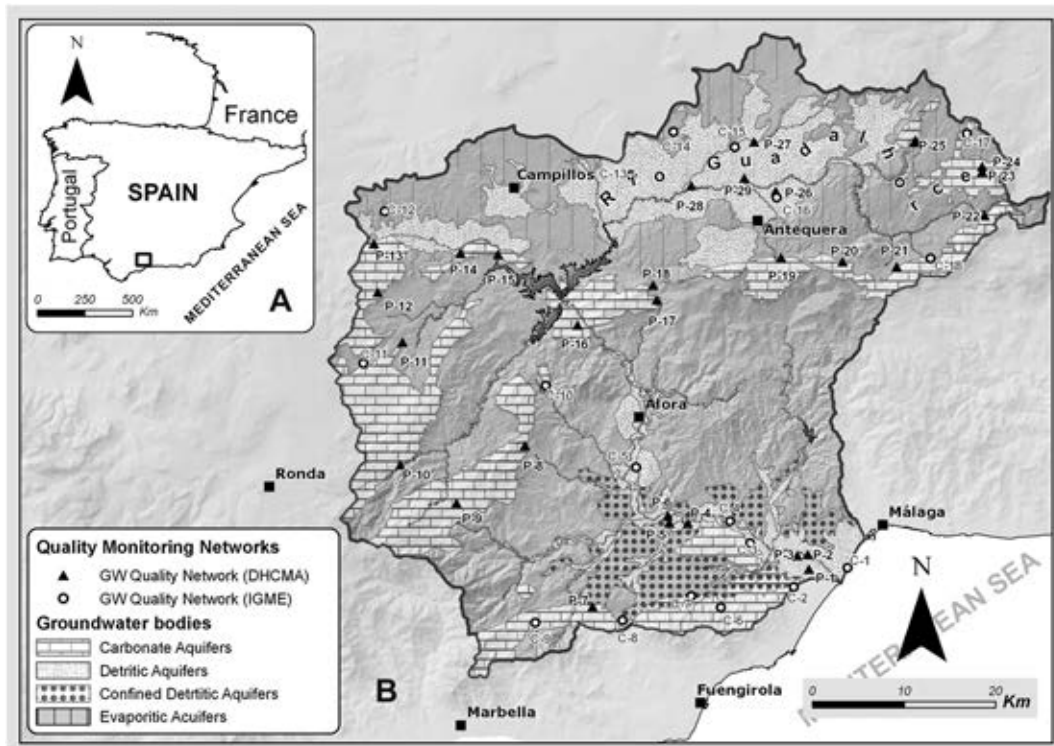


Fig. 3. Location of the Guadalhorce River basin (A) situation of quality monitoring networks and nature of the water bodies (B).

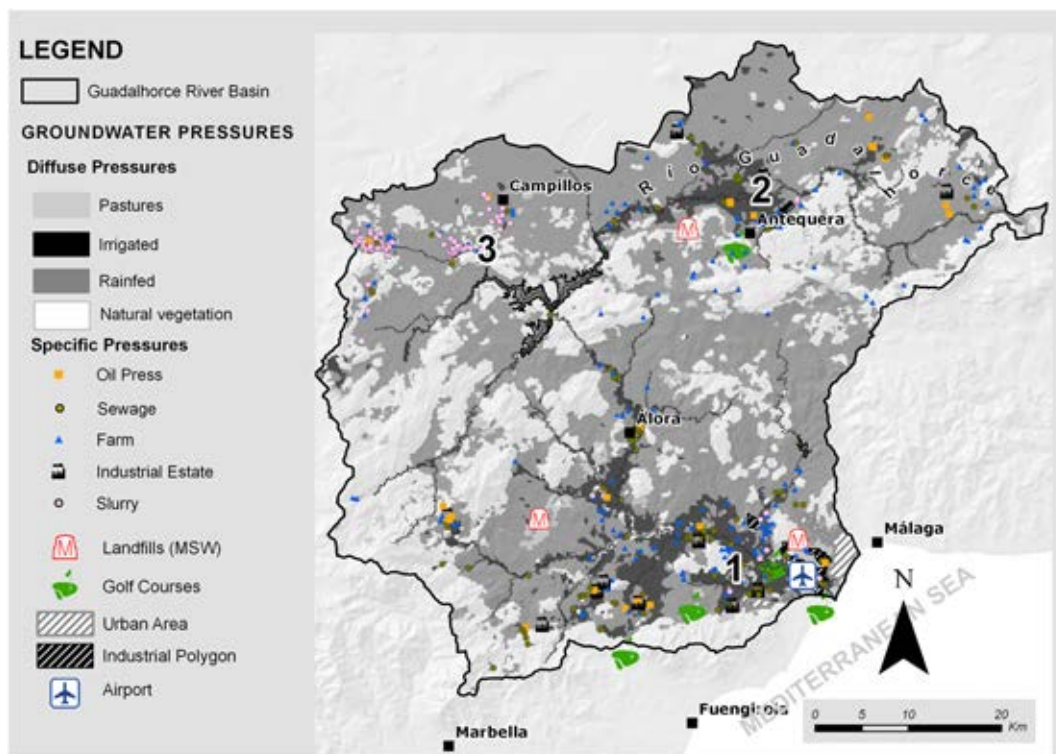


Fig. 4. Significant pressures (diffuses and specific) in the Guadalhorce River basin.

agriculture, grassland (livestock), golf courses and airports. These pressures are accompanied by severe extractive pressure due to the need to supply water to population centres and to meet agricultural demand, for both irrigated and rainfed crops, in a large area of the basin. It is the latter pressure that has originated marine intrusion, which is particularly evident close to the shoreline (Sánchez García, 2009). Regarding point sources of contamination the most common in the basin are petrol stations, farms, refuse tips and oil mills.

The pressure affecting the largest surface area is exerted by agriculture. In this respect, we differentiate between irrigated agriculture, which is concentrated in the alluvial lands of the Lower Guadalhorce (1) and the Vega de Antequera (2), and that dedicated to rainfed crops, which are widely distributed throughout the basin. Grasslands (extensive livestock farming) are also distributed throughout the basin, but their area is considerably smaller. Land covered by natural vegetation is much more common in the carbonate zones of the basin, which have large areas that face virtually no pressure, mainly because the carbonate outcrops where these bodies of water are located tend to generate a very rugged topography, making them unsuited for the location of human activities.

Other pressures exerted on the aquifers in the basin include the presence of golf courses, mainly located near the coast, industrial sites (near the towns of Antequera and Málaga) and pig farming in the Teba, Almargen and Campillos area (3) (Durán Valseo, 2007).

These pressures generate a number of impacts, in the sense of alterations in the status (chemical, ecological or quantitative) of a water body as the result of human action (Sánchez García, 2009). Such impacts on the groundwater bodies in the basin are evidenced as high concentrations of nitrates, the presence of pesticides, salination by marine intrusion, over-exploitation or low rates of resource renewal, and contamination of urban or industrial origin (discharges and waste).

3. Results and discussion

The application of these two techniques to the groundwater bodies in the basin produced similar results in most cases. Thus, we obtained a range of values for each parameter, and at the same time observed clear differences between the different groups of water bodies.

The values obtained for the carbonate water bodies were the lowest in the basin, with very narrow ranges of values for most of the parameters considered, with similar results being produced by the two techniques used. However, a distinction should be made for some of the bodies of carbonate groundwater to the north of the basin (Fig. 3) which are in contact with an evaporitic substrate. Significant differences were obtained for these water bodies depending on which method was used, especially for the parameters more strongly associated with the substrate (SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} and Cl^-). Therefore, to maintain the integrity of the statistical data obtained and to account for the differences observed between the two techniques, these water bodies were analysed independently.

In the case of the detritic water bodies, the values obtained were the highest in the entire basin, and also presented the widest ranges of values. In this case, too, there were differences in the results provided by the two techniques, especially in the parameters most affected by anthropogenic influences and by the evaporitic substrate.

The following table (Table 1) shows the most representative statistics obtained for the data set, using the two techniques described. These tables synthesise the information for all the groundwater bodies in the basin, differentiated according to the nature of the aquifer. The background levels for each water body and parameter lie between the median and the upper limit determined for the entire group of water bodies, and thus we were able to establish a range of values that was representative of the background values and of the aquifer types.

Table 1
Statistical parameters corresponding to the backgrounds levels obtained for the groundwater bodies of the Guadalhorce River basin. Carbonatic aquifers (A), carbonatic aquifers in contact with evaporitic materials (B) and detritic aquifers (C).

	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	HCO_3^- (mg/l)	Cl^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)		
A)										
Mean	384	223	12	27	55	21	5	2	Iterative 2σ technique	
σ	45	35	3	20	10	9	1	1		
n	225	230	273	254	238	239	231	240		
Median	390	226	14	17	54	22	5	2		
Upper limit	523	305	18	128	88	50	8	5	Distribution function	
Mean	386	224	12	25	53	19	5	2		
σ	55	39	3	18	9	8	1	2		
n	251	266	223	233	272	267	270	254		
Median	394	226	12	17	55	21	5	2	Distribution function	
Upper limit	595	334	22	91	88	41	9	4		
B)										
Mean	742	245	61	105	99	33	44	4		Iterative 2σ technique
σ	265	44	62	73	27	9	45	3		
n	73	62	67	69	62	53	58	56		
Median	630	256	21	75	93	34	16	5		
Upper limit	1465	334	215	270	188	58	137	9	Distribution function	
Mean	887	243	62	113	96	34	47	6		
σ	338	45	67	79	24	9	47	5		
n	61	66	76	86	68	66	76	65		
Median	760	243	20	76	94	34	17	5	Distribution function	
Upper limit	2112	377	334	444	154	80	217	16		
C)										
Mean	1480	214	89	321	159	50	61	9		Iterative 2σ technique
σ	383	57	42	181	89	17	36	4		
n	414	395	211	318	484	346	246	243		
Median	1490	219	68	311	137	49	42	8		
Upper limit	2600	368	234	771	721	94	200	14	Distribution function	
Mean	1623	220	131	411	135	57	77	13		
σ	530	61	57	228	77	22	33	5		
n	485	424	448	414	421	446	472	426		
Median	1560	223	128	412	110	56	77	10	Distribution function	
Upper limit	3240	395	259	950	352	118	193	21		

The values obtained for the carbonate aquifers in the basin reflect the lowest degree of mineralisation, with the two techniques producing very comparable results (Table 1A), due to the similarity of the lithological characteristics of the aquifers containing these bodies of groundwater and due to the effects of these characteristics on the frequency distribution of the hydrochemical data.

The location of these water bodies, beneath steeply-sloping mountainsides, means they are subjected to very little pressure and therefore impacts are not significant. This fact, together with the hydrodynamic and hydrochemical characteristics of the aquifers (residence times, groundwater flow, the absence of sorption and desorption processes, etc.) makes the frequency distribution suitable for the application of both techniques; there is a high volume of samples that are representative of the background levels of the groundwater bodies, and a low level of data of anthropogenic origin.

In the case of the carbonate water bodies in contact with the evaporitic substrate (Table 1B), there were more significant differences between the results obtained by each method, particularly in the parameters relating to the evaporitic lithology of the substrate.

The background levels for electrical conductivity, sulphates and chlorides were found to be higher using the distribution function method than those obtained using the iterative 2σ technique. In these circumstances, the Lilliefors test was not passed for a confidence level of 95% and overestimates were produced by the distribution function technique. This is due to the data distribution; the parameter values are high, and virtually all are natural, and so there are hardly any records of the lower values. Since the distribution function is only valid when the lower values are representative of the background levels, in cases where such values are

scarce and the median of the data is very high, the method overestimates the upper limits of the background levels. Therefore, when naturally high concentrations are recorded, they do in fact correspond to the values given by the iterative 2σ technique.

The background levels obtained for the detritic aquifers in the basin (Table 1C) also reflect important differences, especially in the parameters that are closely related to the evaporitic substrate and those susceptible to anthropogenic contamination.

The fact that the detritic aquifers in the basin are associated with terrain that is more conducive to the establishment of various human activities – population centres, roads, agriculture, industrial activities, etc. – means that the hydrochemical records for the groundwater bodies located there have, for many decades, registered significant impacts. This fact, together with the hydrodynamic and hydrochemical features of these aquifers, with slower groundwater flows, high residence times, the presence of sorption and desorption processes, etc. produces wide-ranging distributions, with very high concentration levels, a situation that is not the most appropriate for the statistical methods tested.

Nevertheless, the differences observed reveal that in these cases, too, one of the two techniques is more appropriate than the other for estimating background levels. The distribution function, when working with such broad distributions of the data sets, tends to overestimate the values, and hence the statistical test used is not passed.

Therefore, on occasion there are significant differences and one of the two techniques is not suitable, either because the specifications in question mean that for a given frequency distribution, one works well (i.e., it passes the statistical test) and the other does not, or otherwise because even if both methods pass the test, one is



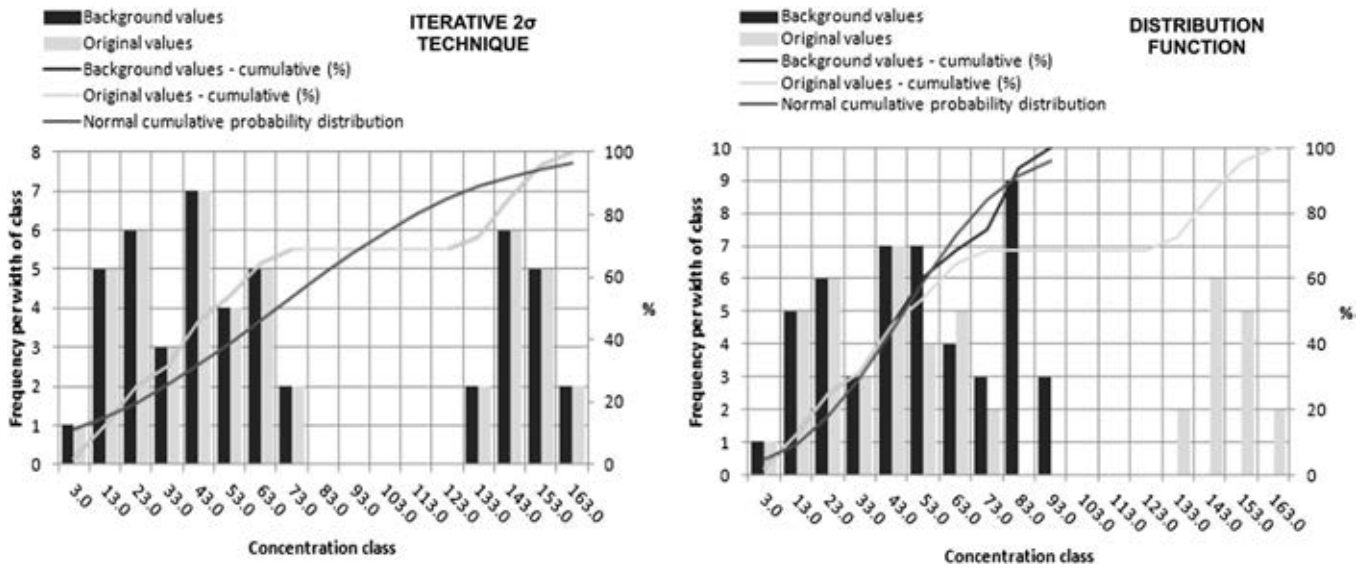


Fig. 5. Differences observed in the calculation of background levels for sulphates in a carbonate aquifer. Iterative 2σ technique (left): Range of background levels: 0–163 mg/l. Critical t -value = 0.128. $t = 0.184$ distribution function (right): Range of background levels: 0–98 mg/l. Critical t -value = 0.128. $t = 0.092$.

more appropriate than the other, due to the particular characteristics of the parameters.

The evaporitic groundwater body in the river basin could not be assessed due to the absence of control points there.

The following examples illustrate the differences between the results obtained using the two statistical techniques, on application of the Excel “Visual Basic Macro for Geochemical Background Analysis”.

The first case corresponds to the concentration of sulphates in a carbonate aquifer in the river basin (Fig. 5). Here, it can be seen that the iterative 2σ technique overestimates the upper limit of the background level and fails the statistical test (the t -statistic is greater than the critical value). This occurs because the iterative technique constructs a normal distribution around the mode; and as in this case the data distribution is similar to that of a bimodal distribution with a significant degree of dispersion, the Lilliefors test is not met. It can be seen that with this technique, the cutoff

value is 174 mg/l for the concentration of sulphates, while with the distribution function, which calculates this value according to the median, it is 98 mg/l.

Therefore, when the data set is dispersed but there are a large number of smaller values, possibly representative of the background levels, it is more appropriate to use the distribution function technique.

The opposite is the case when the data distribution, due to prevailing natural conditions, leans almost entirely towards higher values, and there are practically no records of the lower values. This happens, for instance, regarding parameters whose concentrations are strongly influenced by the evaporitic substrate, such as electrical conductivity, sulphates, chlorides, calcium or sodium.

The second example (Fig. 6) illustrates the differences between the results obtained by the two methods for a groundwater body in the river basin that is in close relation to the evaporitic substrate. The iterative 2σ technique is able to discriminate values of the data

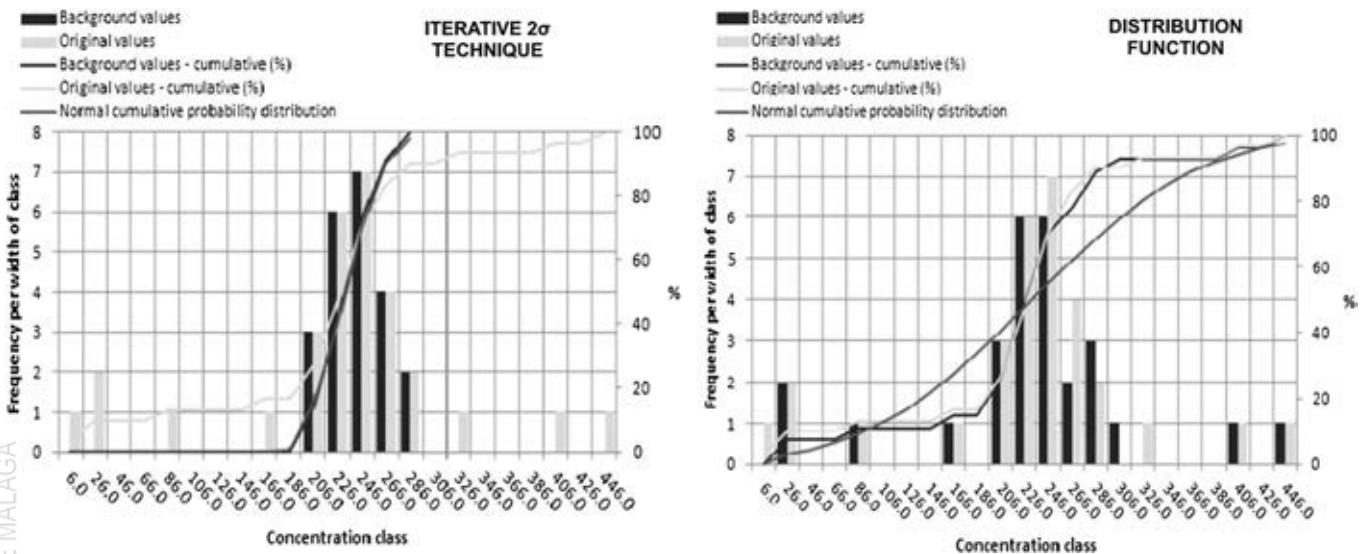


Fig. 6. Differences observed in the background levels calculated for the concentration of sulphates. Iterative 2σ technique (left): Range of background levels: 80–280 mg/l. Critical t -value = 0.190. $t = 0.030$ distribution function (right): Range of background levels: 11–453 mg/l. Critical t -value = 0.173. $t = 0.203$.

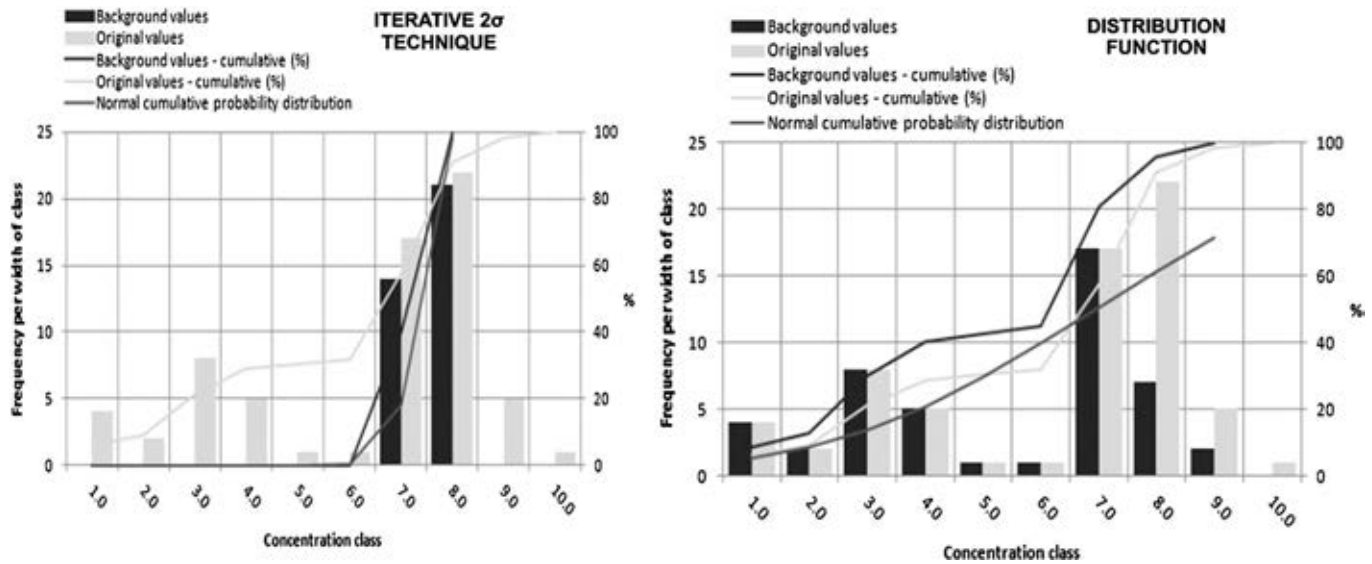


Fig. 7. Differences in the background levels calculated for the dissolved O₂ concentration in detritic groundwater body in the river basin. Iterative 2 σ technique (left): Range of background levels: 6–8 mg/l. Critical t -value = 0.218. $t = 0.15$. Distribution function (right): Range of background levels: 4–14 mg/l. Critical t -value = 0.109. $t = 0.344$.

set both below the lower limit and above the upper one, and the Lilliefors test is passed. It establishes a range of values of 80–280 mg/l while the distribution function technique establishes a range of 11–455 mg/l, and does not pass the same test.

Therefore, when the nature of the aquifer or that of any of its materials is known to be responsible for high concentrations of parameters, and thus the displacement towards higher values has a natural cause, it is more appropriate to use the iterative 2 σ technique to determine the background levels.

Another important difference between the two techniques is found in cases in which we must discriminate negative anomalous values caused by human influence. This is the case of parameters such as pH, dissolved oxygen concentration and other oxidising species such as sulphates or nitrates in very low concentrations. A clear example of this is the dissolved oxygen concentration, low concentrations of which may be due to two reasons: either the records correspond to samples from deep aquifers, or a large volume of organic matter from anthropogenic sources is consuming the dissolved oxygen. On these occasions, it is important that the technique employed should be capable of discriminating the lower values and not locate them in the range determined for the background levels.

In the graphs corresponding to the determination of the background values for dissolved oxygen concentration (Fig. 7), it can be seen that the iterative 2 σ technique discriminates anomalous values when they are below the mean. In this case, values of less than 6 mg/l of O₂ are discounted as background levels for the groundwater body. However, when the distribution function is applied, the records corresponding to the lowest concentrations are not discriminated and are included within the range of background levels (0–9 mg/l). Moreover, the Lilliefors test is not passed.

Thus we conclude that in cases in which background levels must be estimated in a situation involving parameters whose low concentrations reflect or may indicate contamination of human origin, and hence these parameters must be discarded, it is beyond doubt more appropriate to use the iterative 2 σ technique.

4. Conclusions

The determination of background levels is largely a statistical problem, arising from the multitude of factors involved in the

calculation, not only natural ones (water–rock interactions, residence time, processes in the unsaturated zone, etc.), but also those derived from actions such as the design of the control network, its location, the periodicity and season of sampling, which are all capable of exerting a major influence on the data obtained from groundwater bodies and can provoke important variations in the subsequent estimation of background levels.

Nevertheless, using statistical criteria, it is possible to define a range of values for each parameter and for each type of groundwater, although this range may vary according to the method applied. Thus, we draw two main types of conclusions regarding the identification of background levels in the Guadalhorce river basin: on the one hand, methodological, and on the other, focussing on the results in question.

4.1. Methodological conclusions

The results achieved are based on objective criteria, and therefore are not subject to arbitrary and/or personal estimates. These criteria are related to the frequency distribution of the data values and the variations in the cumulative frequency curves.

Each of the two techniques employed presents a broad level of applicability, in comparison with other methods. Under normal conditions, they do not require the elimination of samples, nor specific prior distributions, or the presence of large data sets. With relatively small sets, these techniques are, in fact, very reliable. Furthermore, they are robust tools that are not influenced by extreme values, being based on statistics such as the mode and the median, rather than the mean, which is more sensitive to such values.

However, although, in general, both techniques work well with a large data set that can be considered representative of the background levels, the iterative 2 σ technique and the distribution function method each present statistical peculiarities that determine which one is more appropriate, in accordance with certain criteria. The latter can be summarised as being (1) the nature of the parameter to be estimated; and (2) the type of frequency distribution curves presented by the data series. These aspects are illustrated in Fig. 8 where a flow diagram identifies the most important criteria to be considered in determining background levels, applying one or other of the two techniques described.

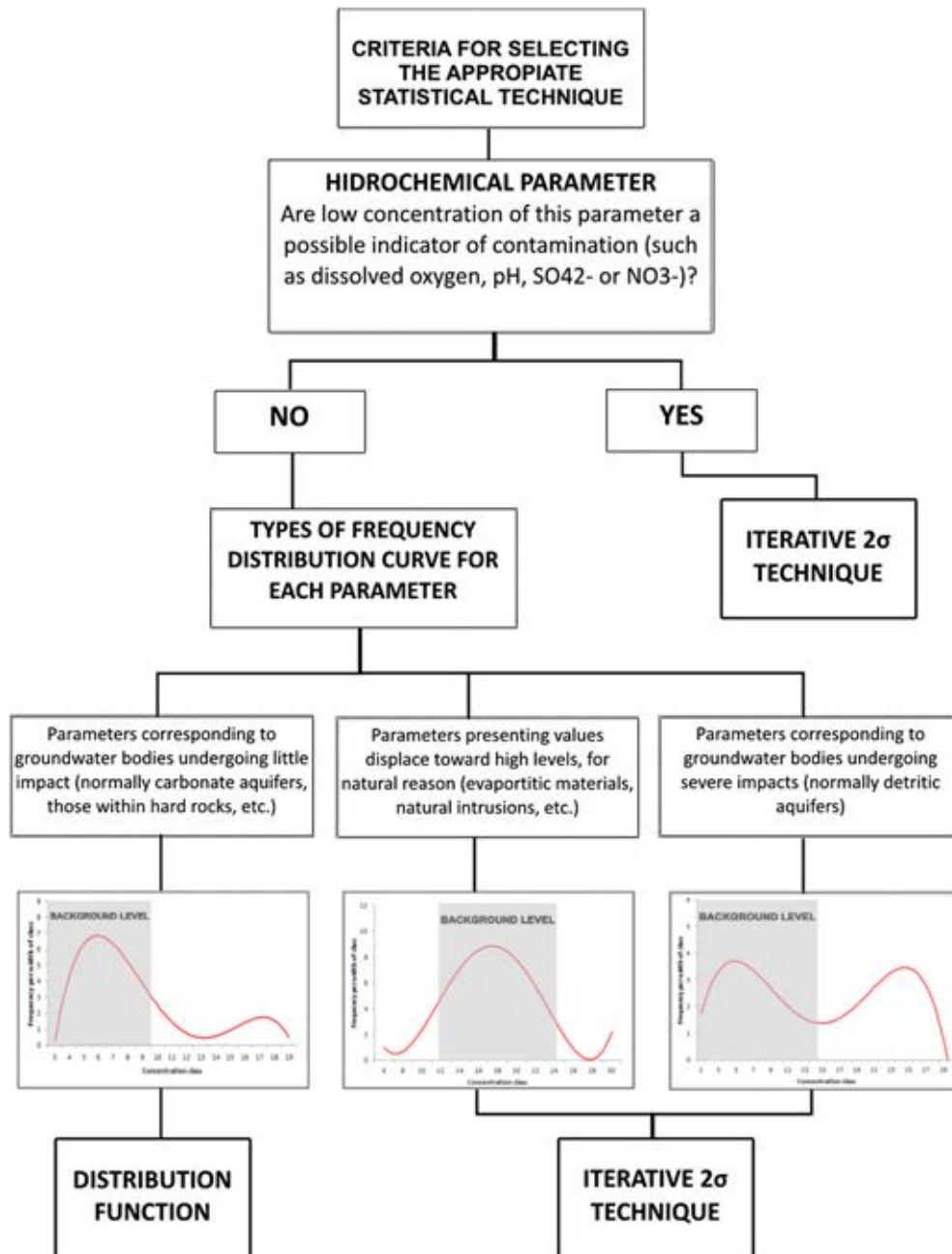


Fig. 8. Flow diagram representing the most important criteria in the estimation of background levels using each of the statistical techniques.

4.2. Conclusions derived from applying these methodologies to the Guadalhorce river basin

The background levels determined clearly reflect the differences between groundwater bodies according to the nature of the aquifer. Thus, the ranges are broader and the values higher for the parameters of the detritic groundwater bodies, while they are narrower and lower, respectively, for the carbonate groundwater bodies. There is just one exception, when the carbonate groundwater body in the river basin is in contact with the evaporitic substrate; in this case, some of the parameters present higher values than those recorded for the basin as a whole.

Furthermore, the values obtained from our calculations seem to match the original assessment. In the detritic groundwater bodies, which more clearly reflect the impacts of human activities, the

differences between the original values and those obtained as background levels are higher than those observed in the other groundwater bodies. This means that the techniques used are capable of distinguishing high values due to natural processes from those which are not, and are capable of discriminating the latter within the original data set.

As a final conclusion, let us observe that both the iterative 2σ technique and the distribution function are good tools for estimating background levels and thus enable us to identify records subject to anthropogenic influence. This influence produces anomalies in the frequency distributions of the data set, which both techniques, with their differences, are capable of identifying. The more detailed knowledge of how each statistical technique functions, and the geochemical meaning of parameters that will be evaluated, enable us to suit the available data to the most

appropriate methodology and thus optimise the determination of background levels. Their straightforward applicability and robustness, in conjunction with the necessary detailed knowledge of the study region, make it possible to produce satisfactory ranges of values for background levels, in this case, corresponding to the groundwater bodies in the Guadalhorce river basin.

Acknowledgements

This article is a contribution to the project CGL2008-0493BTE of DGICYT, the Research Group RNM-308 of the Andalusian Government and the associated unit IGME-GHUMA “Unidad de Estudios Hidrogeológicos Avanzados”. We thank the Spanish Geological Survey (IGME) and the Environmental and Water Agency of the Andalusian Government for the information provided.

References

- Ahrens, L.H., 1953. The lognormal distribution of the elements (a fundamental law of geochemistry and its subsidiary). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1953 (5), 49–73.
- Apitz, S.E., Degetto, S., Cantaluppi, C., 2009. The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Marine Pollution Bulletin* 58 (3), 402–414.
- Bruxvoort, K.J., Miller, S., Way, A., Collins, F., Dupon, D.P., Runnells, D.D., 2000. Use of Probability Distributions to Define Baseline Ground Water Quality at a Uranium Mill Site. Sweetwater Uranium Project. Wyoming Mining Association.
- Chayes, F., 1954. The lognormal distribution of the elements: a discussion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6, 119–120.
- Durán Valsero, J.J., 2007. Atlas hidrogeológico de la provincia de Málaga. Instituto Geológico y Minero de España, Diputación de Málaga.
- Edmunds, W.M., Shand, P., 2008. Groundwater baseline quality. In: Edmunds, W.M., Shand, P. (Eds.), *Natural Groundwater Quality*. Blackwell Publishing Ltd.
- Gemitz, A., 2012. Evaluating the anthropogenic impacts on groundwaters; a methodology based on the determination of natural background levels and threshold values. *Environmental Earth Science* 67 (8), 2223–2237.
- Jakeman, A., Taylor, J., 1985. A hybrid ATDL-gamma distribution model for predicting urban area source acid gas concentration. *Atmospheric Environment* 19, 1959–1967.
- Lilliefors, H.W., 1967. On the Kolmogorov–Smirnov test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association* 62, 399–402.
- Limpert, E., Stahel, W.A., Abbt, M., 2001. Log-normal distributions across the sciences: keys and clues. *BioScience* 51 (5), 341–352.
- Marandi, A., Karro, E., 2008. Natural background levels and threshold values of monitored parameters in the Cambrian-Vendian groundwater body, Estonia. *Environmental Geology* 54 (6), 1217–1225.
- Masetti, M., Sterlacchini, S., Ballabio, C., Sorichetta, A., Poli, S., 2009. Influence of threshold value in the use of statistical methods for groundwater vulnerability assessment. *The Science of the Total Environment* 407 (12), 3836–3846.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology* 39, 173–188.
- Miller, R.L., Goldberg, E.D., 1955. The normal distribution in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 8, 53–62.
- Molinari, A., Guadagnini, L., Marcaccio, M., Guadagnini, A., 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. *The Science of the Total Environment* 425, 9–19.
- Müller, D., 2006. D18: Final Proposal for a Methodology to Set up Groundwater Threshold Values in Europe.
- Nakić, Z., Parlov, J., 2010. Model-based Objective Methods for the Estimation of Groundwater Geo-chemical Background.
- Nakić, Z., Posavec, K., Parlov, J., 2004. Hydrogeochemical model of the heterogeneous aquifer system: the case of Zagreb, Croatia. In: Martinez, S., Hergt, T. (Eds.), *Groundwater Flow Understanding from Local to Regional Scales (XXXIII IAH – 7 ALHSUD)*. IAH, ALHSUD, Zacatecas City.
- Nakić, Z., Posavec, K., Bacani, A., 2007. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water* 45 (5), 642–647.
- Parkin, T., Robinson, J., 1992. Analysis of lognormal data. In: Stewart, B. (Ed.), *Advances in Soil Science*. Springer, New York, pp. 194–231.
- Peh, Z., Miko, S., Hasan, O., 2010. Geochemical background in soils: a linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environmental Earth Sciences* 59 (6), 1367–1383.
- Sánchez García, D., 2009. Aplicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE en la cuenca hidrográfica del Río Guadalhorce. Caracterización inicial de las masas de agua, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga.
- Schmoyer, R., Beauchamp, J., Branndt, C., Hoffman, F., 1996. Difficulties with the lognormal model in mean estimation and testing. *Environmental and Ecological Statistics* 3, 81–97.
- Shimizu, K., Crow, E., 1988. History, genesis, and properties. In: Crow, E., Shimizu, K. (Eds.), *Log-normal Distributions: Theory and Applications*. Marcel Dekker, New York, pp. 2–26.
- Sinclair, A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration* 3, 129–149.
- Sinclair, A.J., 1976. Applications of probability graphs in mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration Spec. vol. 4 Assoc.*
- Sinclair, A.J., 1991. A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plot revisited. *Journal of Geochemical Exploration* 41, 1–22.
- Singh, K., Bartolucci, A., Bae, S., 2001. Mathematical modeling of environmental data. *Mathematical and Computer Modelling* 33, 793–800.
- Stanley, C.R., Sinclair, A.J., 1989. Comparison of probability plots and the gap statistics in the selection of thresholds for exploration geochemistry data. *Journal of Geochemical Exploration* 32 (1–3), 355–357.
- TELUR, 2010. Establecimiento de los niveles de referencia para las sustancias del Anexo II, parte B de la Directiva de Aguas Subterráneas en las masas de agua subterráneas de la CAPV.
- Tobias, F., Bech, J., 1997. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *The Science of the Total Environment* 9697 (97).
- Vencelides, Z., Hrkal, Z., Prchalová, H., 2010. Determination of the natural background content of metals in ground waters of the Czech Republic. *Applied Geochemistry* 25 (5), 755–762.
- Warrick, W., Musil, S., Artiola, J., 1996. Statistics in pollution science. In: Pepper, I., Gerba, C., Brusseau, M. (Eds.), *Pollution Science*. Academic Press, London, pp. 95–112.
- Wendland, F., Hannappel, S., Kunkel, R., Schenk, R., Voigt, H.J., Wolter, R., 2005. A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Science and Technology* 51 (3–4), 249–257.
- Wendland, F., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Kunkel, R., Wolter, R., 2008. Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany). *Geographical* 226 (September 2006), 160–168.

ARTÍCULO 2:

Autores: Begoña Urresti-Estala, Iñaki Vadillo-Pérez, Pablo Jiménez-Gavilán, Albert Soler, Damián Sánchez-García, Francisco Carrasco-Cantos.

Título: Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain).

Revista: Science of the Total Environment, (506–507): 46-57. (2015)

DOI: 10.1016 / j.scitotenv.2014.10.090

Factor de Impacto (2014): 4.099

Factor de Impacto a 5 años: 4.414



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain)



Begoña Urresti-Estala^{a,*}, Iñaki Vadillo-Pérez^a, Pablo Jiménez-Gavilán^a, Albert Soler^b,
Damián Sánchez-García^a, Francisco Carrasco-Cantos^a

^a Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Grupo de Geodinámica Externa, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, Spain

^b Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient, Fac. Geologia, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain

HIGHLIGHTS

- Nitrate and sulphate sources in groundwater identified by dual isotope analysis
- Nitrates were derived from fertilisers and organic sources (manure and sewage).
- SO_4^{2-} showed natural (gypsum) and human (fertiliser and sewage) isotopic signatures.
- SO_4^{2-} natural background levels determined with $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ binary mixing model

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 June 2014

Received in revised form 24 October 2014

Accepted 26 October 2014

Available online 15 November 2014

Editor: Mae Sexauer Gustin

Keywords:

Sulphates

Nitrates

European Groundwater Directive

ABSTRACT

The integrated use of isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$), taking into account existing hydrogeological knowledge of the study area (mainly hydrochemical), was applied in the Guadalhorce River Basin (southern Spain) to characterise SO_4^{2-} and NO_3^- sources, and to quantify natural background levels (NBLs) in groundwater bodies. According to Water Framework Directive 2000/60/EC and, more recently, Groundwater Directive 2006/118/EC, it is important to determine NBLs, as their correct assessment is the first, essential step to characterising groundwater bodies, establishing threshold values, assessing chemical status and identifying trends in pollutant concentrations. In many cases, NBLs are high for some parameters and types of groundwater, making it difficult to distinguish clearly between factors of natural or human origin. The main advantages of using stable isotopes in a complex area like the Guadalhorce River Basin that exhibits widely varying hydrogeological and hydrochemical conditions and longstanding anthropogenic influences (mainly agriculture, but also many others) is accurate determination of pollution sources and precise quantification of NBLs. Since chemical analyses only provides the concentration of pollutants in water and not the source, three isotopic sampling campaigns for sulphates ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$) were carried out, in 2006, 2007 and 2012, and another one was conducted for nitrates ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$), in 2009, in groundwater bodies in order to trace the origins of each pollutant. The present study identified different pollution sources of dissolved NO_3^- in groundwater using an isotopic composition and quantified the percentage of natural (lithology, chemical and biological processes) and anthropogenic (fertilisers, manure and sewage) SO_4^{2-} and matched a concentration associated with the percentage in order to determine the NBLs in the basin.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The European Union (EU) Water Framework Directive (WFD) (EU, 2000; article 17) stresses the obligation for Member States to distinguish any significant and sustained upward trends of contaminant

concentrations and establish the starting points for trend reversal. Specifications and criteria about how to achieve this objective, and some others, were developed by Groundwater Directive (GWD) (EU, 2006) which is based on two clear objectives. These are: (1) assessing the status of groundwater bodies (GWB), which involves the prior determination of natural background levels (NBLs) and the establishment of threshold values (TVs) (Hinsby et al., 2008); and (2) the identification of significant and sustained trends of contaminant concentrations (Visser et al., 2007; Hansen et al., 2011).

* Corresponding author. Tel.: +34 95 213 42 13.
E-mail address: b.urresti@uma.es (B. Urresti-Estala).



In this context, the correct assessment of NBLs for each GWB has a high importance in the proper implementation of the GWD, since they constitute the first and main step in the evaluation of the groundwater chemical status. This is also important for determination of threshold values (although these may also be derived directly from target values for groundwater dependent or associated ecosystems; Hinsby et al., 2008, 2012), the good or the poor chemical status of groundwater bodies, and identification of upward trends.

GWD defines NBLs in Article 5.2 as “the concentration of a substance or the value of an indicator in a body of groundwater corresponding to no, or only very minor, anthropogenic alterations to undisturbed conditions”. Hence, NBLs are the result of numerous natural factors, such as geology of the area, water–rock interaction, the residence time of groundwater, recharge by rainfall, and relations with other aquifers. In addition, variation of concentrations with space and depth are often observed within a single groundwater body (Edmunds and Shand, 2008).

Despite the simple definition reflected by the GWD, the number of factors responsible for the final hydrochemical composition of groundwater in aquifers makes distinguishing between natural processes and the result of human activities a complicated task, subject to many errors and uncertainties. Application of radioactive and stable isotopes are useful tools for assessing human impacts on groundwater quality, e.g., through evaluation of groundwater residence times, pollution history and trends in groundwater bodies (Bohlke and Denver, 1995; Hinsby et al., 2001, 2007; Visser et al., 2007), and for identification of different pollution sources (Aravena et al., 1993 etc.).

NBLs have been commonly determined following the methodology described in the BRIDGE project (Background cRiteria for the iDentification of Groundwater thresholds) (Müller et al., 2006; Hinsby et al., 2008). This methodology consists of a first phase in which samples are pre-selected in order to eliminate those affected by anthropogenic factors (Wendland et al., 2005) in accordance with specific criteria (limit concentrations for certain parameters). After these samples have been eliminated, the NBLs are located at the 90th percentile of the remaining samples (Hinsby et al., 2008). This pre-selection methodology had the main advantage of simplicity and accessibility, but also the weakness of subjective values since the criteria for eliminating samples was based on the location of the cut-off point at the 90th percentile without taking into account the different possible distributions (Urresti-Estala et al., 2013). For this reason, other statistical techniques such as “iterative technique 2σ ” or the “distribution function” have been specifically employed to determine NBLs (Nakić et al., 2010).

Other techniques, based on objective criteria, which have also been commonly used, were the mentioned statistical methods. These techniques are more powerful and realistic tools for this specific task (Apitz et al., 2009; Masetti et al., 2009; Peh et al., 2010). One of the first approaches in determining the NBLs based on statistical criteria was carried out with probability plots and the upper limits of the obtained ranges (Sinclair, 1974; Stanley and Sinclair, 1989; Tobias and Bech, 1997). Usually, the statistical methods previously employed were based upon the idea that the empirical frequency distribution, $f_{\text{obs}}(c)$, of the concentration, c , of a given environmental parameter can be modelled as a mixture of two contributions, $f_{\text{nat}}(c)$ and $f_{\text{inf}}(c)$ (Eq. (1)) respectively representing the natural and influenced component (Molinari et al., 2012).

$$f_{\text{obs}}(c) = f_{\text{nat}}(c) + f_{\text{inf}}(c). \quad (1)$$

Normally, it is assumed that baseline geochemistry fluctuates around the central value of a data set with a normal distribution, which is represented by the mean value and the related standard variation, in order to identify the proportion of “unusually high” (outside the normal range) values in a database. Since natural data sets may not be normally distributed, other statistical methods more suited like the “iterative technique 2σ ” as the “distribution function” may be applied

(Nakić et al., 2010; Urresti-Estala et al., 2013), but still always have a level of uncertainty.

The difference between an accurate characterisation of NBLs and a conventional characterisation, realized by sample pre-selection methodologies (such as the one described by the BRIDGE project), supposes possible errors when defining the chemical status of groundwater bodies, which can lead to the result of poor status and therefore the implementation of action plans when they would not be strictly required. Thus it is necessary to make a more precise determination of NBLs, particularly in complex areas where natural and human sources converge. In this respect the use of isotopes techniques may suppose an improvement in the differentiation and quantification of both types of sources.

The Guadalhorce River Basin (Fig. 1) has a wide variety of hydrogeological and hydrochemical characteristics reflecting the lithology of the aquifers and thus, different NBLs (Urresti-Estala et al., 2013). Specifically, evaporite Triassic substratum provides a very high sulphate concentration to groundwater from upper basin (Figs. 1 B and C). In addition to natural factors, determining NBLs is hampered by a longstanding anthropogenic influence in a large part of the watershed. These include agriculture and livestock activity in the northwest sector of the basin that are diffuse sources of pollution in the catchment (Fig. 2) (Carrasco et al., 2008). Other sources of contamination including urbanised areas, grassland, or golf courses also exist over groundwater bodies of the basin, but the largest surface area is affected by agriculture, which apply fertilisers that contain sulphate and nitrates (Sánchez, 2013). Therefore, it is difficult to differentiate what sulphate or nitrate is natural or due to the use of fertilisers, manures, or any other anthropogenic source.

The use of stable isotopes as a way to identify contamination sources has been widely applied (Otero et al., 2008a,b; Hosono et al., 2011; Folch et al., 2011; Saccon et al., 2013; Pastén-Zapata et al., 2014). Stable isotope ratios of NO_3^- ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$), SO_4^{2-} ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) and C ($\delta^{13}\text{C}-\text{HCO}_3^-$) have been successfully employed to trace the main origin of pollution in a large variety of contexts (Aravena and Robertson, 1998; Vitòria et al., 2008; Houhou et al., 2010; Tichomirowa et al., 2010; Merchán et al., 2014), and to determine the physicochemical processes that may influence pollutant transport and fate (Kaown et al., 2009; Otero et al., 2009; Baily et al., 2011). In this context it is important not only to identify sources of pollution, but also try to quantify. Groundwater mixing models have commonly been used to describe the mixture between groundwater of different origins (Moncaster et al., 2000). In this regard, mixing between distinct groundwater can be quantified by simple linear algebra using the proportion of mixing for a given sample in relation to its position on a mixing line, according to the following equation:

$$\delta_{\text{sample}} = \chi \cdot \delta_A + (1-\chi)\delta_B. \quad (2)$$

In order for such a model to be appropriate it must be possible to (1) identify the significant inputs into representative end-member values and (2) establish that the particular compound is not removed from the system.

Recently, isotope mixing models have also been used to quantify the contribution of each source of contamination (Xue et al., 2012; Delconte et al., 2014). Using this approach, this paper characterises the sources of NO_3^- and SO_4^{2-} using $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ in groundwater bodies not only to recognize pollution sources, but also to quantify each source and assign precise values of natural concentration ranges representing the NBLs.

2. Study area

2.1. Site description

The Guadalhorce River Basin is located in southern Spain, at the western edge of the Mediterranean Sea (Fig. 1). The basin has an area

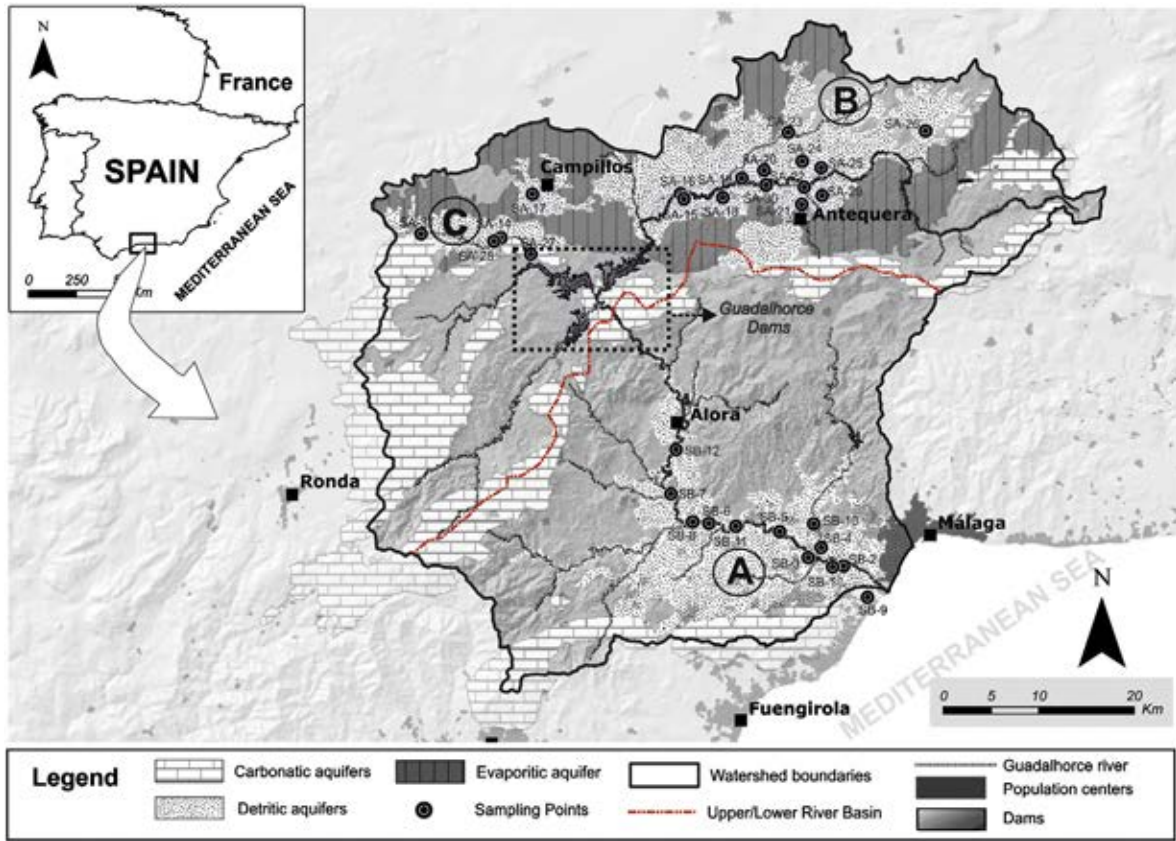


Fig. 1. The Guadalhorce River Basin area with the sampling points used for hydrochemical and isotopic data collection identified, delineation of the upper and lower basins, as well as the three studied areas: A, B and C.

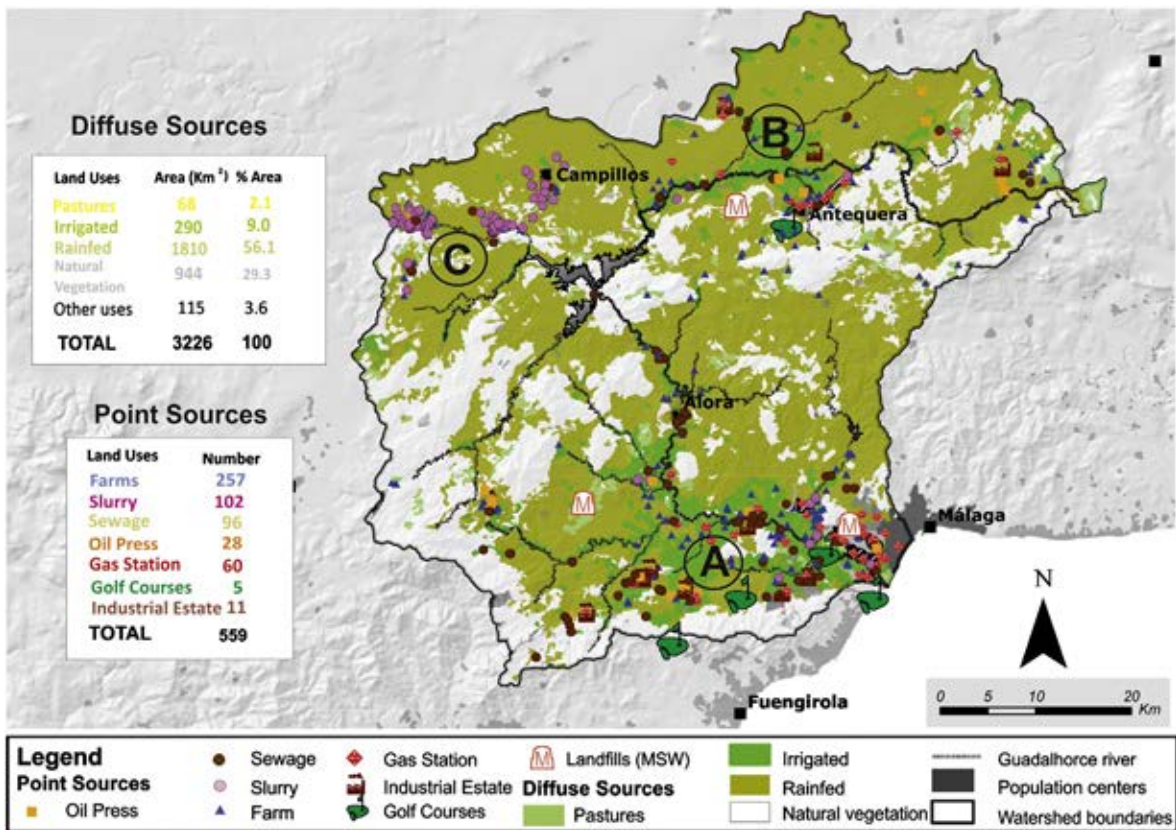


Fig. 2. Diffuse sources and point sources in Guadalhorce river basin. (Data from Sánchez, 2013).

of 3200 km² representing over 40% of the total area of the province of Málaga. The climate is characterised by mild temperatures, with annual mean values ranging from 13 to 18 °C. The distribution of precipitation in the area is well defined; autumn and winter are the wettest seasons, when torrential events are quite frequent, and summer is the driest season. Annual mean rainfall values range between 400 mm/year in the south and central zone to over 1100 mm/year on the north-western area.

From an administrative point of view, this region is subdivided into 34 municipal districts, with a total population of almost 900,000 inhabitants (BOJA, 2013). Málaga city (the provincial capital) has about 600,000 residents but 60% of the remaining municipal districts have small populations, of 1000–5000 inhabitants.

Most of the surface watercourses are regulated by reservoirs and dams constructed to control flooding and to guarantee water supply during periods of drought. The three dams divide the hydrological functioning of the watershed into two distinct sub-basins, the upper basin and the lower basin (Fig. 1). The three sectors (A, B and C) showed in Fig. 1 represent three different subsectors within the basin according to the three main detritic aquifers in the Guadalhorce watershed.

Annual water demand (340 millions of m³) is covered in almost equal proportions from the exploitation of aquifers and the reserves of the Guadalhorce reservoirs. Of the total volume of resources used, nearly 75% are devoted to meet the needs of agriculture in the valley of the Guadalhorce River, which requires approximately 255 millions of m³ per year (BOJA, 2013). Urban water supply accounts for the remaining demand (85 millions of m³), with the largest city in the basin, Málaga, being supplied with water stored in dams and from the aquifer in the middle and lower reaches of the river. In this region, therefore, the dependence on groundwater resources is significant, with about 150 millions of m³ per year being required. Moreover, groundwater is a key resource in periods of low rainfall.

Groundwater bodies in the basin are associated with three types of aquifers (Fig. 1): carbonate aquifers, which are located in the upper basin and where springs from the carbonate outcrops feed the main surface watercourses; detritic aquifers, situated in the flatlands; and evaporitic aquifers, related with gypsum Triassic evaporites, in all the north part of the watershed.

Groundwater bodies associated with carbonate aquifers are located near the boundaries of the basin. These consist of Mesozoic limestones, dolostones, and marbles of the External and Internal Zones of the Betic Cordillera. The Internal Zones also include a tectonic unit (called Malaguide Complex). The major outcrop of this unit is on the right bank of the Guadalhorce River, near the city of Málaga. Rock types in this complex include greywackes and phyllites (shales) with disseminated pyrite and organic matter (Galvez and Orozco, 1979; Herbig, 1985).

Detritic aquifers are largely of fluvial origin composed of detrital materials such as sand, gravel, conglomerate, sandstone or calcarenite, generally of Cenozoic age (Carrasco, 1986). One of the largest groundwater bodies in the basin is situated in the Antequera plain, coinciding with an intermountain depression. The lower plain of the Guadalhorce River also constitutes an important detritic aquifer (Fig. 1) (Carrasco et al., 2008; Sánchez, 2013).

The only groundwater body of an evaporitic nature consists of Triassic clays and evaporites. There are several outcrops of these materials in the upper part of the basin with endhoreic areas and frequent dolines where wetlands tend to develop (Carrasco et al., 2008). Karstification processes over the evaporites give rise to this groundwater body, which is sometimes highly saline in a natural way. In addition, evaporitic materials from the upper part also form the basement of detritic and carbonate aquifers of the basin, which also affects the natural quality of groundwater.

Given the geological heterogeneity of this basin, we hypothesized that the application of isotopic approaches would provide a framework for determination of NBLs.

2.2. Land use

The geographical, geomorphological, climatic and socio-cultural context of the Guadalhorce Basin, as well as its proximity to major population centres, has facilitated the development of a variety of economic activities in this area. The main economic activities are agriculture, on the plains of the upper and lower basins; livestock farming, in some sectors of the upper basin; tourism on the coast (which has led to a proliferation of urban settlements and golf courses), and some areas of industrial activity (Fig. 2). These can be grouped into four categories: point sources of pollution, diffuse sources of contamination, and water abstraction. Point sources of pollution include gas stations, farms, pig slurry and sewages, golf courses, refuse tips and oil mills. Diffuse pollution sources are mainly urbanised areas, rainfed crops and irrigated agriculture and grassland (livestock).

The source affecting the largest surface area is agriculture. The area devoted to this use exceeds 50% of the basin surface, with almost 180,000 ha for either irrigation or rainfed crops (SIOSE, 2005). Irrigated agriculture is concentrated in the alluvial lands of the lower basin (Sector A) (mainly citrus crops) and in the central zone of upper basin (Sector B) (with herbaceous crops like wheat, barley, legumes or tubers), while rainfed crops are widely distributed throughout the territory. Grasslands (extensive livestock farming) are also distributed throughout the basin, but their area is considerably smaller (around 68 km², which represents 2.1% of the total area). Land covered by natural vegetation is common in the carbonate zones of the watershed, in areas of carbonate outcrops with rugged topography, making these areas not conducive for the location of human activities.

The main impacts identified in the basin aquifers arise from the common use of fertilisers and manures (MAGRAMA, 2012; Sánchez, 2013). The estimated total amount of synthetic nitrogen fertiliser applied is 200–250 kg N·ha·year⁻¹, with multiple applications throughout the growing season (MAGRAMA, 2012).

As a consequence of these practices, some of the groundwater bodies located in the basin have historically had very high nitrate concentrations that often reach 200 or 250 mg/L (Sánchez, 2013). For this reason and in accordance with “Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources”, two large areas of the basin had been classified as “Vulnerable Zones” to nitrate pollution from agricultural sources (BOJA, 2013).

Manure is also used, but it constitutes a minor source of nitrogen input compared to chemical fertiliser (MAGRAMA, 2012). Pig manure is used abundantly in the north-western part of the basin (Sector C) during the spring and autumn, and the estimated total nitrogen input is about 50 kg N·ha·year⁻¹ while chemical fertilisers are applied predominantly in the spring at rates of less than 50 kg N·ha·year⁻¹ (MAGRAMA, 2012). Pigs are held in barns and pig manure is removed regularly and stored outside the barns prior to its use as an organic fertiliser. Hence, anthropogenic nitrogen inputs in the western part of the study area occur predominantly with manure, while synthetic fertilisers constitute the majority of such inputs in the eastern and southern parts.

Although the problem of nitrate contamination is the most common in the watershed, fertilisation also provokes the entry of other pollutants into the groundwater. Ammonium sulphate and ammonium nitrosulphate are frequently used as fertilisers in the area, and this practice represents an important input of sulphates to the groundwater (Sánchez, 2013).

Other sources of contaminants to the aquifers in the basin include golf courses, mainly located near the coast, industrial sites (near the towns of Antequera and Málaga), and pig farming in the Campillos area (Fig. 2). Impacts on groundwater bodies in the basin are demonstrated by high concentrations nitrates and sulphates (above the limits set by the Nitrate Directive (EU, 1991) and the European Drinking Water Directive (DWD) (EU, 1998), the presence of pesticides,

salination by marine intrusion, over-exploitation or low rates of resource renewal, and contamination of urban or industrial origin (discharges and waste) (BOJA, 2013).

3. Methodology

3.1. Sampling and analysis

Groundwater samples were taken from 22 shallow wells (10–30 m) and boreholes used mainly to meet domestic and agricultural local water demand, in April 2006, April 2007, September 2009 and May 2012 at times not corresponding with the wet season. These wells were selected from over 60 that were previously investigated (Sánchez, 2013) to characterise the hydrochemical and isotopic signals for groundwater of the study area. The sampled aquifers corresponded to the main detritic aquifers in the basin, which had been defined as poor chemical status according to the GWD (BOJA, 2013) (Fig. 1).

Physicochemical parameters (pH, temperature, electrical conductivity, Eh, and dissolved oxygen) were measured in situ, using a portable multi-parameter (Hach HQ40d) and a flow cell to avoid contact with the atmosphere. Electrical conductivity was calibrated biannually with KCl 0.01 M aliquots (temperature standard reference of 20 °C), pH usually on each field campaign using 4 and 7 pH buffer solutions. Eh measurements were corrected to the standard hydrogen electrode system (UH) by adding the reference electrode potential at the groundwater temperature to the measured potential. Samples were collected after wells had been continuously pumped until Eh values were stabilized. The groundwater samples were taken directly from the domestic wells hooked to hoses, assuring that water came from aquifer, and by using a submersible sampler at the monitoring boreholes. The sampled groundwater was filtered through a 0.45 µm Millipore® filter and collected (including selected field duplicates) in new 60 mL dark glass bottles for chemical analysis. These same glass bottles were also used for storing ultrapure water during sampling days, one per day, as field blanks. All samples were carried in a portable cool-box and then stored in the fridge at 4 °C until its analysis (within 24–48 h after sampling).

Hydrochemical parameters were analysed at the laboratory of Hydrogeology of the University of Málaga. The chemical analyses of the major components (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) were performed using a Metrohm ion chromatograph, 791 Basic IC model, with a precision of ±0.1 mg/L. Blanks consisted of three aliquots of ultrapure Millipore water. Samples were analysed (including selected duplicates) three times and mean value of each solute was considered if coefficient of variation (cv) < 5%. Alkalinity (Alk) was measured by volumetric titration (with a 50 mL digital burette; accuracy of ±0.1 mL) using 0.02 N H₂SO₄ to pH 4.45. Ion chromatograph was calibrated twice per year by the generation of individual (per solute) 5-point calibration curves from 1 g/L standards and progressively diluted solutions. Later, reproducibility of ion measurements was tested with 10 mg/L multi-cation/anion standard solutions.

Isotopic analysis included the sulphur and oxygen isotopic composition of dissolved sulphate (δ³⁴S-SO₄ and δ¹⁸O-SO₄), the nitrogen and oxygen isotopic composition of dissolved nitrate (δ¹⁵N and δ¹⁸O-NO₃⁻) and the deuterium and oxygen isotopic composition of water (δ²H-H₂O and δ¹⁸O-H₂O). For sulphate isotopic analysis (δ³⁴S-SO₄ and δ¹⁸O-SO₄), dissolved SO₄²⁻ was precipitated as BaSO₄ by adding BaCl₂·2H₂O after acidification with HCl and ebullition to prevent BaCO₃ precipitation following standard methods (e.g. Dogramaci et al., 2001). For δ¹⁵N and δ¹⁸O-NO₃⁻ isotopic analyses were performed according to the anion exchange method proposed by Silva et al. (2000) (described in detail in Vitória et al. (2008)). The dissolved NO₃⁻ was concentrated using anion-exchange columns Bio Rad® AG 1-X8 (Cl⁻) 100–200 mesh resins after extracting the SO₄²⁻, and PO₄³⁻ by precipitation with BaCl₂·2H₂O and filtration. The dissolved NO₃⁻ was then eluted with HCl and converted to AgNO₃ by adding Ag₂O, after which the AgNO₃ solution was freeze-dried to purify the AgNO₃ for analysis. δ³⁴S

and δ¹⁵N were analysed with a Carlo Erba elemental analyser (EA) Coupled in continuous flow to a Finnigan Delta C IRMS. Only δ¹⁸O of sulphate and nitrate was analysed in duplicate with a ThermoQuest high temperature conversion analyser (TC/EA) unit with a Finnigan Matt Delta C IRMS. Deuterium and δ¹⁸O isotopes of water were analysed using an Isotopic Liquid Water Analyser Picarro L1102-i (Picarro, Santa Clara, California, USA). From each groundwater sample six consecutive injections (6-injection run mode) were performed, of which the last three δ-values were used for averaging. Notation is expressed in terms of ‰ relative to that of the international standards V-SMOW (Vienna Standard Mean Oceanic Water) for δ²H and δ¹⁸O following a three-point normalisation (Paul et al., 2007) based on three laboratory standards each replicated twice (Skrzypek et al., 2010), AIR (atmospheric N₂) for δ¹⁵N, and V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) for δ³⁴S. Precision (≡ 1σ) of the samples calculated from international and internal standards systematically interspersed in the analytical batches was ± 1.5‰ for δ²H; ± 0.5‰ for δ¹⁸O and ± 0.3‰, ± 0.4‰, and ± 0.5‰ for δ¹⁵N-NO₃, δ¹⁸O-NO₃, δ³⁴S-SO₄, δ¹⁸O-SO₄, respectively. Blanks for the isotopes analyses were analysed periodically to confirm that no memory effect exists during combustion. Typical blanks are used to determine if a sample has been contaminated during its preparation by other sulphate contributions (Hayes, 2004). Isotopic analyses of δ³⁴S-SO₄, δ¹⁸O-SO₄, δ¹⁵N-NO₃ and δ¹⁸O-NO₃ were carried out at the laboratory of the Mineralogia Aplicada i Medi Ambient research group and performed at the Centres Científics iTècnics of the Universitat de Barcelona (CCiT-UB).

3.2. Quantification of NBLs and recognition of contamination sources

Isotopic methods can be used to quantify groundwater mixing at the local to basin scales where mixing of water with different recharge origins, aquifers or flow systems occurs (Clark and Fritz, 1997). In this context, a binary mixing model was chosen to quantify the percentage of natural and anthropogenic sulphate for the relation between δ³⁴S-SO₄ and δ¹⁸O-SO₄ of dissolved SO₄²⁻, as shown in (Fig. SI 1). This mixing process may be modelled by means of a simple two end-member mixing model, since previous studies in the zone ruled out any other significant sulphate input and as none of the sampled groundwater was saturated with respect to any of the common sulphate minerals; anhydrite or gypsum (Sánchez, 2013). Sampling campaigns were restricted to the areas of the unconfined aquifer free of the influence of bacterial sulphate reduction, and so the sulphate sources in the basin were mainly composed of fertilisers (anthropogenic sulphate, with δ³⁴S-SO₄ values from -2‰ to +11‰) and evaporites (natural sulphate, with δ³⁴S-SO₄ values from +13‰ to +16‰).

This simple system, where there are two main sources of groundwater sulphate – fertilisers in recharge water and sulphate derived from the dissolution of evaporites and no sinks – is described by:

$$C_T \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_T = C_a \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_a + C_g \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_g \quad (3)$$

where, C = concentration; δ³⁴S(SO₄) = sulphate isotope composition; C_T = total groundwater sulphate; a = anthropogenic sulphate component and g = component from gypsum.

$$\text{Since } C_T = C_a + C_g \quad (4)$$

$$\text{then, } \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_T = (n) \cdot (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_a) + (1-n) \cdot (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_g) \quad (5)$$

where n = proportion of anthropogenic sulphate.

The final objective was to quantify the percentage of natural and anthropogenic sulphate and to match a concentration associated with these percentages enabling us to determine the NBLs in the basin.



Pollution sources were determined by studying the isotopic fingerprinting of NO_3^- ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$), which can help identify different sources or processes of NO_3^- and distinguish between pollution derived from the use of fertilisers (NH_4^+ or NO_3^- fertilisers), from sources related to livestock activities (slurry, manure, etc.) and/or sewage, evidence of denitrification or volatilisation and possible signals from natural soil activity.

3.3. Statistical treatment

Possible significant differences between sampling dates (2006, 2007 and 2012 field campaigns) were determined using analysis of variance. Homoscedasticity (the homogeneity of variance) was tested using Levene's test, an inferential statistic used to assess the equality of variances for a variable calculated for two or more groups. In the case of non-homoscedasticity (p -value < 0.05), nonparametric tests were used. The assumption of homoscedasticity (H_0) was not met for the data set, thus mean differences between the three sampling dates were determined using the Games–Howell post hoc test (for unequal group sizes).

To check if there were significant differences between sampling locations (the upper basin and the lower basin) the Mann–Whitney U-test was applied. Data sets were not normally distributed and this nonparametric test was used to assess possible hydrochemical and isotopic significant differences from both parts of the basin by comparing the means of the two independent samples. This test also has the advantage that the two groups under consideration do not need to have the same number of observations. The null hypothesis stated that no real differences exist between the data from the upper watershed and data from the lower.

In all analysis the level of significance was set to 5%. Analyses were performed using the Statistical Package for the Social Sciences (version 21) for Windows.

4. Results and discussion

4.1. Hydrogeochemistry

The chemical analysis of the groundwater samples from April 2006, April 2007 and May 2012 is summarised in Table SI 1. Data obtained are also plotted on a Piper diagram (Fig. SI 2). The samples were clustered around distinct hydrochemical facies (Games Howell post hoc test didn't reveal significant differences among three sampling dates (p -value > 0.5)). (Table SI 2).

Sampled groundwater bodies in the Guadalhorce watershed generally showed high levels of salinity with mean electrical conductivity (EC) values of around 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in both the lower and the upper parts of the basin. Nitrate concentrations reflect the existence of widespread pollution problem throughout the study area, with values well above those permitted by quality standards (50 mg/L) (EU, 1991), reaching concentrations between 250 and 500 mg/L at some sampling points in the upper part of the area (SA-14, SA-24, SA-28 (Table SI 1)). Mean concentrations in the upper basin were higher than 100 mg/L, whereas in the lower basin they were ~ 65 mg/L. Specifically, 13 of 28 samples (46%) taken in the lower basin showed concentrations above 50 mg/L, while in the upper basin 31 of 37 samples (83%) exceeded this concentration.

Sulphate concentrations exceeded the 250 mg/L set out in drinking water standards (EU, 1998) in most of the samples obtained; 20 of 28 in the lower basin (71%) and 32 of 37 in the upper basin (86%). The lower part of the basin had mean concentrations slightly higher than 350 mg/L (± 141 mg/L), and in the upper basin concentrations were ~ 2 -times higher (708 ± 731 mg/L).

Groundwater was also characterised by elevated concentrations of Cl^- and Na^+ (well above the limits set by the DWD), with the highest values for these parameters being recorded in the lower part of the

basin. Although the average values were similar (according to the Mann–Whitney U-test), there was no significant difference in Cl^- or Na^+ (p -value > 0.5) between the two sub-basins (Table SI 1). In the northern part of the basin one sampling point, SA-23 (Laguna de Herrera), a borehole of 55 m exhibited concentrations of nearly 10,000 mg/L Cl^- and 4500 mg/L Na^+ for the 2007 sampling campaign, because it directly reaches the Triassic substrate.

The Piper diagram (Fig. SI 2) shows the hydrochemical facies for the different sampling campaigns in the upper and the lower sub-basin (hexagons and triangles, respectively).

The groundwater obtained during the three sampling periods presented a wide range of Ca + Mg–Cl ($\text{NO}_3 + \text{SO}_4$) water types, with two distinct groups depending on the Ca– SO_4 concentration. The Ca– SO_4 water type is mainly found in the northern part of the study area (upper basin), while a mixed facies was generally observed in the southern part. These samples from the lower basin were grouped around a mixed facies (which have the proportions of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} similar to each other) that was sometimes slightly enriched in sodium and chloride near the coastline (SB-1, SB-9), but in this area it was extremely difficult to distinguish the predominant water type, possibly due to the different origins, and processes occurring in the lower sector. However, samples from the upper part showed the presence of a clear calcium-sulphate facies, as a strong signal of the influence from evaporite materials. Only one sampling point showed calcium carbonate facies (SA-27) since it corresponds to the carbonatic spring of Torrox.

The identified groups displaying distinct types of groundwater chemistry were consistent with the land use developed and the hydrogeological characteristics of the study area. Groundwater with elevated NO_3^- concentrations are very common in both areas, which is in accordance with the principal agricultural use and the significant input of nitrogen fertilisers, but high levels of dissolved CaSO_4 in the upper basin mask the high concentrations of this ion in the Piper diagram. However, the sampled points in the western sector of the upper basin (C sector) (SA-14, SA-24, SA-28) showed such a high nitrate concentration that they are easy to distinguish from the main group of samples.

These high nitrate concentrations (around 250–350 mg/L) are likely due to the widespread use of slurry and manure for fertilising crops in the north-western part of the basin (Fig. 2). This sector, near the town of Campillos, contains high density of pig farms from which the manure is used in agricultural activities.

4.2. $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of nitrate

The isotopic signature of NO_3^- in groundwater may reflect the major pollution source, since NO_3^- from different origins has a particular value of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- (Kendall, 1998; Kendall and Aravena, 2000; Kendall et al., 2007). To discover which processes and sources control the NO_3^- concentrations in the Guadalhorce Basin, where this problem is widespread, we determined the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the dissolved NO_3^- in the groundwater.

Twenty-two groundwater samples were taken in the 2009 for isotopic nitrate analysis. The concentration of dissolved NO_3^- varied from 19 to 565 mg/L with a median value of 66.3 mg/L. The values obtained for the $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- groundwater samples ranged from $+5.1\%$ to $+19.4\%$, with a median value of $+7\%$ and for $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- from $+2\%$ to $+13.4\%$ with a median value of 4.1% (Table 1; Fig. 1).

The wide range of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- observed in the basin ($+5.1$ to $+19.4\%$) is explained using the anthropogenic sources signals from isotopic measurements of local manure and fertilisers (Table 2) and values for manure ($+8$ to $+15.9\%$) and chemical fertilisers (-2 to $+2\%$) collected from Vitòria et al. (2004). Although the expected contribution from non-agricultural sources of nitrate – sewage or septic system leakage – was orders of magnitude lower, sampling $\delta^{11}\text{B}$ could be used to establish the importance and role of sewage/septic systems in nitrate pollution (Widory et al., 2004, 2005).

Table 1

Isotopic values of groundwater dissolved NO_3^- from 2009 sampling campaign. Samples marked with * correspond to different wells in which only concentration and dual isotopic compositions of nitrate were analysed.

	Code	NO_3^- mg/L	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰)
Zone A (Lower basin)	SB-8	28.8	7.5	9.4
	SB-4	45.0	10.8	9.9
	SB-5	155.5	7.3	13.4
	SB-12	82.5	7.5	10.0
Zone B (Upper basin)	SA-16	65.0	5.6	3.5
	SA-18	19.2	6.6	2.8
	SA-15	37.2	7.5	3.8
	SA-26	67.5	6.0	3.9
	SA-22	48.0	7.8	3.6
	SA-19	52.0	5.6	3.6
	SA-20	75.0	5.1	3.3
	*SA-X1	57.0	6.7	4.0
	*SA-X2	116.0	5.7	3.9
	SA-30	46.5	10.3	2.0
	SA-25	91.0	5.1	4.7
	SA-21	95.0	6.0	4.2
	*SA-X3	77.0	6.6	5.3
	*SA-X4	127.0	6.5	4.5
Zone C (Upper basin)	SA-29	15.9	7.4	3.6
	SA-27	19.6	15.3	5.6
	SA-17	89.5	13.3	6.3
	SA-14	565.0	19.4	7.9

The lowest $\delta^{15}\text{N}$ values recorded were in the range of soil organic N ($\delta^{15}\text{N}$ from +5‰ to +8‰; Kendall et al., 2007) (Fig. 3); nevertheless, soil is not considered to be the major source of the NO_3^- because all the NO_3^- concentrations (sometimes up to 400 or 500 mg/L NO_3^-) were well above than those produced by the mineralisation of soil organic N (Burkart and Kolpin, 1993; Puig et al., 2013). Hence the high NO_3^- concentrations in the upper basin were assumed to be caused by a mixture of NO_3^- derived from manure and chemical NH_4^+ fertilisers. No samples with $\delta^{15}\text{N}$ in the range of NO_3^- fertilisers were detected, but some samples from lower basin did suggest the existence of mixing processes between these fertilisers and other pollution sources like manure or waste waters ($\delta^{15}\text{N}$ from +8‰ and +16‰; Vitòria et al., 2004).

The $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ data showed a median value of +4.1‰, a relatively low value which suggested that denitrification is not a common process in the study area. NH_4^+ and NO_3^- from fertilisers are normally retained as organic nitrogen in agricultural soils. During the ensuing soil nitrification, the NO_3^- produced contains two-thirds of the O_2 from local water (e.g. soil water, groundwater) and one-third of the O_2 from atmospheric oxygen (+23.5‰) (Aravena et al., 1993; Wassenaar, 1995). The $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ value of the newly formed NO_3^- can be calculated from the experimental expression: (Kendall et al., 2007), where the $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ was assumed to be that of the Guadalhorca basin groundwater and the $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ was assumed to be that of atmospheric O_2 (+23.5‰) of groundwater. Using the $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ values in the study area (Table SI 1), which ranged from -5.9‰ to -4.5‰ with a mean of about -5.3‰ ($\pm 2.6\%$) in the lower basin, and from -7.1‰ to -5‰ with a mean of -5.9‰ ($\pm 2.7\%$) in the upper basin, and +23.5‰ from molecular oxygen, the expected $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values in local groundwater typical for nitrate derived from nitrification would be around +3.8‰ to +4.3‰. This was near to the $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ value observed in many samples from

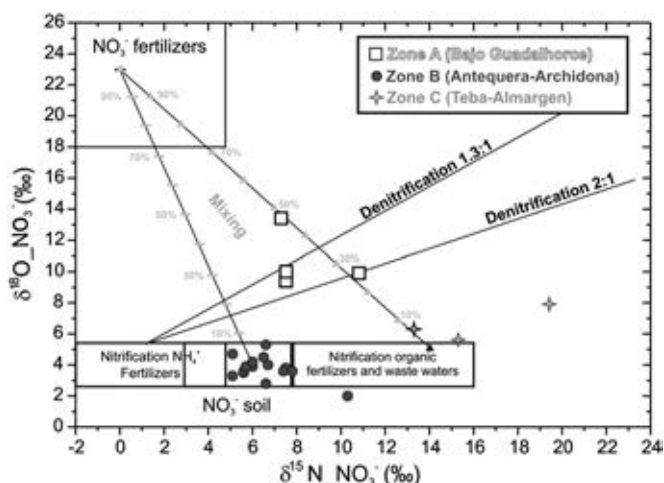


Fig. 3. Isotopic values of groundwater dissolved NO_3^- plotted with the ranges of the potential NO_3^- sources in the study area. Typical ranges of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values for different nitrate sources were taken from Kendall (1998) and Mengis et al. (2001) and N/O ratios for denitrification lines are calculated from Böttcher et al. (1990) and Fukuda et al. (2003). The mixing lines show the mixing processes affecting $\delta^{15}\text{N}$ from NO_3^- fertiliser and the $\delta^{15}\text{N}$ from NH_4^+ fertiliser and organic fertilisers.

the upper basin (Table 1), which indicated that groundwater nitrate was derived from the nitrification of organic soil N, manure, and ammonium fertilisers, and denitrification did not occur, because of the general aerobic condition.

Samples from Sector B (corresponding to the north-eastern area) reflected the most homogeneous values, with $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ between +5 and +8‰, and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ between +2.8 and +5.3‰. Although most of these samples were clustered in the field of soil nitrogen, nitrate concentration (max: 129 mg/L), land use and agricultural practices with large areas used for herbaceous crops, revealed that the origin of NO_3^- for these samples might be ammonium fertilisers that, in addition to nitrification, underwent processes such as volatilisation or partial denitrification plus assimilation (Fig. 3). This is consistent with the fact that some of these samples were collected in areas with herbaceous crops like wheat, barley, legumes or tubers, where NH_4^+ fertilisers (mainly ammonium sulphate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) are very common. The hypothesis regarding the role of ammonium should be validated by the ammonium isotope analysis, but in agreement with Vitòria et al. (2005) who observed that $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in groundwater from an area influenced only by ammonium synthetic fertilisers lay in the range of soil organic N, due to the effect of NH_3 volatilisation.

Samples from Sector C showed higher $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values (>+13‰) and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ (>5.5‰), which confirmed an organic origin (Fig. 3). These samples in with $\delta^{15}\text{N}$ in the range of manure and/or sewage ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ between +8‰ and +16‰), and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ up to +5‰, NO_3^- resulted from volatilisation and nitrification processes affecting the NH_4 of pig manure, in accordance with the land use in the north-eastern part of the basin (Fig. 2). Common practice in this sector, characterised by a high density of pig farms, is the direct fertilisation of crops with slurry and manure from nearby farms, which also coincides with the very high nitrate concentrations obtained (max: 565 mg/L), the highest in the basin. One sample from this area (SA-

Table 2

Nitrate isotopic composition of chemical fertilisers, manures and sewages from a specific sources recognition campaign (Sánchez, 2013).

Compound	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$	Compound	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$
Sewages or treated waters	24.5	1.2	Ammonium nitrosulphate 26% N	-0.4	-
Amnitra (NH_4NO_3)	0.9	-	Ammonium sulphate 21% N	0.4	-
Complex 15-15-15 (+2 S)	1.0	-	Nitro-magnesium 22 + 7	-0.2	-
Ammonium sulphate 21% N	-1.0	-	Pig manure	19.4	-
Urea 46% N	-0.3	-	Goat manure	7.1	-
15-15-15	0.0	-			

14) has slightly higher $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values, following the theoretical denitrification slope (Fig. 3). Analysis of boron isotopes would allow for evaluation of the role of sewage in nitrate pollution (Widory et al., 2004, 2005).

In the lower basin (Zone A; mean $\text{NO}_3^- > 65 \text{ mg/L}$) the $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ values of the groundwater ranged from +7‰ to +11‰ with values of $\delta^{18}\text{O}$ between +9.4 and +13.5‰. This intermediate range of values may be due to denitrification or mixing processes (Fig. 3). Neither can be ruled out, since the original nitrate may have had values of $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ close to 0‰ from NH_4^+ fertilisers, thus affecting denitrification processes, or $\delta^{15}\text{N}$ from NO_3^- fertilisers ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = +23\text{‰}$) and organic origin (manure and sewage). Although neither of these processes were rejected, denitrification in this part of the aquifer was less likely because dissolved oxygen concentrations ranged in general from 5.5 to 8 mg/L. These isotopic data are consistent with the hydrochemical characterisation of the lower basin, where waters from different origins converge. This is also consistent with the land use pattern in the lower part, where citric crops receive chemical fertiliser and manure, plus sewage from residential areas. However, the impact of NO_3^- derived from sewage can also be significant; since many locations lack wastewater treatment facilities and are not connected to the sewer system (throughout the basin, but especially in significant population areas in the lower basin), uncontrolled discharge into the watercourse continues.

4.3. $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of sulphate

The isotopic signal of SO_4^{2-} has been commonly used to recognize different sources and trace the sulphur cycle, including the input of anthropogenic sulphate to groundwater (Mitchell et al., 1998; Otero et al., 2008a,b; Kaown et al., 2009). In the case of the Guadalhorce Basin, recognition and quantification of each sulphate source are of particular interest due to the special conditions prevailing in the watershed, influenced by sulphates from several origins, giving rise to extremely high groundwater concentrations. Potential sources may have (1) a natural origin; from the dissolution of evaporites, soil-derived SO_4^{2-} or the oxidation of reduced S compounds, among others, or (2) an anthropogenic origin; from synthetic fertilisers, livestock manure or sewage. But in contrast to the NO_3^- sampling campaigns, the main sources of SO_4^{2-} have already been well characterised in the study area. The outcropping Triassic evaporites in the basement of the aquifer in the northern part of the basin (Antequera Trias) and the extensive use of fertilisers are proposed as the main contributors of SO_4^{2-} to local groundwater (Sánchez, 2013).

Sulphate concentrations in Guadalhorce groundwater samples varied from 40 to 1913 mg/L with a median value of 436 mg/L ($n = 48$). Those high concentrations are common throughout the basin, with over 95% of the points recording over 100 mg/L.

In a joint plot mg/L SO_4^{2-} and $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ (Fig. 4), two groups can be differentiated: one corresponding to samples from the upper sub-basin (shown in black) and a second group from the lower sub-basin (shown in white), with a third group in grey corresponding to Sector C of the upper basin (Fig. 1). Samples from well points of upper basin were characterised by the highest $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$, ranging from +9.6‰ to +14.5‰ ($m = +12\text{‰}$ and $\sigma \pm 5.9\text{‰}$) while well samples from the lower basin showed more clearly depleted $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values, ranging from -4.2‰ to +7‰ ($m = +2.6\text{‰}$ and $\sigma \pm 2.7\text{‰}$).

A bibliography compilation of $\delta^{34}\text{S}$ values of natural and human origin was done with the purpose to delimit the representative values of each one. Regarding natural sources, the influence of soil-derived SO_4^{2-} would result in groundwater with $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values ranging between 0‰ and 6‰, and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ between 0‰ and 6‰ (Krouse and Mayer, 2000; Puig et al., 2013) and Triassic sulphates and their springs ranged between +12.5 and +16.6‰ for $\delta^{34}\text{S}$ and between +8.9 and +16.9‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (Ortí et al., 2014). Specifically the springs of the study area related to evaporite outcrops have $\delta^{34}\text{S}$ values ranging

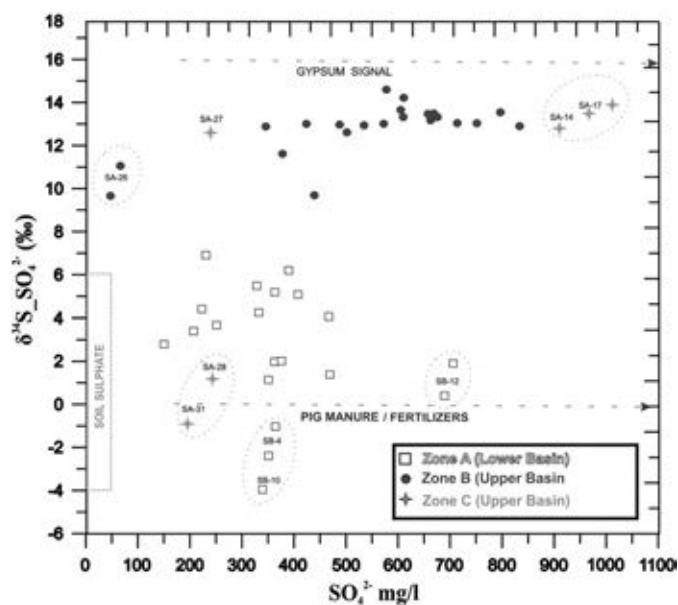


Fig. 4. SO_4^{2-} concentrations vs. $\delta^{34}\text{S}$ of the studied samples. The isotopic signatures of the main SO_4^{2-} sources are also depicted. Dashed circles indicate samples with anomalous values.

between +14.5‰ and +16.6‰ (Sánchez, 2013). Concerning human sources, Vitória et al. (2004) with around 70 samples showed that many were clustered around a $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ value of 0‰. Otero et al. (2007) obtained $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values between 0‰ and +5‰ and an estimated range for $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ between +3.8‰ to +6‰, corresponding to groundwater polluted by pig manure. Sewage, which is characterised by a $\delta^{34}\text{S}$ mean value of +9.6‰ and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4 = +10\text{‰}$ (Otero et al., 2008a,b), could be another anthropogenic source.

Most of the samples with SO_4^{2-} concentration ranging from 100 to 500 mg/L had $\delta^{34}\text{S}$ between 0‰ and +7.0‰, which is consistent with values from anthropogenic sources, i.e. inorganic chemical fertilisers and manure (Fig. 4). Besides, the majority of these samples correspond to shallow wells located in the lower basin where large areas of land are dedicated to citrus crops, and consequently the high SO_4^{2-} concentrations were probably the outcome of human activities.

Samples with SO_4^{2-} concentration over 500 mg/L (mainly from the upper basin) had higher isotopic values, closer to the natural signal derived from gypsum dissolution (Fig. 4), but samples from Zone C showed heterogeneous values, reflecting both the gypsum signal (SA-14, SA-17, SA-27), with the highest concentrations, and fertiliser or manure (SA-28 and SA-31), with lower concentrations.

However, although samples from the upper basin (sectors B and C) showed very high concentrations of sulphate and $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values close to those of the gypsum signal (+14.5 and 16.6‰), between +9.6‰ and +14.5‰ revealed that in addition to the signal strongly influenced by the Triassic basement, a contribution was also being made by fertilisers, which kept the values away from the signal expected only from the gypsum contribution (Fig. 5). In other words, the upper basin presented a mixture of sources that slightly modify the final signal of $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$, $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ values together with the main SO_4^{2-} end-members showed, most of the samples are clustered in two groups defined by: (1) the isotopic signal of fertilisers or sewage, reflecting that groundwater SO_4^{2-} was strongly influenced by anthropogenic sources; and (2) a sector in a close relation with the gypsum signal, with similar isotopic signatures of springs that discharge from evaporitic outcrops, indicating that in the upper basin the dissolved sulphate comes from the natural interaction with the evaporitic Triassic sediments, but also with influence from anthropogenic sources.

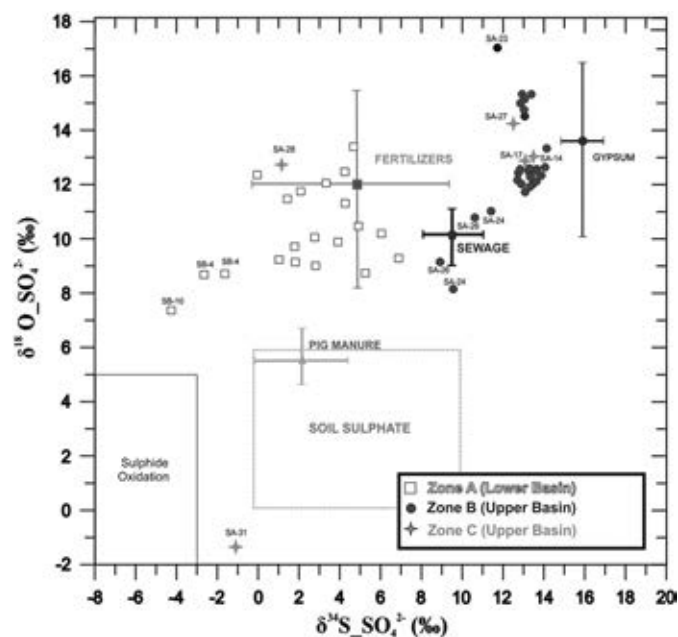


Fig. 5. $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved SO_4^{2-} with the representation of natural and anthropogenic sources isotopic ranges. Typical ranges for fertilisers are taken from Vitória et al. (2004), gypsum values from Ortí et al. (2014), soil SO_4^{2-} data from Clark and Fritz (1997) and pig manure values from Otero et al. (2007) and Cravotta (1997).

Ammonium sulphate ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) and ammonium nitrosulphate ($\text{NH}_4\text{NO}_3\text{SO}_4$) are the most commonly used forms of chemical sulphate fertiliser in local areas. Their application modifies the $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values of groundwater sulphate since areas with higher use of chemical fertilisers and very high sulphate concentrations have lower $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ values (between +1‰ and +5‰), very distant from the $\delta^{34}\text{S}$ values provided by the gypsum (around +16‰) (Fig. 5).

Some samples from the upper basin (SA-24, SA-26) showed a signal lying close to the area defined by the isotopic range of sewage discharge (in addition to a lower sulphate concentration, see Fig. 4). Some samples from the lower basin may also reflect the influence of wastewater and of fertilisers, and so the impact of sewage cannot be ruled out, because several population areas that do not have treatment facilities are discharging wastewater directly into watercourses. Since river–aquifer interaction takes place throughout the basin, with some areas behaving as gaining streams and others as losing streams, this contribution cannot be ruled out.

The general absence of samples with low sulphate concentrations, together with $\delta^{34}\text{S}$ values between 0‰ and +6‰, mean that the SO_4^{2-} derived from soil sulphate is an unlikely origin in the study area. Similarly, the fact that only one sample (SA-31) presented a $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ value below 5‰ virtually rules out the presence of sulphide oxidation. On the other hand, the two main sources of sulphates (gypsum and fertilisers) with high sulphate contents may mask all other possible sources with very low sulphate content. It is important to note, that only the samples from the upper sub-basin (SA-26) that has low sulphate content, indicated sources of sulphate like sewage (Fig. 5). In the case of SA-31 isotopic composition of sulphate is in agreement with a sulphate from sulphide oxidation.

SB-4 and SB-10 showed negative $\delta^{34}\text{S}$ values (from –1‰ to –4.2‰) close to the range of sulphide oxidation. These values can be explained because these sampling points are situated near a tributary river (on the right bank of Guadalhorce river) that flows through shales from Paleozoic age with disseminated pyrites. Therefore these negative values are linked to oxidation processes of disseminated pyrite in shales.

In this context, and in accordance with the findings of previous studies (Vadillo et al., 2006; Sánchez, 2013), it seemed logical to assume

that the only two major sources of sulphate were (1) gypsum dissolution (natural) and (2) the use of fertilisers (anthropogenic). Accordingly, we attempted to quantify the percentage of the total sulphate concentration that was anthropogenic in origin and the percentage that was natural. The resulting natural concentration represents the NBLs of the basin.

In accordance with the binary mixing model described by Eq. (3), Table 3 shows the values obtained for the total concentration of sulphate at each sampling point, as well as the percentages of this parameter corresponding to natural and anthropogenic sources. To calculate the NBLs, the anthropogenic sulphate was subtracted from the total sulphate (Natural Background Levels column). The table also shows large differences between the values for the upper basin (11%–15%) and for the lower one (1%–5%).

The obtained results using a binary mixing model revealed significant differences between the percentages of total sulphate provided by anthropogenic sources and by natural sources for each sub-basin. According to the lithology, the natural contribution from the evaporitic basement to the groundwater in the upper basin ranged around 70 to 85% of the total dissolved sulphate. However, the main aquifer in the lower basin received only around 10–30% of the total sulphate derived from natural inputs, which means that input from fertilisers represents over 80% in this sector. Despite this, salinity and, especially, the sulphate concentration decreases in the lower basin mainly due to (1) the absence of the Triassic basement which continuously provides amounts of sulphate and (2) the dilution effect as a result of the water contribution from tributary streams in the lower reach of the Guadalhorce river (Fig. 1). Sector C, showed similar percentages for natural sulphate as in sector B, at 75–85%, except the sample SA-28 that showed a very high contribution from anthropogenic sources (90%), which reflects the large inputs of organic fertilisers (manure) at that sampling area.

Fig. 6 shows the sulphate concentrations (mg/L) corresponding to the NBLs of the examined groundwater bodies. The values in the lower basin mainly ranged from 30 to 120 mg/L, while those in the upper basin were 200 to 825 mg/L, except in the river headwaters, where natural values are around 50 mg/L. Thus, using the isotopic study of dissolved SO_4^{2-} enabled us to distinguish the natural signal of $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$, corresponding to the Triassic basement, and to establish a concentration in mg/L which characterises the NBLs for different groundwater bodies in the basin.

5. Conclusions

The use of hydrogeochemistry and stable isotopes of NO_3^- , and SO_4^{2-} ($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$, $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$) in a well-characterised area such as the Guadalhorce River Basin enabled us to take a step further in accurately determining pollution sources, and even to quantify the contribution of each of these sources to the total dissolved sulphate.

The isotopic composition of the dissolved NO_3^- revealed that the main origin of this anion in the upper basin is related to the use of ammonium fertilisers, except in the western part of this sector, where the signal of $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ is closer to that of manure. The lower basin revealed a mixture of signals of $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ derived from different uses of fertilisers (ammonium fertilisers and nitrate fertilisers) and manure, which was consistent with different land use patterns and the topographic characteristics of the study area. In addition, sewage discharge from population centres near the river, directly into the Guadalhorce River, may also be contributing to the total dissolved NO_3^- in the lower basin. However, the analysed signal of the mixture, which is identical to manure, prevents its precise identification. Boron isotope analyses would allow for determining the role of sewage in nitrate pollution. Natural attenuation processes (denitrification) were not identified in local groundwater, possibly due to shallow controlled flows.

The isotopic approach to the study of dissolved SO_4^{2-} is a useful tool not only in the recognition of the main sources (gypsum and fertilisers) but also in determining the NBLs of the groundwater, thus enabling us

Table 3Concentration of SO_4^{2-} (mg/L), isotopic values for $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$, percentage of anthropogenic and natural sulphate and final results for natural background levels (NBLs).

		Point code	Year	SO_4^{2-} total mg/L	% anthropic	% natural	SO_4^{2-} NBLs mg/L	$\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4$ (‰)	
Lower basin	Zone A	SB-2	2006	472	75	25	120	4.0	9.9	
		SB-3	2007	356	95	5	20	1.1	9.2	
		SB-3	2012	475	90	10	50	1.5	11.4	
		SB-8	2007	357	70	30	110	5.2	10.2	
		SB-8	2012	331	75	25	80	4.2	12.4	
		SB-4	2007	353	>90	10	40	-2.5	8.7	
		SB-4	2012	365	>90	10	40	-1.0	8.9	
		SB-5	2006	339	75	25	80	5.3	8.6	
		SB-5	2007	395	75	25	100	6.2	10.4	
		SB-5	2012	410	70	30	120	5.0	13.3	
		SB-6	2007	159	70	30	120	2.7	9.0	
		SB-6	2012	229	85	15	20	4.3	11.2	
		SB-7	2007	369	90	10	40	2.0	9.5	
		SB-7	2012	369	90	10	40	2.1	11.7	
		SB-9	2007	237	65	35	80	7.0	9.2	
		SB-10	2007	342	>90	10	30	-4.2	7.3	
		SB-11	2007	215	80	20	40	3.3	9.6	
		SB-11	2012	242	80	20	50	3.4	12.0	
		SB-12	2007	706	90	10	70	1.9	9.1	
		SB-12	2012	691	95	5	30	0.2	12.4	
Upper basin	Zone B	SA-15	2007	713	20	80	570	13.1	12.2	
		SA-16	2007	802	20	80	640	13.6	12.5	
		SA-16	2012	570	20	80	460	13.0	14.7	
		SA-18	2007	587	15	85	500	14.5	13.3	
		SA-19	2007	665	20	80	530	13.6	12.2	
		SA-19	2012	754	20	80	600	13.0	15.0	
		SA-20	2006	840	20	80	670	12.9	12.1	
		SA-20	2006	665	20	80	530	13.5	12.6	
		SA-20	2007	535	20	80	430	12.9	15.2	
		SA-20	2012	672	20	80	540	13.3	12.3	
		SA-21	2007	611	15	85	520	14.2	11.8	
		SA-21	2012	325	20	80	260	13.3	11.9	
		SA-22	2007	606	15	85	520	13.7	12.5	
		SA-22	2012	663	20	80	530	13.2	15.3	
		SA-24	2007	445	40	60	270	9.7	8.1	
		SA-24	2012	380	30	70	270	11.7	11.0	
		SA-25	2007	494	25	75	370	12.8	12.4	
		SA-26	2007	40	40	60	20	9.6	7.7	
		SA-26	2012	68	35	65	40	11.1	10.9	
		SA-29	2012	609	20	80	490	13.3	15.2	
		SA-30	2012	427	20	80	340	13.0	14.5	
		Zone C	SA-14	2007	903	25	75	680	13.0	12.3
			SA-14	2012	499	25	75	370	12.6	12.1
			SA-17	2007	1009	20	80	810	14.1	12.6
			SA-17	2012	989	20	80	790	13.7	12.5
			SA-27	2012	241	25	75	180	12.8	14.4
			SA-28	2012	248	90	10	20	1.3	12.8

to discriminate between the extent of natural and the human contribution to this anion occurrence. The highest concentrations of dissolved SO_4^{2-} recorded in the watershed reflect a widespread problem which has a clear natural origin (the evaporitic basement from the upper basin), but also an important contribution of fertilisers, especially in the lower basin, where it represents over 80% of the total. These two major inputs of SO_4^{2-} masked any other possible process or source within the basin.

The obtained SO_4^{2-} NBLs in the Guadalhorce basin were consistent with the SO_4^{2-} NBLs calculated for 15 European countries (Hinsby et al., 2008) which were derived using the approach described in the BRIDGE project. The NBLs calculated in sand aquifers from 15 different European countries mainly ranged between 29 and 710 mg/L, with a mean of 104 mg/L. Therefore, except in the upper basin of Guadalhorce basin where sulphate concentrations are strongly influenced by the evaporite bedrock, the calculated values for detrital aquifers were similar.

The main conclusion drawn from this study, with respect to the application of the European Groundwater Directive (2006/118/EC), is that the NBLs of groundwater bodies (SO_4^{2-}) may be assessed by

determining the isotopic signature of this anion. This is a faster, easier, more precise and more objective way of establishing NBLs than the study of hydrochemical time series, which requires a very large amount of field data to be statistically robust.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.090>.

Acknowledgments

This article is a contribution to the projects CGL2008-0493BTE and CGL2011-29975-C04-01 of DGICYT, the Research Group RNM-308 of the Andalusian Government and the Research group 2014SGR 1456 of the Catalan Government and the associated unit IGME-GHUMA "Unidad de Estudios Hidrogeológicos Avanzados".

References

- Apitz SE, Degteto S, Cantaluppi C. The use of statistical methods to separate natural background and anthropogenic concentrations of trace elements in radio-chronologically selected surface sediments of the Venice Lagoon. *Mar Pollut Bull* 2009;58(3):402–14.

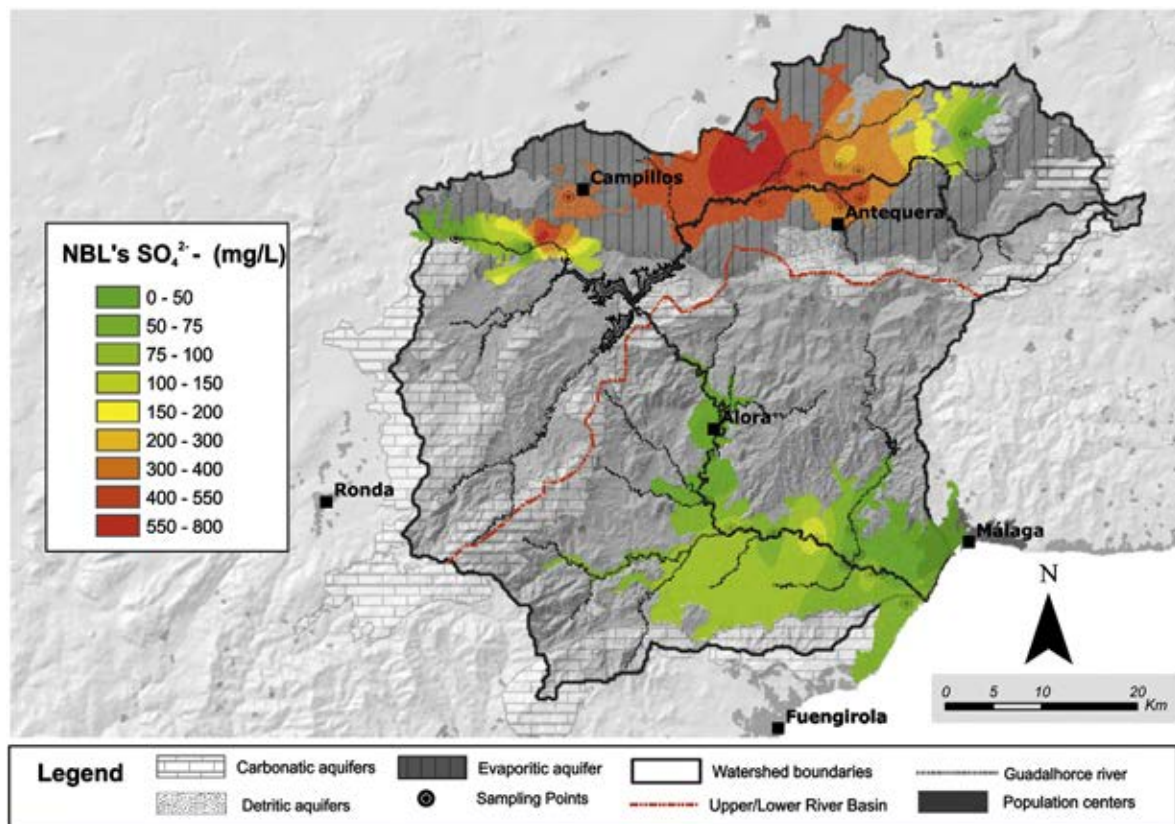


Fig. 6. Natural Background Levels (mg/L) for sulphate in the Guadalquivir river basin.

- Aravena R, Robertson W. The use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: a case study in a large septic system plume. *Ground Water* 1998;36: 975–82.
- Aravena R, Evans ML, Cherry JA. Stable isotope of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic system. *Ground Water* 1993;31(2):180–6.
- Baily A, Rock L, Watson CJ, Fenton O. Spatial and temporal variations in groundwater nitrate at an intensive dairy farm in south-east Ireland: insights from stable isotope data. *Agric Ecosyst Environ* 2011;144:308–18.
- Bohke JK, Denver JM. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in 2 agricultural watersheds, Atlantic Coastal-Plain, Maryland. *Water Resour Res* 1995;31:2319–39. <http://dx.doi.org/10.1029/95WR01584> ER.
- BOJA. Orden de 2 de julio de 2013, por la que se dispone la publicación de las determinaciones de contenido normativo del Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica de las Cuenas Mediterráneas Andaluzas, aprobado por el Real Decreto 1331/2012, de 14 de septiembre. *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía* 2013;138: 67–289. [<http://www.juntadeandalucia.es/boja/2013/138/16>].
- Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, Schmidt H-L. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *J Hydrol* 1990;114:413–24.
- Burkart MR, Kolpin DW. Hydrogeological and land-use factors associated with herbicide and nitrate occurrence in near-surface aquifers. *J Environ Qual* 1993;22:646–56.
- Carrasco F. Contribución al conocimiento de la cuenca alta del río Guadalquivir: El medio físico. Tesis Doctoral Hidrogeológica. Universidad de Granada; 1986.
- Carrasco F, Sánchez D, Vadillo I, Andreo B, Martínez C, Fernández L. Application of the European Water Framework Directive in a Western Mediterranean Basin (Málaga, Spain). *Environ Geol* 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-007-0852-1>.
- Clark ID, Fritz P. *Environmental isotopes in hydrogeology*. New York: Lewis Publishers; 1997.
- Cravotta CA. Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. *U S Geol Surv Water Supply Pap* 1997:2497.
- Delconte CA, Sacchi E, Racchetti E, Bartoli M, Mas-Pla J, Re V. Nitrogen inputs to a river course in a heavily impacted watershed: a combined hydrochemical and isotopic evaluation (Oglio River Basin, N Italy). *Sci Total Environ* 2014;466–467:924–38.
- Dogramaci SS, Herczeg AL, Schiff SL, Bone Y. Controls on $d^{34}S$ and $d^{18}O$ of dissolved SO_4 in aquifers of the Murray Basin (Australia) and their use as indicators of flow processes. *Appl Geochem* 2001;16:475–88.
- Edmunds WM, Shand P. Groundwater baseline quality. In: Edmunds WM, Shand P, editors. *Natural groundwater quality*. Blackwell Publishing Ltd; 2008.
- EU. Directive 91/676/EC of the European parliament and the council of 12 December 1991. In: Commission E, editor. *Concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources*; 1991.
- EU. Drinking water directive. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Off J Eur Communities* 1998; 330:0032–54. [05/12/1998].
- EU. Water framework directive, 2000, directive 2000/60/EC of the European parliament and the council of 23 October 2000. In: E. Commission, editor. *Establishing a framework for community action in the field of water policy*, L 327. *Official Journal of the European Communities*; 2000. p. 0001–73.
- EU. Groundwater directive, 2006, directive 2006/118/EC of the European parliament and the council of 12 December 2006. In: E. Commission, editor. *On the protection of groundwater against pollution and deterioration*, L 372. *Official Journal of the European Union*; 2006. p. 19–25.
- Folch A, Menció A, Puig R, Soler A, Mas-Pla J. Groundwater development effects on different scale hydrogeological systems using head, hydrochemical and isotopic data and implications for water resources management: the Selva basin (NE Spain). *J Hydrol* 2011;403(1–2):83–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.03.041>.
- Fukada T, Hiscock K, Dennis PF, Grischek T. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Res* 2003;37: 3070–8.
- Galvez R, Orozco M. Strain determinations using deformed Radiolaria. Malaguide Complex, Southern Spain. *Acta Geol Hisp* 1979;14:129–34.
- Hansen BL, Thorling L, Dalgaard T, Erlandsen M. Trend reversal of nitrate in Danish groundwater – a reflection of agricultural practices and nitrogen surpluses since 1950. *Environ Sci Technol* 2011;45:228–34.
- Hayes JM. An introduction to isotopic calculations. National ocean sciences accelerator mass spectrometry facility website; 2004. [pdf available at http://www.nosams.whoi.edu/research/staff_hayes.html].
- Herbig H. An upper Devonian limestone slide block near Marbella (Betic Cordillera, Southern Spain) and the paleogeographic relations between Malaguides and Menorca. *Acta Geol Hisp* 1985;20:155–78.
- Hinsby K, Edmunds WM, Loosli HH, Manzano M, Melo MTC, Barbecot F. The modern water interface: recognition, protection and development – advance of modern waters in European coastal aquifer systems. In: Milne, Edmunds, editors. *Palaeowaters in coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene*, 189. *Geol. Soc. Spec. Publ.*; 2001. p. 271–88.
- Hinsby K, Purtschert R, Edmunds WM. Groundwater age and quality. In: Quevauviller P, editor. *Groundwater science and policy*. RSC publishing; 2007. [754 pp. <http://www.rsc.org/shop/books/2007/9780854042944.asp>].
- Hinsby K, Condoso de Melo MT, Dahl M. European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. *Sci Total Environ* 2008;401:1–20.
- Hinsby K, Markager S, Kronvang B, Windolf J, Sonnenborg TO, Thorling L. Threshold values and management options for nutrients in a temperate estuary with poor ecological status. *Hydrol Earth Syst Sci* 2012;16:2663–83.

- Hosono T, Wang C-H, Umezawa Y, Nakano T, Onodera S, Nagata T, et al. Multiple isotope (H, O, N, S and Sr) approach elucidates complex pollution causes in the shallow groundwaters of the Taipei urban area. *J Hydrol* 2011;397(1–2):23–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.025>.
- Houhou J, Lartiges BS, France-Lanord C, Guilmette C, Poix S, Mustin C. Isotopic tracing of clear water sources in an urban sewer: a combined water and dissolved sulfate stable isotope approach. *Water Res* 2010;44:256–66.
- Kaown D, Koh D-C, Mayer B, Lee K-K. Identification of nitrate and sulphate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use (Chuncheon, mid-eastern Korea). *Agric Ecosyst Environ* 2009;132(3–4):223–31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2009.04.004>.
- Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchment. In: Kendall C, McDonnell JJ, editors. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam: Elsevier; 1998. p. 519–76.
- Kendall C, Aravena R. Nitrate isotopes in groundwater system. In: Cook PG, Herczeg AL, editors. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Boston: Kluwer Academic Press; 2000. p. 261–97.
- Kendall C, Elliott EM, Wankel SD. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: Michener RH, Lajtha K, editors. *Stable isotopes in ecology and environmental science*. second ed. Blackwell Publishing; 2007. p. 375–449. [Chapter 12].
- Krouse HR, Mayer B. Sulfur and oxygen isotopes in sulphate. In: Cook PG, Herczeg AL, editors. *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Boston: Kluwer Academic Press; 2000. p. 195–231.
- MAGRAMA. Characterization of groundwater contamination sources by multi-isotopic techniques. In Spanish In: Ministry of Environment and rural and marine areas, editor. Internal report; 2012. [453 pp.].
- Masetti M, Sterlacchini S, Ballabio C, Sorichetta A, Poli S. Influence of threshold value in the use of statistical methods for groundwater vulnerability assessment. *Sci Total Environ* 2009;407(12):3836–46.
- Mengis M, Walther U, Bernasconi SM, Wehrli B. Limitations of using $d^{18}O$ for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ Sci Technol* 2001;35:1840–4.
- Merchán D, Otero N, Soler A, Causapé J. Main sources and processes affecting dissolved sulphates and nitrates in a small irrigated basin (Lerma Basin, Zaragoza, Spain): isotopic characterization. *Agric Ecosyst Environ* 2014;195:127–38.
- Mitchell MJ, Krose HR, Mayer B, Stam AC, Zhang Y. Use of stable isotopes in evaluating sulfur biogeochemistry of forest ecosystems. In: Kendall C, McDonnell JJ, editors. *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam: Elsevier; 1998.
- Molinari A, Guadagnini L, Marcaccio M, Guadagnini A. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. *Sci Total Environ* 2012;425:9–19.
- Moncaster S, Bottrell S, Tellam J, Lloyd J, Konhauser K. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *J Contam Hydrol* 2000;43(2):147–63. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(99\)00104-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00104-7).
- Müller D, Blum A, Hart A, Hookey J, Kunkel R, Scheidleder A, et al. Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe, BRIDGE research project, Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds, cofunded by the European Commission within the Sixth Framework Programme. D18 report. UBA-A Umweltbundesamt GmbH; 2006.
- Nakić Z, Posavec K, Parlov J. Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUA Mundi* 2010;1:65–72.
- Ortí F, Pérez-López A, García-veigas J, Rosell L, Cendón DI, Pérez-Valera F. Sulfate isotope compositions ($\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$) and strontium isotopic ratios ($^{87}Sr/^{86}Sr$) of Triassic evaporites in the Betic cordillera (SE Spain). *Rev Soc Geol Esp* 2014;27(1):79–90.
- Otero N, Canals A, Soler A. Using dual-isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate: a case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain). *Aquat Geochem* 2007;13:109.
- Otero N, Soler A, Canals A. Controls of $d^{34}S$ and $d^{18}O$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Appl Geochem* 2008a;23(5):1166–85.
- Otero N, Soler A, Canals A. Controls of $d^{34}S$ and $d^{18}O$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Appl Geochem* 2008b;23(5):1166–85.
- Otero N, Torrentó C, Soler A, Menció A, Mas-Pla J. Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: the case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agric Ecosyst Environ* 2009;133:103–13.
- Pastén-Zapata E, Ledesma-Ruiz R, Harter T, Ramírez AI, Mahlknecht J. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach. *Sci Total Environ* 2014;470–471:855–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.043>.
- Paul D, Skrzypek G, Forizs I. Normalization of measured stable isotope composition to isotope reference scale – a review. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2007;21:3006–14.
- Peh Z, Miko S, Hasan O. Geochemical background in soils: a linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environ Earth Sci* 2010;59(6):1367–83.
- Puig R, Folch A, Menció A, Soler A, Mas-Pla J. Multi-isotopic study (^{15}N , ^{34}S , ^{18}O , ^{13}C) to identify processes affecting nitrate and sulfate in response to local and regional groundwater mixing in a large-scale flow system. *Appl Geochem* 2013;32:129–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.014>.
- Saccon P, Leis A, Marca A, Kaiser J, Campisi L, Böttcher ME, et al. Multi-isotope approach for the identification and characterisation of nitrate pollution sources in the Marano lagoon (Italy) and parts of its catchment area. *Appl Geochem* 2013;34(3):75–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.02.007>.
- Sánchez D. Aplicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE. Caracterización inicial Editorial Publica 978-3-639-55052-8; 2013 [656 págs.].
- Silva SR, Kendall C, Wilkinson DH, Ziegler AC, Chang CCY, Avanzino RJ. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *J Hydrol* 2000;228:22–36.
- Sinclair AJ. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J Geochem Explor* 1974;3:129–49.
- SIOSE Andalucía, 2005. Andalusian Government, Base cartográfica SIOSE Andalucía integrado. Escala 1:10.000
- Skrzypek G, Sadler R, Paul D. Error propagation in normalization of stable isotope data: a Monte Carlo analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 2010;24:2697–705.
- Stanley CR, Sinclair AJ. Comparison of probability plots and the gap statistics in the selection of thresholds for exploration geochemistry data. *J Geochem Explor* 1989;32(1e3):355–7.
- Tichomirowa M, Heide C, Junghans M, Haubrich F, Matschullat J. Sulfate and strontium water source identification by O, S and Sr isotopes and their temporal changes (1997–2008) in the region of Freiberg, central-eastern Germany. *Chem Geol* 2010;276:104–18.
- Tobias F, Bech J. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *Sci Total Environ* 1997;96–97(97).
- Urresti-Estala B, Carrasco-Cantos F, Vadillo-Pérez I, Jiménez-Gavilán P. Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: a methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorca River, Málaga, southern Spain). *J Environ Manag* 2013;117:121–30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.042>.
- Vadillo I, Soler A, Sánchez D, Carrasco F. Characterization of sulphate sources by $\delta^{34}S_{SO_4}$ and $\delta^{18}O_{SO_4}$ for the implementation of European Groundwater Directive in the Guadalhorca river basin (Malaga). In Spanish *Hidrogeología y Aguas Subterráneas*. Madrid: Spanish Geological Survey; 2006. p. 181–5.
- Visser A, Broers HP, van der Grift B, Bierkens MFP. Demonstrating trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by H-3/He-3. *Environ Pollut* 2007;148:797–807. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.027>.
- Vitòria L, Otero N, Soler A, Canals A. Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C and Sr). *Environ Sci Technol* 2004;38:3254–62.
- Vitòria L, Soler A, Aravena R, Canals A. Multi-isotopic approach (^{15}N , ^{13}C , ^{34}S , ^{18}O and D) for tracing agriculture contamination in groundwater (Maresme, NE Spain). In: Lichtfouse E, Schwarzbauer J, Robert D, editors. *Environmental chemistry*. Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. p. 43–56.
- Vitòria L, Soler A, Canals A, Otero N. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: example of Osona (NE Spain). *Appl Geochem* 2008;23:3597–611.
- Wassenaar IL. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Appl Geochem* 1995;10:391–405.
- Wendland F, Hannappel S, Kunkel R, Schenk R, Voigt HJ, Wolter R. A procedure to define natural groundwater conditions of groundwater bodies in Germany. *Water Sci Technol* 2005;51(3–4):249–57.
- Widory D, Kloppmann W, Chery L, Bonnin J, Rochdi H, Guinamant J-L. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J Contam Hydrol* 2004;72:165–88.
- Widory D, Petelet-Giraud E, Ne' grel P, Ladouche B. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: a synthesis. *Environ Sci Technol* 2005;39:539–48.
- Xue DM, De Baets B, Van Cleemput O, Hennessy C, Berglund M, Boeckx P. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environ Pollut* 2012;161:43–9.

ARTÍCULO 3:

Autores: Begoña Urresti-Estala, Pablo Jiménez-Gavilán, Iñaki Vadillo-Pérez, Francisco Carrasco-Cantos.

Título: Assessment of hydrochemical trends in the highly anthropized Guadalhorce River Basin (southern Spain) in terms of compliance with the European Groundwater Directive for 2015

Revista: Environmental Science and Pollution Research, *en revision*.

Factor de Impacto (2014):

Factor de Impacto (2014):



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Environmental Science and Pollution Research

ASSESSMENT OF HYDROCHEMICAL TRENDS IN THE HIGHLY ANTHROPISED GUADALHORCE RIVER BASIN (SOUTHERN SPAIN) IN TERMS OF COMPLIANCE WITH THE EUROPEAN GROUNDWATER DIRECTIVE FOR 2015

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	ESPR-D-15-04768
Full Title:	ASSESSMENT OF HYDROCHEMICAL TRENDS IN THE HIGHLY ANTHROPISED GUADALHORCE RIVER BASIN (SOUTHERN SPAIN) IN TERMS OF COMPLIANCE WITH THE EUROPEAN GROUNDWATER DIRECTIVE FOR 2015
Article Type:	Research Article
Keywords:	Groundwater bodies, Trend analysis, Mann Kendall test, Guadalhorce river basin
Corresponding Author:	Begoña Urresti-Estala International Atomic Energy Agency AUSTRIA
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	International Atomic Energy Agency
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Begoña Urresti-Estala
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Begoña Urresti-Estala Pablo Jiménez Gavilán Iñaki Vadillo Pérez Francisco Carrasco
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	
Abstract:	<p>One of the key aspects introduced by European Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD) and developed by Groundwater Directive 2006/118/EC was the need to analyse pollution trends in groundwater bodies in order to meet the environmental objectives set in Article 4 WFD. According to this Directive, the main goal of "good status" should be achieved by the year 2015, and having reached this horizon, now is a suitable time to assess the changes that have taken place with the progressive implementation of the WFD. An extensive database is available for the Guadalhorce river basin in southern Spain, and this was used not only to identify and quantify trends in groundwater but also to draw real conclusions with respect to the degree of success in meeting the targets established for this deadline (2015) and to determine prospects with respect to forthcoming WFD deadlines (2021 and 2027). The geographic and climate context of the Guadalhorce Basin has facilitated the development of a variety of economic activities, but the one affecting the largest surface area is agriculture (which is practised on over 50% of the river basin). The main environmental impacts identified in the basin aquifers arise from the widespread use of fertilisers and manures, together with the input of sewage from population centres. In consequence, some of the groundwater bodies located in the basin have historically had very high nitrate concentrations, often exceeding 200 mg/L. In addition, return flows, the use of fertilisers and other pressures promote the entry of other pollutants into the groundwater, as well as the salinisation of the main aquifers in the basin. In order to assess the hydrochemical changes that have taken place since the entry into force of the WFD, we performed a detailed trends analysis, based on data from the official sampling networks. In some cases, over 35 years of water quality data are available, but these statistics also present significant limitations, due to poor design</p>



	<p>or deficient management; thus, data are missing for many years, the results are subject to seasonality effects, there are gaps in the historical records obtained by the monitoring networks and other shortcomings. The results obtained were analysed with the non-parametric Mann-Kendall test, and reveal a general upward trend of pollutants in the areas affected by major pressures. In this analysis, we evaluated not only the increase or decrease in pollutants, but also the different processes detected and the sources of pollution within the basin area. Our evaluation shows that robust measures should be taken in order to prevent further major degradation of groundwater quality and to enable "good quality" status to be achieved in future extensions of the WFD.</p>
Suggested Reviewers:	<p>Igor Mendizabal Universiteit van Amsterdam igor.mendizabal@pwn.nl</p> <p>Daniel Merchan Elena Instituto Geologico y Minero de Espana eremad@hotmail.com</p> <p>Jose Luis Martinez National Center for Biotechnology Information jlmarti@ig.com.br</p>
Opposed Reviewers:	
Additional Information:	
Question	Response
Are you submitting to a Special Issue?	No

[Click here to view linked References](#)

1 **ASSESSMENT OF HYDROCHEMICAL TRENDS IN THE HIGHLY**
2 **ANTHROPISED GUADALHORCE RIVER BASIN (SOUTHERN SPAIN) IN**
3 **TERMS OF COMPLIANCE WITH THE EUROPEAN GROUNDWATER**
4 **DIRECTIVE FOR 2015**

5 **Begoña Urresti-Estala¹, Pablo Jiménez Gavilán¹, Iñaki Vadillo Pérez¹, Francisco Carrasco**
6 **Cantos¹**

7 *¹Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Grupo de Geodinámica Externa. Campus de*
8 *Teatinos s/n, 29071, Málaga, España. E-mail address: b.urresti@uma.es, Telephone: +34 95*
9 *213 42 13*

10 **ABSTRACT:** One of the key aspects introduced by European Water Framework
11 Directive 2000/60/EC (WFD) and developed by Groundwater Directive 2006/118/EC
12 was the need to analyse pollution trends in groundwater bodies in order to meet the
13 environmental objectives set in Article 4 WFD. According to this Directive, the main
14 goal of “good status” should be achieved by the year 2015, and having reached this
15 horizon, now is a suitable time to assess the changes that have taken place with the
16 progressive implementation of the WFD. An extensive database is available for the
17 Guadalhorce river basin in southern Spain, and this was used not only to identify and
18 quantify trends in groundwater but also to draw real conclusions with respect to the
19 degree of success in meeting the targets established for this deadline (2015) and to
20 determine prospects with respect to forthcoming WFD deadlines (2021 and 2027). The
21 geographic and climate context of the Guadalhorce Basin has facilitated the
22 development of a variety of economic activities, but the one affecting the largest surface
23 area is agriculture (which is practised on over 50% of the river basin). The main
24 environmental impacts identified in the basin aquifers arise from the widespread use of
25 fertilisers and manures, together with the input of sewage from population centres. In
26 consequence, some of the groundwater bodies located in the basin have historically had
27 very high nitrate concentrations, often exceeding 200 mg/L. In addition, return flows,
28 the use of fertilisers and other pressures promote the entry of other pollutants into the
29 groundwater, as well as the salinisation of the main aquifers in the basin. In order to
30 assess the hydrochemical changes that have taken place since the entry into force of the
31 WFD, we performed a detailed trends analysis, based on data from the official sampling
32 networks. In some cases, over 35 years of water quality data are available, but these
33 statistics also present significant limitations, due to poor design or deficient
34 management; thus, data are missing for many years, the results are subject to seasonality

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35 effects, there are gaps in the historical records obtained by the monitoring networks and
36 other shortcomings. The results obtained were analysed with the non-parametric Mann-
37 Kendall test, and reveal a general upward trend of pollutants in the areas affected by
38 major pressures. In this analysis, we evaluated not only the increase or decrease in
39 pollutants, but also the different processes detected and the sources of pollution within
40 the basin area. Our evaluation shows that robust measures should be taken in order to
41 prevent further major degradation of groundwater quality and to enable “good quality”
42 status to be achieved in future extensions of the WFD.

43 Keywords: Groundwater bodies, Trend analysis, Mann Kendall test, Guadalhorce river
44 basin

45 1. INTRODUCTION

46 The European Water Framework Directive (WFD) (Annex V Section 2.4.4), and more
47 specifically the European Groundwater Directive (GWD) (Article 5), urges Member
48 States to identify trends in the concentration of pollutants and to adopt measures to
49 achieve good hydrochemical status by 2015. Groundwater bodies that had been defined
50 in the initial characterisation as exposed to a chemical risk (MMA, 2006) were to
51 addressed as a matter of priority.

52 The main goals set by both directives involved the identification of any significant and
53 sustained increases in the concentrations of individual pollutants or groups of pollutants
54 or indicators of pollution in water bodies or groups of groundwater bodies that had
55 previously been identified as failing to reach the environmental targets of the WFD in
56 relation to each pollutant contributing to the “at risk” definition of water status (BOJA,
57 2013). The assessment of such trends is mandatory only for water bodies classified as
58 being at chemical risk and only for the parameters relevant to this classification (article
59 5.1 of the DAS), although any other parameter posing a threat to the groundwater body
60 as a result of human activity could also be evaluated. The fundamental aim of this
61 assessment procedure is to conduct periodic monitoring of the concentration of
62 pollutants, taking into account possible seasonal variations, and to forestall any failure
63 to meet the environmental objectives set in the WFD.

64 A significant and sustained trend is defined in Article 2.3 GWD as “*any statistically and*
65 *environmentally significant increase of concentration of a pollutant, group of*

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

66 *pollutants, or indicator of pollution in groundwater for which trend reversal is*
67 *identified as being necessary in accordance with Article 5*". This dual nature, of
68 statistical significance and environmental significance, is required to be addressed in the
69 trend assessment, and it is assumed that such a trend, if not reversed, would result in the
70 failure to achieve the corresponding WFD goal.

71 The management plan for the Mediterranean Andalusian River Basin District
72 (DHCMA, Spanish initials) (BOJA, 2013) does not include a trend evaluation, partly
73 due to the short time elapsed to date, but also because of evident deficiencies in the
74 quality control network.

75 Management of this control network for the river basins in Andalusia was transferred
76 from central government to the regional authorities in 2000. When the compiling of
77 official statistics was resumed in 2002, it was found that the number of sampling points
78 had fallen by almost 80% (from 1150 to 240 for the Mediterranean zone as a whole and
79 from 243 to 45 for the Guadalhorce river basin). This circumstance interrupted the
80 historical data series and makes it difficult to assess trends.

81 Another common problem was the ambiguity in the WFD concerning the statistical test
82 to be used in the evaluation. Appendix IV.A of GWD 2006/118/EC, as well as
83 European Guidelines No. 18 (European Commission, 2008), states that the trend
84 assessment must "be based on a statistical method such as regression analysis". No
85 specific procedure is imposed except that the method used should be "statistically
86 recognised".

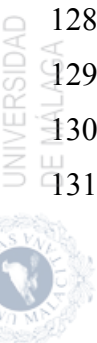
87 Many different statistical methods have been used to evaluate trends in water quality
88 data (Hirsch et al., 1991; Esterby, 1996; Grath et al., 2001) and Helsel and Hirsch
89 (2002) conducted a useful review in this respect, describing different tests for analyse
90 monotonic, linear or two-section (step) trends in time series. However, the robustness
91 concerning the presence of outliers, missing values or data that are unevenly spaced in
92 time varies depending on the method used (López et al., 2015). Significant progress has
93 been made in this field in the last two decades, particularly following the adoption of
94 the WFD and its Daughter Directive. Nevertheless, national monitoring programmes
95 often sideline this area of research due to the need to use simple and effective
96 methodologies that take into account the specific characteristics of the official
97 monitoring networks, which often present significant limitations such as insufficient
98 annual campaigns, the presence of data gaps (usually spanning one or two years) and

1 99 wrongly-located or insufficient sampling points. In view of these considerations,
2 100 analysis of the large data series generated by official monitoring programmes is better
3 101 suited by nonparametric methods such as the Mann-Kendall trend test (Esterby, 1996;
4 102 Visser et al., 2009), which do not require assumptions to be made about the data
5 103 distribution and (unlike linear regression) are not highly sensitive to the presence of
6 104 outliers. The nonparametric Mann-Kendall trend test (Mann, 1945; Kendall, 1975) was
7 105 first applied to characterize meteorological information (Türkes, 1996; Oñate and Pou,
8 106 1996). It is now popularly used for trend detection in water quality, both for surface
9 107 water (Bouza-Deaño et al., 2008; Groppo et al., 2008; Kisi and Ay, 2014) and for
10 108 groundwater (Batlle-Aguilar et al., 2007; Stuart et al., 2007; Mendizabal et al., 2012;
11 109 Merchán et al., 2013; Urresti et al., 2012).

12 110 Scientific studies of groundwater quality usually involve the analysis of trends in nitrate
13 111 concentrations (Hansen et al., 2011; Kent and Landon, 2013; López et al., 2015), but it
14 112 is also interesting to take into consideration other pollutants or indicators of pollution
15 113 (listed in Annex II of the Daughter Directive) in order to draw solidly-based conclusions
16 114 about current groundwater quality status. Accordingly, and coinciding with the year
17 115 (2015) for which specific environmental targets are set in the WFD, we have carried out
18 116 a complete assessment of trends in groundwater quality to determine the evolution in
19 117 the concentration of pollutants during the implementation of this Directive. In addition,
20 118 we highlight which processes and contamination sources are reflected by these trends,
21 119 according to the particular area of the river basin and the pressures imposed in a highly
22 120 anthropised area. Among other aims, in this study we seek to identify the relationship
23 121 between trends and pollutants, and the underlying processes involved, an understanding
24 122 that is essential in order to determine the priority measures needed to reverse the trends
25 123 observed.

26 124 The Guadalhorce River Basin (Figure 1) presents a wide variety of hydrogeological and
27 125 hydrochemical features reflecting the lithology of the area. At the same time, a large
28 126 part of the basin is subject to considerable pressure and anthropogenic influence as a
29 127 result of its geomorphology and of the watershed situation. Human pressures include
30 128 agriculture and livestock activity in the northwest sector of the basin, which produce
31 129 diffuse sources of pollution in the catchment area (Figure 2) (Carrasco et al., 2008).
32 130 Other sources of contamination include urbanised areas, grassland and golf courses, but
33 131 the largest surface area over the groundwater bodies is that affected by agriculture.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



132 Salinisation problems have been detected near the coastline and also as a result of
133 irrigation return flows in agricultural areas. Three dams, one with hypersaline waters
134 (225-235 mS/cm, according to Heredia et al., 2009) are also present in this complex
135 basin.

136 To determine the pattern of hydrochemical trends in the river basin, and to identify the
137 changes that have taken place with the progressive entry into force of the WFD, this
138 paper evaluates the trends recorded in the corresponding groundwater bodies (using the
139 Mann-Kendall test) and seeks to determine the relations among these trends, taking into
140 account previous approaches, and prioritising the identification and assessment of
141 feasible, innovative measures to reverse the negative trends observed. For this purpose,
142 we analysed data obtained from national monitoring networks, which span a wide
143 period of time but also present major deficiencies that make it difficult to obtain an
144 optimal assessment of trends.

145 2. STUDY AREA

146 2.1 Site description

147 The study area is located in southern Spain, at the western boundary of the
148 Mediterranean Sea (Figure 1). The basin has a surface of 3,200 km² and occupies more
149 than 40% of the total area of the province of Málaga. The climate is Mediterranean and
150 is represented by soft temperatures and a well-defined distribution of precipitation
151 depending on the season (a dry and warm summer compared to a relatively wet winter).
152 Annual mean rainfall ranges from 400 mm/year in the south and central zones to over
153 1,100 mm/year in the north-west.

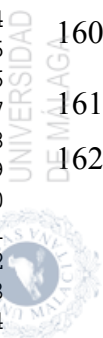
154

155 *Figure 1. The Guadalhorce River basin with the official monitoring network used in*
156 *trend analysis (black points) and our own sampling network used for data collection.*
157 *The two red dotted boxes identified in detail specific zones in the lower basin.*

158 The area has a population nearly to 900,000 (BOJA, 2013) divided between Málaga city
159 (the provincial capital) that has around 600,000 inhabitants and 60% of the remaining
160 municipal districts that have smaller populations (around 1,000-5,000).

161 The hydrological system of the watershed is characterised by the strategic presence of
162 reservoirs and dams made to control flooding and to assure water demand during the

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



163 frequent times of drought. The three dams in the central basin separate the hydrological
164 functioning into two sub-basins, the upper and the lower watershed (Figure 1).

165 The reserves of the Guadalhorce dams and the groundwater exploitation of some
166 aquifers are employed in almost equal proportions to meet the annual water demand
167 (340 million m³) (BOJA, 2013). Agricultural activity, the main source of water demand
168 in the basin, uses 75% of the total volume of resources (approximately 255 million m³
169 per year) (BOJA, 2013). Urban water supply accounts for the remaining demand (85
170 million m³), with the largest city in the basin, Málaga, being supplied with water stored
171 in dams and from the groundwater bodies in the middle and lower reaches of the river.

172 The study area contains different types of groundwater bodies (Figure 1). In the upper
173 basin, most of the groundwater bodies are associated with carbonate aquifers (Mesozoic
174 limestones, dolostones and marbles), whose springs feed the main surface watercourses.

175 The largest groundwater body in the basin is in the Antequera plain, and is constituted
176 of a detritic aquifer with intergranular porosity, containing modern deposits (Neogene
177 and Quaternary) such as calcareous sandstones and alluvial sediments (Carrasco, 1986).
178 The lower plain of the watershed (Figure 1) also contains an important detritic aquifer
179 (Carrasco et al., 2008; Sánchez, 2013).

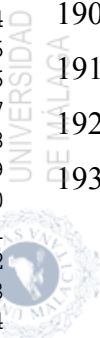
180 The third type of groundwater body is associated with an evaporitic aquifer composed
181 of Triassic clays and evaporites. This body resulted from karstification processes over
182 extensive outcrops in the upper basin, which make it highly saline in places (Carrasco et
183 al., 2008). The evaporitic materials from this zone also constitute the basement of the
184 remaining detritic and carbonate groundwater bodies from the upper basin, and this
185 circumstance affects the natural quality of groundwater.

186 **2.2 Land use**

187 The existence of a great number of economic activities in the Guadalhorce River basin
188 is facilitated by the geographic, geomorphologic, climatic and socio-cultural context of
189 this area, together with its closeness to Málaga city.

190 Agriculture on the plains constitutes the main economical activity; livestock farming, in
191 the western of the upper part; tourism, golf courses and urban settlements along the
192 coast and some areas of industrial activity near the urban complexes of Málaga and
193 Antequera (Figure 2).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



194 **Figure 2.** *Diffuse and point sources of contamination in Guadalhorce River basin.*
195 *(Information from Sánchez, 2013).*

196 Point sources involve farms, pig slurry, wastewater discharges, petrol stations, golf
197 courses and oil mills. The main sources of diffuse pollution are urbanised areas, crops,
198 irrigated agriculture and grassland (livestock).

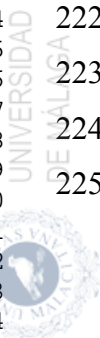
199 Of these sources, agriculture affects the largest area of the river basin. Over 50% of the
200 surface area of the basin is dedicated to this activity, making use of almost 180,000
201 hectares for irrigated or rainfed crops (SIOSE, 2005). Irrigated agriculture is located
202 almost entirely in the alluvial of the lower basin and in the central part of the upper
203 watershed, while rainfed crops are extensively distributed throughout the basin.
204 Grasslands are also dispersed throughout the basin, but with a considerably smaller
205 surface (about 68 km², which corresponds to a 2.1% of the total). Natural vegetation is
206 only common in areas of carbonate outcrops with rough topography, making these areas
207 ill-suited for the development of human activities.

208 The main impacts identified in the basin aquifers arise from the overuse of fertilisers
209 and manures (MAGRAMA, 2012; Sánchez, 2013; Urresti et al., 2015). The total
210 amount of synthetic nitrogen fertiliser applied is around 200-250 kg N·ha·year⁻¹, with
211 numerous applications throughout the growing season (MAGRAMA, 2012).

212 As a result of these agricultural practices, the main detritic aquifers in the basin have
213 historically had important problems with nitrate concentrations, often reaching 200 or
214 250 mg/L (Sánchez, 2013). Therefore, in accordance with “*Directive 91/676/EEC of 12*
215 *December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by*
216 *nitrates from agricultural sources*”, two extensive areas of the basin are classified as
217 vulnerable to nitrate pollution from agricultural sources (BOJA, 2013).

218 Manure is also widely applied, but this constitutes a secondary source of nitrogen input
219 compared to chemical fertiliser (MAGRAMA, 2012). Especially pig manure is the type
220 most used in the Campillo area (north-western basin), and the approximated total
221 nitrogen input from this source is close to 50 kg N·ha·year⁻¹. This manure is removed
222 regularly and stored outside the farms previous to its use as an organic fertiliser. Hence,
223 nitrates in the western zone are chiefly result from the application of manure, while
224 chemical fertilisers forms the most of such inputs in the eastern and lower basin. Other
225 contaminant sources are golf courses (along the coast) and industrial activities

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



226 concentrated near the major cities (Figure 2).

227 The main impacts in the study area are defined as a consequence by very high nitrates
228 and sulphates concentrations (over the thresholds set by the Nitrate Directive (EU,
229 1991) and the European Drinking Water Directive (EU, 1998)), salinisation processes
230 (by marine intrusion or groundwater over-exploitation), and pollution from urban or
231 industrial origins (wastewaters) (BOJA, 2013).

233 3. METHODOLOGY

234 **3.1 Monitoring network and analytical procedures**

235 Hydrochemical data for trend assessment are made available by Spanish public
236 organisations: thus, data were obtained from (1) the Spanish Geological Survey
237 (IGME), whose data series consists of 160 points, covering the period from 1980 to
238 2000, and also from (2) the DHCMA, which has a water quality monitoring network of
239 45 points, with data from 2002 to the present day.

240 The parameters electrical conductivity (EC), Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , O_2 , NO_2^- and NH_4^+
241 were selected for trend analysis, because their data series was longest and because they
242 are considered indicators of the following specific processes: general pollution and
243 salinisation (EC, Cl^- , Na^+); agricultural inputs (NO_3^- , SO_4^{2-}); and redox processes (NH_4^+
244 and NO_2^-). Most of these parameters are listed in Annex I (NO_3^-) and Annex II part B of
245 the Daughter Directive as: (1) “*Substances, ions or indicators that may occur naturally
246 and/or as a result of human activities*”: Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ ; (2) “*Parameters
247 indicative of saline or other intrusion*”: electrical conductivity.

248 Under the official monitoring programme, samples are collected every six months at the
249 45 sampling stations. For the purposes of this study, only coincident sampling points
250 between the two quality control networks were assessed for the data up to the year
251 2000. Therefore, in best cases, data are available from 1980 to 2014.

252 The procedure for the preservation and transport of samples from the field to the
253 laboratory was in accordance with standard methods (APHA, 1992). Dissolved oxygen,
254 EC and pH were measured in situ. The other parameters were analysed in the
255 Andalusian Laboratory of Environmental Quality Control, which forms part of the

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



256 regional Ministry of the Environment and Land Management (CMAOT), following the
257 standard protocols (APHA, 1992).

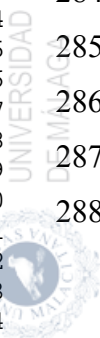
258 Quality assurance and quality control from the year 2002 were ensured by application of
259 the UNE-EN-ISO 17025 laboratory accreditation standard. For the preceding years,
260 customary good laboratory practices were followed, including standard protocols,
261 calibration control standards, spikes, blank measurements and duplicate samples.

262 We also used our own data for hydrochemical parameters and isotopic composition of
263 the water molecule ($\delta^{2}\text{H-H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$), obtained in the same areas as the official
264 monitoring networks but at different sampling locations (Figure 1). Groundwater
265 samples were collected from 31 shallow wells (10-30 m) and from boreholes used to
266 cover agricultural or domestic water demand, in April-May 2007 and May 2012. The
267 aquifers sampled were those groundwater bodies which had been designated as poor
268 chemical status according to the GWD (BOJA, 2013).

269 Physicochemical parameters (pH, temperature, EC and dissolved oxygen) were
270 measured in situ, using a portable multi-parameter instrument (Hach HQ40d) and a flow
271 cell to avoid contact with the atmosphere. Electrical conductivity was calibrated each
272 time with KCl 0.01 M aliquots (standard reference temperature of 20 °C), and pH was
273 determined in each field campaign with a 4 and 7 pH buffer solutions. Samples were
274 taken after the wells had been continuously pumped until Eh values were stable. The
275 groundwater samples were taken directly from domestic wells, via hoses, ensuring that
276 the water actually came from the aquifer, and by using a submersible sampler at the
277 monitoring boreholes. Groundwater samples were filtered through a 0.45 μm
278 Millipore® filter and collected (including selected field duplicates) in new 60 ml dark
279 glass bottles for chemical analysis. These same glass bottles were also used for storing
280 field blanks. All samples were analysed within 24-48 hours of sampling and carried to
281 laboratory in a portable cool-box.

282 The hydrochemical parameters were analysed at the hydrogeology laboratory of the
283 University of Málaga. The chemical analyses of the major components were performed
284 using a Metrohm ion chromatograph, 791 Basic IC model, with a precision of
285 $\pm 0.1\text{mg/L}$. The blank consisted of three aliquots of ultrapure Millipore water. Samples
286 were analysed and accepted when the coefficient of variation was less than 5%. The ion
287 chromatograph was calibrated twice per year by the generation of individual (per solute)
288 5-point calibration curves from 1 g/L standards and progressively diluted solutions. The

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



289 reproducibility of the ion measurements was later tested with 10 mg/L multi
290 cation/anion standard solutions.

291 The isotopic analysis performed included the deuterium and oxygen isotopic
292 composition of the water ($\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ and $^{18}\text{O-H}_2\text{O}$). Deuterium and $\delta^{18}\text{O}$ were analysed
293 using a Picarro L1102-i isotopic liquid water analyser (Picarro, Santa Clara, California,
294 USA). From each groundwater sample, six consecutive injections (6-injection run
295 mode) were performed, of which the last three δ -values were used to obtain the average.
296 The results are expressed as $\delta\text{‰}$, in accordance with the Vienna Standard Mean Oceanic
297 Water international standards for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ following a three-point normalisation
298 (Paul et al., 2007), based on three laboratory standards each replicated twice (Skrzypek et
299 al., 2010). The precision ($\equiv 1\sigma$) of the samples, calculated from international and internal
300 standards systematically interspersed in the analytical batches, was $\pm 1.5\text{‰}$ for $\delta^2\text{H}$ and
301 $\pm 0.5\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$. Blanks for the isotope analyses were analysed sporadically to confirm
302 there was no memory effect during combustion.

303 **3.2 Statistical and environmental trend analysis**

304 According to Article 2.3 of the Daughter Directive, a significant and sustained trend
305 must be significant both statistically and environmentally. Accordingly, in this study
306 increasing or decreasing trends were analysed not only according to statistical criteria,
307 but also with respect to the processes or situations that might be causing them.

308 3.2.1 Trend detection.

309 Trend analysis was performed using the 2010 NS-7 calculator (Excel spreadsheet) for
310 the automatic processing of water quality data (Daughney, 2010), created by the New
311 Zealand National Groundwater Monitoring Programme, and the Trend and Equivalence
312 Analysis software developed by the National Institute of Water and Atmospheric
313 Research. The latter is a robust yet simple-to-use tool to explore time series patterns and
314 to analyse for trends using recognised statistical methods, providing a series of linked
315 procedures to display time trends after the application of smoothing routines (GAM,
316 LOESS), to perform statistical analysis by season (seasonal Kendall test), year and
317 seasonal event, to analyse parametric trends with equivalence testing of slope and to
318 determine trends using multivariate models (linear regression, GAM, LOESS).

319 The nonparametric Mann-Kendall trend test (Mann, 1945; Helsel and Hirsch, 1995),
320 hereafter MK-test, was applied to the data for each parameter at each site in order to

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

321 identify any significant trends. Thus, for the 45 wells, the MK-test was used to
 322 determine the significance of Kendall’s τ correlation for all parameters and times. Sen’s
 323 slope estimator (mg/L/yr) was used to determine the magnitude of the trend (Sen, 1968;
 324 Hirsch et al., 1991). For the purposes of this study, a significance level (p-value) less
 325 than or equal to a threshold value (α) of 0.1 was considered statistically significant.

326 Currently, the MK-test may be the most widely used test for detecting trends in
 327 meteorological and hydrological time series data. Thus, Hirsch et al. (1982), Cailas et
 328 al. (1986), Hipel et al. (1988), Zetterqvist (1991), Gan (1998), Douglas et al. (2000),
 329 Helsel and Hirsch (2002), Yue et al. (2002), Lee and Lee (2003), Yue and Pilon (2004),
 330 Kahya and Kalayci (2004), Zhang et al. (2006), Bouza-Deaño et al. (2008), Haktanir et
 331 al. (2012) or Sen (2013), among others, have used it to assess the significance of linear
 332 trends in meteorological and hydrological data time series.

333 The MK-test has the advantage that it does not assume any distribution for the data and
 334 it has a similar power to parametric methods (Serrano et al., 1999). The MK-test
 335 determines whether a trend is present by deriving an indicator (T) from differences
 336 between pairs of successive data.

337 The MK test statistic (S) is calculated as follows:

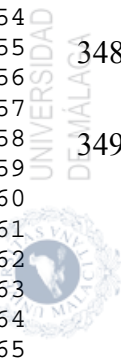
$$338 \quad Sgn(x_j - x_i) = \begin{cases} 1; & \text{If } x_j > x_i \\ 0; & \text{If } x_j = x_i \\ -1; & \text{If } x_j < x_i \end{cases} \quad (1)$$

$$342 \quad S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n sgn(x_j - x_i) \quad (2)$$

343 where x_i and x_j are the data values at times i and j , and n indicates the length of the data
 344 values. While a positive value of S indicates an upward trend, a negative one for S
 345 indicates a downward trend. Mann (1945) and Kendall (1975) observed that when $n > 8$,
 346 the statistic S is approximately normally distributed with the mean and the variance
 347 given by:

$$348 \quad E(S) = 0$$

$$349 \quad Var(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^n t_i(i-1)(2i+5)}{18} \dots\dots\dots (3)$$



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

350 where t_i is the number of ties of extent i . The standardised test statistic Z is computed
351 by:

$$352 \quad Z = \begin{cases} \frac{S-1}{\sqrt{Var(S)}}; & \text{If } S > 0 \\ 0; & \text{If } S = 0 \dots\dots\dots(4) \\ \frac{S+1}{\sqrt{Var(S)}}; & \text{If } S < 0 \end{cases}$$

355 The resultant standard Z value is contrasted with the standard normal distribution table
356 with two-tailed confidence levels ($\alpha = 10\%$, $\alpha = 5\%$ and $\alpha = 1\%$). If the calculated Z is
357 greater than $|Z| > |Z_{1-\alpha/2}|$, the null hypothesis (H_0) is not valid and therefore the trend is
358 statistically significant. Otherwise, the H_0 hypothesis is accepted, i.e., the trend is not
359 statistically significant, and there is no trend in the time series (trendless time series). In
360 this study, 90% and 95% two-tailed confidence levels were used for the MK test.

361 3.2.2 Trend estimation

362 If a linear trend exists in a data set, the real slope may be estimated (1) by computing
363 the least squares of the slope or (2) by linear regression methods. However (2) can
364 deflect greatly from the true slope if there are important errors or outliers in the time
365 series. Sen (1968) developed a modification of a test by Theil (1950), which is less
366 affected by major data errors or outliers, and which can be computed even when data
367 are missing. Sen's slope value is calculated for non-normally distributed data (Hirsch et
368 al., 1991).

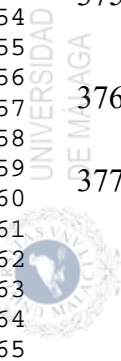
369 The trend magnitude is expressed in units of variation per year (mg/L per year or $\mu\text{S}/\text{cm}$
370 in the case of electrical conductivity). In order to obtain Sen's slope estimator, it is first
371 necessary to compute the N_0 slope estimates, Q , by the following equation (5):

$$372 \quad Q = \frac{x_{i'} - x_i}{i' - i} \quad (5)$$

373 where $x_{i'}$ and x_i are data values at times i_0 and i , respectively, and where $i' > i$;
374 N_0 are the number of data pairs for which $i' > i$. The median of these N' values of Q is
375 Sen's slope estimator. If there is only one datum in each time period, then:

$$376 \quad N = \frac{n(n-1)}{2} \quad (6)$$

377 3.2.3 Environmental trend analysis



378 In order to assess potential pollution sources or processes underlying the observed
379 trends, techniques such as intrusion diagrams and isotopes were used to investigate the
380 changes taking place in the basin area.

381 *Salinisation from marine intrusion* was analysed with the help of the multi-rectangular
382 Hydrochemical Facies Evolution Diagram (HFE-D) (Giménez-Focada, 2010), which
383 provides a simple means of detecting the situation of a coastal aquifer, i.e., the
384 intrusion/freshening phases over time (Figure S11).

385

386 **Figure S.I.** *Hydrochemical Facies Evolution Diagram (HFE-D), with the main*
387 *hydrochemical facies and sub-stages for intrusion and freshening periods. (From*
388 *Giménez-Forcada, 2014)*

389 In this square diagram, the abscissae represent in different ways the percentages of Na^+
390 and Ca^{2+} in meq/L, reproducing the base exchange processes. The values are calculated
391 from the sum of cations (also with Mg^{2+}). The ordinates correspond to the anions: the
392 percentage of Cl^- identifies sea water, while fresh water is characterised by the HCO_3^-
393 (or SO_4^{2-}) percentage (depending on the predominant anion in the recharge water). The
394 result is a representation of four different facies: Na- HCO_3 (1), Na-Cl (4), Ca- HCO_3
395 (13) and Ca-Cl (16); out of 16 facies, depending on the intrusion process (reactions
396 corresponding to lines I, II and III) or freshening process (lines I', II' and III').

397 *Salinisation due to low renewal rates and repumping.* The environmental isotopes of
398 oxygen $\delta^{18}\text{O}$ and hydrogen $\delta^2\text{H}$ are excellent tracers for determining the origin of
399 groundwater, and are widely used for studying groundwater recharge, migration
400 pathways and the mixing of waters from different sources (Fontes, 1976; Clark and
401 Fritz, 1997; Subyani, 2004).

402 Diagrams of $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ vs Cl^- and $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$ vs $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ are useful to explain
403 salinisation processes arising from successive repumping and from irrigation return
404 flows in agricultural areas. More strongly evaporated groundwater samples reflect
405 higher pumping rates, and often present higher salinisation values with more enriched
406 isotope values, due to evaporation effects (Carreira et al., 2010).

407 Trends related to this kind of process are easy to explain using such graphs, and
408 therefore we make use of them to detect upward trends in salinisation.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



409 4. RESULTS AND DISCUSSION

1
2 410 Table 1 summarises the increases, decreases and non-significant changes in the
3
4 411 hydrochemical trend assessments obtained for the sampled wells. Table S.I.1 presents a
5
6 412 more detailed statistical trend analysis for the 45 sampling locations in the Guadalhorce
7
8 413 river basin, the results of the MK-tests (MK S value, MK Z value, p-value and the Ho
9
10 414 hypothesis) and the trend magnitude (units/year) obtained by Sen's estimator.

11 415

12
13
14 416 **Table 1.** *Concentration and trend categories in study area (from official monitoring*
15
16 417 *network) Results of trend assessment in Guadalhorce River basin.*

17
18
19 418 One sampling point (S-19) could not be evaluated because of the small volume of data
20
21 419 (only 3 records), and so 44 control points were finally assessed. 22 sampling points
22
23 420 (50%) were characterised by an upward trend, while 17 (38.7%) presented a downward
24
25 421 trend. Electrical conductivity and the concentration of sulphates were the parameters
26
27 422 with the highest number of upward trends (10 in each case, 22.7%) followed by sodium
28
29 423 and chloride (6 each, 13.6%). For nitrates, only 4 sampling points (9%) presented
30
31 424 increasing trends, followed by nitrites (2 points, 4%) and ammonium (no points). Table
32
33 425 1 and Figure 3 show the wells with high concentrations, exceeding threshold values, in
34
35 426 relation to the quality standards stipulated in Annex I of the Daughter Directive and EU
36
37 427 drinking water standards (EU, 1998). Thirteen sampling points, located in four different
38
39 428 groundwater bodies (Figure 3), exceeded the quality standard value for nitrates (50
40
41 429 mg/L), as did 10 for electrical conductivity (2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 14 for sulphates (250 mg/L),
42
43 430 11 for chloride (250 mg/L) and 6 for sodium (200 mg/L). Only one well had nitrite
44
45 431 concentration values above the threshold value (0.5 mg/L) (s-16) and none exceeded
46
47 432 threshold values for ammonium (0.5 mg/L).

48 433

49 434 **Figure 3.** *Trend results for each parameter assessed and different areas depending on*
50
51 435 *the pressures and groundwater bodies showed. Figure 4. Relation between $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$*
52
53 436 *of water molecule and $\text{Cl}^- / \delta^{18}\text{O}$ in two different campaigns (2007 and 2012).*

54
55 437 For nitrates, downward trends were registered at seven sampling locations, but only two
56
57 438 were in areas of high nitrate concentrations (S-16 and S-14). For sulphates, there were
58
59 439 five decreasing trends, but only one at sample points where sulphate levels were high

440 (S-15). Unequal results were obtained for parameters related to salinisation (EC, Cl and
441 Na); while chloride presented eight decreasing trends, there were only three for sodium
442 and six for electrical conductivity.

443 In the cases in which a trend was detected (whether positive or negative), its level was
444 determined by Sen's slope. The trend magnitude is expressed in units of increment in
445 the parameter concentration or as $\mu\text{S}/\text{cm}$ per year (mg/L or $\mu\text{S}/\text{cm}$ per year) (see Table
446 SI1). The annual increase of nitrate concentration ranged from 0.025 mg/L (S-3) to
447 10.22 mg/L (S-10); for EC, from 1,082 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (S-3) to 22,419 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (S-13); and for
448 sulphates, from 0.153 mg/L (S-40) to 19.819 mg/L (S-38).

449 Figure 3 shows the trends observed in the Guadalhorce river basin for each parameter
450 assessed. The first map indicates the different areas identified (A, B, C.1 and C.2),
451 based on the trends observed, and the pressures and processes to which they are
452 subjected. These are the main areas affected (Figure 2), chiefly by agriculture (Sectors
453 A and C) but also by marine intrusion (Sector C.2) and by pig manures, and farming
454 and livestock residues (Sector B).

455 4.1 Trends in Sectors A and C.1

456 Trends and threshold values in these two sectors are directly related to irrigation activity
457 and the input of fertiliser residues (Urresti et al., 2015). Levels of nitrates and sulphates
458 are both well above recommended limits, with mean concentrations for nitrates ranging
459 from 50 mg/L (S-11) to 140 mg/L (S-12) in sector A, and from 7 mg/L (S-33) to 102
460 mg/L (S-3) in sector C.1. Levels of sulphates range from 57 mg/L (S-10) to 651 mg/L
461 (S-14) and from 201 mg/L (S-31) to 253 mg/L (S-32) in sector C.

462 In Sector A, trends are rising for nitrates at S-10 and for sulphates at S-12 and S-14, and
463 all the other sampling points in this area present nitrate concentrations above 50 mg/L
464 (Figure 3, sector A), and three of the five also exceed the threshold value for sulphates
465 (Figure 3, sector A). However, these rising trends were not only observed in the
466 parameters typically related to the use of fertilisers. Electrical conductivity, chlorides,
467 sodium and sulphates all presented increasing trends associated with salinisation, due to
468 the low renewal rates resulting from repumping and enhanced by the highly mineralised
469 groundwater naturally present in this sector as a result of the dissolution of the
470 evaporitic substrate (Carrasco et al., 2008; Urresti et al., 2015).

471 Figure 4 shows the isotopic relation between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from the water molecules,

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



472 together with the relation between $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ and Cl^- concentration in the specific areas
473 affected by irrigation. For this purpose, we used our own data (not from official
474 monitoring networks as in the trend analysis) obtained from two sampling campaigns
475 conducted in 2007 and 2012 (Figure 1, Table 2).

476

477 **Table 2.** *Isotopes values of the water molecule and chloride concentrations in study*
478 *area wells (from our own sampling network).*

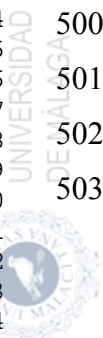
479 **Figure 4.** *Relation between $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ of water molecule and $\text{Cl}^- / \delta^{18}\text{O}$ in two different*
480 *campaigns (2007 and 2012).*

481 The isotopic compositions of the groundwater samples from the aquifers of the
482 Guadalhorce river basin range from -7.11‰ to -4.00‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from -42.95‰ to
483 -18.89‰ for $\delta^2\text{H}$. The standard diagram of $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ shows the positions of all samples
484 relative to the Global Meteoric Water Line (GMWL: $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$) (Craig, 1961).
485 The water isotope signatures reveal that the vast majority of groundwater samples
486 obtained are affected by evaporation processes because of the content of enriched
487 oxygen-18 and deuterium. This enrichment could be interpreted as an evaporative
488 influence indicating (1) the influence of the three reservoirs situated in the centre of the
489 basin, and which supply water to the lower basin activities (dam effect in Figure 4); and
490 (2) the effects of return flows and the continuing pumping of irrigation water and its
491 loss to evaporation.

492 The dam effect is evident in the diagrams of $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$, which reveal a gap between the
493 samples from the lower and upper basins. The three dams collect water from the entire
494 upper basin and act as a water store until it is conveyed downstream to another smaller
495 dam. For this reason, sampling point P-19, which receives water directly from this
496 reservoir (to meet agricultural demand) presented the highest evaporated value in the
497 2012 sampling campaign and the second highest in 2007, contrary to the flow direction
498 according to which more evaporated groundwaters have higher Cl^- concentrations as
499 they approach the coastline.

500 Figure 4 also shows the relation between $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ and Cl^- (mg/L) in the specific areas
501 affected by agricultural activities. The concentrations of Cl^- range from 19.7 mg/L in P-
502 1 (coinciding with the Guadalhorce headwater zone) to 900 mg/L in P-31 (close to the
503 coastline). These $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$ graphs reflect a common relation between the two

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

504 parameters. In the two different campaigns it can be seen that the higher the chloride
505 concentration the higher the $\delta^{18}\text{O}$ values, which means that these $\delta^{18}\text{O}$ values belong to
506 more enriched waters in the heavy isotopic form and therefore are more evaporated
507 waters. The two graphs also show that the relationship between these two parameters
508 resembles an exponential data fit, in which the samples from the lower basin have
509 higher chloride values (mean 353 mg/L) than those from the upper basin (115 mg/L)
510 and the Teba zone (205 mg/L), as well as higher $\delta^{18}\text{O}$ values (-5.17‰ in the upper
511 basin, and -5.8‰ and -5.75‰ in the upper basin and in the Teba-Alm. zone
512 respectively).

513 These salinisation processes are caused by the continuous pumping, irrigation return
514 flows and application of fertilisers in irrigated areas, and are responsible for the rising
515 trends observed at the S-11, S-13, S-14 and S-30 sampling points as well as the high
516 salinisation values recorded at S-11, S-12, S-13, S-14, S-30, S-31 and S-32.

517 Therefore, the main hydrogeochemical water processes that typically control
518 groundwater mineralisation in these two sectors are the dissolution of evaporitic rocks
519 (in zone A), cation exchange and mixing processes related to fertilisers and the return
520 flow of irrigation waters.

521 4.2 Trends in Sector B

522 Sector B (in the northwestern part of the basin) is formed by three separate aquifers
523 (two detritic and one carbonate) which are hydrologically connected. They are officially
524 grouped under a single groundwater body and the official trend assessment is assumed
525 to be the same.

526 The trends in Sector B are characterised by the only two sampling points which belong
527 to the official monitoring network (S-15 and S-16). Both of these points present
528 limitations with respect to obtaining an accurate trend analysis for the area. S-16 only
529 has data from 2007 to 2014. Moreover, in 2008 and 2010 data were not obtained for the
530 entire district. Finally, therefore, nine values were obtained, corresponding to six years,
531 from which to evaluate the trend. The other sampling point in this sector, S-15,
532 corresponds to a spring which drains a small carbonate aquifer ($\sim 8 \text{ km}^2$) that also
533 receives part of the groundwater flow from the detritic aquifers located upstream. The
534 main sources of human pressure on groundwater bodies in this area are located over the
535 detritic aquifers, where, unfortunately, there are no sampling points.

536 Despite these limitations, both sampling points reflect the major problems of water
537 quality that arise in this area (Figure 3). For nitrates, the trends reflect two different
538 results: S-15 has an upward trend with a long data series (from 1980 to 2014) and mean
539 values are slightly below the threshold (mean S-15 = 35.4 mg/L); S-16, on the other
540 hand, shows a decreasing trend but the mean value is over three times the threshold
541 (mean S-16 = 158 mg/L). Slurry and manure are mainly responsible for nitrate pollution
542 in this area (Urresti et al., 2015).

543 For sulphates, no trend was observed at S-16, but there was a decreasing trend at S-15
544 (Figure 3). Both sampling points had mean values above 250 mg/L (S-15 = 270 mg/L
545 and S-16 = 256 mg/L), which in this area is strongly related to the influence of the
546 evaporitic substrate (as in sector A) (Urresti et al., 2015). Chloride and sodium trends
547 had the same pattern as sulphates, with no trends detected at S-16 but with mean
548 concentration values above the thresholds (Cl = 260 mg/L and Na = 208 mg/L). S-15
549 showed downward trends for both parameters, but mean values remained higher than
550 the thresholds (Cl = 253 mg/L and Na = 191 mg/L). With respect to electrical
551 conductivity, the trend was increasing at S-15 while no trend was observed at S-16,
552 although values were high, at around 2500 μ S/cm.

553 The trends for nitrites revealed the major problems facing this area in relation to slurry
554 and manure discharges (Figure 3). S-16 showed an upward trend, with very high values
555 recorded, especially in the latest records obtained (November 2014) with 16.7 mg/L.

556 S-15 presented an increasing trend for dissolved oxygen, while neither of the sampling
557 points reflected any significant trends for ammonium.

558 4.3 Trends in Sector C.2

559 This sector, located near the coast, belongs to the same groundwater body as C.1
560 (060.037 Bajo Guadalhorce) but is characterised by very different pressures. Agriculture
561 is not currently a significant activity in this area, but urban developments, golf courses
562 and commercial infrastructures have had a very strong impact (Figure 2).

563 The trends for nitrates reflect this change of land use; the sampling points S-34, S-35
564 and S-38 all presented downward trends, with concentration values far exceeding water
565 quality thresholds, which were also exceeded at S-36 and S-37 (Figure 3).

566 For electrical conductivity, chloride and sodium, the trend did not reflect any worsening
567 in quality (Figure 3). Only one sampling point in this area (S-35) evidenced an upward

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



568 trend for sodium and had concentration values above the threshold limits for EC and Cl⁻
569 . Sampling point S-38, very close to the coastline, also had high values (above the
570 thresholds) for Na⁺ and Cl⁻. Sulphates showed increasing trends at S-36 and S-38 with
571 elevated values in both cases, and also at S-35. The latter sampling point also recorded
572 an upward trend in nitrites, but with very low concentrations.

573 Although the lower basin did not present a generalised deterioration in water quality,
574 there are problems related to local salinisation, due to pumping activities in the sector.
575 This is reflected in the HFE-D diagram, which represents the state of a coastal aquifer
576 with respect to intrusion/freshening phases over time. Figure 5 shows the sampling
577 points located near the coastline and which form part of the official monitoring network.

578

579 **Figure 5.** *Intrusion-freshening phases in the first kilometres of the coastal aquifer.*

580 The hydrogeochemical evolution in this alluvial aquifer sector is characterised by a
581 progressive increase in electrical conductivity, from 1335 µS/cm to 4900 µS/cm at the
582 sample point closest to the sea. The hydrochemical status of the groundwater is
583 characterised by a gradual change from Ca-Mg-HCO₃-type waters (S-35) to Na-Cl-type
584 waters near the coastline. All the samples from S-38 (< 1 km from the coast) were
585 affected by salinisation. The evolution of the groundwater toward the Na-Cl type
586 indicates that ion exchange is the dominant geochemical process in this sector. In the
587 intrusion stage, the aquifer is affected by two consecutive processes: first, rising
588 salinity, which provokes inverse exchange reactions and results in the mixed Ca-Cl
589 facies (S-36). This is followed by the evolution of the groundwater hydrochemical
590 status toward a seawater facies (Na-Cl).

591 S-35 and S-36, located 3.5 to 4 km from the coastline, present different groundwater
592 conditions depending on the sampling year, but all the records are very close to the level
593 marking the inversion between the phases of freshening and intrusion. Although S-37 is
594 nearer the coast, no evidence of intrusion was observed at this point, possibly due to the
595 layering and the heterogeneity of this alluvial aquifer, with different sections and sub-
596 aquifers in depth (Vadillo et al., 2007); this finding may also be influenced by the small
597 size of the data series, which only contains six records, from 2012 to 2014.

598 4.4 Limitations of the assessment based on official monitoring networks

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



599 The design of the official monitoring networks and the sampling frequency and
600 periodicity of the records obtained are questions of major significance in studies of
601 hydrochemical trends. The results derived from such studies are strongly influenced by
602 these factors and sometimes it is extremely difficult to obtain reliable statistical and
603 environmental results.

604 The main deficiencies concern these specific aspects: (1) the length of the data series;
605 (2) the absence of data for long periods (years); (3) the seasonality effect; (4) significant
606 areas without sampling points; (5) continual changes in the sampling locations.

607 All of these shortcomings have affected the present trend assessment, as a consequence
608 of the many gaps in the present monitoring network.

609 **1.** Of the 45 sampling points assessed, only 19 (42%) have data series containing
610 records prior to the adoption of the European Water Framework Directive (WFD)
611 (in 2000). Changes in water management responsibilities led to a redesign of the
612 groundwater monitoring networks which produced the elimination of many
613 sampling points. This brought about a situation in which it was difficult to
614 determine the possible effects of the WFD, not only due to the scant number of
615 data records (the effects observed for S-10, S-18, S-19, S-22, S-29, S-37 and S-42
616 lacked statistical significance), but also because of differences in the length of
617 data records among sampling points located in the same groundwater body (for
618 example between S-15 and S-16). For this reason, contradictory conclusions may
619 be drawn.

620 **2.** Many years are entirely lacking in data, not only in the Guadalhorce basin but also
621 throughout the Mediterranean River Basin District. Since the entry into force of
622 the WFD, there are no data for six years (2001, 2004, 2005, 2006, 2008 and 2010)
623 and for other years (2003, 2007 and 2011) only one record is available. This
624 situation complicates assessment of the trend and its significance.

625 **3.** European Guideline No. 18 “Groundwater Status and Trend Assessment”
626 specifies that monitoring networks should obtain records at least quarterly in order
627 to avoid seasonality effects. However, the data for our analysis, obtained from the
628 Mediterranean River Basin District monitoring network, are based on no more
629 than two records per year in the best cases (one between March and May, and one

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



630 between September and November), and so seasonality effects are very
631 noticeable.

632 **4.** The loss of over 80% of the sampling points in the first years of implementation
633 of the WFD (from 243 in the previous official monitoring network to 45 in the
634 current one) means that many areas in the basin now provide no information about
635 the chemical status of the groundwater and the impacts made on it. Although
636 changes in the monitoring network eventually reversed some of these
637 shortcomings (with new sampling points being introduced, such as S-8, S-10 S-29
638 and S-33), there are still some sectors which are subjected to many pressures and
639 yet provide no groundwater quality records (e.g., Campillos aquifer, toward the
640 NW in Figure 2).

641 **5.** In the 15 years during which the WFD has gradually been adopted, there have
642 been many changes in the design of the water quality monitoring network, and
643 these have produced disruptions in data series and have led to information gaps.

644 The above-mentioned factors are responsible for important shortcomings in the
645 statistical and environmental significance of the trend assessment performed.

646

647 5. CONCLUSIONS

648 The 2015 horizon stipulated in the European Water Framework Directive (WFD)
649 represents a deadline for completing the analysis of the evolution of major pollutants
650 and indicators of pollution specified in the Daughter Directive, this analysis to be
651 performed from an assessment of the records produced by official monitoring networks.

652 The aim of the present study is to determine whether the main areas that have been
653 identified as presenting a poor chemical status are showing signs of a trend reversal and,
654 therefore, whether we are approaching the environmental objective of achieving good
655 water status on or before the 2015 horizon.

656 The results obtained from application of the non-parametric Mann-Kendall test show
657 that the main areas polluted by agriculture (A and C.1) do not present decreasing trends
658 of contamination. Only one sampling point showed a downward trend for nitrates and
659 these substances continue to pose the main problem, not only in these two areas, but
660 also in zone B, due to the large agglomeration of pig farms and slurry disposal. The

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



661 other parameters related to salinisation (EC, SO_4^{2-} , Cl^- and Na^+) do not show any signs
662 of quality improvement and generally present upward trends or values above the
663 thresholds. Seawater intrusion in the initial kilometres of the coastal aquifer (up to 3.5
664 km from the coast), together with pumping processes and irrigation return flows in
665 agricultural areas, are responsible for this salinisation. Other nitrogen forms (NO_2^- and
666 NH_4^+) do not show significant trends except at one sampling point located in zone B, in
667 relation to the use of pig slurry.

668 We conclude, therefore, that in the next official assessment (at the end of 2015) these
669 groundwater bodies will not achieve the ‘good’ status required by the WFD and GWD,
670 and that serious action will be needed to resolve these quality problems with a view to
671 the next extensions (scheduled for 2021 and 2027). No predictions about future trends
672 have been made, because statistical trend extrapolation should be considered as merely
673 a warning method, not a forecasting tool.

674 In order to obtain a better assessment of trends and to accurately forecast the evolution
675 of pollutant concentrations in groundwater bodies, and thus be in a position to adopt
676 effective measures to reduce these levels of pollution, a more detailed dataset is
677 required. Improvements in trend analysis techniques or in mathematical modelling of
678 the evolution of pollutants will be of no value if the real information obtained from the
679 official monitoring networks presents as many deficiencies as are currently observed.
680 The lack of data for many years, the presence of seasonality effects and the disruptions
681 produced in the historical sampling networks have all hampered the performance of
682 trend analysis.

683 In order to get results not only about present trends but also to go one step further and to
684 determine which processes are reflected in these trends, we used our own data from
685 another sampling network to compile information about the main areas affected by
686 pollution, and thus to reflect the major problems affecting the watershed. The analysis
687 presented in this article highlights the fact that the problem of pollutant concentrations
688 in the groundwater of the Guadalhorce basin is of acute importance. Nitrate
689 concentrations are very high and very few downward trends have been identified.
690 Accordingly, there has been no significant improvement, despite the measures called for
691 in the WFD (EU, 2000).

692 ACKNOWLEDGEMENTS

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



693 This article is a contribution to the projects CGL2008-0493BTE and CGL2011-29975-C04-01
694 of DGICYT, the Research Group RNM-308 of the Andalusian Government and the associated
695 unit IGME-GHUMA “Unidad de Estudios Hidrogeológicos Avanzados”.

696 References

697 APHA. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
698 eighteenth ed. American Public Health Association, Washington, DC.

699 Batlle Aguilar, J., Orban, P., Dassargues, A., Brouyère, S., 2007. Identification of
700 groundwater quality trends in a chalk aquifer threatened by intensive agriculture in
701 Belgium. *Hydrol. J.* 15 (8), 1615–1627.

702 BOJA, 2013. Orden de 2 de julio de 2013, por la que se dispone la publicación de las
703 determinaciones de contenido normativo del Plan Hidrológico de la Demarcación
704 Hidrográfica de las Cuencas Mediterráneas Andaluzas, aprobado por el Real
705 Decreto 1331/2012, de 14 de septiembre. *Boletín Oficial de la Junta de Andalucía*,
706 138, pp. 67-289 <http://www.juntadeandalucia.es/boja/2013/138/16>

707 Bouza-Deaño, R., Ternero-Rodríguez, M., Fernández-Espinosa, A.J., 2008. Trend study
708 and assessment of surface water quality in the Ebro River (Spain). *Journal of*
709 *Hydrology* 361 (3–4), 227–239.

710 Cailas, M.D., Cavadias, G., Gehr, R., 1986. Application of a nonparametric approach
711 for monitoring and detecting trends in water quality data of the St. Lawrence River.
712 *Water Pollution Research Journal of Canada* 21 (2), 153–167.

713 Carreira, P.M., Marques, J.M., Pina, A. Mota Gomes, P.A. Galego Fernandes, F., 2010.
714 Groundwater assessment at Santiago Island (Cabo Verde): a multidisciplinary
715 approach to a recurring source of water supply. *Water Resour. Manage.*, 24, pp.
716 1139–1159

717 Clark, I.D., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers,
718 New York.

719 Daughney, C., 2010. Spreadsheet for automatic processing of water quality data: 2010
720 update – Calculation of percentiles and tests for seasonality. GNS Science Report
721 2010/42

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 722 Douglas, E.M., Vogel, R.M., Kroll, C.N., 2000. Trends in floods and low flows in the
723 United States: impact of spatial correlation. *Journal of Hydrology* 240 (1–2), 90–
724 105.
- 725 Esterby, S.R., 1996. Review of methods for the detection and estimation of trends with
726 emphasis on water quality applications. *Hydrological Processes* 10 (2), 127–149.
- 727 EU, 1991. Directive 91/676/EC of the European parliament and the council of 12
728 December 1991. Concerning the protection of waters against pollution caused by
729 nitrates from agricultural sources. In: E. Commission (Ed.).
- 730 EU, 1998. Drinking water Directive. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998
731 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the*
732 *European Communities*, 330, 05/12/1998 pp 0032-0054
- 733 EU, 2000. Water framework directive, 2000, Directive 2000/60/EC of the European
734 parliament and the council of 23 October 2000. Establishing a framework for
735 community action in the field of water policy. In: E. Commission (Ed.), *Official*
736 *Journal of the European Communities*, pp. L 327/1.
- 737 EU, 2006. Groundwater directive, 2006, directive 2006/118/EC of the European
738 parliament and the council of 12 December 2006. On the protection of
739 groundwater against pollution and deterioration. In: E. Commission (Ed.), *Official*
740 *Journal of the European Union*, pp. L 372/19.
- 741 Fontes, J.C., 1976. Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles *Houille Blanche*, 3–
742 pp. 205–221
- 743 Gan, T.Y., 1998. Hydroclimatic trends and possible climatic warming in the Canadian
744 Prairies. *Water Resources Research* 34 (11), 3009–3015.
- 745 Gimenez Forcada, E., 2010. Dynamic of sea water interface using hydro chemical facies
746 evolution diagram. *Ground Water* 48 (2), 212–216
- 747 Grath J, Scheidleder A, Uhlig S, Weber K, Kralik M, Keimel T, Gruber D (2001) The
748 EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of ground
749 water pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final report.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 750 Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water
751 Management, Vienna (Ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00) and
752 Grant Agreement Ref.: Subv 99/130794, European Commission, Brussels, 63 pp
- 753 Groppo J.D., De Moraes J.M., Beduschi C.E., Genovez A.M., Martinelli L.A., 2008.
754 Trend analysis of water quality in some rivers with different degrees of
755 development within the São Paulo State. Brazil River Research
756 doi:10.1002.rra.1091
- 757 Haktanir, T., Bajabaa, S., Masoud, M., 2012. Stochastic analyses of maximum daily
758 rainfall series recorded at two stations across the Mediterranean Sea. Arabian
759 Journal of Geosciences.
- 760 Hansen, B., Thorling, L., Dalgaard, T., and Erlandsen, M.: Trend reversal of nitrate in
761 Danish groundwater – a reflection of agricultural practices and nitrogen surpluses
762 since 1950, Environ. Sci. Technol., 45, 228–234, 2011.
- 763 Hayes J. M., 2004. An introduction to isotopic calculations. In *National Ocean Sciences*
764 *Accelerator Mass Spectrometry Facility Website*, pdf available at
765 http://www.nosams.who.edu/research/staff_hayes.html
- 766 Helsel, D.R., Hirsch, R.M., 2002. Statistical methods in water resources. Techniques of
767 water-resources investigations of the United States Geological Survey, Book 4,
768 Chapter A3, Hydrologic Analysis and Interpretation.
- 769 Heredia, J., Ruíz, J.M., García Domingo, A., 2009. Caracterización de un sistema
770 hidrogeológico complejo con variabilidad extrema de la densidad: Laguna de
771 Fuente de Piedra (Málaga). Vinculación con un sistema kárstico regional
772 hipersalino, Boletín Geológico y Minero, 120/3: 423-442
- 773 Hipel, K.W., McLeod, A.I., Weiler, R.R., 1988. Data analysis of water quality time
774 series in Lake Erie. Water Resources Bulletin 24 (3), 533–544.
- 775 Hirsch RM, Slack JR, Smith RA., 1982. Techniques of trend analysis for monthly water
776 quality data. Water Resources Research 18 (1):107–121

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 777 Hirsch RM, Alexander RB, Smith RA., 1991. Selection of methods for the detection
778 and estimation of trends in water quality. *Water Resour Res* 27(5):803–813
- 779 Kahya E, Kalayci S., 2004. Trend analysis of streamflow in Turkey. *Journal of*
780 *Hydrology* 289:128–144
- 781 Kendall, M.G., 1975. Rank correlation methods, fourth ed. Charles Griffin, London.
- 782 Kent, R., Landon, M., 2013. Trends in concentrations of nitrate and total dissolved
783 solids in public supply wells of the Bunker Hill, Lytle, Rialto, and Colton
784 groundwater subbasins, San Bernardino County, California: Influence of legacy
785 land use, *Science of The Total Environment*, 452–453 pp 125-136.
- 786 Lee J-Y, Lee K-K., 2003. Viability of natural attenuation in a petroleum-contaminated
787 shallow sandy aquifer. *Environ Pollut* 126:201–212
- 788 Lopez, B., Baran, N., Bourguine, B., 2015. An innovative procedure to assess multi-scale
789 temporal trends in groundwater quality: Example of the nitrate in the Seine–
790 Normandy basin, France. *Journal of Hydrology*, 522, pp 1-10.
- 791 Mann, H.B., 1945. Non-parametric test against trend. *Econometrica* 13, 245–249.
- 792 MMA 2006. Síntesis de la información remitida por España para dar cumplimiento a los
793 artículos 5 y 6 de la Directiva marco del Agua, en materia de aguas subterráneas
794 [Summary of the information submitted by Spain to accomplish with the articles 5
795 and 6 of the WFD concerning groundwaters]. Memoria. Dirección general del
796 Agua, Ministerio de Medio Ambiente. Madrid. *In Spanish*
- 797 Mendizabal, I., Baggelaar, P.K., Stuyfzand, P.J., 2012. Hydrochemical trends for public
798 supply well fields in the Netherlands (1898–2008), natural backgrounds and
799 upscaling to groundwater bodies *Journal of Hydrology*, 450–451 (2012), pp. 279–
800 292
- 801 Merchán D., Causapé J., Abrahão R. 2013. Impact of irrigation implementation on
802 hydrology and water quality in a small agricultural basin in Spain. *Hydrological*
803 *Sciences Journal*. 58(7): 1400-1413.
- 804 Oñate, J.J. and Pou, A., 1996. Temperature variations in Spain since 1901: a

- 1
2
3 805 preliminary analysis. *International Journal of Climatology*, 16 , 805-815.
4
5 806 Sánchez, D., 2013. *Aplicación de la Directiva Marco del Agua 2000/60/CE.*
6
7 807 *Caracterización inicial.* Editorial Publica. 656 pág. ISBN 978-3-639-55052-8
8
9 808 Sen, P.K., 1968. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *Journal*
10 809 *of the American Statistical Association* 63, 1379–1389.
11
12 810 Sen, Z., 2013. Trend identification simulation and application. *Journal of Hydrologic*
13 811 *Engineering.* [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)HE.1943-5584.0000811](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000811).
14
15
16
17 812 Serrano VL, Mateios VL, García JA (1999) Trend analysis of monthly precipitation
18 813 over the Iberian Península for the period 1921–1995. *Phys Chem Earth (B)*
19 814 42(2):85–90
20
21
22
23
24 815 SIOSE Andalucía, 2005. Andalusian Government, Base cartográfica SIOSE Andalucía
25 816 integrado. Escala 1:10.000
26
27
28
29 817 Skrzypek, G., Sadler, R., Paul, D., 2010. Error propagation in normalization of stable
30 818 isotope data: a Monte Carlo analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 24, pp.
31 819 2697-2705
32
33
34
35
36 820 Stuart, M.E., Chilton, P.J., Kinniburgh, D.G., Cooper, D.M., 2007. Screening for
37 821 longterm trends in groundwater nitrate monitoring data. *Q. J. Eng. Geol.*
38 822 *Hydrogeol.* 40 (4), 361–376.
39
40
41
42
43 823 Subyani A.M., 2004. Use of chloride-mass balance and environmental isotopes for
44 824 evaluation of groundwater recharge in the alluvial aquifer, Wadi Tharad, western
45 825 Saudi Arabia. *Environ Geol* 46(6):741–749
46
47
48
49 826 Türkes, M., 1996. Spatial and temporal analysis of annual rainfall variations in Turkey.
50 827 *International Journey of Climatology*, 16, 1057-1076
51
52
53
54 828 Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Fernández Ruíz, L., Jiménez-Gavilán, P., 2012.
55 829 *Evaluación de tendencias de contaminantes de la masa de agua Bajo Guadalhorce*
56 830 *(sur de España). Aplicación del test estadístico de Mann-Kendall.* *Geogaceta* 52
57 831 pp. 157-160
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

832 Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P. 2013.
833 Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: A
834 methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce
835 River, Málaga, southern Spain). *Journal of Environmental Management*, 117,
836 121–30. doi:10.1016/j.jenvman.2012.11.042

837 Vadillo, I., Carrasco, F., Sánchez, D., 2007. Bajo Guadalhorce (M.A.S. 060.037). Atlas
838 Hidrogeológico de la Provincia de Málaga. Diputación de Málaga – IGME. Tomo
839 II, p 155-160.

840 Visser, A., Broers, H. P., van der Grift, B. & Bierkens, M. F., 2007. Demonstrating
841 trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by
842 H-3/He-3. *Environmental Pollution* 148: 797-807.

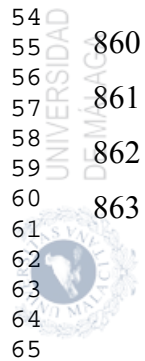
843 Yue, S., Pilon, P., Caradias, G., 2002. Power of the Mann–Kendall and Spearman’s rho
844 tests for detecting monotonic trends in hydrological series. *Journal of Hydrology*
845 259 (1–4), 254–271.

846 Yue, S., Pilon, P., 2004. A comparison of the power of the t test, Mann–Kendall and
847 bootstrap tests for trend detection. *Hydrological Sciences Journal* 49 (1), 21–37.

848 Zetterqvist, L., 1991. Statistical estimation and interpretation of trends in water quality
849 time series. *Water Resources Research* 27 (8), 1637–1648.

850 Zhang, Q., Liu, C., Xu, C.Y., Xy, Y.P., Jiang, T., 2006. Observed trends of water level
851 and streamflow during past 100 years in the Yangtze River basin, China. *Journal*
852 *of Hydrology* 324 (1–4), 255–265.

853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863



864 **List of tables and figures caption**

865 *Figure 1. The Guadalhorce River basin area with the official monitoring network used*
866 *in trend analysis (black points) and our own sampling network used for hydrochemical*
867 *and isotopic data collection. The two red dotted boxes identified in detail specific*
868 *zones in the lower basin.*

869 *Figure 2. Diffuse sources and point sources distribution in Guadalhorce River basin.*
870 *(Data from Sánchez, 2013).*

871 *Figure S.I. Hydrochemical Facies Evolution Diagram (HFE-D), with the main*
872 *hydrochemical facies and sub-stages for intrusion and freshening periods. (From*
873 *Giménez-Forcada, 2014)*

874 *Figure 3. Trend results for each parameter assessed and different areas depending on*
875 *the pressures and groundwater bodies showed. Figure 4. Relation between $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$*
876 *of water molecule and $\text{Cl}^- / \delta^{18}\text{O}$ in two different campaigns (2007 and 2012).*

877 *Figure 4. Relation between $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ of water molecule and $\text{Cl}^- / \delta^{18}\text{O}$ in two different*
878 *campaigns (2007 and 2012).*

879 *Figure 5. Intrusion-freshening phases in the first kilometres of the coastal aquifer.*

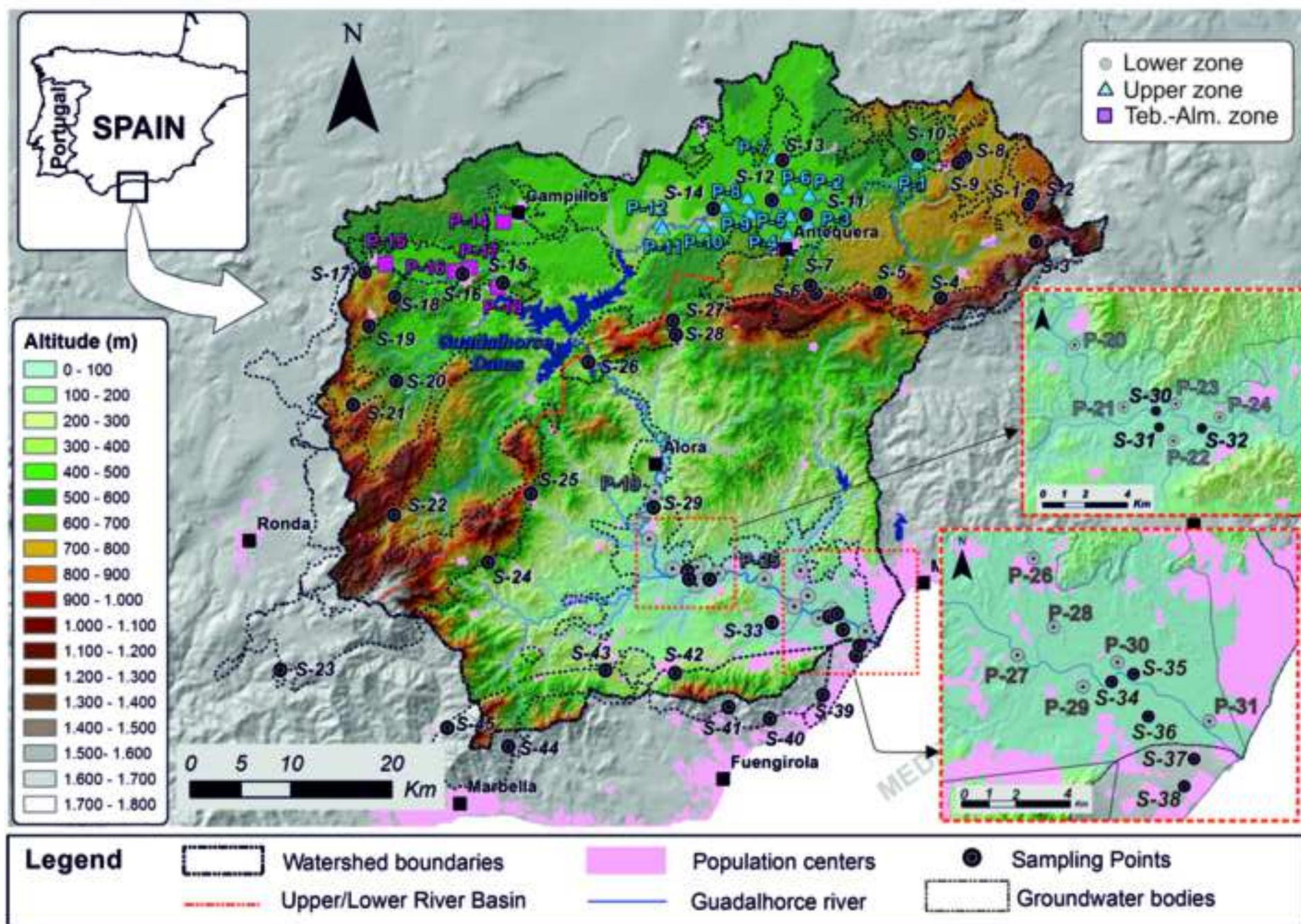
880 *Table 1. Concentration and trend categories in study area (from official monitoring*
881 *network) Results of trend assessment in Guadalhorce River basin*

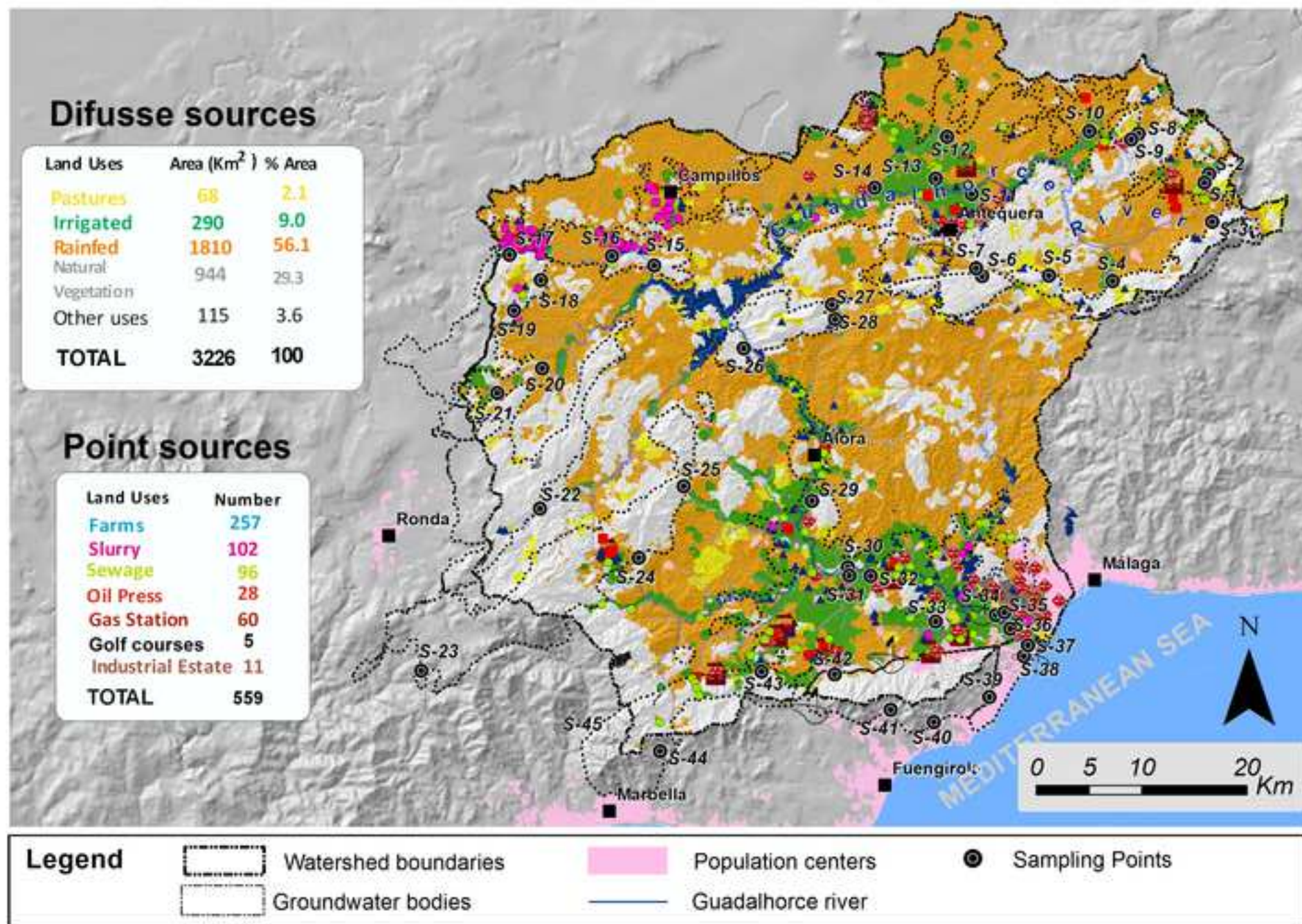
882 *Table 2. Isotopes values of the water molecule and chloride concentrations in study*
883 *area wells (from our own sampling network).*

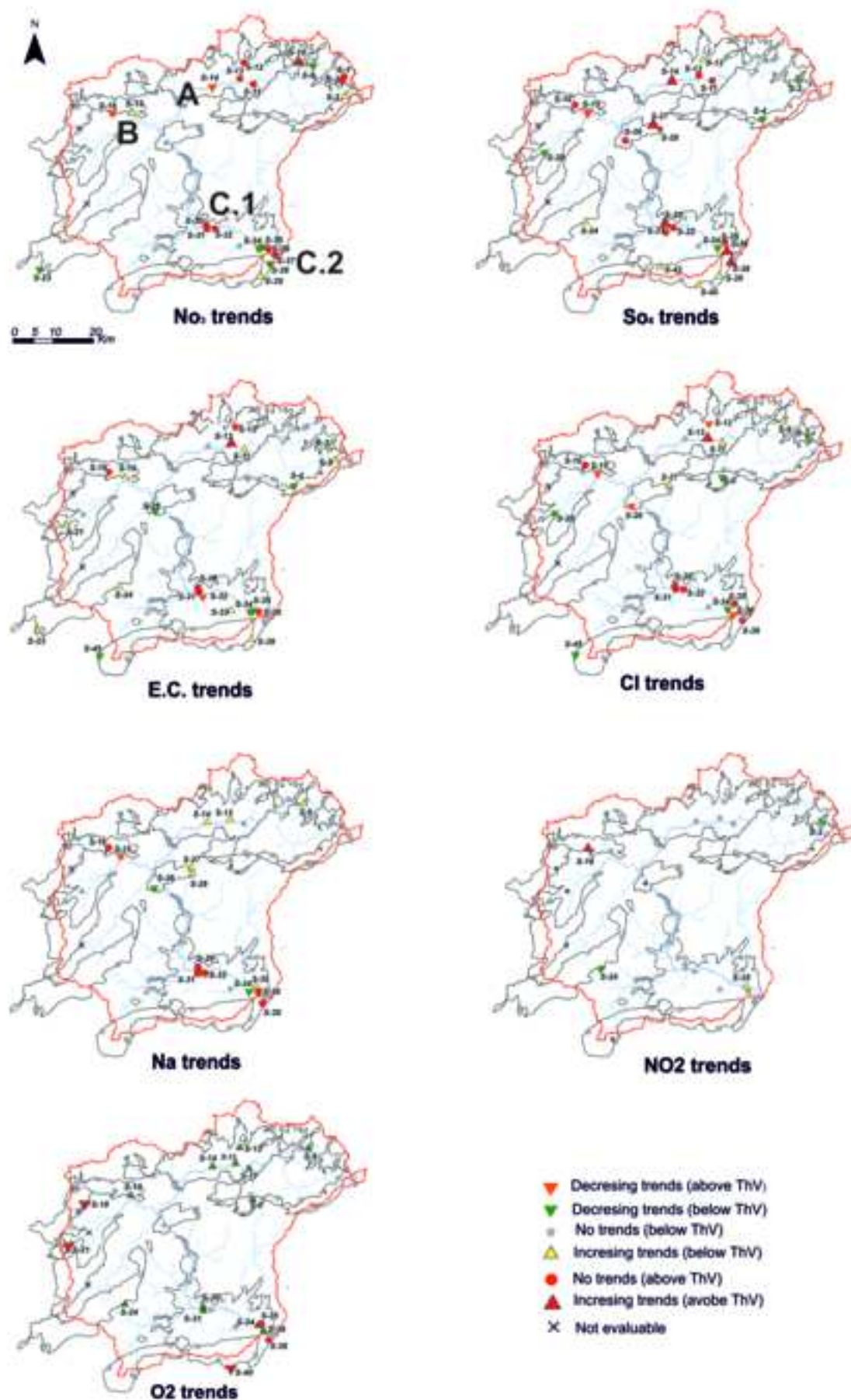
884 *Table S.I. Detailed trends results for each sampling point and parameter assessed.*
885 *Values above the thresholds are shown in red and over 75% in orange.*

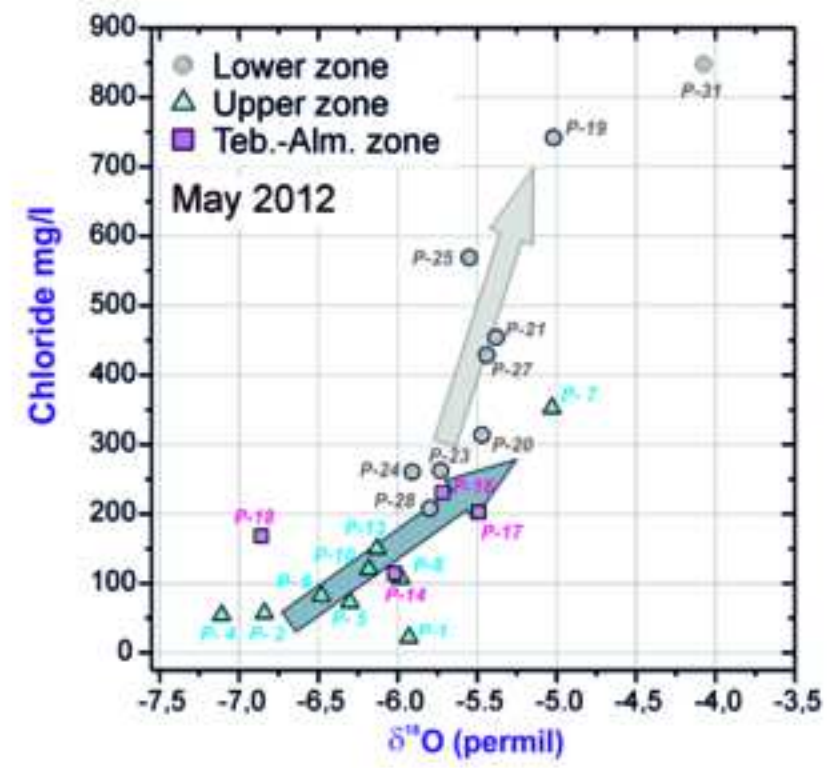
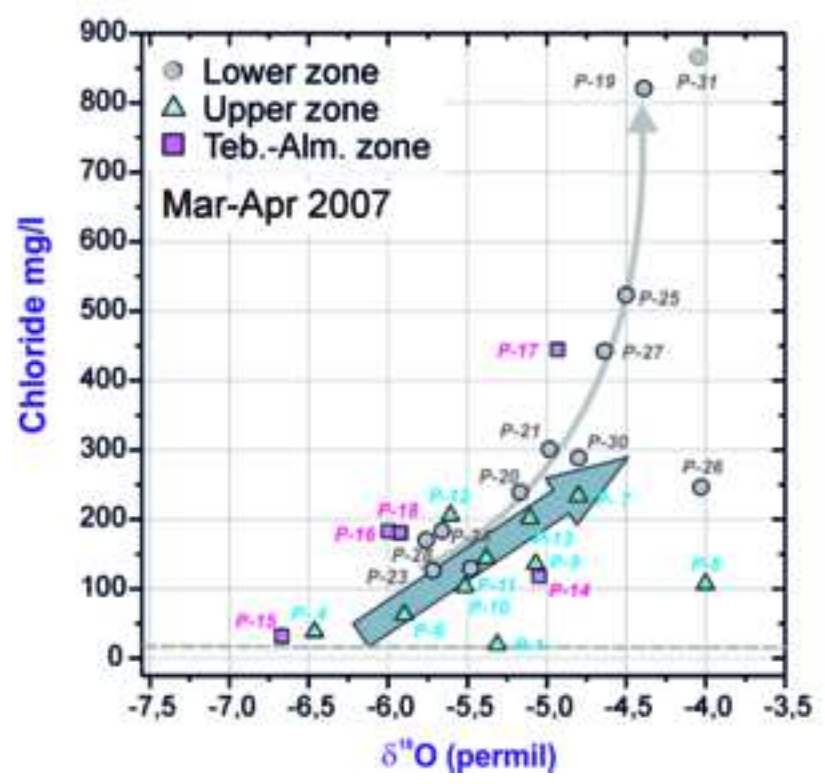
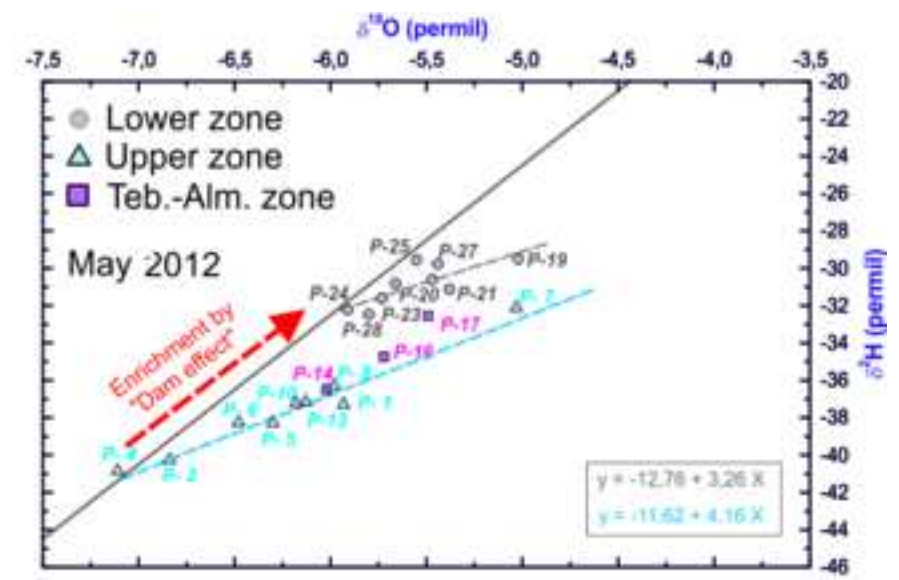
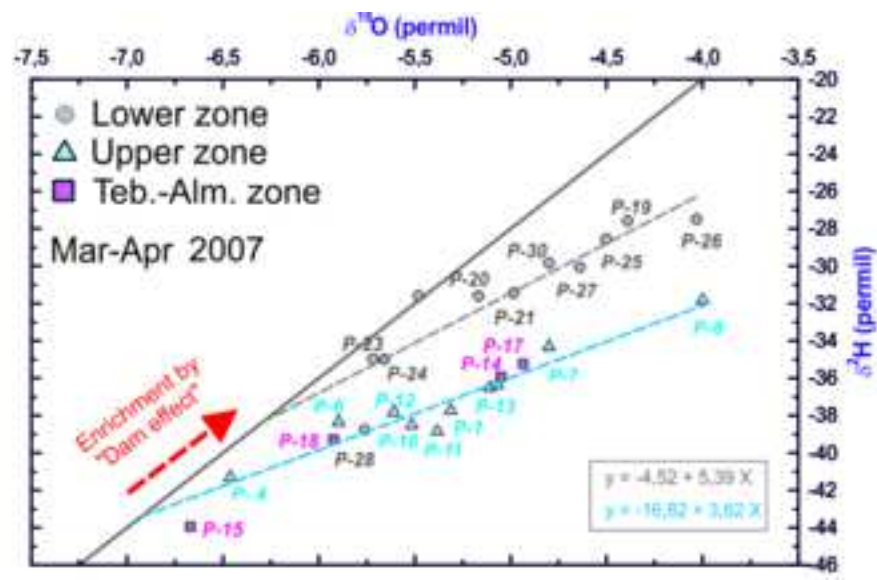
886

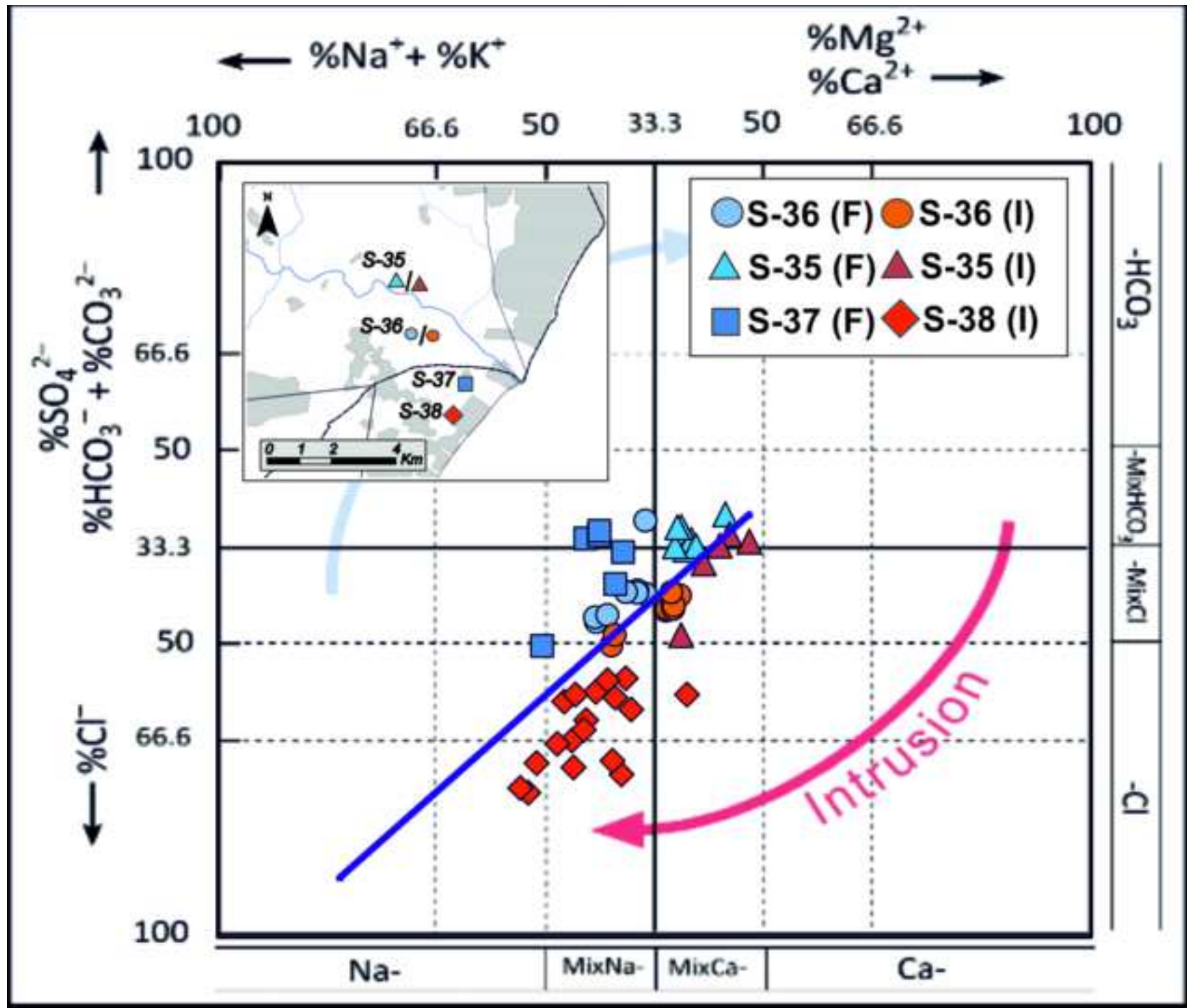
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65











	Number of wells			Sum
	Increasing	Decreasing	No significant changes	
<i>Nitrate</i>				
All wells	4	8	32	44
High (>50 mg/l)	2	2	8	12
Moderate (20-50 mg/l)	0	2	3	5
Low (< 20 mg/l)	2	4	21	27
<i>E.C</i>				
All wells	10	6	28	44
High (>2500 nS/cm)	2	2	6	10
Moderate (1000-2500 nS/cm)	0	2	4	6
Low (< 1000 nS/cm)	8	2	18	28
<i>Sulfate</i>				
All wells	10	6	28	44
High (>250 mg/l)	5	2	7	14
Moderate (100-250 mg/l)	1	0	2	3
Low (<100 mg/l)	4	4	19	27
<i>Cl</i>				
All wells	4	9	31	44
High (>250 mg/l)	1	4	6	11
Moderate (100 - 250 mg/l)	1	1	2	4
Low (<100 mg/l)	2	4	23	29
<i>Na</i>				
All wells	6	3	35	44
High (>200 mg/l)	0	0	6	6
Moderate (100-200 mg/l)	2	2	3	7
Low (< 100 mg/l)	4	1	26	31
<i>NO2</i>				
All wells	1	2	31	34
High (> 1 mg/l)	0	0	1	1
Low (< 1 mg/l)	1	2	30	33
<i>NH4</i>				
All wells	0	2	38	40
High (>0,5 mg/l)	0	0	0	0
Low (<0,5 mg/l)	0	2	38	40
<i>O2</i>				
All wells	17	3	20	40

Table 1. Concentration and trend categories in study area (from official monitoring network)

Table 2

2007 CAMPAIGN						2012 CAM		
	Zone	Date	d18O	d2H	Cl	Zone	Date	
P-1	Upper basin	2007	-5.31	-37.73	19.7	P-1	Upper basin	2012
P-2	Upper basin	2007	-5.07	-36.34	135.8	P-3	Upper basin	2012
P-4	Upper basin	2007	-6.46	-41.30	38.4	P-4	Upper basin	2012
P-5	Upper basin	2007	-5.90	-38.35	62.8	P-5	Upper basin	2012
P-6	Upper basin	2007	-4.80	-34.31	233.5	P-6	Upper basin	2012
P-7	Upper basin	2007	-6.57	-42.95	41.9	P-8	Upper basin	2012
P-8	Upper basin	2007	-4.00	-31.82	107.1	P-9	Upper basin	2012
P-9	Upper basin	2007	-5.38	-38.84	143.7	P-10	Upper basin	2012
P-10	Upper basin	2007	-5.52	-38.51	102.9	P-11	Upper basin	2012
P-11	Upper basin	2007	-5.11	-36.50	201.7	P-14	Teba-Alm. Zone	2012
P-12	Upper basin	2007	-5.61	-37.81	205.9	P-16	Teba-Alm. Zone	2012
P-14	Teba-Alm. Zone	2007	-5.05	-35.92	117.9	P-17	Teba-Alm. Zone	2012
P-15	Teba-Alm. Zone	2007	-5.92	-39.29	180.5	P-18	Teba-Alm. Zone	2012
P-17	Teba-Alm. Zone	2007	-4.93	-35.23	444.2	P-19	Lower Basin	2012
P-18	Teba-Alm. Zone	2007	-6.00	-40.08	182.8	P-20	Lower Basin	2012
P-19	Lower Basin	2007	-4.39	-27.58	820.7	P-21	Lower Basin	2012
P-20	Lower Basin	2007	-5.17	-31.61	238.9	P-22	Lower Basin	2012
P-21	Lower Basin	2007	-4.98	-31.45	301.0	P-24	Lower Basin	2012
P-23	Lower Basin	2007	-5.72	-34.98	126.6	P-25	Lower Basin	2012
P-24	Lower Basin	2007	-5.66	-35.00	183.5	P-27	Lower Basin	2012
P-25	Lower Basin	2007	-4.50	-28.56	523.2	P-28	Lower Basin	2012
P-26	Lower Basin	2007	-4.03	-27.51	246.4	P-31	Lower Basin	2012
P-27	Lower Basin	2007	-4.64	-30.06	442.3	Mean values (2007 and 2012)		
P-28	Lower Basin	2007	-5.76	-38.76	170.4	Upper Basin		
P-29	Lower Basin	2007	-5.48	-31.60	129.6	Teba-Alm.		
P-30	Lower Basin	2007	-4.80	-29.86	288.9	Lower Basin		

Table 2. Isotopes values of the water molecule and chloride concentrations in study area we

IPAIGN

d18O	d2H	CI
-5.93	-37.30	22.1
-6.30	-38.28	72.4
-7.11	-40.84	54.2
-6.48	-38.25	81.8
-5.03	-32.12	352.4
-5.98	-36.28	107.0
-6.84	-40.25	57.0
-6.18	-37.24	120.0
-6.13	-37.14	150.1
-6.02	-36.49	114.6
-5.72	-34.75	230.7
-5.49	-32.56	202.4
-6.86	-39.63	168.1
-5.02	-29.50	741.8
-5.47	-30.62	314.0
-5.38	-31.13	454.0
-5.73	-31.61	261.9
-5.91	-32.23	260.5
-5.55	-29.56	568.8
-5.44	-29.78	428.8
-5.80	-32.48	207.6
-4.01	-18.89	1005.7

-5.785 -37.609 115.521

-5.749 -36.744 205.132

-5.171 -30.637 353.099

ells (from our own sampling network)