

Caracterización hidroquímica de aguas termominerales contaminadas con CO_2 , mediante iones minoritarios y trazas en el acuífero del Alto Guadalentín (Murcia, España)

J. C. CERON-GARCIA, A. PULIDO-BOSCH y A. PADILLA

*G.I. Recursos Hídricos y Geología Ambiental. Dpto. de Geodinámica. Facultad de Ciencias.
18071 GRANADA.*

Resumen: Las aguas del acuífero del Alto Guadalentín (Murcia, España) tienen una temperatura comprendida entre 23 y 31 °C, pH entre 6.07 y 7.07, conductividad elevada, entre 1200 y 4900 μ mhos/cm, total de sólidos disueltos entre 1100 y 5950 mg/l y PCO_2 entre 0.041 y 1.497 bares; son de facies sulfatada-bicarbonatada-clorurada cálcico-magnésica. El origen de los iones encontrados está relacionado con la disolución de materiales evaporíticos, sales sulfatadas y cloruradas, calizas y dolomías, y con la existencia de posibles mineralizaciones y procesos de contaminación agrícola. Las temperaturas de base obtenidas están comprendidas entre 74 y 96 °C (sílice-cuarzo), entre 91 y 130 °C (Na-K) y entre 84 y 162 °C (Na-Li). La temperatura y composición química de las aguas indica que existe una anomalía térmica relacionada con la actividad tectónica del área. Existen procesos de cambios de bases y de pérdida de CO_2 ; también es muy posible que existan fenómenos de mezcla con aguas más frías. La presencia del CO_2 en el acuífero detrítico sería el resultado de la migración del gas desde los materiales situados bajo el acuífero, a través de los grandes accidentes tectónicos que afectan al área y de los sondeos que atraviesan el sustrato. La existencia de gas en áreas en las que anteriormente nunca hubo está ligada a la sobreexplotación.

Palabras clave: Hidrogeoquímica, contaminación, CO_2 , acuífero detrítico, neotectónica, análisis clúster y factorial, sobreexplotación.

Abstract: The waters of the Alto Guadalentín aquifer show a temperature between 23 and 31 °C, pH between 6.07 and 7.07, conductivity between 1200 and 4900 μ mhos/cm and total dissolved solids between 1100 and 5950 mg/l and PCO_2 between 0.041 and 1.497 bars. These waters are calcium-magnesium sulphate-carbonate-chloride type. The origin of ions has a direct relationship with the dissolution of evaporitic materials, sulphate-chloride salts, carbonate and dolomite rocks, and possibly ore-deposits and agricultural contamination processes. The base temperatures are between 74 to 96 °C (silica-quartz thermometry), 91 to 130 °C (Na-K thermometry) and 84 to 162 °C (Na-Li thermometry). Temperature and chemical composition of the waters shows a thermal anomaly directly related with the tectonic activity in the area. Ion exchange processes and CO_2 -loss occur. Mixing processes with cold waters possibly also occur. The presence of CO_2 in the detrital aquifer should be the result of migration from underlying materials. The migration can be related with the wells that surpass the aquifer substratum and with the important faults affecting the area. The presence of gas in points of the aquifer in which not existed, is related with the overexploitation.

Key words: Hydrogeochemistry, contamination, CO_2 , detrital aquifer, neotectonic, cluster and factorial analysis, overexploitation.

Cerón-García, J.C., Pulido-Bosch, A. y Padilla, A. (1993): Caracterización hidroquímica de las aguas contaminadas con CO_2 mediante iones minoritarios y trazas en el acuífero del Alto Guadalentín (Murcia, España). *Rev. Soc. Geol. España*, 6: 165-176.

El acuífero del Alto Guadalentín se encuentra situado en el extremo suroeste de la provincia de Murcia (figura 1) y ocupa una superficie de 236 km². Desde el punto de vista de la utilización del agua, la mejora de los equipos de captación y el gran desarrollo de los cultivos para exportación provocó un aumento notable en la demanda de agua con el consiguiente descenso continuado del nivel piezométrico, a tal punto que en el año 1972 se manifiestan los primeros síntomas de sobreexplotación; pero

desde el punto de vista legal, no es hasta el año 1987 cuando se declara sobreexplotado al acuífero.

Paralelamente, en el año 1984 aparecen las primeras manifestaciones de gas en algunos sondeos, el cual está compuesto en su mayoría por CO_2 (80%), N_2 (14%), O_2 (2%) y, en pequeñas cantidades, CH_4 , H_2 y He ; también se observa que el contenido en N_2 es inversamente proporcional al de CO_2 (Anónimo, 1987 y 1988; Rodríguez Estrella *et al.*, 1987 y 1989). Con el transcurso del tiempo

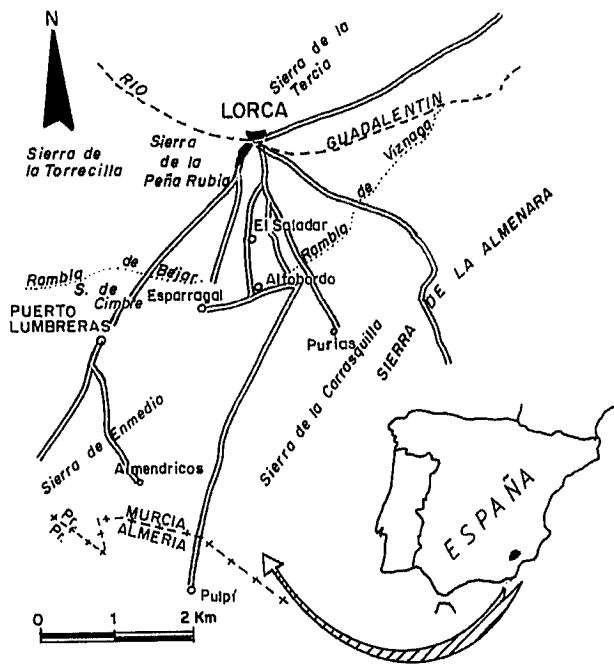


Figura 1.- Situación geográfica del área estudiada.

po, el número de sondeos afectados con CO_2 continúa aumentando a consecuencia de la sobreexplotación, por lo que consideramos al gas como un agente contaminante (Cerón y Pulido Bosch, 1993).

Aguas minerales con concentraciones anormalmente elevadas de CO_2 y en un contexto geológico similar han sido descritas, entre otras, en el Macizo Central Francés (Blavoux y Olive, 1981; Batard *et al.*, 1982), Irán (Blavoux *et al.*, 1982), Sureste de Francia (Fouillac, 1983; Yerriah, 1986; Grillot y Blavoux, 1986; Blavoux y Dazy, 1990) y California (Kharaka *et al.*, 1988).

El clima del área es de tipo mediterráneo subdesértico; la precipitación media anual es de 287 mm y la temperatura media anual es de 16,7 °C, registradas ambas durante el período 1966/67-1989/90 en la estación Lorca-Cerealicultura (situada aproximadamente un kilómetro al sur de Lorca). Los valores de evapotranspiración, potencial (ETP) y real (ETR), y de lluvia útil (LLU), calculados mediante el método de Thornthwaite a nivel diario y utilizando el programa *EVADIA* (Padilla y Pulido Bosch, 1986) y considerando una capacidad de campo de 50, 75 y 100 mm y el mismo período de tiempo y estación, son los siguientes: la ETP es de 863 mm, la ETR está comprendida entre 248 y 280 mm, y la LLU varía entre 37 y 11 mm.

En relación con la geología, el área estudiada se encuentra en las Cordilleras Béticas, en el sector suroriental de la Zona Bética propiamente dicha (Zonas Internas). Los materiales que forman gran parte de los relieves circundantes del acuífero y de su sustrato (figura 2) pertenecen al Complejo Nevado Filábride (constituido por micasquistos, cuarcitas, gneises y mármoles, de edad Pérmico-Triásico superior), a las Unidades Intermedias, representadas en el área por la Unidad Sierra de Enmedio (formada por pizarras, filitas, cuarcitas, calizas recristalizadas, diabasas, metabasitas y yesos, también de edad Pérmico-Triásico superior), al Complejo Alpu-

járride (integrado por filitas, micaquistos, cuarcitas, areniscas y metaconglomerados del Paleozoico y por calizas y dolomías del Triásico), y finalmente, al Complejo Maláguide (formado por areniscas, cuarcitas y conglomerados, de edad Pérmico-Triásico).

Los materiales depositados sobre el sustrato corresponden a margas con arenas, conglomerados y arcillas, margas con yesos, conglomerados y calcarenitas del Mioceno; por último, y sobre todos ellos se encuentran conglomerados, arenas, limos y arcillas de edad Plioceno-Cuaternario, que constituyen el acuífero propiamente dicho.

Desde el punto de vista tectónico, el área estudiada se caracteriza fundamentalmente por la existencia de sucesivas superposiciones de mantos de corrimiento y grandes zonas de fractura que delimitan cuencas interiores (Sanz de Galdeano, 1983 y 1990 a y b; Ott D'Estevou *et al.*, 1988; Bocaletti *et al.*, 1987). En una de ellas, denominada Fosa del Guadalentín, se encuentra el acuífero del Alto Guadalentín; está delimitada por el sistema de fallas del Guadalentín, con movimientos en la actualidad inverso y de salto en dirección de tipo dextro (Gauyau *et al.*, 1977; Rodríguez Estrella y Almoguera, 1986; Sanz de Galdeano, 1990 a; Martínez y Hernández, 1991). Este sistema de fallas produce en la región una cierta inestabilidad sísmica, condiciona los procesos sedimentarios y es origen de manifestaciones hidrotermales importantes, en numerosos casos asociadas a contenidos elevados de CO_2 , al igual que sucede en otras áreas, próximas y más alejadas, de las Cordilleras Béticas (Rodríguez *et al.*, 1981; Anónimo, 1983 y 1985 b; Benavente y Sanz de Galdeano, 1985; Rodríguez Estrella *et al.*, 1987; Cerón y Pulido Bosch, 1991 y 1992 a y b; Silva *et al.*, 1992).

Finalmente, es necesario hacer referencia a un área deprimida denominada "El Saladar", por las implicaciones hidroquímicas que más adelante comentaremos; esta depresión corresponde a una pequeña cuenca endorreica en la cual existió una pequeña laguna hace aproximadamente cuarenta años. En épocas de avenidas importantes, las aguas son retenidas en este sector durante cierto tiempo, permitiendo la concentración de las sales por evaporación; también se observan procesos de erosión por *piping* o sufosión, tal como sucede en otras áreas del sureste de España (Harvey, 1982; López y Torcal, 1986; López y Romero, 1989; Penela, 1990; Penela y Jiménez, 1990).

Rasgos hidrogeológicos

Dentro del área estudiada (figura 2), presentan un comportamiento acuífero las cuarcitas y mármoles del Complejo Nevado Filábride, las cuarcitas, calizas y yesos de las Unidades Intermedias, las cuarcitas, areniscas, calizas y dolomías del Complejo Alpujárride, las areniscas, cuarcitas y conglomerados del Complejo Maláguide, los conglomerados y calcarenitas del Mioceno, y finalmente los conglomerados y arenas del Pliocuatnario.

En la figura 3 se muestra un corte geológico del sector estudiado que permite ver la geometría de los mate-

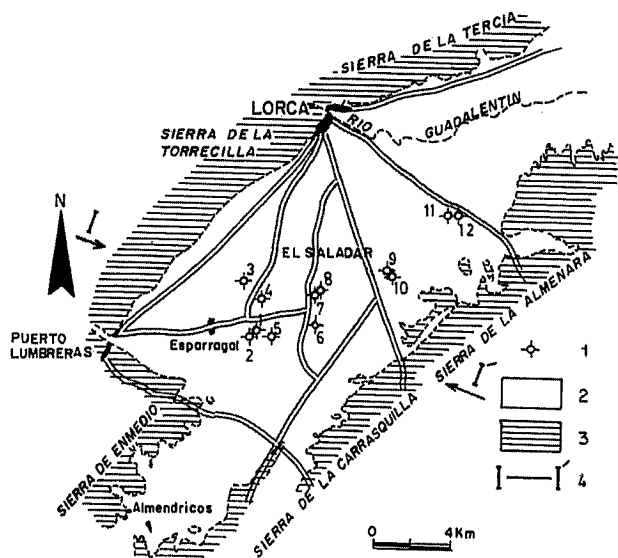


Figura 2.- Esquema hidrogeológico del área estudiada. 1:sondeo; 2:Pliocuatrnario; 3:materiales de borde; 4:corte geológico. Modificado de Espinosa *et al.* (1973), Kampschuur *et al.* (1973) y Vivaldi *et al.* (1973).

riales detríticos pliocuatrnarios y margosos terciarios, y la compartimentación del sustrato en horst y grabens (Anónimo, 1985 a). Los datos de sondeos mecánicos muestran que los conglomerados y arenas pliocuatrnarios llegan a tener casi 300 m de potencia en algunas zonas. Estudios de prospección geológica realizados por el IGME-IRYDA (Anónimo, 1978) indican que los materiales margosos del Mioceno pueden alcanzar los 1000 m de espesor.

La explotación del acuífero ha variado según los años, estando comprendida entre 24 Hm³/año (1973) y 69 Hm³/año (1987); esto originó un descenso continuado del nivel piezométrico en algunos sectores con valores de 2.5 m/año, durante el periodo 1973-1976, 4.5 m/año entre 1976 y 1983, y 9-10 m/año entre 1984 y 1987 (Anónimo, 1988), y también la aparición de gas (CO₂ fundamentalmente) en sondeos que inicialmente no tenían, que provocó una explotación más intensa de áreas con aguas de mejor calidad. La profundidad del nivel piezométrico en los puntos de muestreo varía entre 125 y 175 m; los valores de transmisividad están comprendidos entre 1800 m²/día y 3600 m²/día y el coefi-

ciente de almacenamiento entre 1,5 y 10⁻³ (Anónimo, 1974).

Características fisicoquímicas de las aguas

Resultados Analíticos

Para la realización de este estudio se tomaron muestras durante los meses de Agosto (números 1A a 12A) y de Noviembre (números 1B a 12B) del año 1991; los resultados de ambas campañas se muestran en la tabla 1. En ellas se determinaron veinticuatro parámetros: temperatura, pH y conductividad en campo; cloruros, sulfatos (determinados según el método turbidimétrico), carbonatos y bicarbonatos, flúor (determinados de acuerdo con el método de adición de patrón) y nitratos (determinado según el método polarográfico); finalmente, calcio, magnesio, sodio, potasio, litio, sílice, hierro, manganeso, aluminio, boro, cobre, níquel, plomo, cromo, cinc, y fosfatos, analizados todos ellos mediante espectrometría de emisión atómica por plasma. Finalmente, en la tabla 2 se indican algunos parámetros estadísticos de las variables.

Para poder apreciar los principales rasgos hidroquímicos de las muestras analizadas y sus variaciones espaciales, se han representado los resultados de los análisis de los dos muestreos en diagramas triangular (figura 4)

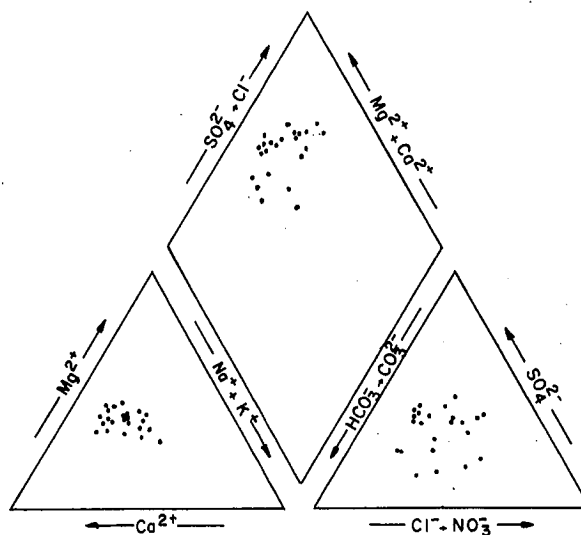


Figura 4.- Diagrama de Piper de las aguas estudiadas.

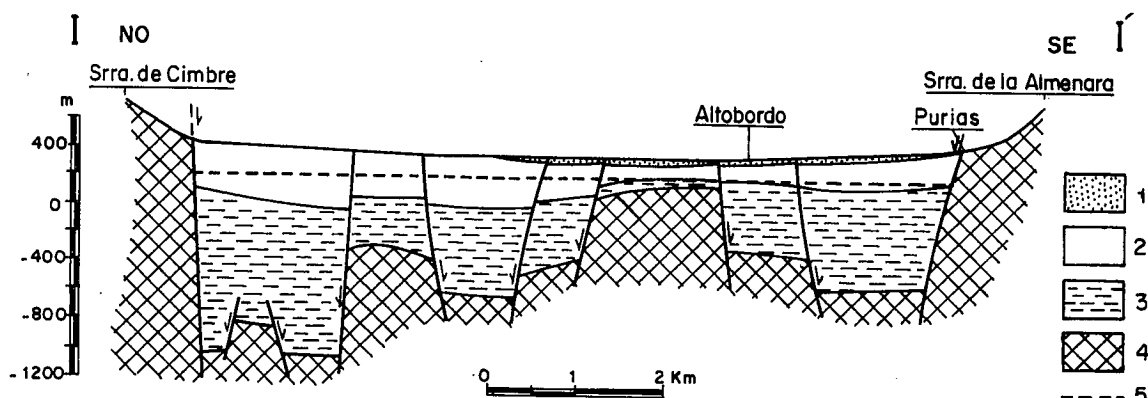


Figura 3.- Corte hidrogeológico esquemático. 1:limos y arcillas; 2:conglomerados; 3:margas; 4: sustrato y 5: nivel piezométrico. Modificado de Anónimo (1985).

Tabla 1.- Resultados de las variables fisicoquímicas analizadas.

Mtra.	Temp.	pH	Cond.	TSD	P_{CO_2}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SiO ₂
1A	29.3	6.12	2840	4599	1.225	400	1185	1890	601	297	163	65	31
2A	29.8	6.19	3110	4637	0.972	400	1318	1760	585	354	165	65	28
3A	30.5	7.07	1200	1469	0.044	220	300	540	157	77	135	61	24
4A	30.2	6.31	1590	2134	0.455	200	380	1000	232	143	133	58	30
5A	29.1	6.08	3500	4601	1.237	370	1310	1700	597	336	187	66	29
6A	25.2	6.21	3180	4190	0.843	430	1053	1650	500	311	193	64	36
7A	29.6	6.13	2140	2781	0.901	450	260	1350	364	184	133	62	23
8A	28.7	6.38	2710	2911	0.369	743	405	1000	435	193	172	61	22
9A	26.9	6.60	3190	3652	0.214	595	1010	1000	441	277	278	59	26
10A	26.8	6.54	3100	3319	0.221	615	875	885	398	239	255	62	21
11A	24.5	6.12	4310	5935	1.018	798	1800	1700	722	521	344	75	17
12A	23.1	6.41	4130	3940	0.255	860	1134	800	405	310	384	63	22
1B	29.3	6.01	2830	4637	1.497	426	1283	1890	667	244	181	67	28
3B	30.2	7.07	1120	1246	0.041	191	205	495	113	58	147	60	23
4B	28.7	6.62	1820	2075	0.224	190	355	1015	211	117	142	59	29
5B	29.7	6.07	2990	4298	1.167	355	1298	1586	570	260	191	67	26
6B	28.5	6.16	3020	3689	0.783	426	1024	1305	470	230	190	70	31
7B	29.2	6.12	1860	2254	0.677	426	225	976	275	147	162	68	25
8B	28.4	6.44	2840	2842	0.261	781	437	810	377	170	221	67	23
9B	26.0	6.78	3350	3516	0.143	568	925	1010	393	216	349	63	27
10B	26.4	6.69	3120	3049	0.141	639	703	800	341	198	318	66	24
11B	24.8	6.16	4860	4925	0.664	710	1631	1183	521	389	406	83	25
12B	24.0	6.51	4590	4308	0.216	923	1223	854	486	268	502	69	25

Temperatura en °C, conductividad en $\mu\text{mhos/cm}$ (25° C), P_{CO_2} en bares y TSD e iones en mg/l.

Mtra.	Li ⁺	B ⁻	F ⁻	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
1A	219	817	52	9541	97	548	15	15	0	26	0	0.3	4.4
2A	217	737	18	3419	26	1310	31	8	0	0	0	0.5	4.4
3A	49	468	103	69	11	500	34	10	1	0	0	5.0	1.0
4A	89	456	58	92	229	118	14	12	0	0	0	7.5	0.0
5A	242	523	89	6350	92	384	20	9	0	0	0	0.1	0.0
6A	239	552	85	1098	44	853	26	5	0	59	0	0.5	0.2
7A	127	407	185	20	1081	269	26	5	0	59	0	6.0	0.0
8A	117	470	214	48	221	317	16	8	0	0	0	10.0	0.5
9A	120	707	85	159	16	306	15	9	1	0	0	12.0	0.5
10A	105	555	125	1121	17	577	14	8	0	1	0	10.0	0.7
11A	434	726	85	267	44	462	21	10	0	0	0	2.8	0.0
12A	134	675	47	120	20	61	7	70	0	0	0	9.0	0.8
1B	186	335	48	1354	1607	292	41	16	2	0	62	0.1	4.3
3B	47	224	94	197	12	0	40	13	1	0	38	6.7	0.8
4B	75	133	60	104	724	153	13	13	0	0	0	9.5	0.0
5B	193	245	80	134	1230	0	12	10	0	0	51	0.2	0.0
6B	166	253	90	279	1849	147	10	1	0	0	0	0.7	0.2
7B	125	249	190	78	1095	263	5	1	0	0	0	7.2	0.0
8B	47	209	200	204	716	180	5	3	0	0	4	12.1	0.6
9B	116	440	90	228	26	9	13	5	0	0	58	15.2	0.6
10B	125	424	12	587	69	79	5	0	0	0	0	13.5	0.7
11B	447	587	80	336	73	165	17	1	0	0	27	3.4	0.0
12B	162	627	40	161	1016	309	12	25	0	0	35	10.9	1.0

Iones en $\mu\text{g/l}$, excepto nitrato y fosfato (mg/l).

Tabla 2.- Parámetros estadísticos de las variables estudiadas.

Variable	Media	Máximo	Mínimo	Desv.Est.
Temp.	27.8	30.5	23.1	2.2
pH	6.38	7.07	6.01	0.30
Conduct.	2930	4860	1120	971
TSD	3522	5935	1246	1164
PCO ₂	0.590	1.497	0.041	0.435
Cl ⁻	509	923	190	215
SO ₄ ²⁻	884	1800	205	469
HCO ₃ ⁻	1183	1590	495	417
Ca ²⁺	429	722	113	157
Mg ²⁺	241	521	58	103
Na ⁺	233	502	133	101
K ⁺	65	83	58	5
SiO ₂	26	36	17	4
NO ₃	6.2	15.2	0.1	4.8
PO ₄ ³⁻	0.9	4.4	0	1.4
Li ⁺	164	447	47	101
B ⁻	470	817	133	189
F ⁻	93	214	12	55
Fe ³⁺	1129	9541	20	2273
Mn ²⁺	425	1849	11	531
Al ³⁺	317	1310	0	296
Ni ²⁺	18	41	5	10
Cu ²⁺	11	70	0	14

y de Stiff (modificado, figuras 5 a y 5 b). En la figura 4 se puede ver que las muestras corresponden a la facies sulfatada-bicarbonatada-clorurada cálcico-magnésica, aunque existe un predominio de la facies bicarbonatada en las muestras 4A, 7A, 4B y 7B.

En la tabla 3 se muestran los coeficientes de correlación de las variables tipificadas. De ella interesa destacar la alta correlación que presentan los sulfatos con el magnesio, el calcio, la conductividad y el litio

y la correlación de los cloruros con el sodio y con la conductividad; la correlación del calcio con el magnesio y los bicarbonatos es también elevada; por último, la correlación del litio con el potasio y el magnesio es asimismo relevante.

Conviene también señalar la correlación negativa que muestra el ion bicarbonato con el pH (-0.81) y los nitratos (-0.76); este hecho debe responder a una mayor acidez en las aguas debido a procesos de contaminación por actividades agrícolas, ya que en ellas los procesos de descomposición orgánica generan CO₂ (que origina una mayor agresividad del agua y por consiguiente un aumento en el contenido de bicarbonatos) y nitratos (Pulido Bosch *et al.*, 1980; Custodio y Díaz, 1986; Adam De Villiers, 1988; Paranthoine, 1988; Sanchis, 1990).

En la tabla 4 se muestran las principales relaciones iónicas de interés. El índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos (ICB), positivo e inferior a 0,7 en casi todas las muestras (excepto en la 4A, 3B y 4B, en donde es ligeramente negativo) indica que existe un cambio entre el sodio del agua por el calcio y el magnesio de la roca, provocando el endurecimiento del agua; el índice de desequilibrio (IDD) de las muestras 4A, 3B y 4B es casi cero. Las relaciones rNa⁺/rCa²⁺, rNa⁺/rMg²⁺ y rNa⁺+rK⁺/rCa²⁺ +rMg²⁺, inferiores a uno, excepto en la muestra 3B donde es ligeramente superior a uno, también indican que existen procesos de cambios de bases que se desarrollan cuando el agua circula por los materiales arcillosos del relleno pliocuaternario.

La relación rMg²⁺/rCa²⁺ es alta, próxima a uno, indicadora de un mayor tiempo de contacto agua-roca; en el muestreo de Noviembre, los valores de la rela-

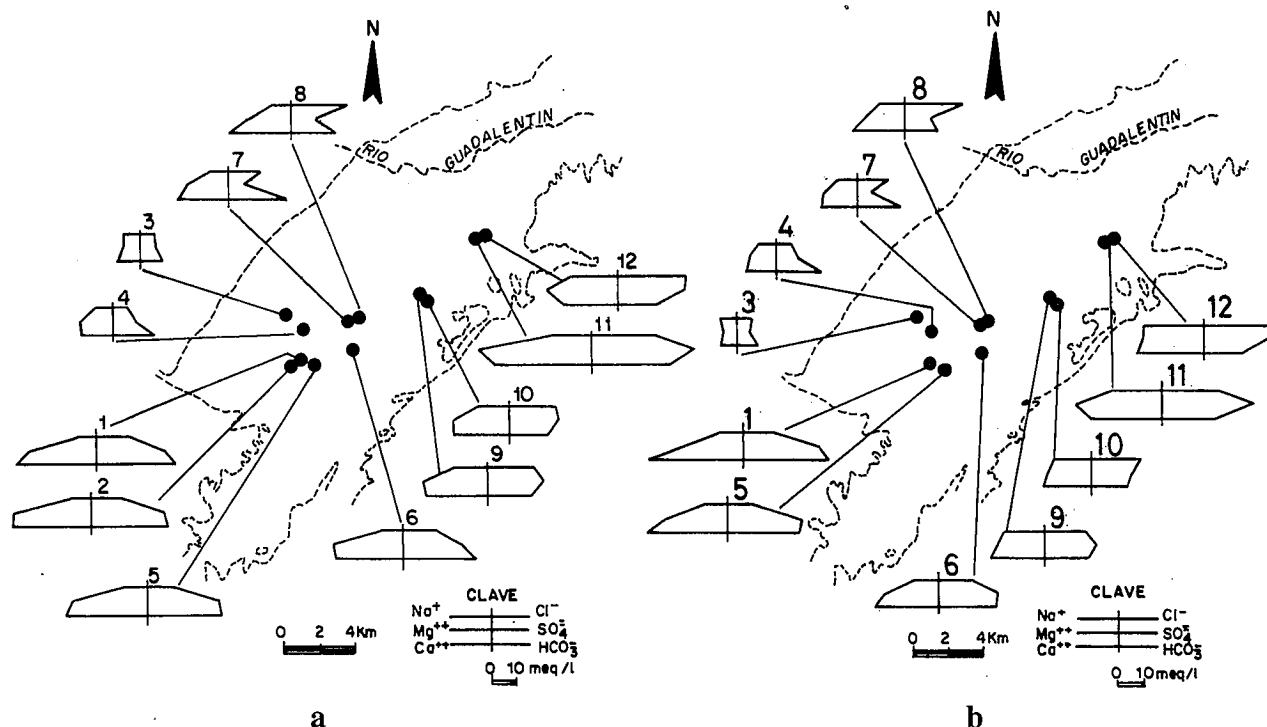


Figura 5.- Diagrama de Stiff (modificado) de las aguas estudiadas (a: Agosto y b: Noviembre; 1991).

Tabla 3.- Coeficientes de correlación de las variables estudiadas.

	Temp	pH	Cond	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	SiO ₂	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	B ⁻	F ⁻	Cu ²⁺	Ni ²⁺	PO ₄ NO ₃ ⁻	
Temp	1.00	0.01	-0.81	-0.78	-0.52	0.09	-0.30	-0.57	-0.89	-0.47	-0.44	0.23	0.22	0.26	0.07	-0.45	0.25	-0.40	-0.37	0.24	-0.30
pH	0.01	1.00	-0.38	-0.12	-0.50	-0.81	-0.73	-0.59	0.08	-0.33	-0.60	-0.23	-0.34	-0.42	-0.24	-0.17	-0.04	0.07	0.12	-0.16	0.62
Cond	-0.81	-0.38	1.00	0.78	0.84	0.30	0.71	0.83	0.83	0.65	0.70	-0.14	0.09	-0.10	0.09	0.55	-0.29	0.24	-0.32	0.00	-0.03
Cl ⁻	-0.78	-0.12	0.78	1.00	0.40	-0.11	0.40	0.51	0.81	0.36	0.31	-0.52	-0.19	-0.09	-0.06	0.41	0.11	0.29	-0.45	-0.10	0.39
SO ₄ ²⁻	-0.52	-0.50	0.84	0.40	1.00	0.63	0.88	0.92	0.54	0.62	0.83	0.06	0.32	-0.06	0.27	0.59	-0.51	0.16	0.01	0.26	-0.46
HCO ₃ ⁻	0.09	-0.81	0.30	-0.11	0.63	1.00	0.83	0.64	-0.18	0.24	0.62	0.41	0.58	0.21	0.46	0.31	-0.23	-0.14	0.23	0.45	-0.76
Ca ²⁺	-0.30	-0.73	0.71	0.40	0.88	0.83	1.00	0.87	0.29	0.43	0.74	0.07	0.43	0.13	0.36	0.51	-0.24	0.01	0.03	0.38	-0.53
Mg ²⁺	-0.57	-0.59	0.83	0.51	0.92	0.64	0.87	1.00	0.50	0.65	0.88	-0.07	0.30	-0.19	0.38	0.69	-0.31	0.12	-0.06	0.14	-0.39
Na ⁺	-0.89	-0.08	0.83	0.81	0.54	-0.18	0.29	0.50	1.00	0.50	0.39	-0.33	-0.21	-0.17	-0.19	0.42	-0.31	0.33	-0.38	-0.15	0.38
K ⁺	-0.47	-0.33	0.65	0.36	0.62	0.24	0.43	0.65	0.50	1.00	0.85	-0.13	0.04	-0.21	0.06	0.38	-0.14	-0.10	-0.01	-0.08	-0.26
Li ⁺	-0.44	-0.60	0.70	0.31	0.83	0.62	0.74	0.88	0.39	0.85	1.00	-0.02	0.24	-0.11	0.26	0.49	-0.25	-0.10	0.06	0.04	-0.53
SiO ₂	0.23	-0.23	-0.14	-0.52	0.06	0.41	0.07	-0.07	-0.33	-0.13	-0.02	1.00	0.43	0.13	0.24	-0.05	-0.35	-0.18	0.08	0.24	-0.39
Fe ²⁺	0.22	-0.34	0.09	-0.19	0.32	0.58	0.43	0.30	-0.21	0.04	0.24	0.43	1.00	-0.22	0.41	0.45	-0.26	0.00	0.10	0.57	-0.47
Mn ²⁺	0.26	-0.42	-0.10	-0.09	-0.06	0.21	0.13	-0.19	-0.17	-0.21	-0.11	0.13	-0.22	1.00	-0.28	-0.57	0.17	-0.12	-0.07	0.01	-0.25
Al ³⁺	0.07	-0.24	0.09	-0.06	0.27	0.46	0.36	0.38	-0.19	0.06	0.26	0.24	0.41	-0.28	1.00	0.54	-0.14	-0.14	0.37	0.51	-0.42
B ⁻	-0.45	-0.17	0.55	0.41	0.59	0.31	0.51	0.69	0.42	0.38	0.49	-0.05	0.45	-0.57	0.54	1.00	-0.36	0.30	0.05	-0.36	-0.13
F ⁻	0.25	-0.04	-0.29	0.11	-0.51	-0.23	-0.24	-0.31	-0.31	-0.14	-0.25	-0.35	-0.26	0.17	-0.14	-0.36	1.00	-0.31	-0.13	-0.40	0.21
Cu ²⁺	-0.40	0.07	0.24	0.29	0.16	-0.14	0.01	0.12	0.33	-0.10	-0.10	-0.18	0.00	-0.12	-0.14	0.30	-0.31	1.00	-0.07	0.14	0.08
Ni ²⁺	0.37	0.12	-0.32	-0.45	0.01	0.23	0.03	-0.06	-0.38	-0.01	0.06	0.08	0.10	-0.07	0.37	0.05	-0.13	-0.07	1.00	0.42	-0.47
PO ₄ ⁺	0.24	-0.16	-0.00	-0.10	0.26	0.45	0.38	0.14	-0.15	-0.08	0.04	0.24	0.57	0.01	0.51	0.36	-0.40	0.14	0.42	1.00	-0.34
NO ₃ ⁻	-0.30	0.62	-0.03	0.39	-0.46	-0.76	-0.53	-0.39	0.38	-0.26	-0.53	-0.39	-0.47	-0.25	-0.42	-0.13	0.21	0.08	-0.47	-0.34	1.00

ción son en general un poco más bajos, lo que señalaría la posible existencia de una dilución por aporte de lluvia. La relación rCl/rNa^+ es superior o próxima a uno en todas las muestras e indicaría la influencia del cambio de bases citado. Con respecto a la relación rCl/rSO_4^{2-} , se observa que en la mayoría de las muestras es inferior o cercana a uno y sólo en algunas supera este valor; por lo tanto parece que, en general, predomina el carácter sulfatado sobre el clorurado. La relación $rCl+rSO_4^{2-}/rHCO_3^-$ es en la mayoría próxima e incluso superior a uno. Finalmente el índice Kr (obtenido mediante la expresión $Kr = (rCa^{2+} \times (rHCO_3^-)^2)^{1/3}$),

el cual es proporcional a la presión PCO_2 , varía entre 4 y 10, teniendo los valores más altos como es lógico aquellas muestras con PCO_2 elevadas (Tabla 1).

Interpretación

Los resultados analíticos de las variables tipificadas, correspondientes al primer muestreo, fueron tratados mediante análisis clúster y de componentes principales, que constituyen herramientas de gran utilidad en las investigaciones hidroquímicas. Aunque el

Tabla 4.- Relaciones iónicas de interés de las muestras (M) 1A a 12B.

M	$\frac{Na^+}{Ca^{2+}}$	$\frac{Na^+}{Mg^{2+}}$	$\frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$	$\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$	$\frac{Cl^-}{Na^+}$	$\frac{Cl^-}{SO_4^{2-}}$	$\frac{Cl^- + SO_4^{2-}}{HCO_3^-}$	ICB	IDD	Kr
1A	0.24	0.29	0.14	0.81	1.59	0.46	1.16	0.34	0.07	9.97
2A	0.25	0.25	0.13	1.00	1.57	0.41	1.34	0.33	0.07	9.52
3A	0.75	0.93	0.43	0.81	1.06	0.99	1.41	0.03	0.01	4.42
4A	0.50	0.49	0.25	1.02	0.98	0.71	0.83	-0.05	-0.01	6.54
5A	0.27	0.29	0.15	0.93	1.28	0.38	1.35	0.19	0.04	9.31
6A	0.34	0.33	0.17	1.03	1.45	0.55	1.26	0.28	0.07	9.11
7A	0.32	0.38	0.18	0.83	2.19	2.35	0.82	0.53	0.24	7.98
8A	0.34	0.47	0.20	0.73	2.80	2.49	1.79	0.63	0.53	6.62
9A	0.55	0.53	0.27	1.03	1.39	0.80	2.31	0.27	0.12	6.62
10A	0.56	0.56	0.29	0.99	1.56	0.95	2.45	0.35	0.18	6.13
11A	0.42	0.35	0.20	1.19	1.50	0.60	2.15	0.31	0.11	9.33
12A	0.83	0.66	0.37	1.26	1.45	1.03	3.65	0.30	0.20	5.77
1B	0.24	0.39	0.15	0.60	1.53	0.45	1.25	0.33	0.07	9.98
3B	1.13	1.34	0.63	0.85	0.84	1.26	1.19	-0.21	-0.09	4.15
4B	0.59	0.64	0.31	0.91	0.87	0.73	0.77	-0.18	-0.04	6.60
5B	0.29	0.39	0.17	0.75	1.21	0.37	1.42	0.15	0.03	8.90
6B	0.35	0.44	0.20	0.81	1.45	0.56	1.56	0.29	0.08	7.84
7B	0.51	0.58	0.28	0.88	1.71	2.57	1.04	0.40	0.23	6.46
8B	0.51	0.69	0.30	0.74	2.29	2.42	2.34	0.55	0.54	5.80
9B	0.77	0.85	0.41	0.91	1.06	0.83	2.13	0.04	0.02	6.65
10B	0.81	0.85	0.42	0.96	1.30	1.23	2.49	0.22	0.14	5.74
11B	0.68	0.55	0.33	1.23	1.13	0.59	2.78	0.05	0.02	7.38
12B	0.90	0.99	0.48	0.91	1.19	1.02	3.68	0.15	0.10	6.04

* iones en meq/l. ICB: índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos; IDD: índice de desequilibrio; KR: índice proporcional a la Pco_2 .

número de muestras utilizado no es elevado, la aplicación de ambos análisis no carece de validez, toda vez que lo que se pretende es llegar a determinar las relaciones entre los parámetros analizados y su contribución relativa a la explicación de la variación hidrogeoquímica en el área, sin tratar en ningún caso de hacer inferencia estadística sobre la población; es bien sabido que para esto último, el muestreo tendría que haber sido aleatorio, insesgado y con un número de observaciones muy superior al aquí utilizado.

Variables

El análisis clúster de variables obtenido mediante correlación (figura 6a), distingue dos agrupaciones principales para un valor de *r* superior a 0,7; la primera de ellas está formada por los sulfatos, magnesio, calcio, potasio, litio y bicarbonatos, y la segunda está constituida por la conductividad, cloruros y sodio. Quedan separadas de estos dos grupos principales el resto de las variables consideradas.

primer caso (disolución de sales sulfatadas y rocas carbonatadas -calizas, dolomías y mármoles- del sustrato) que en el segundo (disolución de rocas evaporíticas miocenas).

Observaciones

El análisis clúster de las observaciones (figura 6a), aunque con coeficientes de correlación relativamente bajos, identifica 3 familias principales: la primera de ellas formada por las muestras 1, 2, 5, 6 y 11; la segunda constituida por las muestras 3, 4, 7 y 8; y finalmente, la tercera integrada por las muestras 9, 10 y 12. En el análisis de componentes principales, también muestra una agrupación de las observaciones bastante similar a la del análisis anterior.

Estos conjuntos parecen establecerse en función de la mayor o menor salinidad de las aguas, así como del origen de ésta. Se encuentra un conjunto de muestras, 1, 5, 6, y 11, con los valores más elevados en bicarbonatos, sulfatos y *PCO₂*, y que tendrían un origen más profundo (circulación del agua por las rocas del sustrato); otro

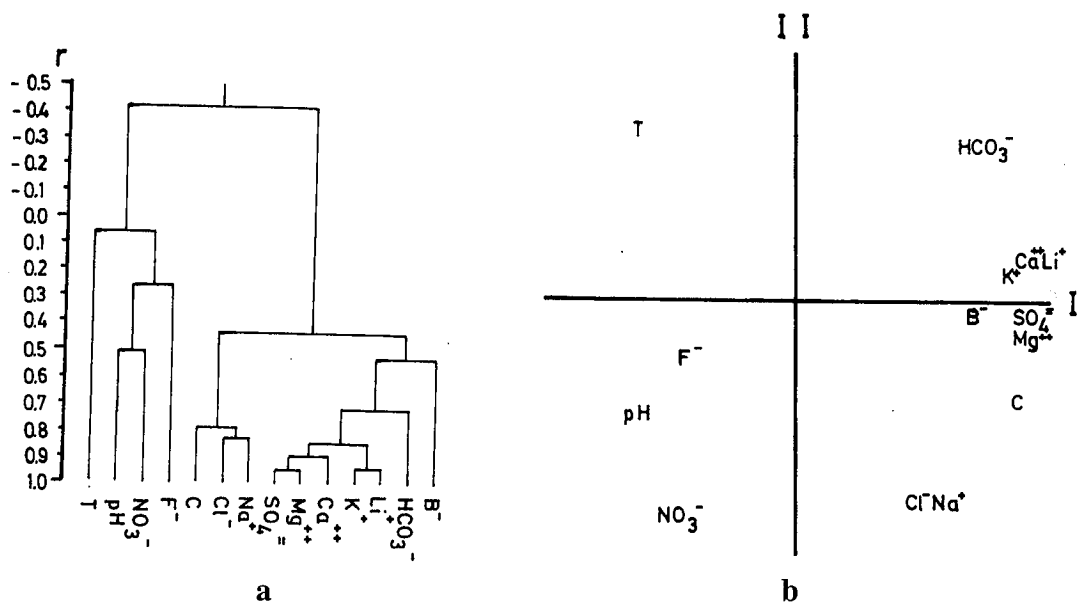


Figura 6.- Análisis clúster (a) y de componentes principales (b) de las variables.

El análisis de componentes principales (figura 6b), donde las dos primeras componentes explican el 79% de la varianza total (I:56,6% y II:22,7%), muestra que las variables con mayor peso sobre la primera componente son sulfatos, magnesio, calcio, litio, potasio, boro y la conductividad; próximos a la segunda componente, aunque con un cierto peso sobre la primera, se encuentran las variables cloruros, sodio y nitratos; finalmente, equidistante de ambas componentes se encuentran las variables bicarbonatos y temperatura.

Ambos análisis parecen indicar una diferenciación entre los parámetros que caracterizan la mineralización del agua del resto (más minoritarios). Las variables sulfatos, magnesio, calcio, potasio, bicarbonatos, cloruros y sodio serían las principales variables que contribuirían a la salinidad de las aguas. La agrupación de ellas en familias diferentes, señalaría un origen diferente, más profundo en el

grupo de observaciones, 9, 10 y 12, en donde los valores de conductividad, cloruros, sodio y nitratos son los más altos, y que tendrían un origen más superficial (principalmente en la circulación del agua por materiales margosos del Mioceno y en los procesos de contaminación agrícola); finalmente, un grupo de muestras, 3, 4, 7, y 8, con salinidades más bajas y donde los procesos que afectan a las otras muestras tendrían menor importancia.

Por tanto, las muestras parecen asociarse de acuerdo con la mayor o menor relación con materiales carbonatados y evaporíticos -predominantemente sulfatados-, y evaporíticos -sulfatados y clorurados-. Existe una evolución de las aguas hacia un carácter más salino, con aumento de la conductividad (dirección A), y de los contenidos en sulfatos (dirección A), en bicarbonatos -cuyas aguas tienen un origen más profundo- (dirección B), y en cloruros y sodio -origen más superficial- (dirección C).

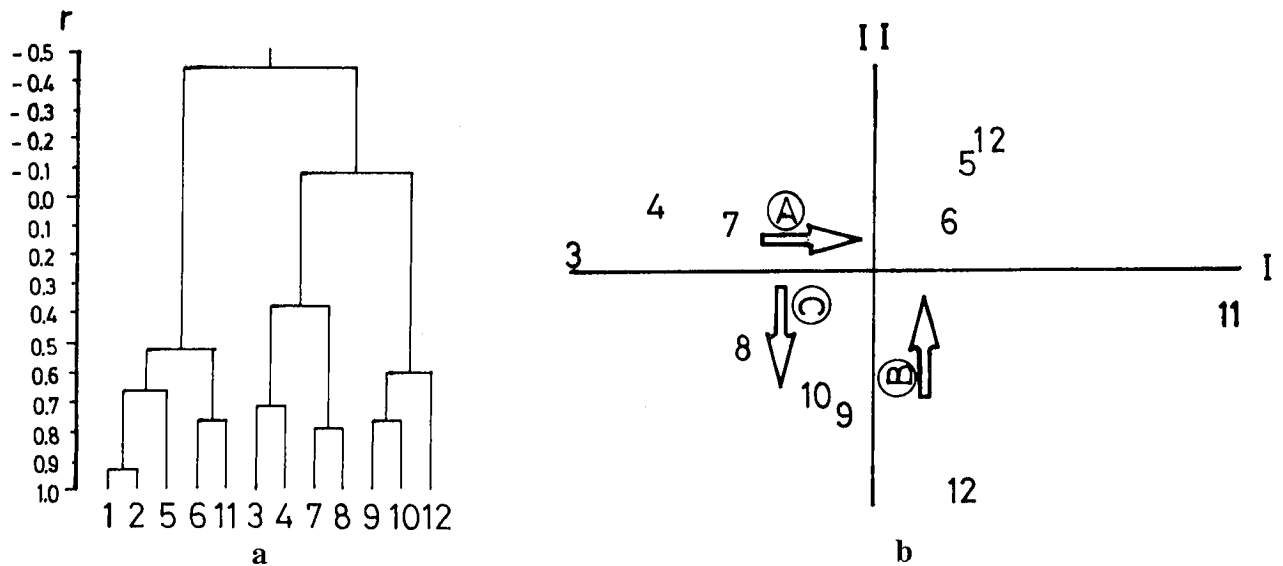


Figura 7.- Análisis clúster (a) y de componentes principales (b) de las observaciones.

Calidad de las aguas

El contenido en nitratos de las muestras es bajo, inferior a 15 mg/l; en relación con el fosfato, la mayoría de las muestras no tienen o presentan concentraciones bajas, inferiores a 1 mg/l, excepto en las muestras 1A, 2A, y 1B en donde los contenidos son altos, próximos a 4,5 mg/l. La utilización del agua para uso agrícola (Tabla 5), de acuerdo con las normas del United States Salinity Laboratory Staff (USSLS), implica en general un alto o muy alto riesgo de salinización del suelo, excepto la muestra 3A en que éste es de tipo medio, por lo que es conveniente su empleo en cultivos seleccionados (muy tolerantes a las sales), en suelos permeables, bien drenados y con exceso de agua para producir un buen lavado. En relación con el peligro de alcalinización, todas las muestras tienen un riesgo bajo siendo conveniente un buen lavado del suelo y el empleo de medidas correctoras (adición de materia orgánica) para no alcanzar el límite de toxicidad del sodio intercambiable.

Tabla 5.- Calidad de las aguas para riego, según el United States Salinity Laboratory Staff (USSLS).

Muestra	Peligro de salinización	Peligro de alcalinización
1A	alto	bajo
2A	muy alto	bajo
3A	medio	bajo
4A	alto	bajo
5A	muy alto	bajo
6A	muy alto	bajo
7A	alto	bajo
8A	alto	bajo
9A	muy alto	bajo
10A	muy alto	bajo
11A	muy alto	bajo
12A	muy alto	bajo

En lo que se refiere al ion boro, casi todas las muestras sobrepasan el límite de concentración recomendable para cultivos de 0,3 mg/l (Custodio y Díaz, 1986), excepto la 3B, 4B, 5B, 6B, 7B y 8B; sólo supera el valor máximo para cultivos sensibles de 0,75 mg/l (Catalán, 1981) la muestra 1A.

El hidrotermalismo del área

El empleo de técnicas geotermométricas químicas para la determinación de la temperatura de base en sistemas geotermales es una de las metodologías más empleadas en la evaluación del potencial geotérmico de una zona determinada. Diferentes autores han realizado revisiones sobre la aplicabilidad de los geotermómetros químicos (White, 1970; Arnorsson, 1975; Fournier y Potter, 1979; Albert, 1979; Fritz, 1981; Fouillac, 1983; Auké *et al.*, 1986, 1988 y 1989; D'Amore *et al.*, 1987; Kharaka y Mariner, 1989); ésta exige como paso previo el cumplimiento de ciertas condiciones tales como que todas las reacciones consideradas en los geotermómetros deben alcanzar el equilibrio durante el tiempo que el fluido permanezca en profundidad, que durante el ascenso del fluido las tasas de reacción entre los componentes de la solución y entre éstos y los de la litología que atraviesan han de ser reducidos, y finalmente, que sea posible la existencia en el sistema geotermal de los minerales en los que se basa la reacción fluido-mineral del geotermómetro empleado.

Las técnicas geotermométricas utilizadas en este estudio han sido las descritas en Kharaka *et al.* (1988) y en Kharaka y Mariner (1989). El empleo de los geotermómetros específicos calcita-dolomita y anhidrita-fluorita para sistemas geotermales en acuíferos evaporíticos-carbonatados, propuestos por Marini *et al.* (1986), no ha sido posible debido a que las relaciones $\log mCa^{2+}/mMg^{2+}$ y $\log mSO_4^{2-}/(mF^-)^2$ exceden el rango de las curvas de calibrado de ambos geotermómetros.

En relación con la gotermometría de la sílice, las

temperaturas de base que se obtienen (Tabla 6) están comprendidas entre 74 y 96 °C para el geotermómetro sílice-cuarzo, entre 33 y 66 °C para el geotermómetro sílice-calcedonia y entre 16 y 46 °C para el geotermómetro sílice-cristobalita; el análisis de los índices de saturación en las condiciones de surgencia (Cerón *et al.*, en preparación) para las variedades alotrópicas de la sílice indica la existencia de sobresaturación de cuarzo, ligera saturación de calcedonia y subsaturación de cristobalita, que explicaría los resultados aberrantes obtenidos para los dos últimos geotermómetros.

En nuestro caso, a pesar de la sobresaturación en cuarzo, no se ha detectado la precipitación de alguna variedad alotrópica de la sílice en depósitos asociados; los rangos de pH de campo determinados en las muestras, entre 6.01 y 7.07, permiten considerar despreciable la posible disociación de la sílice por valores de pH muy elevados, tal como señalan Michard (1979), Auqué *et al.* (1986) y Karaka y Mariner (1989); no obstante, el pH puede verse afectado por la pérdida de CO_2 , muy a tener en cuenta en nuestro caso dadas las altas PCO_2 que existen. Por lo tanto es muy posible que se haya producido una modificación de la sílice disuelta durante el ascenso del agua a consecuencia de la mezcla con aguas superficiales o el desprendimiento de CO_2 , con el resultado de una subestimación de las temperaturas de base obtenidas.

Considerando el geotermómetro Na/K, las temperaturas de base varían entre 91 y 130 °C; la posibilidad de aplicación de este geotermómetro requiere como base teórica la existencia de feldspatos en equilibrio con la solución. Para nuestro caso, aunque existe en las condiciones de surgencia una sobresaturación en albita, microclina y, además, moscovita, la presencia de materiales arcillosos en el área con su capacidad de cambio iónico, el cual produce un cierto endurecimiento del agua

Tabla 6.-Temperaturas obtenidas en campo (A) y temperaturas calculadas mediante los geotermómetros propuestos por Kharaka *et al.* (1988) y Kharaka y Mariner (1989) (B:sílice-curzo; C:sílice calcedonia; D: sílice cristobalita; E:Na-K; F:Mg-Li y H:Na-K-Ca con corrección de magnesio).

Muestra	A	B	C	D	E	F	G	H
1A	29.3	90	60	40	91	26	162	38
2A	29.8	86	55	36	92	24	161	31
3A	30.5	78	46	28	120	12	104	41
4A	30.2	88	57	38	108	16	129	27
5A	29.1	88	57	38	94	26	160	33
6A	25.2	96	66	46	97	27	158	29
7A	29.6	76	44	26	99	20	145	36
8A	28.7	74	43	25	97	18	130	41
9A	26.9	82	50	32	102	16	111	19
10A	26.8	74	43	25	105	15	109	21
11A	24.5	65	33	16	101	33	159	—
12A	23.1	76	44	26	112	17	102	—

de acuerdo con el índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos (Tabla 4), y el contacto prolongado de las aguas con rocas sedimentarias, pueden afectar a la relación Na/K o el equilibrio que la condiciona, por lo que estas temperaturas deber ser contrastadas con los otros geotermómetros utilizados.

Las temperaturas de base calculadas con el geotermómetro Na/Li están comprendidas entre 84 y 162 °C, siendo estas en general más elevadas que las obtenidos con el geotermómetro Na/K y superior en todos los casos a las del geotermómetro sílice-cuarzo. Aunque Fouillac y Michard (1979) y Auqué (1986) señalan que este geotermómetro no es muy exacto en sus estimaciones, y Kahraka y Mariner (1989) indican que existe una cierta dependencia de esta relación y el cloruro, puede servirnos en nuestro estudio para contrastar los resultados de los otros geotermómetros.

El resto de los demás geotermómetros utilizados, Mg/Li y Na-K-Ca con corrección de Mg, proporcionan resultados anómalos, en muchos casos con temperaturas inferiores a las medidas en campo. La causa de la imposibilidad de su aplicación se debería a que no se cumplen los supuestos teóricos resultado de la existencia o no de procesos de mezcla con aguas más frías, procesos de cambio de bases y pérdida de CO_2 (que puede dar lugar a cambios de pH y precipitaciones importantes).

Estas temperaturas, junto a la composición química de las aguas muestreadas (que pone de manifiesto un enriquecimiento en determinados elementos traza, similar a lo que sucede en otras áreas de las Cordilleras Béticas de acuerdo con Granda, 1978 y Granda *et al.* 1979 a y b), indican que existe una anomalía térmica importante, la cual parece estar en relación con la actividad tectónica del área estudiada, y que también ha sido puesta de manifiesto en áreas próximas (Cerón y Pulido Bosch 1992, a y b; Cerón *et al.* 1993, b y c).

Algunas consideraciones sobre el CO_2 de las aguas

El CO_2 es de origen profundo, del manto y/o también metamórfico -por procesos de descarbonatación de rocas carbonatadas del sustrato asociados a la actividad tectónica del área-, de acuerdo con resultados recientes de ^{13}C (isótopo que nos indica su procedencia, de acuerdo con Carothers y Kharaka, 1979; Bakalowicz, 1979; Blavoux y Olive, 1981; Blavoux *et al.*, 1982; Batard *et al.*, 1982; Blavoux y Berthier, 1985; Grillot y Blavoux, 1986; Yerriah, 1986; Sturchio *et al.*, 1990; Blavoux y Dazy, 1990). Estas manifestaciones de CO_2 se encuentran en un contexto geológico similar al de otros sectores de las Cordilleras Béticas (Gordillo *et al.*, 1981), Sureste de Francia (Zahner *et al.*, 1974; Blavoux y Olive, 1981; Blavoux *et al.*, 1982; Batard *et al.*, 1982; Fouillac, 1983; Blavoux y Berthier, 1985; Yerriah, 1986; Grillot y Blavoux, 1986; Blavoux y Dazy, 1990) y Cárpatos occidentales (Porubsky, 1973).

La presencia de CO_2 en el acuífero detrítico del Alto Guadalentín sería el resultado de la migración del gas a través de dos vías principales: los grandes accidentes tectónicos (sistemas de fallas del Alto Guadalentín) que

afectan a los materiales situados debajo del acuífero, reflejo de la neotectónica activa del área, y los sondeos que atraviesan el sustrato.

La existencia, relativamente reciente, de CO_2 en determinadas áreas del acuífero que nunca habían tenido gas, está relacionada fundamentalmente con su sobreexplotación; ésta originó un descenso importante del nivel piezométrico, que provocó una disminución de la presión hidrostática, por debajo de la PCO_2 , y permitió el ascenso del gas desde zonas profundas del acuífero hacia la superficie (Rodríguez Estrella *et al.*, 1988). Esta situación originada por la actividad humana nos lleva a considerar al CO_2 como un agente contaminante.

En relación con las características fisicoquímicas de las muestras contaminadas con CO_2 , destacan la elevada concentración de bicarbonatos principalmente, entre 1000 y 1900 ppm, con PCO_2 superiores a 0.1 bar y Kr mayores de 5, los contenidos de calcio entre 200 y 670 mg/l, los valores de TSD superiores a 2000 mg/l y el pH ácido. Considerando la temperatura, todas son termales, aunque no presentan temperaturas uniformes debido posiblemente a la existencia de fenómenos de mezcla con aguas más superficiales. Aunque no son una característica exclusiva de este tipo de muestras, todas poseen cantidades relativamente iguales y elevadas de potasio (60-75 mg/l), sílice (25-30 mg/l), litio (70-450 μ g/l), y boro (130-800 μ g/l). En relación con el resto de los iones minoritarios y trazas, los resultados analíticos muestran que, aunque las concentraciones son en general altas, éstas no se reparten por igual en todas, debido posiblemente a la circulación del agua por áreas con características geológicas diferentes (sectores con mineralizaciones por ejemplo), a los procesos de mezcla, al desprendimiento de CO_2 e incluso a los procesos de óxido-reducción que afectan a los elementos metálicos del sondeo.

Conclusiones

El estudio de las características fisicoquímicas de las aguas contaminadas con CO_2 muestra que son de facies sulfatada-bicarbonatada-clorurada cálcico-magnésica, aunque existe un predominio de la facies bicarbonatada en las muestras 4A, 7A, 4B y 7B. Los valores del *índice de desequilibrio entre cloruros y alcalinos* indican que existe un cambio de bases entre el sodio del agua por el calcio y el magnesio de la roca, provocando el endurecimiento del agua.

Los análisis clúster y de componentes principales de las variables, muestra que las principales variables que caracterizan la mineralización del agua son la conductividad, sulfatos, calcio, magnesio, bicarbonatos, cloruros, sodio, potasio y litio. El origen de estos iones se debería a la disolución de materiales evaporíticos miocenos, principalmente sales sulfatadas y cloruradas, y carbonatados, calizas y dolomías, del sustrato, y en menor medida a procesos de contaminación agrícola.

Los análisis clúster y de componentes principales de las observaciones señala una agrupación de las muestras en función de la mayor o menor salinidad de las aguas, así como del origen de ésta (más profundo -circulación del agua a través de las rocas del sustrato-, y/o más su-

perficial -tránsito del agua por materiales margosos del Mioceno y procesos de contaminación agrícola-). Existiría una asociación de las muestras en función de la mayor o menor relación con materiales carbonatados y evaporíticos -predominantemente sulfatados-, y evaporíticos -sulfatados y clorurados-. Se observa una evolución de las aguas hacia un carácter más salino, con aumento de la conductividad, y de los contenidos en sulfatos y bicarbonatos -predominantemente de origen más profundo- o en cloruros y sodio.

La utilización de estas aguas en regadío puede producir salinización del suelo si no se toman medidas de prevención adecuadas; además presentan concentraciones de boro superiores a la recomendable para cultivos sensibles. En algunos puntos se han detectado como fuentes de contaminación las producidas por los residuos líquidos y sólidos generados por la ganadería estabulada y los fertilizantes usados en la agricultura.

Las temperaturas de base obtenidas varían de acuerdo con el geotermómetro considerado; así, el geotermómetro sílice-cuarzo indica temperaturas entre 74 y 96 °C, el geotermómetro Na-K señala temperaturas entre 91 y 130 °C y el geotermómetro Na-Li temperaturas entre 84 y 162 °C. El resto de los geotermómetros utilizados, sílice-calcedonia, sílice-cristobalita, Mg-Li y Na-K-Ca con corrección de magnesio, dan resultados anómalos debido a que no se cumplen los supuestos teóricos necesarios para su empleo, siendo producto de la existencia de procesos de mezcla, muy probables, con aguas más frías, de cambio de bases y de pérdida de CO_2 .

El CO_2 es de origen profundo, del manto y/o también resultado de procesos de descarbonatación originados por el metamorfismo de las rocas carbonatadas del sustrato, asociados a la actividad tectónica del área. El contexto geológico sería similar al descrito por otros autores en otras partes de la cadena alpina del sureste de Francia y Yugoslavia. La presencia de CO_2 en el acuífero detrítico sería resultado de la migración del gas desde los materiales situados bajo el acuífero, a través de los grandes accidentes tectónicos (sistemas de fallas del Alto Guadalentín), reflejo de la neotectónica activa del área, y de los sondeos que atraviesan el sustrato.

El CO_2 se considera un agente contaminante puesto que su presencia, en áreas del acuífero que nunca anteriormente habían tenido, está relacionada fundamentalmente con la sobreexplotación que originó un descenso importante del nivel piezométrico y provocó que la PCO_2 superase a la presión hidrostática, facilitando el ascenso del gas desde zonas profundas del acuífero hacia la superficie. Las muestras contaminadas con CO_2 tienen una concentración elevada de bicarbonatos principalmente, entre 1000 y 1900 ppm, y PCO_2 superiores a 0.1 bar.

Agradecemos al Dr. D. A. Galindo, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, su colaboración en la utilización del ICP; al Dr. D. J.L. Vílchez, del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada por su ayuda en la determinación de flúor y nitratos, y a la DGICYT (proyecto PB87-0245). Nuestro reconocimiento al revisor anónimo y al editor por sus sugerencias, que han contribuido a hacer más comprensible el trabajo.

Bibliografía

- Adam De Villiers, C. (1988): *Contribution à l'étude des teneurs en nitrates dans l'aquifère alluvial de la Basse Durance*. Mémoire, Université d'Avignon, 94 p.
- Albert, J. (1979): Métodos geoquímicos aplicados a prospección geotérmica. *II Simp. Nac. de Hidrogeol. y Recursos Hidráulicos IV*. Plampona, sección 5ª: 495-510.
- Anónimo (1974): Campaña de bombeos de ensayo en el Alto Guadalentín; informe interno nº 33059. *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Anónimo (1978): Investigación hidrogeológica de la cuenca baja del Segura; informe nº 5: Valle del Guadalentín. *Instituto Geológico y Minero de España-Instituto de Reforma y Desarrollo Agrario*.
- Anónimo (1983): Prospección geotérmica preliminar en el área de la Fuensanta-Velez Rubio-Lorca-Alhama de Murcia; informe interno nº 00844. *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Anónimo (1985) (a): Inclusión de los datos de campo de Lorca (Murcia) en el estudio geofísico de Pulpí-Puerto Lubreras; informe interno nº 40264. *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Anónimo (1985) (b): Segunda fase de la investigación de las posibilidades de existencia de energía geotérmica en la comarca de Mazarón-Aguilas (Murcia); informe interno nº 00886. *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Anónimo (1987): Estudio para evaluar los problemas en relación con las surgencias gaseosas en captaciones de aguas subterráneas del Alto Guadalentín. *Comunidad Autónoma de Murcia*, 61 pp.
- Anónimo (1988): El sistema acuífero del Alto Guadalentín. *II Seminario sobre gestión de acuíferos sobreexplotados y comunidades de usuarios: El Alto Guadalentín*. Murcia. Comunidad Autónoma de Murcia, 45 p.
- Arnorsson, S. (1975): Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Amer. Jour. Sci.*, 263: 494-511.
- Auque, L., Sánchez, V. y Fernandez, J. (1986): Métodos geotérmicos en la determinación de la temperatura de base en aguas termales. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 41: 161-183.
- Auque, L., Fernández, J. y Tena, M. (1988): Las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). I. Análisis geoquímico de los estados de equilibrio-desequilibrio en las surgencias. *Estudios Geol.*, 44: 285-292.
- Auque, L., Fernández, J., Tena, M., Mandado, J., Gimeno, M. y Tolosa, P. (1989): Análisis de los estados de equilibrio termodinámico en el reservorio de las surgencias termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). *Rev. Soc. Geol. España*, 2: 125-132.
- Bakalowicz, M. (1979): *Contribution de géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification*. Thèse de Doct. d'Etat ès Sciences Naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris 269 p.
- Batard, F., Baubron, J., Bosch, B., Marcé, A. y Risler, J. (1982): Isotopic identification of gases of a deep origin in french thermominal waters. *Jour. Hydrol.*, 56: 1-21.
- Benavente, J. y Sanz de Galdeano, C. (1985): Relación de las direcciones de karstificación y del termalismo con la fracturación en las Cordilleras Béticas. *Estudios Geol.*, 41: 177-188.
- Benavente, J. y Castillo, A. (1989): Estudio hidrogeoquímico de la cuenca del río Adra. *Estudios Geol.*, 45: 81-90.
- Blavoux, B. y Olive, P. (1981): Radiocarbon dating of groundwater of the aquifer confined in the lower triassic sandstones of the Lorraine region, France. *Jour. Hydrol.*, 54: 167-183.
- Blavoux, B., Dazy, J. y Sarrot-Reynauld, J. (1982): Information about the origin of thermominal waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France. *Jour. Hydrol.*, 56: 23-38.
- Blavoux, B. y Berthier, F. (1985): Les originalités hydrogéologique et technologique des eaux minérales. *Bull. Soc. Geol. France*, (8),1,7: 1033-1044.
- Blavoux, B. y Dazy, J. (1990): Caractérisation d'une province à CO₂ dans le bassin du sud-est de la France. *Hydrogéologie*, 4: 241-252.
- Bocchetti, M., Gelatti, R., Lopez Garrido, A.C., Papani, G., Rodríguez-Fernández, J. y Sanz de Galdeano, C. (1987): Neogene-Quaternary sedimentary-tectonic evolution of the Betic Cordillera. *Acta Naturalia de l'Ateneo Parmense*, 23: 179-200.
- Carothers, W. y Kharaka, Y. (1979): Stable carbon isotopes of HCO₃⁻ in oil-field waters-implications for the origin of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 323-332.
- Catalán, J. (1981): *Química del agua*, Madrid, 423 p.
- Cerón García, J.C. y Pulido Bosch, A. (1991): Consideraciones sobre la geometría de un sector del acuífero de la cubeta de Pulpí (Almería). *III Simp. sobre el agua en Andalucía*. Córdoba, Tomo I, 325-337.
- Cerón García, J.C. y Pulido Bosch, A. (1992 a): Características hidroquímicas de las aguas termominerales de los Baños de Alhama de Murcia (Murcia). *Geogaceta*, 12: 40-42.
- Cerón García, J.C. y Pulido Bosch, A. (1992 b): Consideraciones sobre la hidroquímica del acuífero de la cubeta de Pulpí (Almería). *Estudios Geol.*, 48: 67-72.
- Cerón García, J.C. y Pulido Bosch, A. (1993 a): Considérations géochimiques sur la contamination par le CO₂ des eaux thermominérales de l'aquifère surexploité de l'Alto Guadalentín (Murcie, Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris*, T. 317, Série II, (en prensa).
- Cerón García, J.C., Pulido Bosch, A. y Sánchez Martos, F. (1993 b): Thermodynamic equilibria and base temperatures of the karstic waters in the Middle and Lower Andarax (Almería, Spain). In: *Some Spanish Karstic Aquifers* (A. Pulido-Bosch, Ed.), *Univ. Granada*, 211-223.
- Cerón García, J.C., Pulido Bosch, A. y Padilla Benítez, A. (1993 c): Caracterización hidroquímica y análisis de los estados de equilibrio termodinámico en aguas termominerales de Alhama de Murcia (Murcia, España). *Estudios Geol.*, (en prensa).
- Custodio, E. y Díaz, E. (1986): Calidad del agua subterránea, in *Hidrogeología Subterránea*, Barcelona, 2347 p.
- D'Amore, F., Fancelli, R. y Caboi, R. (1987): Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16: 271-282.
- Espinosa, J., Gordillo, A. y Pérez, A. (1973): Mapa Geológico de España E. 1:50.000, Hoja nº 997 (25-40) (Aguilas). Memoria explicativa por J.S. Espinosa, J.M. Martín, J.M. Martín y M. Pereda, 22 p. (1974), *Instituto Geológico y Minero de España, Madrid*.
- Frintz, B. (1981): *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Sciences Géologiques, mem. CNRS, 65, 197 pp.
- Fouillac, C. (1983): Chemical geothermometry in CO₂-rich thermal waters. Example of the french Massif Central. *Geothermics*, Vol. 12, 2/3: 149-160.
- Fouillac, C. y Michard, G. (1979): Un géothermomètre empirique: le rapport Na/Li des eaux. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 288B: 123-126.
- Fournier, R. y Potter II, R. (1979): Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1543-1550.
- Gauyau, F., Bayer, R., Bousquet, J.C., Lachaud, J.C., Lesquer, A. y Montenat, C. (1977): Le prolongement de l'accident d'Alhama de Murcia entre Murcia et Alicante (Espagne méridionale). Résultats d'une étude géophysique. *Bull. Soc. Géol. France*, 19: 623-629.
- Granda, J.M. (1978): *Estudio geoquímico de aguas termales de España meridional*. Tesis, Univ. Bilbao, 263 p.
- Granda, J.M., Martín, A. y García-Rossell, L. (1979 a): Estudio geoquímico de aguas termales de España meridional. I. Macroconstituyentes. *II Simp. Nac. de Hidrogeología*, Pamplona, V: 589-611.
- Granda, J.M., Martín, A. y García-Rossell, L. (1979 b): Estudio geoquímico de aguas termales de España meridional. II. Microconstituyentes. *II Simp. Nac. de Hidrogeología*, Pamplona, V: 613-631.
- Grillot, J. y Blavoux, B. (1986): Approche géologique et géochimique des eaux minérales carbo-gazeuses: quelques exemples du S.E. de la France (eaux minérales carbo-gazeuses). *Jour. Français Hydrol.* 17, 3: 263-272.
- Harvey, A. (1982): The role of piping in the development of badlands and gully systems in south-east Spain. *Badland Geomorphology and Piping*, 13-46.

- Kampschuur, W., Langenberg, C., Rondeel, H., Espejo, J., Crespo, A. y Pignatelli, R. (1973): Mapa Geológico de España E. 1:50.000, Hoja nº 953 (25-38) (Lorca). Memoria explicativa por C.G. Egeler, H.E. Rondeel y R. Pignatelli, 41 p. (1981). *Instituto Geológico y Minero de España, Madrid*.
- Kharaka, Y., Gunter, W., Aggarwal, P., Perkins, E. y DeBraal, J. (1988 a): *SOLMINEQ.88, a computer code for geochemical modeling of water-rock interactions*: U.S. Geol. Surv., open file report, 419 p.
- Kharaka, Y., Ambats, G., Evans, W. y White, A. (1988 b): Geochemistry of water at Cajon Pass, California: Preliminary results. *Geophysical Research Letters*, Vol. 15, 9:1037-1040.
- Kharaka, Y. y Mariner, R. (1989): Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. *Thermal history of sedimentary basins*. Springer-Verlag, New York, 99-117.
- López Bermúdez, F. y Torcal, L. (1986): Procesos de erosión en túnel (piping) en cuencas sedimentarias de Murcia (España). Estudio preliminar mediante difracción de rayos X y microscopio electrónico de barrido. *Pap. de Geog. Física*, 11: 7-20.
- López Bermúdez, F. y Romero, M.A. (1989): Piping erosion and badland development in south-east Spain. *Catena Supplement*, 14: 59-73.
- Marini, L., Chiodini, G. y Cioni, R. (1986): New geothermometers for carbonate-evaporite geothermal reservoirs. *Geothermics*, 15: 77-86.
- Martínez, J.J. y Hernández, J.L. (1991): Reactivación de la falla de Alhama de Murcia (sector de Lorca-Totana): cinemática y campos de esfuerzos desde el Messiniense hasta la actualidad. *Geogaceta*, 9: 38-42.
- Michard, G. (1979): Géothermomètres chimiques. *BRGM*, III, 2: 183-189.
- Ott d'Estevou, P., Montecat, C. y Larouzière, F.D. (1988): Cuencas neógenas en régimen transcurrente en la Zona Bética oriental. *Simp. sobre cuencas en régimen transcurrente, SGE*, 163-172.
- Padilla, A. y Pulido Bosch, A. (1986): El programa *EVADIA* para estimación automática de la lluvia útil a nivel diario. *El agua en Andalucía*, Granada, II, 631-635.
- Paranthoine, L. (1988): Bilan de l'azote et estimation du temps de réponse sur 2 bassins versants en région de socle (Plouvorn, Massif Armoricain). Thèse 3^e cycle. Univ. Montpellier, 218 p.
- Penela, A.J. (1990): Procesos de piping en la cuenca del río Almanzora (provincia de Almería). *I Reun. Nac. de Geomorfología*, Te-ruel, 299-308.
- Penela, A.J. y Jiménez, M.A. (1990): Erosion por piping y desarrollo de la vegetación en campos abandonados de la cuenca del río Almanzora (provincia de Almería). *I Reun. sobre el Medio Ambiente en Andalucía*. Córdoba, 211-217.
- Porubsky, A. (1973): Sur le problème des eaux minérales des Carpathes occidentales et le besoin de Coordonner. Leur recherche dans le cadre de l'association carpathienne balcanique. *Geol. Carpathica*. XXIV, 1: 75-93.
- Pulido Bosch, A., García Gomez, J. y Benavente, J. (1980): Las fuentes potenciales de contaminación en los acuíferos de Salobreña (Granada). *Tecniterrae*, 33, 31-38.
- Rodríguez Estrella, T. y Almoguera, J. (1986): La neotectónica al noreste de Lorca (Murcia) y su incidencia en el canal del trasvase Tajo-Segura. *I Jorn. de Estudio del fenómeno sísmico y su incidencia en la ordenación del territorio*. Murcia, 385-403.
- Rodríguez Estrella, T., Albacete, M. y García, U. (1987): Problemática de la presencia de gases en las aguas subterráneas del valle del Guadalentín (Murcia). *IV Simp. Hidrogeol.* Palma de Mayor-ca, 117-137.
- Rodríguez Estrella, T., Albacete, M., García, U. y Solís, L. (1989): Evolución espacial y temporal de los gases en el acuífero sobre-explotado del Alto Guadalentín (Murcia). *La sobreexplotación de acuíferos*. Almería, 613-619.
- Rodríguez Gordillo, J., Velilla Sánchez, N. y Fernández-Rubio, R. (1981): Hidroquímica y termalismo de las aguas de Lanjarón (Granada). *Simp. sobre el agua en Andalucía*, Granada, 501-515.
- Sanchis, E. (1990): *Estudio de la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas de la provincia Valencia. Origen, Balance y evolución espacial y temporal*. Tesis Doctoral, Univ. Barcelona, 323 p.
- Sanz de Galdeano, C. (1983): Los accidentes y fracturas principales de las Cordilleras Béticas. *Estudios Geol.*, 39: 157-165.
- Sanz de Galdeano, C. (1990 a): Geologic evolution of the Betic Cordilleras in the western Mediterranean, Miocene to the present. *Tectonophysics*, 172: 107-119.
- Sanz de Galdeano, C. (1990 b): La prolongación hacia el Sur de las fosas y desgarres del Norte y centro de Europa: Una propuesta de interpretación. *Rev. Soc. Geol. España*, 3, (1-2): 231-241.
- Silva, P.G., Goy, J.L. y Zazo, C. (1992): Discordancias progresivas y expresión geomorfológica de los abanicos aluviales cuaternarios de la depresión tectónica del Guadalentín (Murcia, SE España). *Geogaceta*, 11: 67-70.
- Sturchio, N.C., Keith, T.E.C. y Muehlenbachs, K. (1990): Oxygen and carbon isotope ratios of hydrothermal minerals from Yellowstone drill cores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 40: 23-37.
- Vivaldi, J., Espinosa, J. y Pérez, A. (1973): Mapa Geológico de España E. 1:50.000, Hoja nº 975 (25-39) (Puerto Lumbreras). Memoria explicativa por J.S. Espinosa, J.M. Martín y M. Pereda, 14 p. (1974). *Instituto Geológico y Minero de España, Madrid*.
- White, D. (1970): Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploration of geothermal energy sources. *Geothermics* (Spec. Issue, 2), 1: 58-80.
- Yerriah, J. (1986): *Le thermominéralisme carbo-gazeux du sud-est de la France (domaine sédimentaire) dans son contexte sismo-tectonique*. Tesis Doct., Univ. Languedoc, 108 p.
- Zahner, P., Mautner, J. y Badoux, H. (1974): Etude hydrogéologique des sources thermominérales de Lavey, d'Yverdon et de Saxon. *Mém. de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles*, 95, 15: 209-256.

Recibido el 16 de agosto de 1992; aceptado el manuscrito
revisado el 20 de agosto de 1993