

Resultados de una experiencia *in situ* sobre procesos hidroquímicos en la zona vadosa de un acuífero carbonático

Results of an in situ experience on hydrochemical processes in the vadose zone of a carbonate aquifer

Lucía Ojeda Rodríguez¹, José Benavente Herrera², Iñaki Vadillo Pérez¹ y Cristina Liñán Baena^{1,3}

¹ Grupo de Hidrogeología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. 29071 Málaga. luciaor@uma.es, Vadillo@uma.es, crilnbae@uma.es

² Instituto de Investigación del Agua y Departamento de Geodinámica, Universidad de Granada, 18071 Granada. jbenaven@ugr.es

³ Fundación Cueva de Nerja. Instituto de Investigación. Carretera de Maro s/n. 29787. Nerja, Málaga. cbaena@cuevadenerja.es

ABSTRACT

A research borehole of 30 m (S6) of depth has been selected in the experimental site on the vadose zone that exists in the vicinity of the Cueva de Nerja (Málaga, Spain), which presents the peculiarity of having in its final meter a perched water level that is subjected to hydrochemical monitoring. At this point it has been designed an experience to introduce just above the water level two open vessels with distilled water: one with water only (SR) and the other (CR) with pieces of rock of the carbonate Triassic formation in which the borehole is located. This study presents physical-chemical and isotopic ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ of H_2O and $\delta^{13}\text{CDIC}$) data during 2016 and 2017 of the water of the perched level (S6) and of the two vessels (SR and CR). In the absence of a quantitative study of the data based on hydrochemical modeling that explains the relatively high Mg^{2+} contents in S6, and provided that the experimental setting should be redesigned to avoid solutes from external sources, the results report on the incidence of processes such as the concentration of the rainfall by evapotranspiration and the oxidation of sulphides or the gypsum dissolution, as well as the effect of the attack on carbonates in a vadose zone that is known to have relatively high CO_2 content.

Key-words: hydrochemistry, carbonates, vadose zone, CO_2 , Nerja Cave.

RESUMEN

En la parcela experimental sobre zona vadosa existente en las inmediaciones de la Cueva de Nerja (Málaga, España) se ha seleccionado un sondeo de 30 m de profundidad (S6), que presenta la particularidad de tener en su metro final un nivel de agua colgado. En este punto se ha diseñado una experiencia consistente en introducir justo por encima del citado nivel dos recipientes abiertos con agua destilada. Uno sólo con agua (SR) y el otro con fragmentos de roca de la formación carbonática triásica en la que se localiza el sondeo (CR). Este trabajo presenta datos físico-químicos e isotópicos ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del H_2O y $\delta^{13}\text{CDIC}$) durante 2016 y 2017 del agua del nivel colgado (S6) y de la de los dos recipientes (SR y CR). A falta de un estudio cuantitativo de los datos basado en la modelización hidrogeoquímica que explique los elevados contenidos de Mg^{2+} en S6, y de rediseñar la experiencia para evitar solutos ajenos en los recipientes, los resultados informan sobre la incidencia de procesos como la concentración de la lluvia por evapotranspiración y la oxidación de sulfuros o disolución de yeso, así como del efecto del ataque a los carbonatos en una zona vadosa con alta concentración de CO_2 .

Palabras clave: hidroquímica, carbonatos, zona vadosa, CO_2 , Cueva de Nerja.

Geogaceta, 64 (2018), 47-50
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 8 de febrero de 2018
Revisión: 18 de abril de 2018
Aceptación: 25 de abril de 2018

Introducción

La Cueva de Nerja (provincia de Málaga, España) es un enclave de excepcional importancia turística y patrimonial. Prueba de lo primero es el elevado número de visitas que recibe: una media de 426000 visitantes anuales (Liñán *et al.*, 2018). Eso obliga a un detallado control de las variables ambientales del interior de la cavidad para minimizar posibles impactos a los espeleotemas y a los elementos prehistóricos que constituyen la base de su protección como Bien de Interés Cultural por parte del gobierno español. En particular, los registros

del contenido de CO_2 , temperatura y humedad relativa del aire de la cavidad son básicos para establecer las condiciones de ventilación natural, las cuales, a su vez, son determinantes en la correcta gestión del régimen de visitas. Estas circunstancias son comunes a otras muchas cuevas de características más o menos similares. La Cueva de Nerja, sin embargo, presenta la particularidad de disponer de una parcela experimental en su entorno inmediato integrada por una serie de perforaciones que cortan con diferentes profundidades la misma formación geológica acuífera en que se desarrolla la cavidad. Este dispositivo permite medir

las variables ambientales antes citadas en el seno de la zona vadosa adyacente a la Cueva de Nerja.

En trabajos previos en la zona vadosa de la parcela experimental se han medido contenidos medios de CO_2 en sondeo del orden de varias decenas de miles de ppmv (Benavente *et al.*, 2010), lo cual favorece la agresividad de las aguas de recarga en tránsito respecto de los materiales carbonáticos acuíferos frente a condiciones usuales en que el contenido de ese gas suele ser bastante inferior.

El presente trabajo es una contribución al conocimiento de los procesos hidroquí-

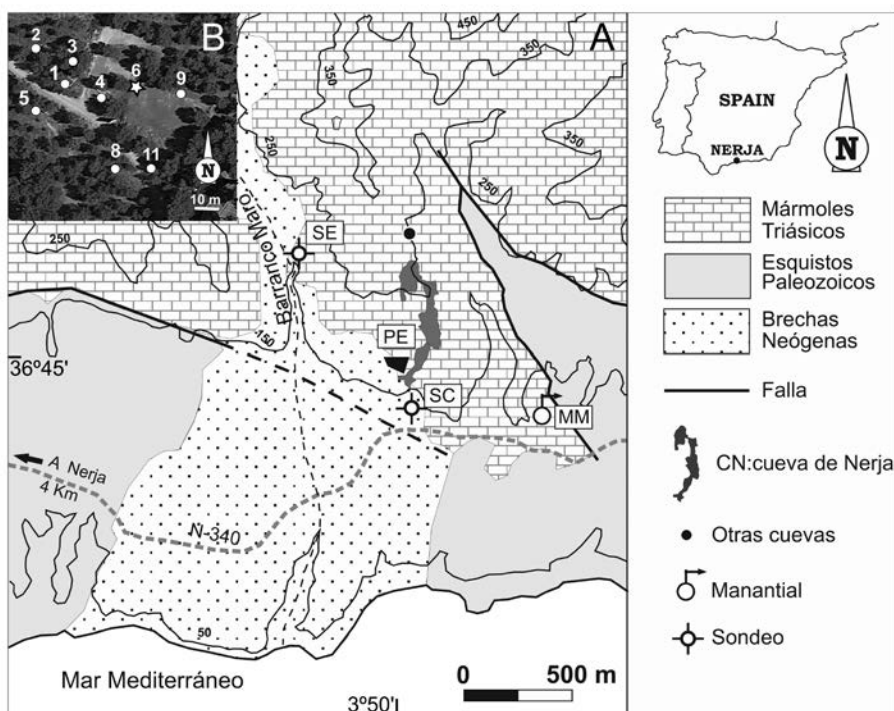


Fig. 1.- A) Esquema geológico con la situación de la Cueva de Nerja, la parcela experimental (PE), el sondeo de la cueva (SC), el manantial de Maro (MM) y el sondeo del Esparto (SE). B) Imagen satelital con la situación de los sondeos (1 a 11) en la parcela experimental (PE).

Fig. 1.- A) Geological diagram showing the location of Nerja Cave, the experimental borehole site (PE), cave borehole (SC), Maro spring (MM) and Esparto borehole (SE). B) Satellite image with the location of the boreholes (1 to 11) in the experimental site (PE).

micos en el complejo trifásico aire-roca-agua mediante el análisis preliminar de la información obtenida a partir de muestras de agua tomadas en la zona vadosa del acuífero donde se desarrolla la Cueva de Nerja. Ello ha sido posible por existir un nivel de agua en una de las perforaciones que se encuentra "colgado" unos 10 m respecto del nivel piezométrico en el área de estudio. Además de las muestras de este nivel colgado se han obtenido muestras de un dispositivo experimental diseñado para equilibrar agua destilada con: a) el aire de la zona vadosa, y b) el aire de la zona vadosa y la roca-tipo presente en la misma (mármol dolomítico).

Ámbito del estudio y metodología

En la figura 1 se presenta un esquema geológico de la zona de estudio donde se incluye la parcela experimental (Fig. 1B), la cual está constituida por nueve sondeos de los que ocho están perforados en la zona no saturada del acuífero, con profundidades entre 15 m (sondeos 1 y 4) y 30 m (sondeos 3, 5, 6, 8, 9 y 11). La mayoría de ellos cortan cavidades y discontinuidades kársticas. Otras ca-

vidades someras han sido detectadas mediante técnicas geofísicas (Vadillo *et al.*, 2012). Junto a la parcela existe una estación meteorológica en la que, entre otros aspectos, se obtienen muestras del agua de precipitación.

El presente estudio se centra en el sondeo 6 (S6), que es el único en que existe nivel de agua. Los materiales carbonáticos triásicos atravesados en la perforación presentaron diferentes niveles de fracturación y karstificación, y se cortó una cavidad de más de un metro rellena de espeleotemas. No es posible pronunciarse con precisión sobre la profundidad del nivel piezométrico del acuífero bajo el nivel colgado, pues no existen datos directos al respecto. Sí se admite que ese nivel coincide a grandes rasgos con la cota de la principal surgencia del acuífero en el área (MM, Fig. 1A), que es de unos 120 m s.n.m., entonces la zona vadosa en el S6 tendría unos 40 m de espesor, y el nivel colgado estaría unos 10 m sobre el nivel piezométrico.

Además de las muestras de agua del nivel colgado, tomadas con una botella lastrada provista de válvula de fondo, se tomaron otras muestras de dos recipientes suspendidos inmediatamente por encima de dicho nivel. Los dos recipientes contenían agua bidestilada,

uno de ellos con fragmentos de roca del acuífero y el otro sin ellos (designadas como CR y SR, respectivamente). Estos recipientes se instalaron el 8 de enero de 2016. El muestreo a lo largo de 2016 y 2017 obligaba a reponer agua destilada hasta mantener un volumen de aproximadamente 0,5 L.

Las determinaciones físico-químicas *in situ* (conductividad eléctrica, temperatura y pH) se han realizado con un equipo Hach-Lange HQ40D. Los análisis hidroquímicos e isotópicos ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del H_2O y $\delta^{13}\text{C}$ del Carbono Inorgánico Disuelto, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) se han realizado en los laboratorios del Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. Para las concentraciones iónicas se utilizó un cromatógrafo iónico METROHM, modelo 792 Basic IC. El análisis de los isótopos estables del agua se llevó a cabo mediante espectroscopía láser con un equipo Picarro modelo L2120i-CRS, mientras que $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ se realizó con un analizador isotópico de carbono (Picarro mod. G1111i-CRDS + OI-A Aurora 1030). Los índices de saturación y los valores de P_{CO_2} de equilibrio se han calculado con el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

Resultados

En la tabla I se presenta una selección de datos hidroquímicos (variables medidas *in situ* y constituyentes mayoritarios) obtenidos para los tres tipos de muestras de agua (S6, CR y SR) en las diferentes fechas de control, así como los valores promedio correspondientes y las diferencias entre tales promedios: S6-CR y CR-SR. También se ha incluido el valor medio de los datos hidroquímicos del agua de precipitación muestreada en la estación meteorológica tomado de Benavente *et al.* (2015a).

Se advierte en la tabla I que la mayor mineralización corresponde a S6, luego a CR y la menor a SR. El pH más bajo, tanto en promedio como en valores absolutos, corresponde a la muestra SR. El agua del nivel colgado es de facies bicarbonatada magnésico-cálcica, mientras que la muestra de agua destilada en contacto con roca (CR) es bicarbonatada cálcico-magnésica y la destilada en contacto con el aire vadoso es bicarbonatada cálcica (SR). En las muestras SR y CR los contenidos de nitratos, cloruros y sodio son más bajos que en S6 y bastante similares. Las principales diferencias de las muestras S6 y CR en cuanto a contenidos iónicos se manifiestan en bicarbonatos, magnesio y sulfatos, y en menor grado en nitratos. El contenido en Mg^{2+} de S6 supera los 60 mg/L.

La muestra promedio de SR indica sub-

Fecha	CE (S/CM)	T (°C)	pH	Concentraciones iónicas (mg/L.)										E.B.	$\delta^{13}C_{DIC}$
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻				
S6 08/02/2016	820	-	7,40	77,2	66,3	16,6	0,9	530	24,5	73,3	26,2	-6	-1396		
14/03/2016	830	22,2	7,39	85,0	67,2	17,5	1,5	513	24,8	71,8	26,6	-2	-14,31		
06/04/2016	827	22,3	7,53	85,8	69,0	18,4	1,5	4,22	24,8	71,8	26,4	6	-12,47		
19/09/2016	821	22,4	7,47	83,2	70,6	20,8	1,3	413	28,4	68,1	26,8	7	-13,84		
27/04/2017	878	20,7	7,24	77,9	69,5	18,2	3,3	411	25,8	62,4	24,8	7	-14,31		
19/05/2017	865	21,8	7,15	76,9	68,8	17,9	1,4	409	24,0	62,0	24,4	6	-14,81		
Promedio	840	21,9	7,36	81,0	68,6	18,2	1,6	449	25,4	68,2	25,9	-	-13,95		
CR 08/02/2016	506	21,4	7,14	88,9	7,6	3,5	6,9	363	9,6	6,4	1,2	-8	-13,20		
19/09/2016	405	21,5	7,01	85,2	3,5	4,7	1,3	250	5,6	2,3	4,4	4	-15,16		
20/03/2017	569	21,7	7,77	105,3	10,1	13,3	6,5	369	21,8	12,8	10,1	1	-14,69		
19/05/2017	881	22,7	7,24	80,0	67,1	18,5	4,2	418	26,0	62,1	24,3	6	-16,02		
Promedio	564	21,6	7,23	93,2	16,9	8,1	4,7	352	13,2	16,1	9,6	-	-14,86		
SR 14/03/2016	134	20,1	6,61	21,0	2,2	4,4	5,3	90	7,3	5,2	0,8	-7	-17,78		
06/04/2016	154	-	6,49	21,0	0,7	4,9	5,6	89	7,8	5,4	0,9	-19	-15,85		
27/04/2017	394	20,9	4,99	60,8	6,2	7,7	8,1	194	14,5	5,4	13,4	2	-14,66		
19/05/2017	413	22,1	6,97	63,7	9,0	8,0	6,5	202	11,9	2,4	15,1	5	-16,14		
Promedio	274	21,0	6,27	41,6	4,5	6,3	6,4	144	10,4	5,8	7,6	-	-16,11		
S6-CR	277	0,2	0,13	-12,2	51,6	10,1	-3,1	97	12,2	52,1	16,2	-	-		
CR-SR	290	0,6	0,97	51,6	12,4	1,8	-1,7	208	2,8	10,2	2,1	-	-		
Precipitación	49	-	7,80	8,9	2,4	4,6	2,6	24	10,7	12,0	-	-	-		

Tabla I.- Parámetros físico-químicos *in situ* (CE, T y pH), concentraciones iónicas de las muestras S6, CR y SR, y sus promedios; el error de balance de carga (E.B. %), $\delta^{13}C_{DIC}$, el promedio de los parámetros anteriores para el agua de precipitación, y las diferencias S6-CR y CR-SR.

Table I.- In situ physico-chemical parameters (EC, T and pH), ion concentrations of S6, CR and SR samples, and their mean values; charge-balance error (E.B. %), $\delta^{13}C_{DIC}$, mean values of in situ physico-chemical parameters and ion concentrations of rainwater; and S6-CR and CR-SR differences.

saturación en calcita y dolomita (IS de -1,4 y -3,5, respectivamente). El promedio de la P_{CO_2} de equilibrio que resulta para la muestra más diluida de SR es de algo más de 20000 ppmv y puede alcanzar más de tres veces este valor a finales de abril de 2017, aunque existen ciertas dudas sobre la validez de la medida de pH en la que se fundamenta dicho resultado. La muestra promedio de CR presenta valores de los IS respecto ambos minerales desplazados hacia la saturación: 0,2 y 0,0. La de S6 indica sobresaturación (IS de 0,3 y 0,9).

El promedio de las concentraciones iónicas del agua de precipitación (tabla I) indica contenidos relativamente elevados de Ca²⁺ y SO₄²⁻ respecto de la facies clorurada sódica que cabría esperar de acuerdo con la proximidad al mar. El factor de concentración del cloruro del agua de precipitación en S6 puede explicar también su contenido en sodio; para sulfato y nitrato hay un ligero enriquecimiento, y una leve disminución para el potasio.

A continuación se indican los rangos y valores medios de los contenidos de $\delta^{13}C_{DIC}$ para SR, CR y S6 (‰), respectivamente: -14,66 a -17,78 (-16,11), -13,20 a -16,02 (-14,86) y -12,47 a -14,81 (-13,95). Destaca el valor más empobrecido para las muestras de SR.

En la figura 2 se representa gráfica-

mente la relación entre los contenidos de $\delta^{18}O$ y δ^2H del agua muestreada en el punto S6. Se han incluido los datos medios del agua de precipitación (Benavente *et al.*, 2015a) y se han representado dos líneas meteóricas: la mundial (Craig, 1961) y la correspondiente a las condiciones del Mediterráneo Occidental (Gat y Carmi, 1970), con valores del exceso en deuterio de 10 y 16, respectivamente. A efectos comparativos con las condiciones de la zona saturada, se ha incluido en la figura la composición media (tomada de Vadillo *et al.*, 2016) del agua de tres puntos representativos del acuífero en el área: SC, SE y MM (Fig. 1).

Discusión

De la información previa sobre procesos hidrogeoquímicos en la zona vadosa de la parcela experimental estudiada se puede destacar la modelización recogida en Benavente *et al.* (2010), la cual tuvo como verificación un único dato de composición del agua en el nivel colgado del sondeo S6. Desde 2015 se dispone de un mayor número de datos de esta procedencia. En este trabajo solo se presentan los datos obtenidos desde 2016, en coincidencia con el periodo del ensayo con los recipientes con agua destilada. La composición promedio del S6 en la tabla I es bastante similar a la obtenida en el estudio previo antes mencionado, por lo que

pueden mantenerse las principales hipótesis que se plantearon entonces sobre la concentración en el epikarst del agua de lluvia y sobre el equilibrio posterior del agua de infiltración con calcita y dolomita en una zona vadosa con P_{CO_2} de 35000 ppmv. Esta última hipótesis es necesaria para justificar su relativamente elevado contenido en Mg²⁺, pues los valores de este ion en puntos de agua cercanos son notablemente inferiores (Andreo y Carrasco, 1993; Vadillo *et al.*, 2016).

Los resultados del presente trabajo aportan nuevos datos analíticos sobre los que basar el estudio de los mencionados procesos. Particularmente, en el epikarst parece ser necesario considerar la disolución de yeso o la oxidación de sulfuros metálicos como posibles fuentes de sulfatos, así como admitir aportes de nitratos de origen antrópico. El primero de tales procesos se ha invocado para explicar las características hidroquímicas de puntos de agua cercanos (MM y SC), aunque ciertamente con más contenido en sulfatos (Vadillo *et al.*, 2016). Respecto del segundo hay que decir que mineralizaciones de este tipo no son infrecuentes en el área. En relación con los nitratos, es posible que su origen sea por deposición atmosférica, sin descartar que sea producido por arrastre del viento de fertilizantes procedentes del jardín adyacente.

Salvo el bicarbonato, los solutos presentes en el recipiente de la muestra SR, entre los que destaca el Ca²⁺, deben proceder de aportes del agua de infiltración o del ataque químico dentro del recipiente a pequeñas partículas sólidas desprendidas de las paredes del sondeo. Estas circunstancias se deben intentar evitar en lo sucesivo si, como se pretendía, se busca reproducir únicamente el sistema H₂O-CO₂. En cualquier caso, los valores de la P_{CO_2} de equilibrio que resultan en SR son una confirmación indirecta de las medidas efectuadas en el interior del sondeo (Benavente *et al.*, 2010). En comparación con SR, la muestra CR indica el efecto esperable de la disolución de los mármoles acuíferos: incremento en bicarbonatos y calcio así como en pH. El aumento en magnesio es menor, lo cual puede ser debido a la más lenta cinética de la disolución de dolomita o a que la componente dolomítica en los fragmentos rocosos añadidos al recipiente no sea representativa de las condiciones reales.

Queda para un estudio posterior modelizar, a partir de la serie más completa de datos del S6, el efecto hidroquímico de las variaciones temporales de la P_{CO_2} que se desprende de los valores de pH y HCO₃⁻ en la muestra SR (tabla I), las cuales pueden ser imputables a condiciones variables de ventilación en la zona vadosa. Sobre

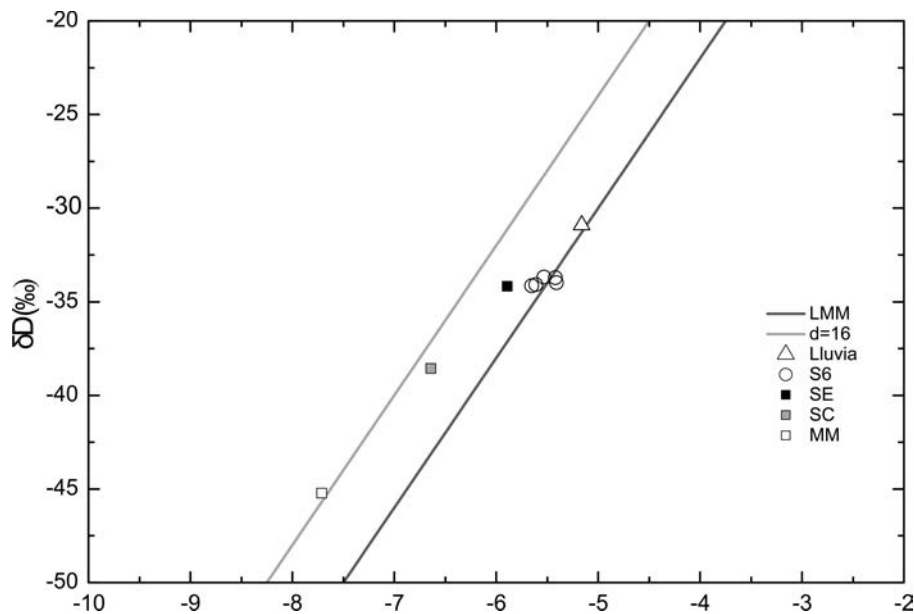


Fig. 2.- Composición isotópica del agua del punto S6, y valores promedio de la precipitación, SE, SC y MM. Se representan la Línea Meteórica Mundial (LMM) y la línea del Mediterráneo Occidental con exceso de deuterio de 16 (Craig, 1961; Gat y Carmi, 1970).

Fig. 2.- Isotope composition of water for S6, and mean values of rainwater, SE, SC and MM. It is displayed the Global Meteoric Water Line and western Mediterranean meteoric water line with a deuterium excess of 16 (Craig, 1961; Gat y Carmi, 1970).

esta circunstancia se está investigando en la actualidad y se han planteado hipótesis sobre una posible relación con la ventilación de la cercana Cueva de Nerja (Benavente *et al.*, 2015b) así como sobre la influencia de la ventilación de otras cavidades vadosas próximas identificadas por métodos geofísicos en las características hidroquímicas del punto MM, la principal surgencia del área (Benavente *et al.*, 2017).

Los contenidos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ de la zona vadosa son de -21,5 a -22,5 ‰ (Benavente *et al.*, 2010). Los de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ que se presentan aquí, intermedios entre dicho valor y el teórico 0 ‰ de los carbonatos acuíferos, indican ataque a los mismos en condiciones de sistema abierto al gas con P_{CO_2} del orden de $10^{-1.5}$ a $10^{-2.0}$ (Clark y Fritz 1997). El valor más empobrecido isotópicamente de la muestra SR es coherente con poseer el IS más bajo de las tres muestras en los dos carbonatos de referencia. Por último, en la figura 2 se advierte que las muestras de S6 son meteóricas, con unos contenidos semejantes a los de la precipitación local y a la composición del agua de un sondeo cercano con aguas relativamente poco mineralizadas (SE). La posición de los puntos MM y SC, con aguas relativamente más mineralizadas, indica una recarga a cotas superiores, según el esquema general de flujo planteado en Benavente *et al.* (2015a).

Conclusiones

El presente estudio aporta datos físico-

químicos e isotópicos de un tipo de muestras de agua bastante infrecuente en los acuíferos kársticos: un nivel colgado en la zona vadosa (sondeo S6 en materiales calizo-dolomíticos triásicos) y (supuestamente) a unos 10 m por encima del nivel piezométrico. La hidrofacies es bicarbonatada magnésico-cálcica, con un contenido medio de Mg^{2+} de más de 60 mg/L. Los isótopos estables de la molécula de agua confirman su procedencia meteórica en una zona de recarga local, como parece lógico suponer dada su naturaleza. El $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ informa acerca de que el ataque a los carbonatos que condicionan su composición se produce en condiciones de sistema abierto al CO_2 . Sus contenidos en Cl^- y Na^+ proceden de la concentración del agua de precipitación en el epikarst. Sulfatos y nitratos pueden tener otros orígenes, naturales o antrópicos.

Para complementar la información hidroquímica del S6 se programó una experiencia con recipientes dentro del sondeo para estudiar los procesos agua-gas y agua-gas-roca. Los resultados obtenidos en 2016 y 2017 ayudan al objetivo marcado, aunque ha existido una cierta "contaminación" de los resultados por aportes de agua de infiltración, partículas sólidas de las paredes del sondeo o deyecciones de organismos, circunstancia que se tratará de corregir con un nuevo diseño del experi-

mento. Incluso con esta limitación, los resultados reproducen una atmósfera en la zona vadosa muestreada con valores de P_{CO_2} del orden de varias decenas de miles de ppmv, coherente con los resultados obtenidos en las medidas directas realizadas en la parcela experimental.

Agradecimientos

A la Fundación Cueva de Nerja por la financiación del proyecto "Estudio de procesos geoquímicos y flujos de carbono (CO_2 , CH_4) en un medio trifásico (agua, aire y roca). Aplicación a la gestión y conservación del sistema kárstico de la Cueva de Nerja" y a los grupos de investigación de la Junta de Andalucía RNM-308 y RNM-126. También a los revisores de este trabajo (Profs. S. García López y J. González Yélamos) por sus sugerencias.

Referencias

- Andreo, B. y Carrasco, F. (1993). En: *Geología de la Cueva de Nerja* (F. Carrasco, ed.). Trabajos sobre la Cueva de Nerja, 3, 163-187.
- Benavente, J., Vadillo, I., Carrasco, F., Soler, C., Liñán, C. y Moral, F. (2010). *Vadose Zone Journal* 9, 126-136.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., Carrasco, F. y Soler, A. (2015a). En: *Hydrogeological and Environmental Investigations* (B. Andreo et al., Eds.). Environmental Earth Sciences, Springer, 533-542.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., del Rosal, Y. y Carrasco, F. (2015b). *Environmental Earth Sciences*, 74, 12, 7731-7740.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., Martínez-Moreno, F.J., Galindo-Zaldívar, J. y Carrasco, F. (2017). En: *Advances in Karst Science* (P. Renard y C. Bertrand, Eds.). EuroKarst 2016, Springer International Publishing Switzerland.
- Clark, I.D. y Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, 342 p.
- Craig, H. (1961). *Sciences* 133, 1702-1703.
- Gat, J.R. y Carmi, I. (1970). *Journal of Geophysical Research* 75, 3039-3048.
- Liñán, C., del Rosal, Y., Carrasco, F., Vadillo, I., Benavente, J. y Ojeda, L. (2018). *Science of The Total Environment* 631-632, 1268-1278.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (1999). *Water-Resources Investigations Report*, 312 p.
- Vadillo, I., Benavente, J., Neukum, C., Grützner, C., Carrasco, F., Azzam, R., Liñán, C. y Reicherter, K. (2012). *Journal of Applied Geophysics* 82, 153-162.
- Vadillo, I., Benavente, J., Liñán, C., Carrasco, F. y