

EL FONDO HIDROQUÍMICO NATURAL DEL ACUÍFERO DE DOÑANA (SO ESPAÑA)

Manzano, M.⁽¹⁾; Custodio, E.⁽²⁾ y Colomines, M.⁽²⁾

⁽¹⁾Universidad Politécnica de Cartagena, Paseo de Alfonso XIII 52, 30203 Cartagena (España).
marisol.manzano@upct.es

⁽²⁾Universidad Politécnica de Cataluña, Jordi Girona s/n, 08034 Barcelona (España).
emilio.custodio@upc.edu; maite.colomines@upc.edu

Abstract

Groundwater baseline in the Doñana aquifer system (SW Spain) and its geochemical controls has been characterised using major and minor inorganic components and environmental isotopes, with the support of geochemical modeling. In the unconfined areas groundwater baseline is controlled by: rain water composition, equilibrium with silica, and dissolution of CO₂, Na/K feldspars and (locally) CaCO₃. Groundwater baseline changes from the unconfined to the confined sector mostly by: mixing with old marine water, Na/Ca-Mg exchange, sulphate reduction and calcite dissolution/precipitation. In the shallower layers (< 40 m) of the unconfined areas baseline has already been modified by different human activities, as shown by the presence of agrochemicals and of airborne industry-derived pollutants. This is supported by the calculated tritium ages, which show residence times >40 years for flow lines deeper than 35–40 m. Groundwater composition in the confined areas is mostly naturally-derived (baseline), as supported by ¹⁴C ages ranging from 1 to >15 kyears.

Key words: Doñana, baseline, geochemical control, pollution.

Resumen

El fondo químico natural del acuífero de Doñana (SO España) y sus controles geoquímicos se han caracterizado mediante los componentes inorgánicos mayoritarios y minoritarios y mediante algunos isótopos ambientales, con el apoyo de la modelación hidrogeoquímica. En las zonas no confinadas el fondo natural está controlado por: la composición del agua de lluvia, el equilibrio químico con sílice y la disolución de CO₂, de feldspatos de Na y K y, localmente, de CaCO₃. En el tránsito acuífero libre-acuífero confinado el fondo natural cambia debido a: mezcla con agua marina antigua, intercambio de Na con Ca y Mg, reducción de sulfatos y precipitación/disolución de calcita. En los niveles no confinados someros (< 40 m) el fondo natural está modificado por la actividad humana, como muestra la presencia de agroquímicos y de contaminantes industriales aportadas por transporte aéreo. Esto es coherente con los tiempos de residencia calculados con el tritio, que son >40 años para las líneas de flujo más profundas de 35-40 m. En las zonas confinadas la composición del agua es principalmente fondo natural, como indican las edades calculadas mediante ¹⁴C, entre 1 y > 15 kaños.

Palabras clave: Doñana, fondo natural; control geoquímico; contaminación.

Introducción

El sistema acuífero de Doñana está situado en la costa SO, entre las provincias de Sevilla y Huelva. Tiene una extensión de unos 3400 km², de los cuales alrededor de 1360 km² están protegidos por las figuras de Parque Natural y Parque Nacional (Fig. 1). Fuera de las áreas protegidas la mayor parte del terreno es forestal o se dedica a agricultura de regadío. El turismo está restringido a los importantes enclaves costeros de Matalascañas y Mazagón.

Los recursos superficiales de agua se limitan a un par de ríos permanentes, algunos arroyos estacionales y los varios centenares de pequeños humedales, lagunas fluctuantes y manchas de freatofitas que se originan, principalmente, por las descargas freáticas locales del acuífero. El acuífero constituye la principal fuente permanente de agua, cubriendo tanto los usos humanos como los medioambientales.

La explotación intensa del acuífero desde principios de la década de 1980, principalmente para regadío y para abastecer a los enclaves turísticos, pero localmente también para usos medioambientales, ocasionó un descenso de los niveles freáticos y de los niveles piezométricos profundos en áreas bastante extensas y, localmente (NE de la marisma), generó un cono piezométrico de grandes dimensiones. El descenso de los niveles supuso una disminución de las descargas naturales a través de manantiales, arroyos y evapotranspiración, induciendo cambios lentos en la vegetación y modificando el funcionamiento hidrológico de algunos humedales situados en o cerca de las zonas agrícolas, así como algunos cambios del fondo hidroquímico natural del agua (Manzano y Custodio, 2004; Manzano et al., 2005; Trick y Custodio, 2004). El fondo químico natural del agua subterránea de Doñana y su origen ha sido estudiado en el proyecto europeo BaSeLiNe (2003).

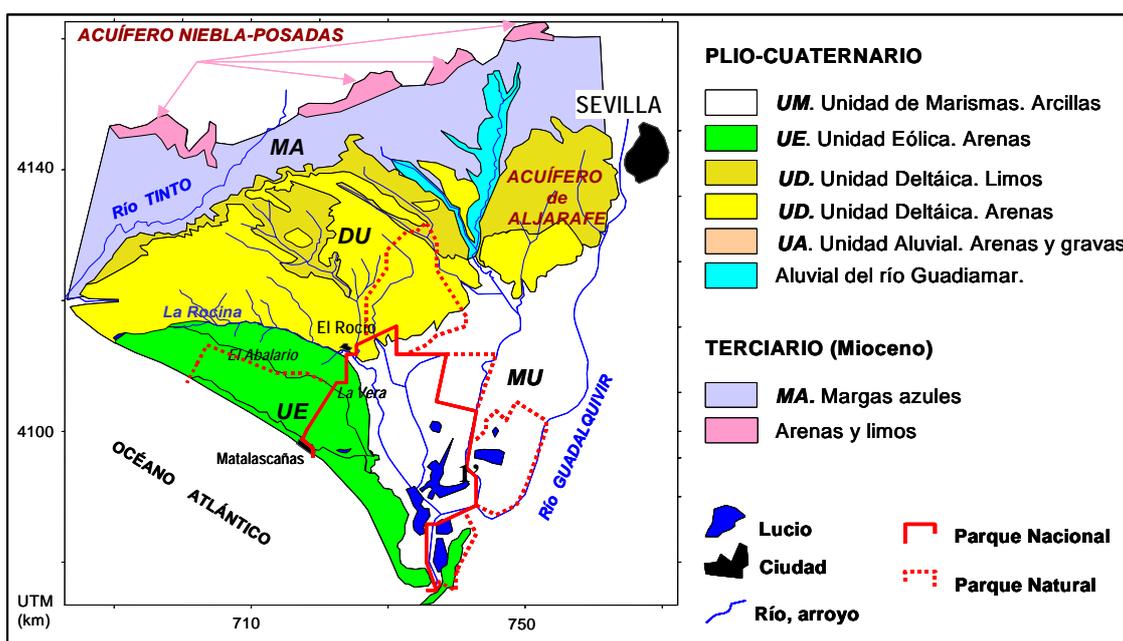


Fig. 1.- Ubicación y geología del sistema acuífero de Doñana.

Geología e hidrogeología

El acuífero es en realidad un sistema formado por sedimentos de edad pliocena a cuaternaria depositados en el arco Gadiana-Guadalquivir sobre un sustrato de arcillas arenosas y de margas azules de edad miocena y gran espesor (hasta más de 2000 m), que actúa de base impermeable del acuífero en toda su extensión. Se trata de sedimentos no consolidados y de grano fino, depositados en ambientes sedimentarios fluvio-marinos (litoral, aluvial, eólico, estuarino, mareal). El conjunto tiene una potencia variable con los máximos espesores ubicados hacia el SE (> 300 m bajo la marisma, cerca de la costa), mientras que hacia el SO (El Asperillo-El Abalarío) el espesor es < 100 m y hacia el N oscila entre 10 y 50 m.

A escala regional este conjunto de sedimentos da lugar a dos regiones bien diferenciadas hidrogeológicamente que están, no obstante, en continuidad lateral: las arenas, que ocupan todo el sector occidental desde el río Tinto hasta las marismas del Guadalquivir, y se prolongan por el N hacia Villamanrique de la Condesa y hasta el río Guadiamar, y la marisma

(Fig. 1). El dominio de arenas constituye, a grandes rasgos, el sector libre del acuífero; bajo la marisma está el sector confinado. Las características geológicas e hidrogeológicas se describen con detalle en Salvany y Custodio (1995), Lozano (2004).

La recarga al acuífero procede de la infiltración de la lluvia en el sector no confinado. A escala regional el agua subterránea se mueve principalmente desde las zonas no confinadas hacia la confinada bajo la marisma, hacia el mar y hacia los arroyos, que son drenes del acuífero (destacan La Rocina y arroyo del Partido).

Las arcillas y limos que hay bajo la marisma contienen agua salada congénita que se ha ido desplazando muy lentamente, desde el momento de su formación hasta la actualidad, mediante flujo vertical ascendente hacia la superficie de la marisma (Konikow y Rodríguez-Arévalo, 1993). El sector SE del acuífero confinado (gravas y arenas de la Unidad Aluvial) también contiene agua de salinidad inicialmente marina modificada posteriormente por distintos procesos físicos y químicos (Manzano et al., 2001; Manzano y Custodio, 2004). Se trata de agua marina, atrapada en los poros de los sedimentos durante la deposición de éstos en tiempos pasados, en los que el nivel marino era más bajo que el actual. Esta masa de agua salina no ha podido ser desplazada hacia el mar por el agua dulce recargada en los últimos miles de años en las arenas debido a la pequeña cota topográfica existente en la zona desde la estabilización del nivel del mar hace unos 6000 años.

En condiciones de flujo natural la descarga del acuífero tiene lugar en forma de salida difusa al mar, a los ríos, arroyos y centenares de pequeños humedales freáticos ubicados sobre el manto eólico, en los que se evapotranspiran flujos ascendentes de agua en las proximidades del contacto arenas-arcillas. Estas condiciones están modificadas desde hace más de 25 años debido a la extracción intensiva y localizada de aguas subterráneas, que ha sustituido parcialmente la descarga natural. Los pozos agrícolas se concentran a lo largo del contacto arenas-marisma, donde extraen buena parte del agua recargada en las áreas no confinadas (Custodio y Palancar, 1995; Trick y Custodio, 2004).

La extracción localizada e intensiva de aguas subterráneas ha ocasionado, además de la ya mencionada disminución de la descarga natural, la inversión del sentido de los flujos en el sector agrícola del NE de la marisma y la inducción del deterioro de la calidad del agua en pozos de riego de la zona. Flujos que antes eran ascendentes desde niveles profundos confinados (y con agua dulce en esta zona) hacia las arcillas de marisma (con agua intersticial salina), son ahora descendentes desde las arcillas hacia las arenas y gravas, transfiriendo sales hacia éstas. Adicionalmente, el equilibrio agua dulce/agua salada en la propia Unidad Aluvial se ha perturbado, desencadenando reacciones químicas que modifican las características del agua (intercambios iónicos, desequilibrios minerales, cambios redox) y desplazando la interfaz (y las reacciones modificadoras) hacia unas captaciones y alejándola de otras. Estas modificaciones tienen una clara repercusión en el fondo hidroquímico natural (Manzano et al., 2005).

Fuentes del fondo hidroquímico natural en el acuífero

Las principales fuentes del fondo natural del agua subterránea son la composición química de la lluvia, que debe ser considerada como el fondo natural mínimo de un acuífero, el resultado de su concentración por evaporación y transpiración y la mineralogía del medio. Además,

dado que las fuentes potenciales y los procesos de contaminación son ubicuos, se han listado y se ha estudiado la presencia de indicadores de modificación del fondo natural.

- Composición química de la lluvia

Los 34 datos disponibles tienen distintas procedencias y ubicación aleatoria, y fueron elaborados por Iglesias et al. (1996). Los percentiles 25, 50 y 75 de los componentes mayoritarios, el pH y la conductividad eléctrica (CE) se muestran en la Tabla 1, que ilustra la composición característica de las muestras disponibles.

El agua de lluvia local es de tipo Na-Cl. La mayoría de las relaciones iónicas indican que la fuente principal de la deposición seca y húmeda es el aerosol marino. Sin embargo, la relación SO_4/Cl (concentraciones en meq/L) señala un exceso de sulfato ($SO_4/Cl = 0,2 - 0,9$) respecto al agua de mar ($SO_4/Cl = 0,11$). Sólo alrededor del 30% del S en la lluvia es de origen marino, el resto puede ser atribuido, dependiendo de la zona, a otras fuentes (en estudio):

a) En áreas sin influencia agrícola significativa, al aporte atmosférico de partículas con S procede del polígono industrial de Huelva (situado unos 30 km al O de la zona de recarga y en la trayectoria de los vientos más frecuentes en Doñana) y de las actividades mineras (sulfuros metálicos) en las numerosas explotaciones a cielo abierto de la franja pirítica Hispano-Portuguesa, al N y NO de Doñana.

b) Parte del sector estudiado está en cultivo, por lo que adicionalmente a la fuente atmosférica los agroquímicos son también, localmente, fuente de S para el agua subterránea.

Tabla 1. Composición característica de 34 muestras de agua de lluvia tomadas en distinto lugar y momento en el sector occidental del acuífero (de Iglesias et al., 1996). CE: conductividad eléctrica.

Componente mg L ⁻¹	percentiles		
	25%	50%	75%
HCO ₃	6,1	8,54	16,46
SO ₄	1,92	3,37	8,17
Cl	4,26	7,8	11,35
NO ₃	0,06	0,12	0,62
Na	3	4,14	6,21
K	0,39	0,78	1,117
Ca	1,6	2,2	4,8
Mg	0,48	0,73	1,57
NH ₄	0	0,18	0,54
CE μS cm ⁻¹	37	50	69
pH	5,8	6,2	6,7

- Mineralogía del medio

La mineralogía del acuífero es predominantemente silíceo, con algunas diferencias espaciales debidas a los minerales acompañantes: feldspatos de K y Na (microclina y albita), illita, clorita y caolinita, como componentes menores, y carbonato cálcico. El CaCO₃ está presente en amplias zonas en forma de granos detríticos o de restos fósiles, pero está completamente ausente en las capas más someras del sector occidental del manto eólico (área de El Abalarío, La Mediana, La Rocina), donde ha sido ya disuelto y desplazado por el agua de recarga.

- Fuentes potenciales de contaminación.

Aunque se trata del aspecto aún menos estudiado y conocido, las siguientes fuentes de contaminación urbana, agrícola e industrial abundan en la zona de recarga del acuífero:

- La actividad agraria (agricultura y ganadería), ampliamente extendida sobre las arenas y limos y causante de la contaminación difusa del suelo y del agua (superficial y subterránea más o menos somera) con nutrientes, plaguicidas y metales pesados. Localmente se ha identificado la presencia de SO₄, NO₃, Co, Cu, Br y Zn en arroyos y en aguas subterráneas hasta 20-30 m de profundidad en concentraciones superiores a las aportadas por la lluvia y por la litología.

- La industrias que manipulan productos vegetales (principalmente relacionadas con la aceituna), concentradas en algunas poblaciones ubicadas en el sector N de acuífero libre (Almonte, Hinojos, Pilas), ocasionan la contaminación de ríos y arroyos con materia orgánica y con Na (procedente del tratamiento de la oliva con sosa).

- Buena parte de la red de saneamiento urbana ha sido construida en los últimos 15-20 años, aunque hace menos de 5 años algunos núcleos vertían las aguas negras a cauces o a la marisma sin tratamiento previo.

Materiales y métodos

El estudio del fondo hidroquímico natural se ha centrado, principalmente, en el sector occidental no confinado del sistema acuífero, coincidente aproximadamente con la unidad geomorfológica llamada Manto Eólico Litoral de Doñana (coincidente con la Unidad Eólica en la Fig. 1). Con una extensión de 400 km², sus límites son el mar, el arroyo de Las Madres al O, el arroyo de La Rocina al N y la marisma al E. Es la zona potencialmente menos alterada, ya que alberga los espacios protegidos más antiguos de Doñana. No obstante, aunque con menos detalle, también se ha estudiado un perfil longitudinal desde el área de recarga al N de la marisma hasta los niveles permeables confinados.

Se han usado tanto datos históricos como nuevos, obtenidos en el marco del proyecto BaSeLiNe. La información química previa existente sobre componentes mayoritarios y algunos isótopos ambientales es abundante y había sido ya interpretada en estudios anteriores (Manzano et al., 1991; Poncela et al., 1992; Iglesias, 1999; Manzano et al., 2001; Lozano et al., 2002; Lozano, 2004). Para el nuevo estudio se tomaron y analizaron alrededor de un centenar de nuevas muestras en dos campañas (noviembre de 2000 y julio de 2001). En todas se analizaron los componentes mayoritarios y algunos minoritarios, los componentes traza, el tritio, el ¹⁸O y ²H y, en 13 muestras, el ¹³C y el ¹⁴C. La mayoría de las muestras proceden de sondeos nido con un solo tramo de rejilla en cada tubo, unas pocas proceden de sondeos y pozos multirejilla y otras pocas proceden de lagunas. Las profundidades varían entre unos pocos y más de 150 m.

Tanto los elementos traza como los componentes mayoritarios se analizaron en el British Geological Survey (Wallingford, RU) y en el Instituto Geológico y Minero de España (Tres Cantos, Madrid) mediante ICP-AES. La coherencia entre ambos laboratorios se comprobó mediante 10 duplicados. Adicionalmente, en 24 de las muestras (aguas dulces y salinas) se

analizó Br y Cl mediante cromatografía iónica de paso lento (en el IGME) para caracterizar y/o confirmar el origen de la salinidad (estos datos no se comentarán de forma particularizada pero están integrados en las conclusiones generales). El tritio se analizó en el CEDEX (Centro de Experimentación de Obras Públicas, Madrid), algunos análisis de ^{18}O y ^2H se realizaron en el CSIC de Granada (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y el resto se analizó en el CEDEX; el ^{13}C y el ^{14}C se analizaron en la Universidad de Berna (Suiza).

Para el estudio de cambios temporales y espaciales se contó, además de con numerosos datos propios, con series temporales de evolución piezométrica y de componentes mayoritarios procedentes de las redes de control IGME y del antiguo IARA (Instituto Andaluz de Reforma Agraria). El periodo estudiado abarca desde 1973 a 2000 (los datos del IARA sólo llegan a 1995), con una frecuencia de medidas variable entre quincenales y unas pocas medidas anuales. Se estudiaron unos 40 pozos y sondeos, con series de entre 100 y 400 medidas.

Para identificar e ilustrar los distintos tipos de aguas, su evolución espacial y temporal y la identificación de posibles tendencias evolutivas, se usaron tratamientos estadísticos simples y gráficos hidrogeológicos clásicos. El estudio se apoyó con un análisis estadístico (con SPSS8.0) de las variables más significativas. Los resultados se representaron en diagramas de cajas y se han usado para ilustrar las variaciones de la composición química del agua entre unidades superpuestas verticalmente.

Resultados. Características del fondo natural

- Tipos químicos de aguas

Una primera aproximación a escala regional muestra que la salinidad de las aguas varía tres órdenes de magnitud. Además, al dibujar todas las muestras en diagramas de Piper o similares parece que muchas de las aguas son resultado de una mezcla entre dos componentes extremos (Fig. 2): uno dulce, con $\text{CE} \leq 1 \text{ mS cm}^{-1}$ y principalmente de tipo Na-Cl (localmente NaCa- ClHCO_3 o Ca- HCO_3); otro salino, con $\text{CE} = 1\text{-}80 \text{ mS cm}^{-1}$ y mayoritariamente de tipo Na-Cl.

El extremo dulce de tipo Na-Cl corresponde al agua subterránea más característica del sector occidental del acuífero hasta los 40-50 m de profundidad, mientras que las aguas dulces de tipo NaCa- ClHCO_3 corresponden al agua característica del sector al N de la marisma. El extremo salino es característico del sector confinado, y también de algunos niveles someros del Manto Eólico alrededor de las lagunas freáticas internas del cordón dunar costero, que están sometidas evaporación. Algunas muestras son en realidad resultado de la mezcla vertical entre agua dulce más o menos profunda fluyendo hacia arriba -en o cerca del contacto arenas-marisma- y agua salina intersticial de las arcillas, pero muchas otras resultan de la concentración evaporativa en y alrededor de las lagunas costeras. Adicionalmente, las aguas freáticas de la vertiente marina del cordón dunar deben su salinidad principalmente al aerosol marino.

El rango de variación del fondo hidroquímico natural de las aguas dulces y salinas se ha obtenido mediante un tratamiento estadístico básico. No obstante, los valores característicos y los rangos no se describen aquí, pues en este contexto se considera más relevante la interpretación de su evolución tridimensional y de los procesos físico-químicos responsables de esos rangos.

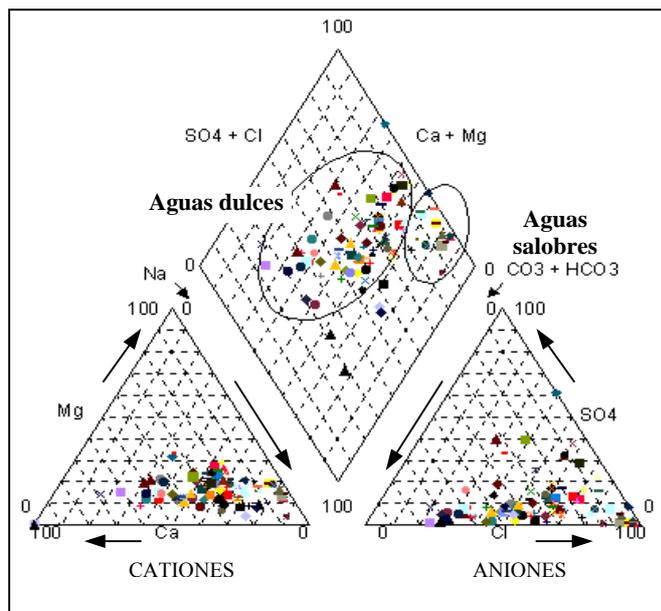


Fig. 2. Aguas subterráneas representativas del área estudiada. Los círculos discriminan las aguas de tipo Na-Cl que son dulces ($\leq 1 \text{ mS cm}^{-1}$) de las que son salinas ($> 1 \text{ mS cm}^{-1}$).

- Evolución del fondo natural a lo largo del flujo y procesos de control

En el sector occidental del acuífero el fondo hidroquímico evoluciona a lo largo del flujo de la siguiente forma (Fig. 3):

- Las aguas someras y de profundidades medianas son de tipo Na-Cl y de baja mineralización ($CE < 0,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). Según estudios anteriores, este agua resulta de la infiltración de agua de lluvia local ligeramente evaporada que disuelve CO_2 del suelo y también feldespatos de Na y K.
- Las aguas más profundas ($> 50 \text{ m}$) son más mineralizadas y de tipo Ca- HCO_3 debido a la disolución de calcita, presente sólo en las capas profundas y no en las someras.
- Hacia el E, en las proximidades de los sedimentos de estuario y marisma las aguas se hacen salinas y luego saladas, principalmente por mezcla con el agua marina congénita de los sedimentos. Se ha identificado un cuerpo de agua subterránea muy salina ($> 40 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) que ocupa, a grandes rasgos, la mitad SE de los sedimentos que rellenan la marisma. Su origen detallado y situación hidrodinámica no son del todo conocidos. Una posible causa es la recirculación de agua de mar evaporada cuando la marisma era mareal (Konikow y Rodríguez-Arévalo, 1993), pero esto no explica la presencia de aguas muy salinas hasta 300 m de profundidad en el área de Vetalengua-Marismillas (Manzano et al., 2001).

Bajo la marisma se desarrolla una ancha zona de mezcla de NO a SE cuya geometría no se conoce bien debido a la dificultad de perforar sondeos de observación adecuados y de obtener muestras representativas de un acuífero que es multicapa. Apoyándose en observaciones locales se pueden identificar los siguientes procesos responsables del cambio del fondo natural en la zona de mezcla:

- incremento de la proporción de agua marina;
- equilibrio con calcita;
- reducción de sulfatos;
- intercambio iónico entre Na en el agua y Ca y/o Mg en la fase sólida.

Esta evolución representa también, razonablemente, la observada a lo largo del flujo a una escala espacial mayor: en el sector de acuífero no confinado al N de la marisma, con espesores menores que en sector occidental (< 50 m) y composición mineral silíceo y carbonatada en toda la columna sedimentaria, el agua es de tipo NaCa-HCO₃Cl o incluso Ca-HCO₃, pero conforme el flujo se aproxima a la zona confinada bajo marisma el tipo químico evoluciona rápidamente a Na-Cl, y las aguas se hacen salinas y luego saladas.

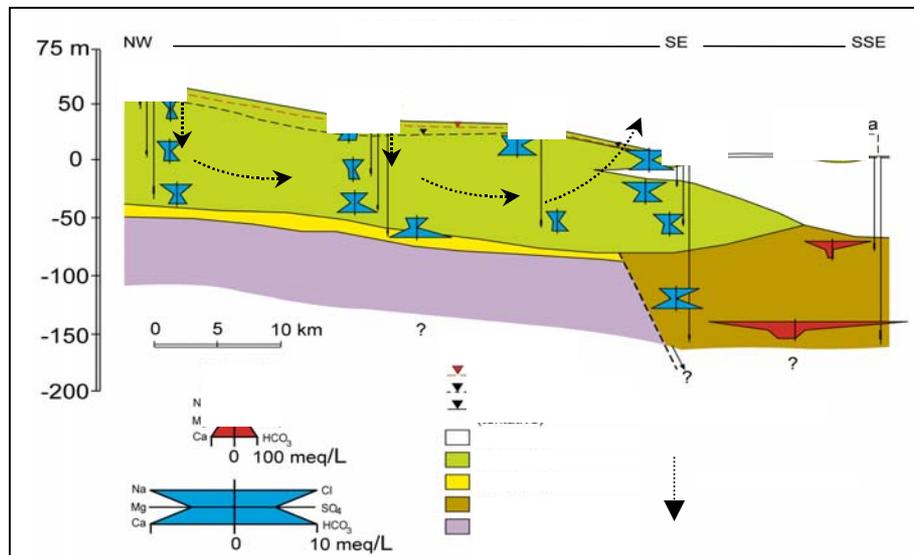


Fig. 3. Evolución de la composición química del agua subterránea en el sentido del flujo en el sector occidental de recarga y hasta el área confinada bajo la marisma.

- Variaciones temporales del fondo natural y causas

Tras el estudio conjunto de series químicas y piezométricas, combinado con el conocimiento sobre la evolución de la explotación de aguas subterráneas y de los usos del suelo en cada zona, sólo unos pocos de los 40 pozos estudiados muestran variaciones temporales de composición. Además, los cambios son sutiles, y no se tiene el mismo grado de certeza sobre las posibles causas de todos ellos, siendo necesario realizar algunos estudios complementarios de contraste. Se han observado tres tipos principales de evolución en otras tantas zonas:

- Zona agrícola al N de la marisma (transición arenas no confinadas-gravas y arenas confinadas). Es la zona de explotación más intensa del acuífero. Se observa una salinización débil del agua debida al desplazamiento de la interfaz agua dulce-agua salina de S a N, hacia las captaciones. En general las concentraciones iónicas aumentan con la proporción de agua marina.

Muchos pozos muestran salinización temporal y repetitiva, lo cual se atribuye a los desplazamientos de aproximación y alejamiento de la zona de mezcla a las captaciones siguiendo el patrón estacional de explotación. Esta evolución no se aprecia con los gráficos convencionales de evolución química versus tiempo, y sólo se ha podido observar al dibujar las concentraciones de los distintos componentes versus la de Cl. En el ejemplo de la Fig. 4 se ve que hay oscilaciones de composición entre una campaña de muestreo y la siguiente.

También se ve que cuando el Cl aumenta (debido al desplazamiento de la interfaz hacia el pozo), el Na lo hace menos de lo previsto, el Ca aumenta mucho más de lo esperable y el HCO_3 disminuye también más de lo esperable. Todo ello apunta hacia la ocurrencia de procesos bien conocidos en situaciones de intrusión salina: intercambio iónico de Na en el agua por Ca adsorbido y precipitación de CaCO_3 al aumentar la actividad del Ca en el agua a causa del intercambio. La evolución del Mg es menos clara y se debe a intercambio iónico (con Na y quizás con otros) y a cambios en el estado de saturación de la dolomita; el SO_4 aumenta menos de lo esperable debido a la existencia de condiciones redox. La viabilidad termodinámica de estos procesos se ha validado mediante modelación hidrogeoquímica con PHREEQC.

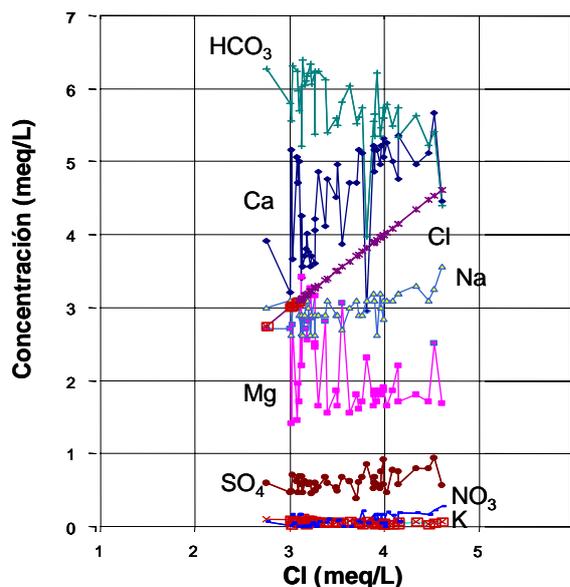


Fig.4. Evolución de la composición química en un pozo de la zona agrícola al NE de la marisma. Los cambios observados son temporales, pero se deben al régimen estacional de bombeos y no muestran un patrón evolutivo claro al dibujar las concentraciones vs el tiempo. Sólo se observan claramente al dibujar las concentraciones de los otros solutos vs la de Cl.

- Antigua zona agrícola al NO de El Rocío (el cultivo se abandonó a comienzos de la década de 1990). Se observa una débil mineralización que parece seguir un patrón climático. En una primera aproximación se atribuye al desplazamiento por el agua de recarga, e incorporación a la zona saturada, de las sales remanentes en la parte alta del suelo desde la época de cultivo activo. Si esto es así, cabe esperar que en los próximos años sea uno de los mecanismos de contaminación más extendidos.

- Área de Ribatehilos (zona protegida del Parque Natural en las inmediaciones de El Abalario; no ha existido actividad humana significativa). Parece existir una débil salinización del agua más somera (< 10 m) pero sólo durante ciertos años. Dada la ausencia de actividad humana se atribuye también a factores climáticos: la mayor concentración de la lluvia y del agua de recarga durante los periodos secos.

- Variación con la profundidad en el sector occidental y causas

La evolución de los componentes mayoritarios con la profundidad en el sector occidental se ha introducido en la Fig. 3. La evolución de algunos componentes minoritarios y trazas es coherente con el modelo antes propuesto y además añade nueva información. La Fig. 5 resume los parámetros estadísticos de aquellos componentes cuya concentración varía significativamente con la profundidad. La expresión Unidad Superior se refiere a la parte superior e intermedia de la Unidad Eólica, donde no hay carbonatos; Unidad Inferior se

refiere a la parte inferior de la unidad aluvial de arenas, donde sí hay carbonatos. Casi todos los componentes presentan mayor rango de variación de concentraciones en la Unidad Superior que en la Inferior como reflejo de las variaciones en el agua de recarga, pero atendiendo al valor de la mediana o del percentil 75 se pueden observar distintas situaciones:

- Ca, HCO₃, Ba, Sr y Mn son claramente más abundantes en la Unidad Inferior. Salvo el Mn, los demás se pueden explicar por la disolución de los carbonatos biogénicos, presentes en esta unidad y no en la Superior. Aparentemente el Mg no forma parte de este grupo, sugiriendo una escasa o nula presencia de dolomita.- Na, Cl y SiO₂, y quizá también el Mg, tienen concentraciones similares en ambas unidades. Dada la naturaleza poco reactiva de los materiales que las forman aparte de los carbonatos (arenas silíceas con algunos feldespatos de Na y K), ello apunta a un origen común en el agua de recarga equilibrada con la sílice. Las variaciones de origen climático-edáfico y de proximidad a la línea de costa explicarían el mayor rango de variación en la Unidad Superior.

- SO₄, NO₃, Co, Cu and Zn son claramente más abundantes en la Unidad Superior. Como las posibles fuentes litológicas son las mismas en ambas unidades (silicatos), es claro que en la Unidad Superior hay una o más fuentes adicionales. A primera vista estas fuentes no deben ser activas desde hace largo tiempo (ver siguiente apartado), pues en ese caso estos componentes habrían alcanzado ya la Unidad Inferior. En el siguiente párrafo se discuten las posibles fuentes.

- Indicadores de contaminación

En los niveles más someros (< 40 m) del sector occidental no confinado el fondo natural ha sido ya modificado por las siguientes actividades humanas:

a) Agricultura. En aguas poco profundas de las zonas agrícolas se ha medido hasta 100 mg L⁻¹ de NO₃. Aparte de la lluvia (con NO₃ < 1 mg L⁻¹) las únicas fuentes de N son la agricultura (localizada) y la ganadería extensiva (generalizada hasta hace pocos años). Como se ha acaba de ver, en el sector occidental del acuífero los rangos de variación de SO₄, NO₃, Zn, Co o Cu y las medianas son mayores en los niveles superiores que en los más profundos. Ello sugiere un origen común en los agroquímicos y una situación de tránsito hacia las capas profundas. Esto es coherente con los tiempos de tránsito calculados mediante tritio, que oscilan entre unos pocos años en los 10 m superiores del acuífero y más de 40 años a 35-40 m de profundidad (Iglesias, 1999; Custodio, 1994).

b) Contaminación atmosférica. Los metales pesados se han encontrado tanto en zonas agrícolas como en áreas protegidas, donde no hay actividad humana (Iglesias, 1999; BaSeLiNe, 2003). En zonas agrícolas los agroquímicos pueden ser la fuente, pero en las áreas protegidas la mayor concentración en las capas superiores parece reflejar una incorporación con el agua de recarga de elementos aportados hasta aquí por vía atmosférica. Adicionalmente, y como ya se mencionó antes, la relación SO₄/Cl en la lluvia local indica un exceso de SO₄ con respecto al aporte del aerosol marino.

Dos fuentes de contaminación pueden contribuir a este sulfato adicional: las emisiones de gas y de partículas sólidas en el polígono industrial de Huelva y el polvo de piritita transportado por el viento desde las numerosas explotaciones de sulfuros metálicos a cielo abierto en la franja pirítica.

En cuanto al sector confinado de acuífero, las edades calculadas con ^{14}C (modelo de Pearson) oscilan entre unos pocos y > 15 kaños. Sin embargo, todas las muestras analizadas, incluso las de aguas profundas en sondeos dentro de la marisma, tienen cierta proporción de aguas más jóvenes de 50 años, como indica la presencia bien de tritio medible o bien de NO_3 . En las aguas salinas de pozos agrícolas del NE de la marisma el NO_3 (entre 0,3 y 100 mg L^{-1}) se atribuye a la actividad agrícola. En las aguas profundas de sondeos dentro de la marisma el origen más probable es el agua usada en la perforación de los sondeos, que es difícil de desplazar de un medio con muy baja permeabilidad y sometido a un pequeño gradiente hidráulico (Manzano et al., 2001).

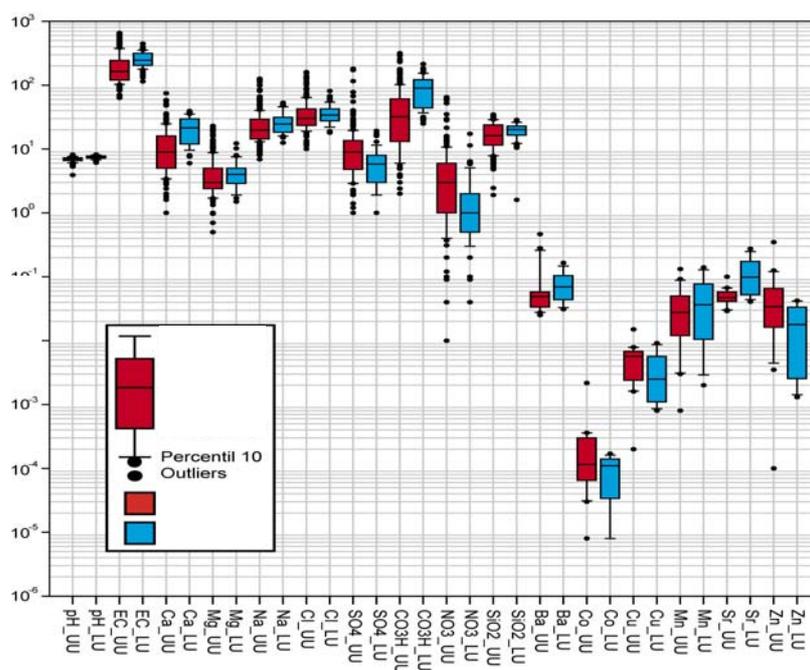


Fig. 5. Diagramas de caja de los elementos cuya concentración varía significativamente con la profundidad en el sector occidental de recarga. La Unidad Superior (UU) contiene arenas sin carbonatos; la Unidad Inferior (LU) contiene arenas y gravas con restos de carbonatos.

Conclusiones. Origen del fondo hidroquímico natural del acuífero de Doñana

Los estudios para caracterizar el fondo natural del acuífero, su evolución y posible modificación por contaminación se han centrado principalmente en el sector no confinado occidental, y menos intensivamente, en el sector no confinado al N de la marisma. Integrando los resultados del estudio realizado en el marco del proyecto BaSeLiNe con los de estudios anteriores del mismo grupo (Iglesias, 1999; Manzano et al., 2001; Lozano, 2004) se ha propuesto el siguiente modelo hidrogeoquímico para explicar el origen del fondo natural del acuífero:

- En las áreas no confinadas el fondo natural está controlado principalmente por los siguientes procesos:

- La composición del agua de lluvia, que es de tipo Na-Cl.
- Disolución de CO_2 durante la infiltración.

- Concentración evaporativa durante la infiltración.
- Equilibrio con sílice en los niveles más someros.
- Disolución de feldespatos de Na y K en los niveles más someros.
- Disolución CaCO_3 . En el sector occidental de recarga esto tiene lugar solo en los niveles más profundos, pues los someros no tiene carbonatos. En el sector al N de la marisma tiene lugar ya en la zona no saturada, pues los carbonatos son ubicuos en todo el acuífero.
- El agua resultante tiene una mineralización entre baja y media (< 0.2 a $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).

En los niveles superiores de las zonas no confinadas ($< 40 \text{ m}$) el fondo natural está ya modificado por distintas actividades humanas. En las áreas agrícolas la modificación se manifiesta por la presencia de SO_4 , NO_3 , metales pesados, Br, etc. hasta los 25-35 m en concentraciones superiores a los aportes litológicos. En las áreas protegidas occidentales, donde nunca ha habido agricultura, las mayores concentraciones de algunos metales de procedencia no litológica en los niveles superiores de arenas respecto a los niveles más profundos refleja la entrada con el agua de recarga de contaminantes procedentes, por vía aérea, del área industrial de Huelva y/o de las numerosas explotaciones mineras a cielo abierto de la franja pirítica al NO y N de Doñana. Los tiempos de tránsito calculados con tritio apoyan la hipótesis de una fuente atmosférica y relativamente reciente: unos pocos años para las líneas de flujo hasta 10 m de profundidad y > 40 años para las líneas de flujo por debajo de 35-40 m. Por otro lado, las edades de ^{14}C indican que las aguas más antiguas del sector no confinado son menores de unos pocos centenares de años.

- Siguiendo las principales trayectorias regionales del flujo de agua subterránea desde los sectores no confinados al O y N de la marisma hasta la zona confinada (de N a S y de NO a SE), el principal cambio del fondo hidroquímico natural es la salinización por mezcla con agua marina congénita atrapada tanto en las capas permeables confinadas como en las arcillas confinantes. De NO a SE se desarrolla una zona de mezcla relativamente ancha cuya geometría no está aún bien conocida.

- En las zonas confinadas el fondo natural cambia principalmente a causa de los siguientes procesos:

- Mezcla con agua de mar antigua modificada químicamente.
- Equilibrio con calcita, con eventual disolución o precipitación controlados por las proporciones de mezcla agua dulce/agua marina y por los intercambios iónicos que tienen lugar (ambos pueden variar localmente con el régimen de bombeos).
- Intercambio iónico (Na en el agua por Ca y/o Mg adsorbidos) en los frentes de mezcla móviles por los bombeos agrícolas del NE de la marisma.
- Reducción de sulfato (todas las muestras estudiadas tienen menos de lo previsto por mezcla conservativa).
- Probable incorporación de C al agua desde la materia orgánica sedimentaria. Aunque en estudios anteriores se sugiere (Baonza et al., 1984), los estudios aquí realizados con ^{13}C no lo han confirmado en las áreas investigadas.
- Las aguas mezcla resultantes tienen salinidades que oscilan entre $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

En resumen, en la zona no confinada occidental del acuífero la hidroquímica del agua subterránea es básicamente fondo natural, salvo en el sector agrícola cercano a La Rocina y El Rocío, mientras que en la zona no confinada al N el fondo natural está ya modificado, de forma generalizada, principalmente por la actividad agrícola. En el sector confinado del acuífero la hidroquímica corresponde básicamente al fondo natural, con algunas modificaciones en el área agrícola al NE de la marisma.

Referencias

- BaSeLiNe, 2003. *Natural BaSeLiNe quality in European aquifers. A basis for aquifer management*. www.bgs.ac.uk/hydrogeology/baseline/europe/EU_Baseline.pdf
- Baonza, E., Plata, A. y A. Silgado, 1984. *Hidrología isotópica de las aguas subterráneas del Parque Nacional de Doñana y zona de influencia*. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), Madrid, *Cuadernos de Investigación C7*: 1–139.
- Custodio, E. 1994. Posibles procesos de contaminación agrícola de aguas subterráneas en el área de Doñana (Huelva). Análisis y Evolución de la Contaminación de las Aguas Subterráneas en España. Alcalá de Henares. Asoc. Intern. Hidrogeólogos-Grupo Español, II: 283-308.
- Custodio, E. y M. Palancar, 1995. Las aguas subterráneas en Doñana. *Revista de Obras Públicas*, Madrid, 142, 3340, 31–53.
- Iglesias, M. 1999. *Caracterización hidrogeoquímica del flujo del agua subterránea en El Abalario, Doñana, Huelva*. Tesis Doctoral. ETSICCPB, UPC, Barcelona.
- Iglesias, M., Custodio, E., Giráldez, J.V., Manzano, M. y R. Ordóñez, 1996. Caracterización química de la lluvia y estimación de la recarga en el área de El Abalario, Doñana, Huelva. *Actas del IV Simposio sobre el Agua en Andalucía*. ITGE (ed.), Madrid: 99-121.
- Konikow, L.F. y J. Rodríguez-Arévalo, 1993. Advection and diffusion in a variable-salinity confining layer. *Water Resources Research*, 29 (8): 2747-2761.
- Lozano, E.; Delgado, F.; Manzano, M. y Custodio, E. 2002. Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas y superficiales de la Vera del Parque Nacional de Doñana (SW de España). *Groundwater and Human Development* (Bocanegra, Martínez y Massone, eds.). Univ. Mar del Plata, Argentina: 1348-1358.
- Lozano, E. 2004. Las aguas subterráneas en los Cotos de Doñana y su relación con las lagunas. Tesis doctoral, ETSICCPB, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.
- Manzano, M. y E. Custodio, 2004. Groundwater baseline composition of the Doñana aquifer (SW Spain) and geochemical controls. *4ª Asamblea Hispano-Portuguesa de Geodesia y Geofísica*, Figueira de Foz, Portugal, Febrero de 2004.
- Manzano, M.; Custodio, E. y R. Poncela, 1991. Contribución de la hidrogeoquímica al conocimiento de la hidrodinámica de los acuíferos del área de Doñana. *Actas del III Simposio sobre el Agua en Andalucía*, IGME (ed): 477-486.
- Manzano, M.; E. Custodio, H.H. Loosli, M.C. Cabrera, X. Riera y J. Custodio, 2001. Palaeowater in coastal aquifers of Spain. *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of Groundwater since the late Pleistocene*. (Edmunds, W.M. y Milne, C.J., eds.). Geological Society London, Sp. Publ. 189, 107-138.
- Manzano, M.; E. Custodio; C. Mediavilla y C. Montes, 2005. Effects of localised intensive aquifer exploitation on the Doñana wetlands (SW Spain). En: *Intensive Use of Groundwater*. Intern. Assoc. of Hydrogeologists, Selected Papers, 7. Balkema.
- Poncela, R.; Manzano, M. y E. Custodio, 1992. Medidas anómalas de tritio en el área de Doñana. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, XVII: 351-365.
- Salvany, J.M. y E. Custodio, 1995. Características litológicas de los depósitos pliocuaternarios del Bajo Guadalquivir en el área de Doñana: implicaciones hidrogeológicas. *Rev. Soc. Geol. De España*, 8, 1-2,.: 21-31.
- Trick, Th. y E. Custodio, 2004. Hydrodynamic characteristics of the western Doñana Region (area of El Abalario), Huelva, Spain. *Hydrogeology Journal* 12: 321-335.