

Nuevos datos hidroquímicos e isotópicos en el manantial kárstico de Maro (Nerja, Málaga). Consideraciones sobre el origen de los solutos y de la influencia de la ventilación en la zona vadosa

New hydrochemical and isotopic data in the karstic spring of Maro (Nerja, Málaga). Considerations on the origin of solutes and on the influence of the vadose zone ventilation

Iñaki Vadillo¹, José Benavente², Cristina Liñán^{1,3}, Francisco Carrasco¹ y Alberto Soler⁴

¹ Grupo de Hidrogeología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. 29071 Málaga, España. vadillo@uma.es, fcarrasco@uma.es

² Instituto de Investigación del Agua, Universidad de Granada. C/ Ramón y Cajal 4, 18071 Granada, España. jbenaven@ugr.es

³ Fundación Cueva de Nerja. Carretera de Maro s/n, 29787 Nerja, Málaga, España. cbaena@cuevanerja.com

⁴ Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Yacimientos Minerales, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.

C/ Martí i Franqués, 08028 Barcelona, España. albertsolergil@ub.edu

ABSTRACT

The previously stated model concerning the behaviour of the karstic spring of Maro is corroborated with new data from the 2004-2014 period. Sulphate isotopes allow linking the origin of solutes with the dissolution of Mesozoic gypsum. Other hydrochemical data (pH, DO) suggest the association of the spring with relatively large and well-ventilated karstic conduits in the vadose zone of the carbonate aquifer drained by the spring. During the winter season, such conduits could be affected by pressure or temperature-driven high-PCO₂ airflows that may be responsible for local decreases in the pH of the spring water.

Key-words: Karst, hydrochemistry, isotopes, Maro spring, Nerja Cave.

RESUMEN

El modelo de funcionamiento del manantial kárstico de Maro propuesto en estudios previos se corrobora con nuevos datos del periodo 2004-2014. Los isótopos del sulfato precisan el origen de solutos por disolución de yesos mesozoicos. Otros datos hidroquímicos (pH, OD) sugieren la asociación del manantial con conductos kársticos relativamente grandes y bien ventilados dentro de la zona vadosa del acuífero carbonático triásico al que drena. En el periodo invernal, por diferencias de presión o temperatura entre el interior y el exterior de estos conductos, se pueden producir flujos de aire con PCO₂ relativamente elevada hacia los mismos, con el resultado de inducir disminuciones locales del pH del agua del manantial.

Palabras clave: Karst, hidroquímica, isótopos, manantial de Maro, Cueva de Nerja.

Geogaceta, 59 (2016), 47-50
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 13 de julio de 2015
Fecha de revisión: 20 de octubre de 2015
Fecha de aceptación: 27 de noviembre de 2015

Introducción

El manantial de Maro, con un caudal medio de unos 250 L/s, es el principal punto de drenaje visible de la M.A.S. 060.063 (Alberquillas, SE de la provincia de Málaga) integrada por materiales carbonáticos triásicos del Complejo Alpujárride. Se localiza aproximadamente a 120 m de cota y sus aguas se utilizan para abastecimiento y riego. El manantial se sitúa a escasa distancia de la Cueva de Nerja, importante monumento natural que recibe numerosas visitas.

De los estudios previos hidrodinámicos e hidroquímicos realizados en este manantial hay que destacar los llevados a cabo entre

1991 y 1992 (Andreo y Carrasco, 1993) y entre 1995 y 1998 (Liñán *et al.*, 2000). Como consecuencia de estos trabajos el comportamiento del manantial se identificó como típicamente kárstico, con flujo asociado a una red jerarquizada de conductos. Su facies hidroquímica se definió como bicarbonatada a sulfatada cálcico-magnésica. Para explicar los altos contenidos en sulfatos de sus aguas se invocaban procesos de oxidación de sulfuros o la existencia de evaporitas en el acuífero.

Desde finales de 2014 llevamos a cabo un control hidroquímico sistemático mensual del manantial y de otros puntos de agua del entorno, que incluye medidas de isótopos ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$), y de contenidos de CO_2

en la zona vadosa del acuífero y en el interior de la Cueva de Nerja. Sin embargo, entre 1998 y 2014 hemos efectuado, de manera dispersa, numerosas medidas "in situ" de variables físico-químicas y determinaciones analíticas de constituyentes mayoritarias, minoritarias y algunos isótopos. El objetivo de este trabajo es presentar buena parte de estos nuevos datos para intentar avanzar en el conocimiento hidrogeológico del manantial y del acuífero al que drena. A este respecto cabe destacar, en primer lugar, la presentación de los primeros datos de isótopos del SO_4^{2-} ($\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$), que aportan una prueba sobre el origen de ese soluto, así como medidas de oxígeno disuelto "in situ". En

segundo lugar, hemos recopilado el mayor número disponible de datos de pH y hemos analizado su distribución mensual, con objeto de encontrar claves que vinculen la composición del agua del manantial con procesos de ventilación de la zona vadosa asociados a grandes conductos kársticos, hipótesis que se había planteado en un trabajo previo (Moral y Benavente, 2010).

Área de estudio y métodos

En la figura 1 se representa la localización del manantial estudiado y de los sondeos EW y CW. El primero de ellos está sin instalar, mientras que el segundo está instalado para el suministro a las instalaciones de la Cueva de Nerja. El acuífero está limitado, lateralmente y en su base, por materiales metapelíticos paleozoicos (Fig. 1). La ubicación del manantial está condicionada por fallas que ponen en contacto al acuífero con estos últimos materiales de baja permeabilidad. La principal es la denominada "falla de Alberquillas" (Fig. 1), cuyo movimiento general implica elevación del bloque norte. El contexto hidrogeológico del área se describe en Pérez-Ramos y Andreo (2007).

Las determinaciones físico-químicas "in situ" se han realizado con un equipo Hach-Lange HQ40D.

Los análisis hidroquímicos se han realizado en los laboratorios del Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga. Las muestras para análisis isotópico del sulfato se prepararon en el Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga; el sulfato se llevó a ebullición para evitar la precipitación de BaCO_3 siguiendo métodos estándar. Las medidas isotópicas se llevaron a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona (CCIT-UB). La $\delta^{34}\text{S}$ se midió en un analizador elemental Carlo Erba (EA) acoplado en flujo continuo a un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas Finnigan Delta C IRMS. La $\delta^{18}\text{O}$ se determinó por duplicado en una unidad de pirolisis de alta temperatura Thermoquest (TC/EA) acoplada en flujo continuo con un Finnigan Matt Delta C IRMS. Los resultados se calcularon a partir de tres patrones internacionales y un patrón interno de laboratorio. Los resultados se muestran referenciados al V-SMOW para $\delta^{18}\text{O}$ y V-CDT para $\delta^{34}\text{S}$. La precisión (2σ) de las muestras calculadas a partir de los estándares internacionales

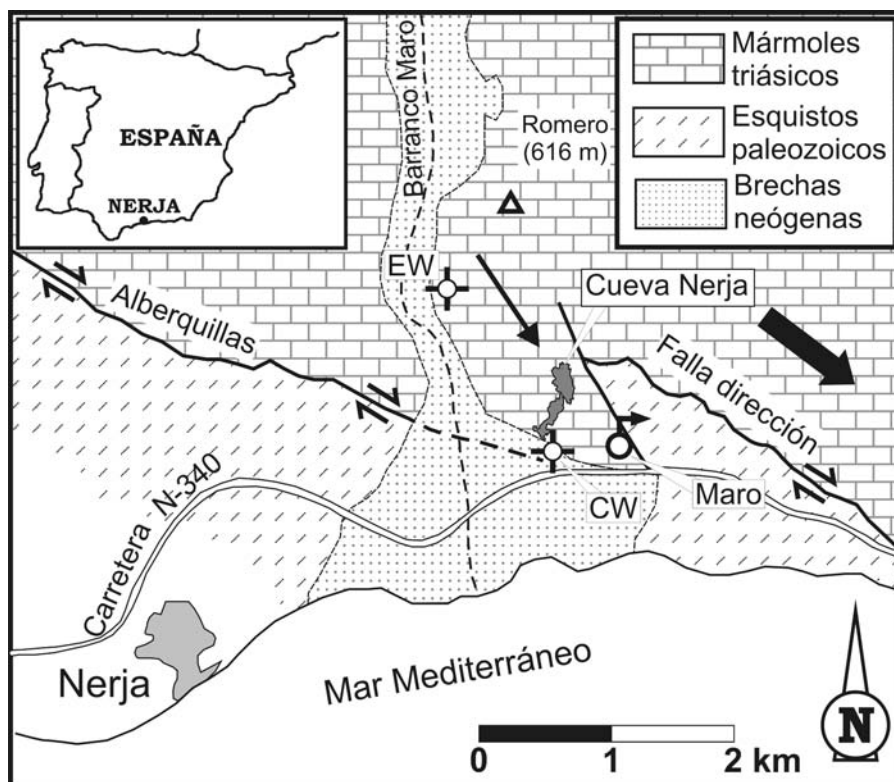


Fig. 1.- Esquema geológico y situación de los puntos estudiados. Las flechas indican la dirección aproximada del flujo subterráneo local y regional.

Fig. 1.- Geological sketch showing the location of the studied points. Arrows indicate the approximate direction of the local and regional groundwater flow.

e internos intercalados sistemáticamente en los lotes de análisis fue de $\pm 0,2\%$ para $\delta^{34}\text{S}$ y $\pm 0,5\%$ para $\delta^{18}\text{O}$.

Además de los datos de pH en el agua del manantial que se incluyen en la tabla 1, se han recopilado todos los valores disponibles de esta variable desde 1991 que existen en las bases de datos de la Fundación Cueva de Nerja. El número de datos hidroquímicos disponibles para los puntos EW y CW es mucho más limitado, sobre todo en el primero. Se han tenido en cuenta los valores medios que se presentan en Benavente *et al.* (2015a) a partir de muestreos realizados en el periodo 2010-2014.

Resultados

En la tabla I se presentan los datos hidroquímicos obtenidos. Se aprecia cómo están dentro del rango de los determinados en el estudio previo de Liñán *et al.* (2000) y que la salinidad total (CE) del manantial es intermedia entre la de los puntos EW y CW.

El diagrama de Piper (Fig. 2) indica que la evolución a partir del flujo local entre EW y Maro es congruente con un proceso de diso-

lución de CaSO_4 . Es de destacar el contenido relativamente alto de OD: alrededor de 9 mg/L en todas las determinaciones. Los contenidos de isótopos (H_2O) son menores en Maro que en CW y EW. Los casi 200 valores de pH que se han agrupado mensualmente (entre 10 valores en enero y 22 en octubre) presentan una media aritmética de 7,57 y un rango entre 7,15 (enero) y 8,45 (octubre). La desviación típica varía entre 0,14 (agosto y enero) y 0,28 (octubre). La distribución de los valores medios mensuales se representa en la figura 3. Aunque con irregularidades, es patente en el gráfico una tendencia estacional con valores bajos a finales de primavera-principios de verano y altos en invierno, con la particularidad de intercalar entre ellos un mínimo relativo (diciembre y enero). Se da la circunstancia de que estos dos últimos meses son los que, después de octubre, presentan mayor variabilidad de valores de pH, con desviaciones típicas de 0,24-0,26.

Discusión

El contenido de isótopos (H_2O) en Maro, CW y EW se ha interpretado como reflejo de una mayor componente de flujos

FECHA	CE	T	pH	OD	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	δ ¹⁸ O _{H2O}	δ ² H _{H2O}	δ ¹³ C _{CID}	δ ³⁴ S _{SO4}	δ ¹⁸ O _{SO4}
16-Jun.-04	593	19,1	7,69	9,2	100,2	26,4	9,1	0,7	217,9	170,8	16,4	0,6	-7,43	-45,07	-	15,00	16,46
27-Jul.-04	633	19,4	7,61	9,0	114,0	25,5	10,0	2,5	227,4	201,7	19,5	1,1	-	-	-	15,40	16,80
1-Set.-04	667	19,4	7,61	9,3	114,9	25,9	10,0	2,4	236,9	204,7	20,4	0,1	-	-	-	15,30	16,90
25-Oct.-04	690	18,9	7,80	9,3	118,6	27,2	11,0	2,6	218,4	215,3	21,1	0,7	-	-	-	15,50	16,70
30-Nov.-04	713	18,8	-	-	126,9	30,8	11,6	1,6	233,6	223,0	22,6	0,8	-	-	-	15,40	16,10
14-Dic.-04	612	18,7	-	-	104,0	25,0	9,5	1,3	194,8	180,2	18,5	1,2	-	-	-	15,30	15,90
7-Feb.-05	714	18,8	7,62	-	151,2	27,5	14,0	2,1	262,5	222,8	24,0	1,0	-	-	-	15,50	16,40
19-May.-05	702	19,0	7,55	-	123,8	29,0	13,0	1,6	237,2	217,3	23,6	0,9	-	-	-	15,50	16,10
28-Jun.-11	684	19,3	7,55	8,6	108,3	31,4	11,0	2,4	-	183,9	16,3	1,3	-7,37	-44,93	-	-	-
3-Ene.-12	745	18,7	7,70	9,4	137,9	34,6	13,0	2,2	-	210,4	19,2	1,4	-7,96	-43,78	-11,11	-	-
25-Jun.-13	696	19,7	7,51	8,7	87,1	25,9	9,9	2,4	204,7	156,2	22,0	1,7	-7,77	-46,39	-8,42	-	-
14-Oct.-13	761	19,4	7,70	9,1	122,3	28,5	11,2	2,6	203,0	250,4	23,2	1,4	-8,01	-45,99	-5,88	-	-
Media	684	19,1	7,63	9,1	117,4	28,1	11,1	2,0	223,6	203,1	20,6	1,0	-7,71	-45,23	-8,47	15,36	16,42
Media (1995-1998)	613	18,8	7,58	-	90,7	20,5	8,2	1,7	211,4	140,4	19,8	0,4	-	-	-	-	-
Rango (1995-1998)	346-850	17,7-19,6	7,15-8,07	-	60-132	3-37	3-21	0,5-2,5	167-266	32-290	9-40	0-1,5	-	-	-	-	-
CW (Media)	900	21,8	7,23	6,3	95,7	48,4	22,0	9,5	232,2	159,3	41,0	12,6	-6,64	-38,56	-	-	-
EW (Media)	553	20,2	7,17	6,1	20,5	17,7	6,6	2,4	224,4	17,2	27,1	3,4	-5,89	-34,18	-	-	-

Tabla I.- Resultados analíticos y sus medias aritméticas y comparación con valores del periodo 1995-1998 (Liñán *et al.*, 2000) y con datos medios de los puntos EW y CW (Benavente *et al.*, 2015a). OD: oxígeno disuelto. Contenidos en mg/L salvo pH, temperatura (T, °C), conductividad eléctrica (CE, µS/cm) y unidades delta (‰) para los contenidos isotópicos.

Table I.- Analytical results and their averages; comparison with values from the 1995-1998 period (Liñán *et al.*, 2000) and with data from the EW and CW points (Benavente *et al.*, 2015a). OD: Dissolved oxygen. Contents in mg/L except pH, temperature (T, °C), electrical conductivity (CE, µS/cm) and delta units (‰) for the isotope contents.

recargados a cotas más altas en la composición del manantial (Benavente *et al.*, 2015a). Para los isótopos del sulfato, los contenidos indican una procedencia que podría relacionarse con yesos mesozoicos,

mientras que para el δ¹³C (CID) es coherente con una disolución de calcita y dolomita en sistema abierto al CO₂ (Clark y Fritz, 1997). La representación de los datos isotópicos en el diagrama de Stemvoort y

Krouse (1994) sugiere que el origen del sulfato a partir de la oxidación de sulfuros puede descartarse en este caso.

Maro y CW son los dos únicos puntos con contenidos elevados en sulfatos en el acuífero estudiado, el cual no presenta afloramientos de yeso. Esta fase mineral ha sido identificada en sectores geológicamente afines en relación con una formación de calcoesquitos permotriásicos que se localiza a muro de la formación permeable. El que estos puntos estén en la inmediata proximidad de la falla de Alberquillas podría apuntar a que la disolución de CaSO₄ está de alguna manera condicionada por efectos de ese accidente en el sistema de flujo subterráneo.

Los equilibrios del sistema CO₂-H₂O-carbonatos permiten establecer una relación general inversa entre pH y P_{CO2}. De ambas variables hay datos previos en Andreo y Carrasco (1993) que apuntan a valores de P_{CO2} unas cuatro veces superiores en CW que en Maro, mientras que el pH es 0,4 unidades superior en Maro que en CW. La media de valores de pH en Maro en el presente trabajo (aproximadamente 7,60) resulta similar a la obtenida en estudios previos, aunque el rango alcanza un límite superior (8,45) más elevado (Tabla I). En el contexto de la zona de estudio, valores de pH superiores a 8,0 caracterizan el agua de los pequeños goteos del interior de la Cueva de Nerja, los cuales experimentan una sensible pérdida de CO₂ por la ventilación

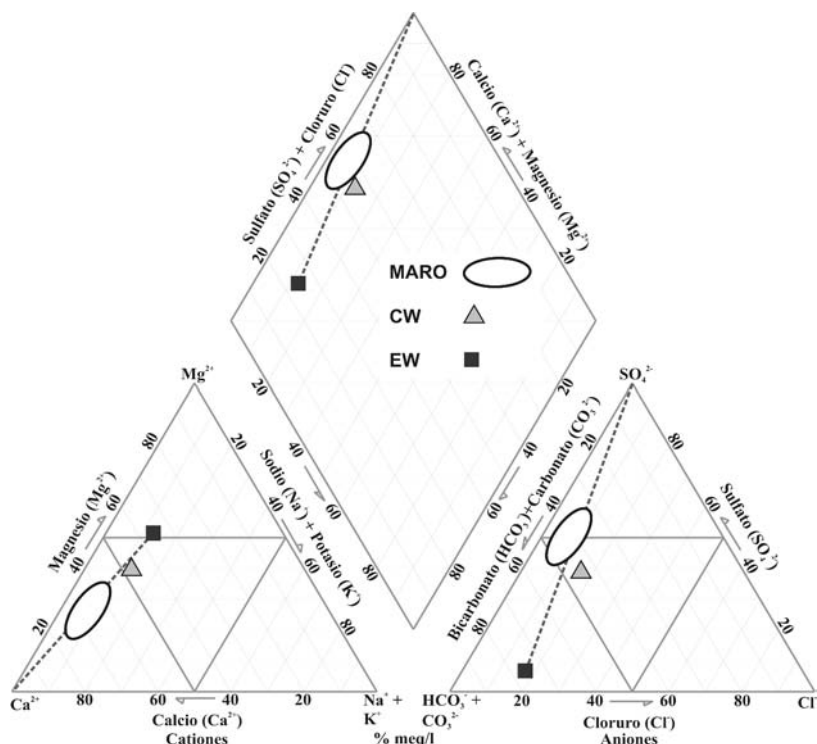


Fig. 2.- Diagrama de Piper de las muestras del manantial de Maro entre 2004 y 2013 (representadas por su envolvente elíptica) y de los valores medios de EW y CW (Tabla 1). La línea de trazos ilustra el desplazamiento de la composición de EW como consecuencia de la disolución de CaSO₄.

Fig. 2.- Piper plot of the 2004-2013 Maro spring samples (represented by their elliptic grouping), and of the average values for EW and CW (Table 1). The broken line shows the shift of the EW composition because of CaSO₄ dissolution.

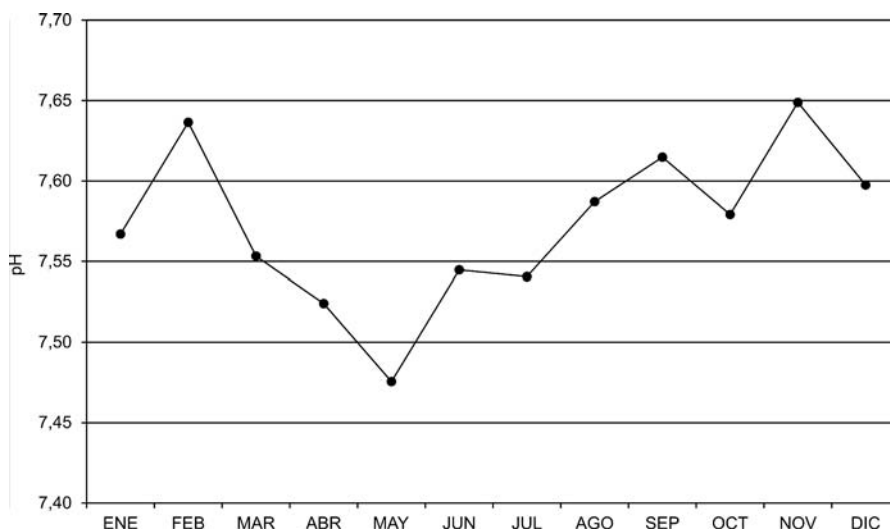


Fig. 3.- Gráfico de los valores medios mensuales de pH en el manantial de Maro a partir de unas 200 medidas en el periodo 1991-2014.

Fig. 3.- Plot of the monthly averages of the pH values in Maro spring from about 200 measurements done during the 1991-2014 period.

de la cavidad (Benavente *et al.*, 2010). La diferencia de pH entre dos puntos tan cercanos como CW y Maro motivó la hipótesis expresada en Moral y Benavente (2010) sobre la ventilación en Maro. Los relativamente altos valores de OD (Tabla I) sugieren también una inusual buena aireación del agua del manantial.

La figura 3, con todas las limitaciones que impone el modo en que ha sido obtenida, como es el uso de distintos instrumentos de medida o la irregularidad en la secuencia de medidas, parece indicar, según se ha dicho, un patrón estacional en el agua de Maro: valores relativamente bajos de pH (alta P_{CO_2}) en primavera-principios de verano y lo contrario en invierno. Esto puede vincularse con la evolución natural en la producción de CO_2 en el suelo. La difusión gaseosa debe representar un papel importante de transporte, pues el clima mediterráneo de la zona de estudio no es favorable a que el gas, cuando alcanza sus máximos contenidos en el suelo, se transporte disuelto por la recarga en tránsito. Por el contrario, alrededor del periodo invernal, donde se concentra la recarga, la producción de CO_2 del suelo está en sus niveles más bajos. Recientemente se ha propuesto que en ese periodo los conductos kársticos más grandes (la Cueva de Nerja, por ejemplo) pueden drenar el aire de la zona vadosa del área que los rodea, caracterizada por valores de P_{CO_2} bastante superiores a los indicados arriba para Maro, debido a diferencias de presión o de temperatura en-

tre el exterior y el interior del sistema kárstico (Benavente *et al.*, 2015b).

Conclusiones

El presente trabajo aporta datos hidroquímicos que corroboran el modelo de funcionamiento del manantial kárstico de Maro (Nerja, Málaga) propuesto en estudios previos (Andreo y Carrasco, 1983; Liñán *et al.*, 2000; Pérez-Ramos y Andreo, 2007). Los contenidos isotópicos permiten precisar el origen de sus concentraciones relativamente altas en sulfatos y calcio como producto de la disolución de materiales yesíferos, verosímilmente situados a muro del acuífero carbonático triásico. Su incorporación al flujo subterráneo se ha podido favorecer por efecto de la falla de Alberquillas, situada en su inmediata proximidad.

Los datos aquí aportados de otras variables hidroquímicas (pH, OD, entre otras) y de su distribución mensual, así como de la comparación con datos físico-químicos de aguas de puntos cercanos, corroboran lo apuntado en un trabajo previo (Moral y Benavente, 2000) en tanto que sugieren la asociación del manantial con conductos kársticos relativamente grandes y bien ventilados dentro de la zona vadosa. La vinculación espacial entre el manantial de Maro y la mencionada red de conductos vadosos -entre ellos la cercana Cueva de Nerja- está siendo objeto de estudio mediante el análisis de datos previos de prospección gravimétrica y la realización de nuevas medidas de este tipo. Recientemente

hemos planteado que en el periodo invernal los grandes conductos vadados (la Cueva de Nerja sería un ejemplo conspicuo) pueden drenar flujos de aire con P_{CO_2} relativamente alta (Benavente *et al.*, 2015b). Tales flujos podrían manifestarse como descensos locales en el pH del agua de la zona saturada a nivel del manantial de Maro. Los datos presentados aquí parecen apoyar esta hipótesis, aunque -debido a lo irregular del registro analizado- no pueden considerarse en absoluto concluyentes al respecto y deben sustentarse en un diseño experimental sistemático.

Agradecimientos

A la Fundación Cueva de Nerja por subvencionar el estudio, que también se encuadra en las líneas de trabajo de los Grupos de Investigación RNM-126 y RNM-308 de la Junta de Andalucía. A los profesores E. Sanz Pérez (Univ. Politécnica de Madrid) y S. García López (Univ. de Cádiz) por sus aportaciones al revisar la versión original de este trabajo.

Referencias

- Andreo, B. y Carrasco, F. (1993). *Trabajos Cueva Nerja 3*, 163-187.
- Benavente, J., Vadillo, I., Carrasco, F., Soler, A., Liñán, C. y Moral, F. (2010). *Vadose Zone Journal* 29, 647-659.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., Carrasco, F. y Soler, A. (2015a). *Hydrogeological and Environmental Investigations in Karst Systems*. DOI 10.1007/978-3-642-17435-3_60.
- Benavente, J., Vadillo, I., Liñán, C., Del Rosal, Y. y Carrasco, F. (2015b). *Environmental Earth Sciences*. DOI 10.1007/s12665-015-4709-8
- Clark, I.D. y Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis publishers, New York, 328 p.
- Liñán, C., Andreo, B. y Carrasco, F. (2000). *Geogaceta* 27, 95-98.
- Moral, F. y Benavente, J. (2010). En: *Cuevas: Patrimonio, Naturaleza, Cultura y Turismo*. Asociación Española de Cuevas Turísticas, Madrid, 169-182.
- Pérez-Ramos, I y Andreo, B. (2007). *Atlas hidrogeológico de la provincia de Málaga t2*. Instituto Geológico y Minero de España y Diputación de Málaga, 143-148.
- Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994). En: *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation* (C.N. Alpers y D.W. Blowes, Eds.). ACS Symposium Series 550, Washington, DC, 446-480.