

La deposición atmosférica de cloruro al terreno en España

F.J. Alcalá^(1,2) y E. Custodio⁽²⁾

(1) Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid (España).

(2) Departamento de Ingeniería del Terreno, E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Cataluña, C/ Gran Capitán, s/n. Ed. D2. 08034 Barcelona (España). E-mails: francisco.alcala@upc.es - emilio.custodio@upc.es

RESUMEN

Se ha realizado un estudio de la tasa de deposición total atmosférica de ión cloruro en España con el objetivo de evaluar la recarga a los acuíferos mediante métodos químicos ambientales. Para ello se ha confeccionado un mapa donde se incluyen determinaciones propias y datos bibliográficos de deposición total, húmeda y seca de cloruro. La mayoría de datos representan períodos de estudio inferiores a cinco años, y usualmente de un solo año. Esto significa que existe una notable incertidumbre en los valores medios de la tasa de deposición (aportación), debida al corto período de muestreo realizado. Esta incertidumbre puede evaluarse mediante la comparación con diversas estaciones españolas de la red europea de vigilancia ambiental, con precipitación y datos químicos de la lluvia a lo largo de un período de mayor duración. Para definir mejor los valores en el contorno peninsular español se incorporan datos de Portugal y del Sur de Francia. En el centro de la Península Ibérica, los valores de la tasa de deposición total de cloruro están entre 0,2 y 0,5 g·m⁻²·año⁻¹, mientras que en las zonas costeras del Atlántico y el Mediterráneo estos varían entre 1 y 30 g·m⁻²·año⁻¹ y 1 y 15 g·m⁻²·año⁻¹ respectivamente, con un fuerte gradiente en las zonas próximas a la costa, que suele oscilar entre 0,1 y 1 g·m⁻²·año⁻¹·km⁻¹. Similares circunstancias se producen en las áreas insulares. Eso hace que la recarga a los acuíferos calculada mediante balance químico resulte incierta en la franja costera como consecuencia de los elevados gradientes territoriales de la aportación de cloruro, mientras que en el centro las evaluaciones son potencialmente mejores.

Palabras clave: aportación de cloruro, balance químico, deposición total, España, recarga a los acuíferos

Atmospheric chloride deposition to the land in Spain

ABSTRACT

The rate of atmospheric bulk deposition of chloride ion in Spain has been studied in order to evaluate the recharge to aquifers by means of environmental chemical methods. Data of bulk, wet and dry deposition of chloride are presented in a map which include both data from literature and data produced for this study. Measurement periods are less than five years, and usually of only one year. This means that average values of deposition rate are quite uncertain due to the short sampling period. The results of diverse spanish stations of the network for European Monitoring of the Environment, with longer periods of precipitation and chemical data of the rain, are useful to evaluate this uncertainty. In order to better define the values at the boundaries of peninsular Spain, data from Portugal and Southern France are incorporated. In the center of the Iberian Peninsula the rates of bulk chloride deposition vary between 0.2 and 0.5 g·m⁻²·year⁻¹, while in the Atlantic and Mediterranean coastal area they vary between 1 and 30 g·m⁻²·year⁻¹ and 1 and 15 g·m⁻²·year⁻¹ respectively, with a strong inlandward concentration gradient from the areas close to the coast, that usually oscillates between 0.1 and 1 g·m⁻²·year⁻¹·km⁻¹. Similar circumstances are observed in islands. This means that the calculation of aquifer recharge by means of chemical balance can be quite uncertain in the coastal fringe as consequence of the high horizontal gradients of chloride deposition rate. In the center results are potentially more accurate.

Key words: bulk atmospheric deposition, chemical balance, chloride deposition, recharge to aquifers, Spain

Introducción

El componente climático (Murphy *et al.*, 1996; Custodio, 1997) en la composición química de las aguas subterráneas es función de la composición química

promedio de la precipitación atmosférica. Su conocimiento es esencial para explicar la concentración de ciertos iones mayoritarios en aguas subterráneas de corto tiempo de residencia, y para establecer estimaciones de la recarga promedio a los acuíferos a

partir del balance químico de sustancias conservativas procedentes casi exclusivamente de la lluvia Eriksson y Khunakausem, 1969). La composición química de la lluvia varía mucho con la distancia al mar, con la velocidad del viento, con la intensidad de precipitación y momento de muestreo, con la proximidad a ciudades, centros industriales, instalaciones mineras, relieve, etc. (Löye-Pilot y Morelli, 1988).

Los métodos químicos ambientales para estimar la recarga por la precipitación se basan en el balance de un soluto conservativo, comparando la aportación por la lluvia con el contenido en el agua de recarga, observada en la parte superior del nivel freático y eventuales acuíferos colgados (Custodio y Llamas, 1983; Rosenthal, 1987; Iglesias *et al.*, 1996; Custodio, 1997; 1998; Wood, 1999). El ión Cl presenta ausencia de intercambio con el medio, estabilidad química, alta solubilidad, origen conocido y una medida relativamente fácil y precisa mediante diferentes métodos analíticos. La caracterización del aporte salino por la lluvia requiere un muestreo adecuado, con una frecuencia de muestreo apropiada y número de estaciones que permita observar las variaciones territoriales de la composición química de la lluvia (Richter *et al.*, 1983). Se han de emplear técnicas analíticas que permitan determinar las bajas concentraciones minerales comunes en la precipitación.

Se denomina deposición (húmeda, seca o total) a la cantidad de una cierta sustancia depositada sobre el terreno en un cierto intervalo de tiempo. El valor por unidad de tiempo es la tasa de deposición o aportación. Aquí se considera la deposición de ión cloruro, que es la casi totalidad del Cl contenido, y por eso se expresa como Cl.

La deposición total atmosférica de Cl incluye el aporte de solutos disueltos en el agua de precipitación (deposición húmeda) más los aportados por el polvo atmosférico (deposición seca). Se supone para todos los datos incluidos en este trabajo, que la deposición no ha cambiado por modificaciones recientes en el uso del territorio.

La aportación de Cl puede obtenerse a partir de valores medios de precipitación y contenido de Cl, o a partir de valores acumulados de precipitación y contenido salino. La incertidumbre es menor para valores acumulados de la deposición, especialmente en zonas áridas (Wood y Sanford, 1995).

Período, puntos de muestreo y métodos

Se presentan datos de deposición total de Cl generados por el Instituto Geológico y Minero de España

(IGME) en catorce (14) pluviómetros tomamuestras repartidos por el territorio español (Fig. 1) y de otros cuatro (4) pluviómetros gestionados por la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) (Alcalá y Custodio, 2004) y la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), que han sido analizados por el IGME. Se ha contado también con datos de trabajos propios de la UPC, un amplio conjunto de datos bibliográficos de deposición total, húmeda y seca de Cl, y valores de deposición total y húmeda de Cl obtenidos a partir del estudio de datos de estaciones del "Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe" (EMEP: <http://projects.dnmi.no/~emep/>).

Cálculo de deposición atmosférica de cloruro en las estaciones del IGME

En la Tabla 1 se recoge el período de funcionamiento de cada pluviómetro-tomamuestras y otras características geográficas de la red temporal instalada por el IGME para obtener datos de la deposición total atmosférica de cloruro al terreno (Fig. 1), entre otros objetivos.

Los tomamuestras permiten obtener muestras de lluvia acumulada durante períodos de tiempo que han oscilado en torno a un mes, aunque en alguna estación los intervalos han superado o no han llegado a este período, dependiendo del volumen de lluvia recogido o de otras incidencias. Cada uno de ellos permite recoger conjuntamente la deposición atmosférica seca (polvo) y la húmeda (lluvia, granizo, nieve...) acumulada que se genera durante cada período de muestreo, proporcionando un determinado volumen de muestra. Al final de cada período de muestreo, tanto si ha llovido como si no, se ha procedido a lavar el embudo colector con un volumen conocido de agua destilada para incorporar la deposición seca (polvo atmosférico) acumulada en el embudo a la muestra y así contabilizarlo como deposición total perteneciente a ese período. Así el muestreo posterior no incluye contenido salino alguno significativo del período anterior.

Al final de cada período se obtiene un volumen de muestra que incluye el volumen de precipitación, el volumen conocido de agua destilada añadida. El diámetro del colector es de 320 mm. La tasa de deposición total para una cierta sustancia para cada período muestreado vale:

$$D(\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{C(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}{S_c(\text{m}^2)} [V_L(\text{mL}) + V_A(\text{mL})] \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \quad (1)$$

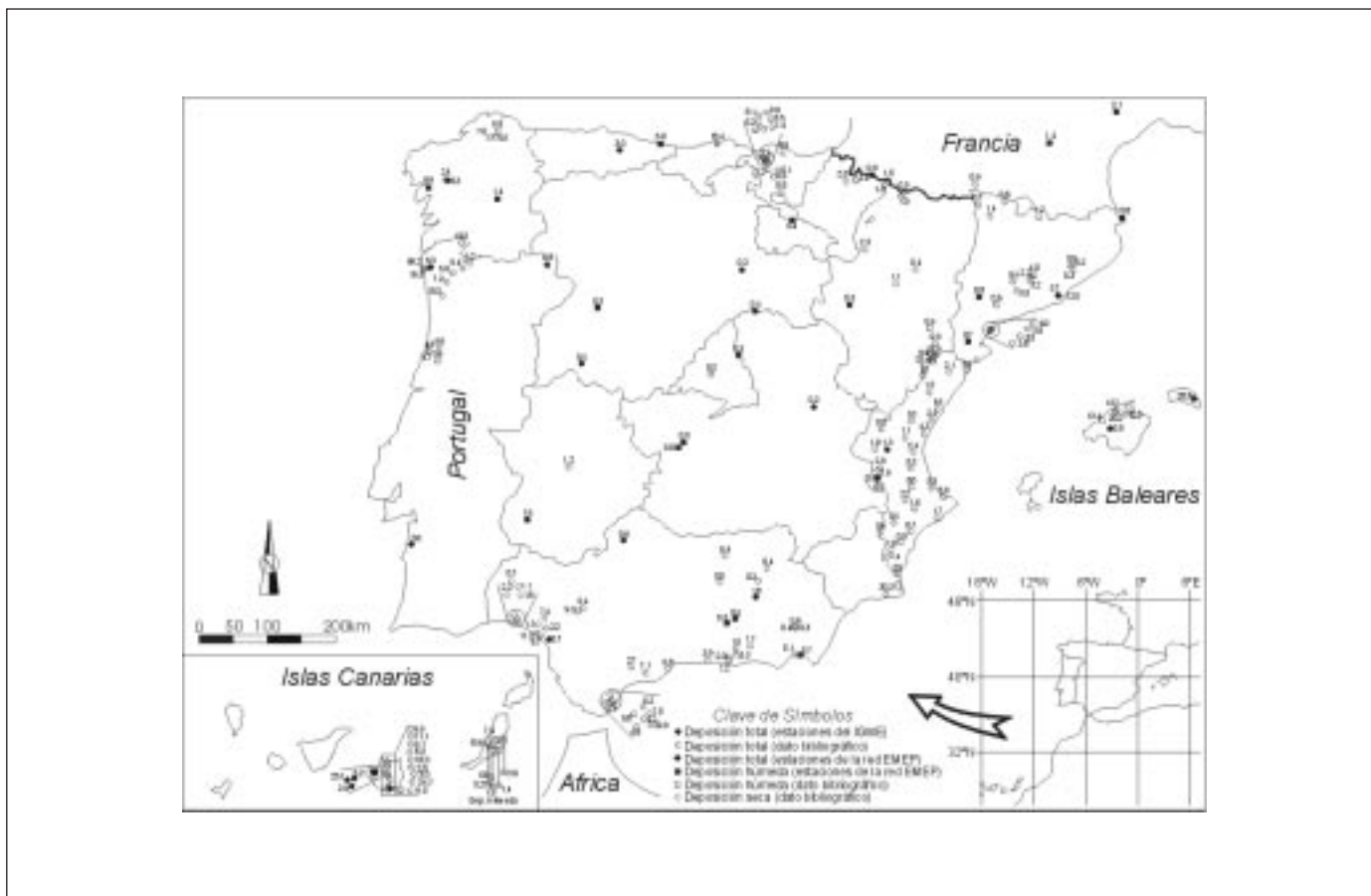


Fig. 1. Situación geográfica de los tomamuestras de lluvia del IGME y otros datos incorporados en este estudio. Valores de aportación (tasa de deposición) de Cl en $g \cdot m^{-2} \cdot año^{-1}$

Fig. 1. Geographical location of the IGME's rainwater samplers and of other data incorporated to this study. Values of Cl deposition rate in $g \cdot m^{-2} \cdot year^{-1}$

donde D = deposición total en un período Δt ; C = concentración en el agua; S_c = superficie del embudo del colector; V_L = volumen de precipitación; y V_A = volumen añadido de agua destilada para el lavado del embudo, todo ello en las unidades indicadas.

Siendo S_c conocido, a partir de los valores de V_L , V_A y C de cada período temporal de muestreo se han obtenido los valores de deposición total de Cl (en $mg \cdot m^{-2}$) para cada intervalo de tiempo estudiado en cada estación. La suma de todos estos intervalos temporales permite obtener la deposición total producida en cada estación durante todo el período considerado (Tabla 1, columna a). La tasa anual de deposición total, A , se obtiene dividiendo la deposición total registrada entre la duración del registro temporal en años:

$$A(mg \cdot m^{-2} \cdot año^{-1}) = \sum_{i=1}^n D_i(mg \cdot m^{-2}) \left(\sum_{i=1}^n \Delta t_i(días) \right)^{-1} \frac{365 días}{1 año} \quad (2)$$

donde n = número de intervalos de muestreo de la estación; $\sum D_i$ = valor de deposición total de cada intervalo i , acumulado para todo el período temporal.

El valor anual medio de la deposición total (aportación total) puede haber incluido algún valor puntual atípico respecto a las condiciones habituales, que conviene considerar como espúreo. Para observar el grado de regularidad a lo largo del tiempo de la deposición total y si esta es representativa de las condiciones ambientales habituales de cada emplazamiento, se ha determinado la variación, a_i , de cada valor temporal de deposición total obtenido respecto del valor acumulado para todo el período de estudio en cada estación, ambos dados en días. Así se observan aquellos valores que contribuyen de forma anómala al cómputo total de la deposición. El cálculo se expresa como:

$$a_i = \frac{D_i}{A} \frac{1}{\Delta t_i} \frac{365 días}{1 año} \quad (3)$$

Estación	UTM (X)	UTM (Y)	Huso/ Sector	Cota (m)	Fecha		a		b	
					Inicio	Final	n	A	n	A
Quintana (Asturias) *	295351	4804864	30/T	377	28-feb-01	02-ago-02	521	3,4	491	2,8
Morro Besudo (Gran Canaria)	447450	3071950	28/R	50	05-nov-01	14-feb-02	101	1,1	101	1,1
Cuenca (Cuenca) *	574639	4434601	30/S	998	03-mar-01	01-jul-02	479	0,3	449	0,2
Sierra del Vicort (Zaragoza) *	625828	4581288	30/T	1383	04-mar-01	02-ago-02	515	0,4	485	0,3
El Casar (Guadalajara) *	463885	4506064	30/T	831	22-may-01	12-jul-02	416	0,5	386	0,4
Siete Aguas (Valencia)	679927	4372973	30/T	799	28-feb-01	31-jul-02	521	1,0	521	1,0
La Bastida (Salamanca) *	748720	4496661	30/T	1114	28-feb-01	06-sep-02	556	0,5	526	0,4
Huerta del Rey (Burgos) *	471214	4632050	30/T	1007	28-feb-01	19-sep-02	570	0,5	540	0,4
Sta. María del Camí (Mallorca)	479273	4388574	30/S	230	06-mar-01	02-ago-02	505	0,8	505	0,8
Pañarroya (Córdoba) *	301235	4242180	30/S	577	28-feb-01	30-sep-02	579	0,7	549	0,5
Santiago (A Coruña) *	538498	4746249	29/T	285	17-feb-01	10-ago-02	569	4,3	566	3,9
Univ. de Almería (Almería)	554410	4077382	30/S	20	02-feb-01	30-ago-02	574	5,3	574	5,3
Dehesas de Guadix (Granada)	491125	4160225	30/S	674	30-ene-01	29-ago-02	578	1,4	578	1,4
Doñana (Huelva)	727750	4096925	29/S	5	30-nov-00	27-dic-01	235	1,2	235	1,2

Tabla 1. Datos de la tasa de deposición total de Cl (A) en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ en la red de muestreo de lluvia del IGME. a: considerando todos los muestreos realizados. b: sin considerar en algunas estaciones algunas muestras iniciales consideradas anómalas. n es el número de días. Se indica con asterisco aquellas estaciones donde se ha suprimido la primera muestra

Table 1. Data of bulk deposition rate of Cl (A) in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$ from the IGME rainfall sampling network. a: considering all samplings carried out. b: without considering in some stations some initial anomalous samples. n = number of days. The asterisk indicates the stations where the first sample has been removed

para Δt_i en días. Cuando la deposición tiende a ser uniforme en el tiempo es $a_i \sim 1,0$, con una cierta desviación a consecuencia de las variaciones estacionales. La existencia de condiciones ambientales anómalas producen valores de a_i notablemente diferentes de 1 (Fig. 2).

Algunas estaciones tienen valores iniciales muy altos de a_i que distorsionan su tendencia oscilante a lo largo del tiempo (Fig. 2). Eso disminuye la representatividad del valor anual de deposición total y no permite una buena estimación de su valor medio. Estos valores iniciales pueden estar afectados por errores de muestreo u otros efectos tales como incertidumbre en la fecha exacta de inicio de la toma de muestras, estado de limpieza inicial del colector, etc., lo que ha inducido a desestimarlos para el cálculo de deposición total en todas aquellas estaciones donde han aparecido.

Otros valores puntualmente anómalos de a_i en algunas estaciones se relacionan con precipitaciones muy altas, contenidos muy altos de cloruro, o ambos a la vez, que dan tasas de deposición total muy elevadas o muy pequeñas de forma aislada en el tiempo, sin correlación entre ellas y asociadas a condiciones ambientales puntuales de cada estación (Fig. 2). Estos valores, a diferencia de los anteriores, son parte de la heterogeneidad de la deposición y han de considerarse, aunque afectan a la estabilidad de la evaluación del valor medio de deposición. El resto de valores de

a_i de cada estación muestra tendencias oscilantes en el tiempo dependientes de las variaciones estacionales, que son más o menos comunes en todas ellas.

Una vez conocida la distribución temporal de la deposición total en cada estación se ha calculado el valor anual de deposición total de Cl para todo el período de estudio, pero sin incluir los valores iniciales anómalos en algunas estaciones (Tabla 1; columna b). Se incluye de forma tentativa la estimación de la deposición total en las estaciones de Morro Besudo (Sur de Gran Canaria) y Doñana (Huelva), que tienen un período de muestreo inferior a un año.

Cálculo de deposición atmosférica de cloruro en algunas estaciones de la Red EMEP

Se ha calculado la tasa de deposición húmeda de Cl a partir de datos de precipitación y análisis químicos de series meteorológicas de dieciséis (16) estaciones españolas y tres (3) estaciones francesas de la Red EMEP. Se han estudiado además tres (3) estaciones portuguesas análogas que muestrean la deposición total (Tabla 2; Fig. 1). No todas las precipitaciones recogidas han sido analizadas posteriormente, lo que dificulta la obtención de la tasa de deposición anual de Cl mediante la acumulación de valores parciales de deposición. Esto sucede más acentuadamente en los primeros años.

Para un cierto período temporal (por ejemplo un día) la deposición vale $D \text{ (g}\cdot\text{m}^{-2}\text{)} = P \text{ (mm)} \cdot C \text{ (mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$, siendo P la precipitación en ese período y C la concentración de cloruro en la muestra de agua acumulada obtenida.

Pero no todos los días con precipitación tienen dato de P y/o C . En el caso de que se acumule la lluvia de varios días sucesivos y se analice como una sola muestra, $D = P \cdot C$ es la aportación en ese conjunto de días.

Para el cálculo de la deposición de cloruro en un cierto período de tiempo (T), se tiene:

$$D^T = \sum_i D_i^M + \sum_j D_j^E = D^M + D^E \quad (4)$$

donde D_i^M = deposiciones medidas y D_j^E = deposiciones no medidas en el período de tiempo.

Si se supone que se ha medido toda la precipitación significativa:

$$P^T = \sum_n P_n = \sum_i P_i^M + \sum_j P_j^E = P^M + P^E \quad (5)$$

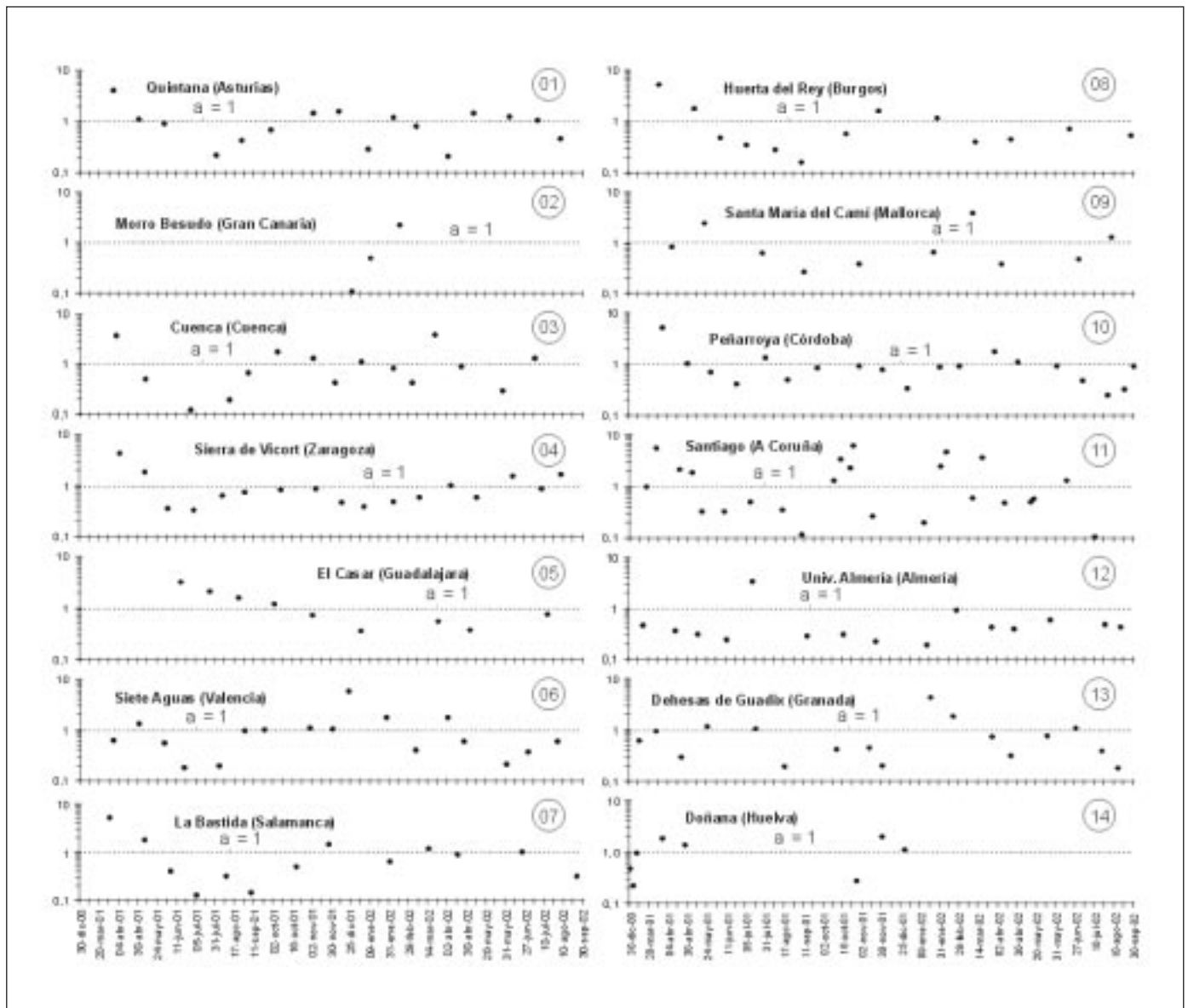


Fig. 2. Variación de a_i (valores parciales respecto al total de la deposición total) durante el periodo estudiado en cada estación de la red IGME

Fig. 2. Variation of a_i (partial values respect to total values of bulk deposition) during the study period in each station of the IGME network

Estación	Provincia/ Isla/Pais	Cota		Huso/ Sector	Fecha		n	N	Tipo de dep.	P ^T	σP ^T	P ^M	A ^C =A	σA ^C	CVA ^C	
		UTM (X)	UTM (Y)		(m)	Inicio										final
San Pablo	Toledo	383980	4378789	917	30/T	01-ene-85	31-may-03	6523	19	húmeda	649,2	244,0	603,7	0,49	0,23	0,45
La Cartuja *	Granada	446727	4117326	720	30/S	01-ene-87	12-nov-95	3207	9	húmeda	300,0	100,4	281,1	0,29	0,16	0,57
Roquefes	Tarragona	710830	4521522	50	30/T	01-jun-87	31-may-03	5642	17	húmeda	432,0	125,2	387,0	0,75	0,29	0,36
Logroño *	La Rioja	553429	4700060	370	30/T	01-mar-88	31-dic-00	4689	13	húmeda	415,3	91,7	398,4	0,34	0,08	0,22
Noia	A Coruña	506799	4731321	685	29/T	01-ene-93	30-may-00	2554	8	húmeda	1686,4	780,3	1610,5	7,93	4,54	0,57
Maó *	Menorca	606884	4417512	20	31/T	01-dic-84	14-mar-98	1200	5	húmeda	404,3	134,7	205,3	38,3	8,71	0,23
Viznar	Granada	452664	4120988	1230	30/S	01-nov-95	30-sep-03	2891	9	húmeda	593,6	282,3	323,9	0,50	0,20	0,40
Nembro	Asturias	350284	4812569	134	30/T	01-ene-99	30-sep-03	1734	5	húmeda	665,0	252,7	651,6	5,97	1,91	0,32
Campdebaños	Guadalajara	487415	4570332	1360	30/T	01-ene-99	31-dic-03	1734	5	húmeda	427,4	73,0	415,8	0,40	0,08	0,19
Cap de Creus *	Girona	526119	4685099	23	31/T	01-ene-99	31-dic-00	731	2	húmeda	272,8	78,9	258,3	12,3	0,44	0,04
Barcarota	Badajoz	681696	4261601	393	29/S	01-mar-99	30-sep-03	1672	5	húmeda	470,7	158,9	449,2	0,82	0,26	0,32
Zarra	Valencia	664320	4327845	885	30/T	01-ene-99	30-sep-03	1734	5	húmeda	300,9	77,5	287,2	0,42	0,15	0,35
Peñausende	Zamora	259898	4574286	985	30/T	01-ago-00	30-sep-03	1157	4	húmeda	299,7	53,5	297,7	0,26	0,05	0,17
Els Torns	Lleida	309142	4585789	470	31/T	01-nov-00	30-sep-03	1065	4	húmeda	178,7	72,9	177,3	0,25	0,12	0,48
Risco Llano	Toledo	383925	4375089	1241	30/T	15-oct-00	31-ago-03	1018	4	húmeda	345,7	205,0	342,7	0,53	0,34	0,64
O Saviñao	Lugo	606204	4721150	505	29/T	01-mar-01	30-sep-03	945	3	húmeda	629,2	152,3	624,5	0,97	0,40	0,42
Bragança	Portugal	685479	4631944	691	29/T	01-ene-89	31-dic-00	4018	11	total	575,6	253,9	511,6	0,40	0,21	0,52
Viana do Castelo	Portugal	516618	4616599	16	29/T	01-ene-89	31-dic-00	4383	12	total	1342,1	336,8	1250,3	6,72	2,28	0,34
Monte Velho	Portugal	517515	4215180	43	29/T	01-sep-89	31-dic-00	4140	12	total	500,3	180,0	487,7	3,62	1,60	0,44
Lodève *	Francia	526882	4838726	252	31/T	01-ene-81	30-sep-83	1003	3	húmeda	446,0	96,3	294,8	1,62	0,72	0,44
Itaty	Francia	656125	4766415	1300	30/T	01-ene-90	31-dic-00	4018	11	húmeda	1251,3	534,4	1057,9	0,85	0,42	0,48
Reynusse Vieille	Francia	281058	5250121	236	31/T	01-ene-98	31-dic-00	1096	3	húmeda	857,8	45,6	823,2	1,40	0,30	0,21

Tabla 2. Situación geográfica y período de funcionamiento de las estaciones estudiadas de la red EMEP. Se indica con asterisco las estaciones que actualmente no están en funcionamiento. n = número de días del registro utilizado. Aportación media estimada de Cl, A^C A (en g·m⁻²·año⁻¹) mediante la agrupación por años naturales (N) de los datos de deposición medida y su comparación con la precipitación total y medida de cada año natural. P^T = precipitación media en mm·año⁻¹; σP^T = desviación estándar de la precipitación anual en mm·año⁻¹; P^M = precipitación media analizada en mm·año⁻¹; σA^C = desviación estándar de A^C (en g·m⁻²·año⁻¹); CVA^C = coeficiente de variación de A^C (relación σA^C/A^C, adimensional)

Table 2. Geographical location and operation period of the studied EMEP's net stations. Stations now off-service are identified by an asterisk. n = number of days of the used record. Estimated mean deposition rate of Cl, A^C A (in g·m⁻²·year⁻¹) grouping the measured deposition data in natural years (N), and the comparison with the total and measured precipitation of each natural year. P^T = mean value of precipitation in mm·year⁻¹; σP^T = yearly precipitation standard deviation in mm·year⁻¹; P^M = mean value of analyzed precipitation in mm·year⁻¹; σA^C = standard deviation of A^C (in g·m⁻²·year⁻¹); CVA^C = coefficient of variation of A^C (σA^C/A^C ratio, non dimensional)

Se realiza una estimación de D^T según la precipitación no analizada mediante:

$$D^T = \frac{P^T}{P^M} D^M \quad (6)$$

En cada estación para cada año natural, i, con datos, se puede calcular (C), la deposición de cloruro, A_i^C. Para la serie de A_i^C la media es A^C=A y la desviación estándar σA^C, que da una medida de la variabilidad interanual de A, incrementada por el error de estimación a partir de series incompletas (Tabla 2). El cálculo supone extrapolar valores de los años extremos, en ocasiones incompletos. Si la distribución se puede suponer normal, σA^C puede expresarse como:

$$(\sigma A^C)^2 = (\sigma A)^2 + (\sigma d_i)^2 \quad (7)$$

donde σA es la desviación estándar de A asociada a su variación interanual y σd_i es la desviación estándar del error introducido en el cálculo de A^C por utilizar series incompletas.

Para obtener una estimación de σd_i se ha procedido a elegir algunos años relativamente completos de algunas de las estaciones, por ejemplo con más del 95% de la precipitación analizada. Cada serie anual elegida se maneja como completa, es decir como deposición conocida, D. Para cada una de esas series se ha procedido de la siguiente manera:

- se suprime aleatoriamente una fracción f (5%; 10%) de los datos, obteniendo una nueva serie acortada i. El proceso se repite N veces (por ejemplo 500 veces) y se tienen N series i acortadas.
- con cada serie acortada se obtiene la deposición calculada. La media de este conjunto de valores difiere de A_i^C. La diferencia entre ambos, d_i, es el error de estimación.

c) se comprueba que la distribución de d_i es aceptablemente normal y se calcula su media, \bar{d}_i , que para una supresión del 10% de los datos ha sido de 0,03, y su desviación estándar, σ_{d_i} , que es una medida del error mínimo cometido en la estimación de A^c , y que vale 0,077. Los valores reales dependen del grado de parcialidad de la serie. Cabe que una realización particular difiere de los valores medios.

El valor de CVA se obtiene a partir de la relación $\sigma A/A^c$ en cada estación, mostrando valores que oscilan entre 0,04 y 0,64, centrados en el entorno del ~40% (Tabla 2).

Valores bibliográficos de deposición de Cl

Se han recopilado datos bibliográficos de deposición total, húmeda y seca de Cl en diversas zonas del territorio español, portugués y francés, referentes a diferentes años y períodos temporales de muestreo. Su comparación está sujeta a errores diversos, tales como variabilidad entre diferentes años, métodos y duración de muestreo o representatividad del estudio, que hacen que estos valores presenten una notable incertidumbre asociada.

La mayoría de datos bibliográficos de aportación de Cl se han obtenido comparando valores medios de precipitación y contenidos de Cl, existiendo pocos valores de deposición obtenidos mediante muestreos sucesivos acumulados de deposición de Cl para un período temporal de al menos un año.

La tasa de deposición de Cl obtenida por ambos métodos de cálculo, para los mismos datos de partida y en diversos puntos del territorio español, muestra diferencias de entre 5 y 25% para períodos de estudio entre 1 y 2 años. En zonas áridas y zonas costeras la diferencia puede llegar al 40%.

Se ha aproximado un valor medio, en algunos casos de forma tentativa, de la deposición total, húmeda y seca de Cl al terreno para el período temporal estudiado en cada caso, en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ (Fig. 1). Las fuentes originales de los datos y otros aspectos de interés pueden consultarse en Alcalá y Custodio (2003).

Resultados obtenidos y discusión preliminar

La mayoría de valores de la tasa de deposición total generados por el IGME y los datos bibliográficos corresponden a períodos temporales inferiores a cinco años y usualmente son de un solo año.

El tratamiento conjunto de datos de distintas fechas, distintos periodos temporales de estudio y diferentes métodos de cálculo requiere comparar, para los mismos tiempos, los valores de la tasa de deposición total generados por el IGME y los datos bibliográficos, con los valores de la tasa de deposición húmeda generados en las estaciones españolas de la Red EMEP que presentan registros temporales más largos. Esto permite calcular la desviación inter-anual que presenta la tasa de deposición total de Cl asociada a períodos temporales reducidos respecto a las condiciones medias en cada zona para mayores periodos temporales, y conocer la variabilidad espacial dentro de un mismo período temporal.

A partir de la comparación de los datos disponibles de la tasa de deposición seca y húmeda de Cl en lugares donde también se dispone de la tasa de deposición total para las mismas fechas (Alcalá y Custodio, 2003), se observa provisionalmente (el trabajo está en curso por los autores de este artículo) que parte de esta deposición total de Cl puede superar a la húmeda en un orden del 15-25% en el NE peninsular, del 5-10% en la zona NO, del 10-20% en la zona SO y hasta del 50% en el SE peninsular, lo que permite considerar a estos valores como orientativos del orden de magnitud de la deposición total en determinadas zonas y válidos para realizar comparaciones territoriales cualitativas.

Una vez representados en un mapa los valores de la tasa de deposición total de Cl generados en los pluviómetros-tomamuestras del IGME, los datos de deposición húmeda de Cl obtenidos en el estudio de estaciones de la Red EMEP y los datos bibliográficos recopilados (Fig. 1), se ha realizado una primera cartografía tentativa de estos datos mediante el trazado de líneas de isovalores de la tasa de deposición total de Cl (Fig. 3).

En el centro peninsular los valores de la tasa de deposición media total de Cl son escasos, aunque razonablemente homogéneos, del orden de $0,2-0,5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$, y levemente superiores a los de la tasa de deposición húmeda, que oscilan entre 0,1 y $0,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$. Las diferencias entre ambos pueden deberse a cierta recirculación de polvo atmosférico, principalmente en verano. Sólo en la zona centro-oeste peninsular se han obtenido valores de la tasa de deposición media total de Cl en torno o algo superiores a $1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$. Los valores obtenidos no permiten apreciar la existencia de control orográfico y altitudinal en la tasa de deposición media.

En la zona costera atlántica y mediterránea los valores de la tasa de deposición total de Cl están comprendidos respectivamente entre 1 y $30 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$,

y 1 y 10 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$. En ambos casos se observa un importante gradiente de concentración desde la línea costera hacia las áreas más interiores (Fig. 3).

Todos estos aspectos se reproducen en las zonas insulares, donde también se observa una distribución radial de los valores de la tasa de deposición total de Cl; altos en la costa (entre 5 y 20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$) y bajos en el interior (entre 1 y 5 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$), con cierta dependencia de la distancia a la costa en el sentido de procedencia del aerosol marino.

Los datos disponibles indican que la tasa de deposición seca de Cl en zonas costeras de Gran Canaria y Fuerteventura puede alcanzar el ~50% de la aportación de Cl. En la isla de Mallorca no se disponen de datos de deposición seca o húmeda de Cl.

Con los valores disponibles, de forma tentativa se han calculado unos gradientes territoriales de la tasa de deposición total media de Cl (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$) comparando linealmente los valores de deposición de Cl en función a su distancia (Fig. 4). La representación es parcial dependiendo de la abundancia de

datos en cada zona. Se observa una clara disminución de gradientes de la tasa de deposición total de Cl desde la costa hacia zonas algo más interiores (Fig. 4), cifrada en 0,4 a 0,8 en la costa SE peninsular, en torno a 0,4 en la costa SO, de entre 0,2 a 0,3 en la costa N, superiores a 2 en la costa NO y en torno a 0,1 en la costa E. Hacia el interior peninsular se produce una disminución de gradientes de la tasa de deposición de Cl, hasta alcanzar valores habituales de $5\cdot 10^{-3}$ o incluso inferiores a 10^{-3} (Fig. 4).

El gradiente territorial (en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$) obtenido de forma tentativa en las zonas insulares es más acusado que en la península, superando valores de 3 en zonas costeras del SE y O de Gran Canaria, que disminuyen hacia el interior hasta valores habituales de 0,5 a 1 (Fig. 4). En las islas de Fuerteventura y Mallorca se obtienen valores máximos entre 1 y 2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ en zonas costeras, que disminuyen hasta 0,5 hacia el interior (Fig. 4).

Se han constatado altas tasas de deposición total de Cl en varias ciudades y entornos de zonas indus-

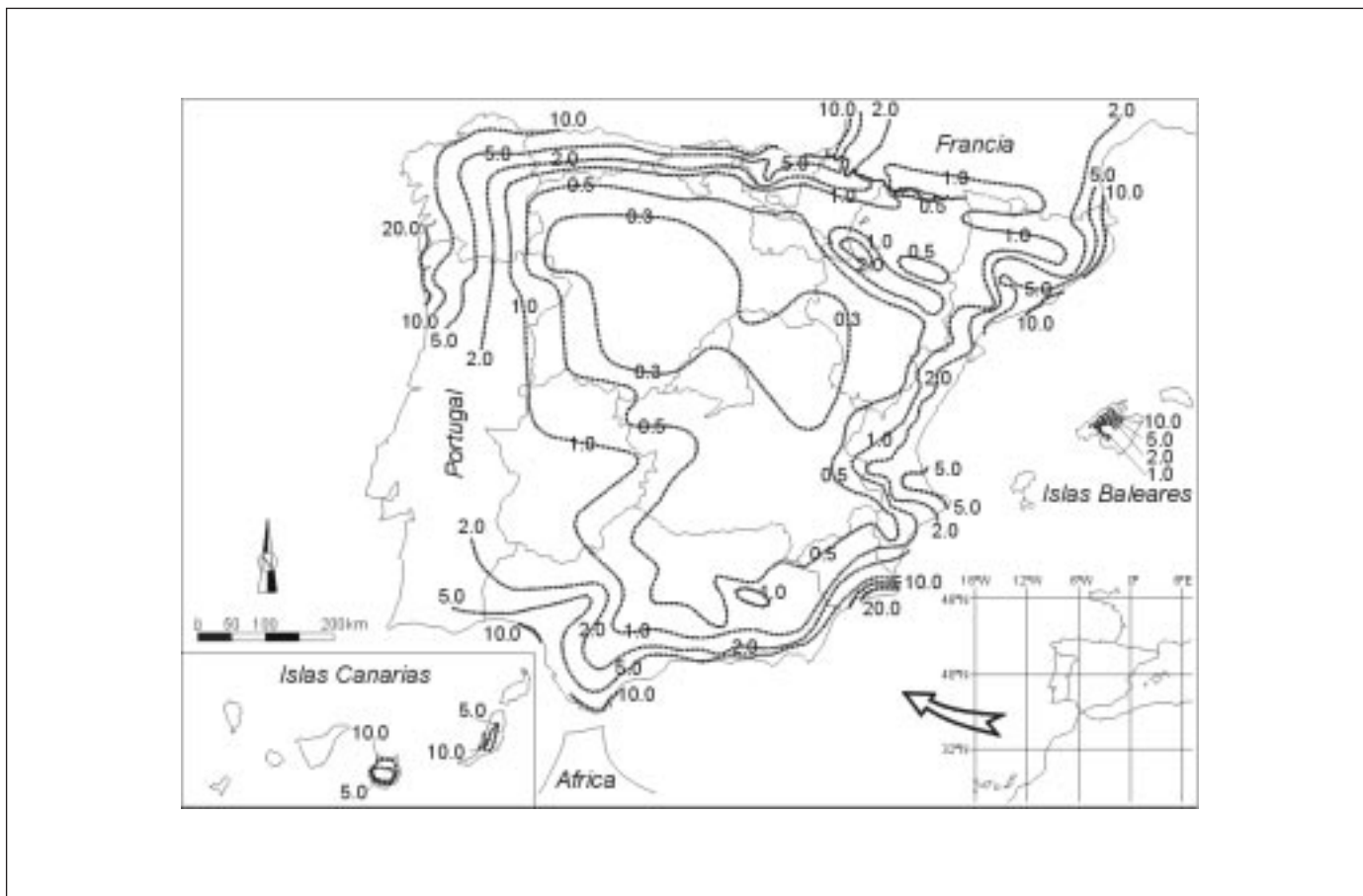


Fig. 3. Mapa preliminar de isovalores de aportación total de Cl en España (valores en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$)
 Fig. 3. Preliminary contour map of bulk deposition rate of Cl in Spain (values in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)

triales, que suelen estar asociados parcialmente a aportes antrópicos de Cl (Custodio *et al.*, 1985; Alcalá y Custodio, 2004). El quemado de plásticos y la combustión de hidrocarburos, entre otras causas, constituyen fuentes adicionales de Cl que contribuyen en torno a un 20% de la aportación media anual de Cl en la ciudad de Barcelona (Alcalá y Custodio, 2004). Similar circunstancia se describe en Sevilla, Cartagena y Valencia, según los trabajos bibliográficos consultados (Alcalá y Custodio, 2003).

La mayor heterogeneidad de los valores de la tasa de deposición de Cl en zonas costeras, incluso para áreas muy próximas, condicionan altos gradientes territoriales de la tasa de deposición total de Cl que son función principalmente de la distancia a la costa y en menor medida de la orografía, lo que debe dificultar el cálculo preciso de la recarga a acuíferos mediante balance de Cl. En cambio, en las zonas de interior peninsular existe una mayor uniformidad de la tasa de deposición total de Cl, con gradientes territoriales bajos de la tasa de deposición total de Cl y un

escaso control altitudinal, lo que debe permitir calcular la recarga a acuíferos mediante balance de Cl con mayor exactitud.

Conclusiones

El estudio y obtención de valores de la tasa de deposición total y húmeda de Cl y la recopilación de datos bibliográficos han permitido elaborar un mapa preliminar de la tasa de deposición total de Cl en el territorio peninsular e insular español y proponer de forma preliminar unos gradientes territoriales de concentración. Este mapa es la base para la evaluación de la recarga a diversos acuíferos españoles mediante métodos de balance salino, una vez comparado con un mapa del contenido en Cl de aguas de recarga del territorio español (actualmente en elaboración).

La mayoría de datos incluidos corresponden a periodos de estudio inferiores a cinco años y usual-

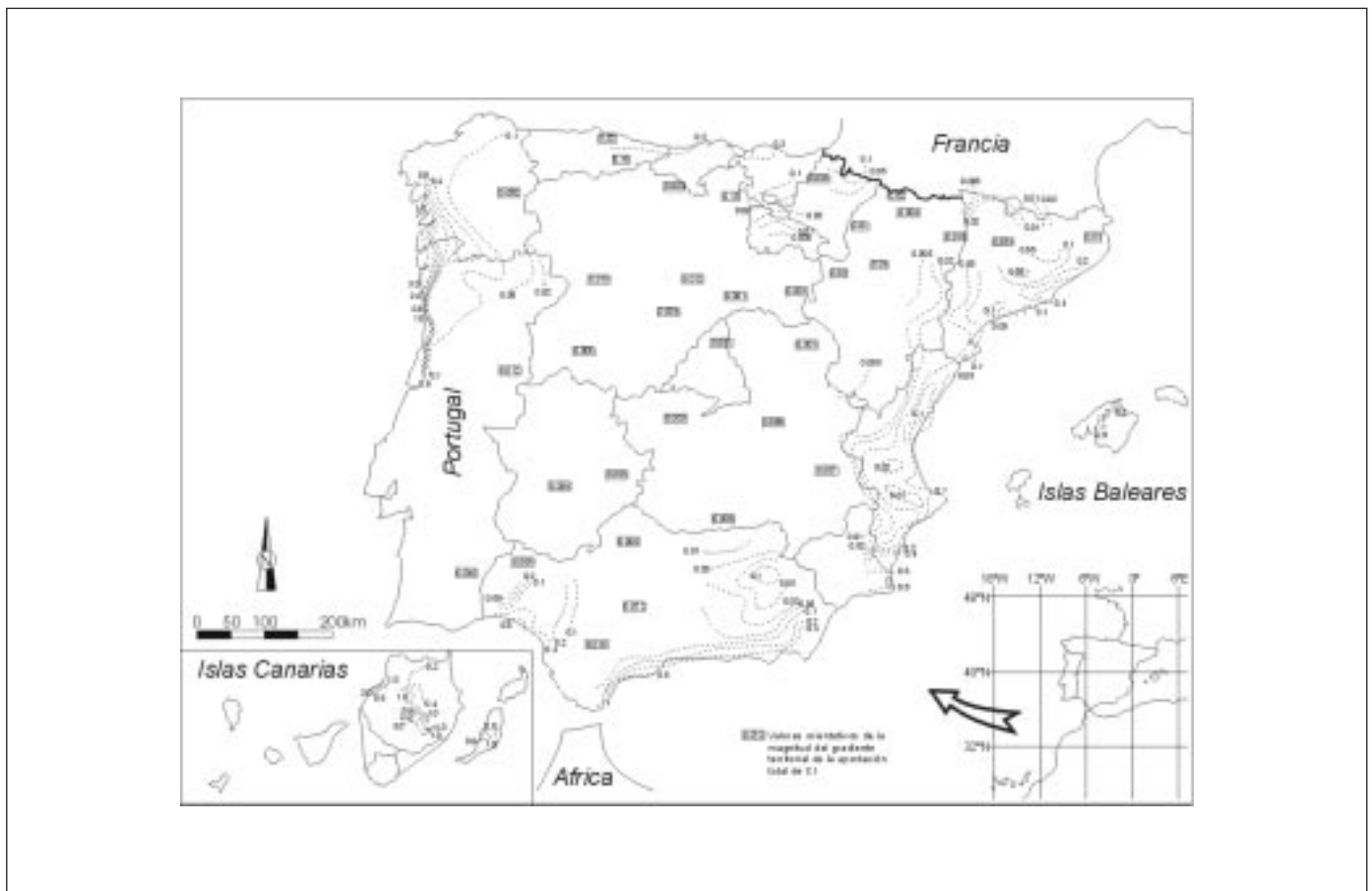


Fig. 4. Gradientes territoriales de la aportación total de Cl en España (valores en $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$)
Fig. 4. Regional gradients of bulk deposition rate of Cl in Spain (values in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$)

mente de un solo año. Su incertidumbre puede ser evaluada mediante su comparación con los datos de deposición húmeda generados en estaciones españolas de la Red EMEP con largos periodos temporales. La moderada o en ocasiones escasa diferencia obtenida de forma preliminar entre valores de aportación media total y húmeda de Cl producidos en un mismo emplazamiento en distintas zonas peninsulares permite poder utilizar conjuntamente ambos tipos de aportación para hacer comparaciones territoriales cualitativas. Los estudios en curso deberán cuantificar dichas variaciones.

Los resultados muestran que en el centro peninsular los escasos valores de la tasa de deposición total de Cl obtenidos son del orden de 0,2-0,5 g·m⁻²·año⁻¹ y presentan gradientes territoriales (g·m⁻²·año⁻¹·km⁻¹) pequeños, inferiores a 5·10⁻³ e incluso a 10⁻³. En la zona costera atlántica y mediterránea los valores de aportación media total de Cl son claramente superiores y del orden de 1-30 g·m⁻²·año⁻¹ y 1-10 g·m⁻²·año⁻¹, respectivamente. En ambos casos se observa un fuerte gradiente territorial de concentración desde la línea costera hacia las áreas más interiores, estimado, aunque no cuantificado, entre 0,2 y 2, y entre 0,1 y 0,8 respectivamente. Similar circunstancia se observa en las zonas insulares, aunque aquí el gradiente territorial en la zona costera puede llegar a superar 3 g·m⁻²·año⁻¹·km⁻¹.

La comparación en los mismos puntos de valores de deposición total, húmeda y seca de Cl está en realización. Provisionalmente, resulta que en la zona húmeda costera del norte peninsular la tasa de deposición húmeda y total de Cl son del mismo orden y se cifran entre 10 y 15 g·m⁻²·año⁻¹, mientras que en zonas áridas del SE peninsular la contribución de la deposición seca a la deposición total podría llegar al 50%. En la zona costera del NE y SO peninsular estos porcentajes oscilan entre el 10 y 25%. En las zonas urbanas, la tasa de deposición total de Cl suele ser mayor que la de su entorno regional e incluye cierta contribución de Cl derivado de la polución atmosférica.

Con estos datos preliminares se apunta que el cálculo de la recarga a los acuíferos mediante balance químico puede resultar bastante incierto en la franja periférica, a consecuencia de los elevados gradientes territoriales y altitudinales de deposición de Cl. En el interior su utilidad para el cálculo de la recarga es potencialmente mayor.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la CICYT la dotación del pro-

yecto de investigación HID 1999-0205. Muestran su reconocimiento al laboratorio químico del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) y agradecen el esfuerzo de las diversas personas de diversos organismos (UPC, ULPGC, IGME) que han colaborado en los muestreos y en la organización de la información inicial. Se agradece especialmente la participación de los técnicos de las diferentes oficinas de proyectos del IGME en el muestreo de la deposición total en las estaciones no permanentes del IGME, y a diversos técnicos del Instituto Nacional de Meteorología y de la Secretaría General de Calidad Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente por las facilidades dadas en la adquisición de datos pluviométricos de las estaciones españolas de la red EMEP. Se agradece a científicos de diversos centros de investigación (CSIC-Jaume Almera, Universidad Politécnica de Cartagena, Universidad de Málaga, Universidad Foral de Navarra, Universidad Complutense de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid, etc.) el acceso a datos bibliográficos de deposición de Cl. Este trabajo se ha realizado como proyecto cofinanciado y dotado del IGME, con la colaboración del Dpto. de Ingeniería del Terreno de la Universidad Politécnica de Cataluña. El primer autor agradece además al IGME la concesión de una beca doctoral. Los autores agradecen los comentarios y sugerencias aportadas al trabajo por el Dr. Luis Araguás, del IGME.

Referencias

- Alcalá, F.J. y Custodio, E. 2003. *Recopilación de datos bibliográficos sobre deposición atmosférica de cloruro al terreno*. Informe nº 3. Proyecto de investigación HID 1999-0205. Ministerio de Ciencia y Tecnología (CICYT). Centro de Documentación del Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 1-43.
- Alcalá, F.J. y Custodio, E. 2004. Deposición total atmosférica de elementos mayoritarios en la ciudad de Barcelona (NE de España). Datos preliminares sobre la aportación mineral por la precipitación atmosférica. En: Simposio sobre el Agua y la Ciudad Sostenible: Hidrogeología Urbana. Barcelona. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. En prensa.
- Custodio, E. 1997. *Evaluación de la recarga por la lluvia mediante métodos ambientales químicos, isotópicos y térmicos*. En: La Evaluación de la Recarga a los Acuíferos en la Planificación Hidrológica. (Eds.: Custodio, E., Llamas, M.R. y Samper, J.). IGME y AIH. Las Palmas de Gran Canaria-Madrid. 83-110.
- Custodio, E. 1998. Recarga a los acuíferos: aspectos generales sobre el proceso, la evaluación y la incertidumbre. *Boletín Geológico y Minero*, Madrid, 109(4): 329-346.
- Custodio E. y Llamas, M.R. 1983. Hidrología Subterránea. Editorial Omega. Barcelona (2 Vols): 1-2350.

- Custodio, E., Peláez, M.D. y Balagué, S. 1985. Datos preliminares sobre la aportación mineral por la precipitación atmosférica. *Tecnología del Agua*, Barcelona, 18: 51-56.
- Eriksson, E. y Khunakasem, V. 1969. Chloride concentrations in groundwater, recharge rate and rate of deposition of chloride in the Israel coastal plain. *Journal of Hydrology*, 7(2): 178-197.
- Iglesias, M., Custodio, E., Giráldez, J.V., Manzano, M. y Ordóñez, R. 1996. Caracterización química de la lluvia y estimación de la recarga en el área de El Abalario, Doñana, Huelva. IV *Simposio sobre el Agua en Andalucía (SIAGA)*, IGME, Madrid, II: 99-121.
- Löye-Pilot, M.D. y Morelli, J. 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of the incoming aerosols. *Journal Aerosol Science*, 19: 577-585
- Murphy, E.M., Ginn, T.R. y Phillips, J.L. 1996. Geochemical estimates of paleorecharge in the Pasco Basin: evaluation of the chloride mass balance technique. *Water Resources Research*, 32(9): 2853-2868.
- Richter, D.D., Ralston, Ch.W. y Harms, W.R. 1983. Chemical composition and spatial variation of bulk precipitation at a coastal plain watershed in South Carolina. *Water Resources*, 19(1): 134-140.
- Rosenthal, E. 1987. Chemical composition of rainfall and groundwater in recharge areas of the Bet Shean-Harod multiple aquifer system, Israel. *Journal of Hydrology*, 89(3-4): 329-352.
- Wood, W.W. 1999. Use and misuse of the chloride-mass balance method in estimating ground water recharge. *Ground Water*, 37(1): 2-3.
- Wood, W.W. y Sanford, W.E. 1995. Chemical and isotopic methods for quantifying ground-water recharge in arid and semi-arid environment. *Ground Water*, 33(3): 458-468.

Recibido: marzo 2004

Aceptado: julio 2004