

ESTUDI DE L'EVOLUCIÓ HIDROQUÍMICA I ISOTÒPICA DE LA LLACUNA DE FRA RAMON

La Pletera, Baix Ter – Origen de l'aigua com a base per a la seva gestió



Laura Rovira Alsina

Tutora: Dra. Anna Menció

Universitat de Girona

Ciències Ambientals

Juliol de 2016

AGRAÏMENTS

Breument, vull agrair la col·laboració de totes aquelles persones que han fet possible la realització d'aquest escrit treball fi de grau.

En primer lloc a la tutora del meu treball, la Dra. Anna Menció, per les hores dedicades, la paciència per ensenyar-me molts coneixements nous i per la tranquil·litat que m'ha transmès en moments en què ho necessitava. També a l'equip de geodinàmica externa per ajudar-me a entendre molt millor el funcionament del subsòl i pels bombons acceptats molt agraïdament durant les llargues hores de camp. I finalment, a totes aquelles persones que directe o indirectament m'han donat suport durant aquest temps, sigui els de casa o amics que han suportat les meves llargues converses sobre un tema que no comprenien.

RESUM

La zona estudiada se situa dins els aiguamolls del Baix Empordà, on l'antiga desembocadura del riu Ter, va propiciar la formació d'un sistema llacunar que des del 1992 és considerat Espai d'Interès Natural (EIN). El present document, es focalitza a la llacuna de Fra Ramon, amb l'objectiu de caracteritzar-ne la hidrodinàmica espacialment i temporalment. A partir de les dades recopilades durant un període anual (novembre del 2014-octubre del 2015), s'ha desenvolupat un balanç de massa que conceptualment ha permès valorar la importància dels fluxos subterranis per mantenir el nivell de la llacuna. Fins ara, només es contemplava la diferència entre la precipitació ($460.09 \pm 185.55 \text{ m}^3/\text{mes}$) i l'evaporació mitjana anual ($792.81 \pm 80.00 \text{ m}^3/\text{mes}$). Tanmateix, s'ha comprovat que el volum de la llacuna també depèn de les entrades i sortides d'aigua subterrània, ja que el balanç de massa anual realitzat, indica un guany del 10.20% en volum.

Les dades de nutrients han permès observar una clara estratificació horitzontal de la llacuna per efecte de la densitat, essent la part inferior, una capa reductora que pot contenir espècies tòxiques. El seguiment temporal dels ions, ha sigut útil per identificar l'amoni i els bicarbonats com a indicadors de les entrades d'aigua subterrània a la llacuna, alhora que disminueix la concentració d'altres ions com el Cl^- , per efecte de la dilució.

Els models de mescla, evaporació i invers, han servit per simular la composició química de la llacuna i la seva evolució. A diferència del que es coneixia, l'aquífer representa entre un 40 i un 80% l'aigua de la llacuna, i aquesta es pot arribar a evaporar entre un 50 i 60% al mes de juliol, mentre que les dues primeres campanyes no estan afectades per aquest procés. Això provoca un augment en la concentració dels ions amb una salinitat fins i tot més elevada que la del mar i uns valors de $\delta^{18}\text{O}$ i de δD superiors al 12 i 35‰ respectivament. El model invers i els índexs de saturació han verificat el model conceptual i han permès determinar altres processos com la precipitació de calcita.

Els processos descrits controlen els fluxos d'aigua i la salinitat de l'aiguamoll, i a conseqüència, la seva habilitat per preservar la biodiversitat existent. L'estudi realitzat mostra la importància de prendre coneixement sobre processos hidroquímics per a qualsevol propòsit referent a la gestió i preservació d'aquests ambients.

RESUMEN

La zona estudiada se sitúa dentro de los humedales del Baix Empordà, donde la antigua desembocadura del Río Ter, propició la formación de un sistema lagunar que desde el 1992 es considerado Espacio de Interés Natural (EIN). El presente documento, se focaliza a la laguna de Fra Ramon, con el objetivo de caracterizar la hidrodinámica espacialmente y temporalmente. A partir de los datos recopilados durante un período anual (noviembre del 2014-octubre del 2015), se ha desarrollado un balance de masa que conceptualmente ha permitido valorar la importancia de los flujos subterráneos para mantener el nivel de la laguna. Hasta ahora, sólo se contemplaba la diferencia entre la precipitación ($460.09 \pm 185.55 \text{ m}^3/\text{mes}$) y la evaporación mediana anual ($792.81 \pm 80.00 \text{ m}^3/\text{mes}$). Sin embargo, se ha comprobado que el volumen de la laguna también depende de las entradas y salidas de agua subterránea, puesto que el balance de masa anual realizado, indica una ganancia del 10.20% en volumen.

Los datos de nutrientes han permitido observar una clara estratificación horizontal de la laguna por efecto de la densidad, siendo la parte inferior, una capa reductora que puede contener especies tóxicas. El seguimiento temporal de los iones, ha sido útil para identificar el amonio y los bicarbonatos como indicadores de las entradas de agua subterránea en la laguna, a la vez que disminuye la concentración de otros iones como el Cl^- , por efecto de la dilución.

Los modelos de mezcla, evaporación e inverso, se han usado para simular la composición química de la laguna y su evolución. A diferencia de lo que se conocía, el acuífero representa entre un 40 y un 80% el agua de la laguna, y esta se puede llegar a evaporar entre un 50 y 60% el mes de julio, mientras que las dos primeras campañas no están afectadas por este proceso. Esto provoca un aumento en la concentración de los iones con una salinidad incluso más elevada que la del mar y unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD superiores al 12 y 35‰ respectivamente. El modelo inverso y los índices de saturación han verificado el modelo conceptual y han permitido determinar otros procesos como la precipitación de calcita.

Los procesos descritos controlan los flujos de agua y la salinidad del humedal, y a consecuencia, su habilidad para preservar la biodiversidad existente. El estudio realizado muestra la importancia de tomar conocimiento sobre procesos hidroquímicos para cualquier propósito en lo referente a la gestión y preservación de estos ambientes.

ABSTRACT

The study area is located within the wetlands of Baix Empordà, where the ancient mouth of the River Ter caused the formation of a lagoon system that since 1992 is considered Natural Interest Space. This document focuses on the lagoon Fra Ramon with the aim of characterizing their hydrodynamic spatially and temporarily. From the data collected during a year (November 2014-October 2015) has developed a conceptual mass balance that allows us to evaluate the importance of groundwater flows to maintain the level of the lagoon. So far, only has been contemplated the difference between precipitation ($460.09 \pm 185.55 \text{ m}^3 / \text{month}$) and average annual evaporation ($792.81 \pm 80.00 \text{ m}^3 / \text{month}$). However, it was found that the volume of the lagoon is also dependent on the inputs and outputs of groundwater as the annual mass balance conducted indicates a gain of 20.10% in volume.

Nutrients data allowed the observation of a clear horizontal stratification in the lagoon for density effect, being the bottom layer a reduction zone that may contain toxic species. The evolution of ions observed was useful in identifying the ammonium and bicarbonate as indicators of the entrances of groundwater in the lagoon, while decreasing the concentration of other ions such as Cl^- for effect of dilution.

Mixture, evaporation and reverse models were used to simulate the chemical composition of the lagoon and its evolution. Contrary to what was known, the aquifer represents between 40 and 80% the water of the lagoon and this can evaporate between 50 and 60% in July, whereas the first and second campaigns are not affected by this process. This causes an increase in the concentration of ions with an even higher rate of salinity than in the sea and values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD above 12 and 35‰ respectively. The inverse model and saturation indices have verified the conceptual model and have identified other processes such as calcite precipitation.

The processes described control water fluxes and the salinity of the wetland area and consequently, its ability to preserve the existing biodiversity. This study shows the importance of taking knowledge of hydrochemical processes for any purpose relating to the management and preservation of these environments.

ÍNDEX

INTRODUCCIÓ	7
ÀREA D'ESTUDI.....	8
Climatologia i meteorologia.....	8
Geologia i geomorfologia.....	9
Hidrologia i hidrogeologia.....	9
Gestió territorial.....	10
OBJECTIVES	11
METODOLOGIA	11
TREBALL DE CAMP.....	11
ANÀLISI DE MOSTRES.....	13
TRACTAMENT DE DADES.....	13
Balanç de massa - GLM.....	14
Model de mescla (mix).....	14
Model d'evaporació (reaction model).....	14
Model invers amb evaporació (inverse modeling with evaporation).....	15
Equacions de Gonfiantini.....	15
RESULTATS I DISCUSSIÓ	15
MODEL GENERAL DE LLACS (GLM).....	15
DADES FÍSICO-QUÍMIQUES I ISOTÒPIQUES.....	17
Anàlisi descriptiva.....	17
Relació dels ions presents a la llacuna.....	24
MODELS DE MESCLA, EVAPORACIÓ I INVERS.....	26
CRITERIS ÈTICS I DE SOSTENIBILITAT.....	30
CONCLUSIONS	30
BIBLIOGRAFIA	32

INTRODUCCIÓ

Les llacunes i aiguamolls litorals són el resultat de processos geològics i hidrogeològics que evolucionen ràpidament, i com a confluència d'aigües continentals i marines, constitueixen un dels ecosistemes més fluctuants i productius del món (Carol et al., 2013; Badosa et al., 2006). Aquestes llacunes litorals, proporcionen serveis ecosistèmics amb una funcionalitat molt important en l'àmbit ecològic, ja que s'encarreguen de mantenir un flux de matèria i energia entre els ecosistemes terrestres i els marins. A part, aquests ambients poden actuar tant com a font o com a embornal d'un rang ampli de substàncies (carboni, matèria orgànica, contaminants, etc). Amorteixen les intrusions marines i a més aporten una gran quantitat de recursos, gràcies a la seva elevada productivitat. Tanmateix, la pressió urbanística vinculada al desenvolupament turístic i a l'explotació agrària de les planes al·luvials pròximes, ha propiciat una forta degradació i regressió d'aquests hàbitats. A conseqüència, junt amb l'alteració del funcionament ecològic, la biodiversitat s'ha vist reduïda, limitant els beneficis que l'ecosistema aporta a la societat. (Menció et al., 2016).

La maresma de la Pletera (Reserva Natural Parcial), s'emplaça a Torroella de Montgrí (Girona), concretament al nord de la desembocadura del riu Ter, formant part d'una regió on bàsicament predominen l'agricultura i les activitats turístiques. Conformen un conjunt de prats inundables que ocupen unes 16,5 hectàrees, presentant una sèrie de llacunes i aiguamolls costaners, situats dins de l'Espai d'Interès Natural "Aiguamolls del Baix Empordà" i la xarxa "Natura 2000". L'interès ecològic de la maresma de la Pletera es focalitza en la presència d'aquestes llacunes costaneres salines, la corresponent vegetació adaptada a les condicions imposades i les poblacions de fartet (*Aphanius iberus*) existents, un peix endèmic de la península Ibèrica en perill d'extinció. El conjunt de llacunes, va ser alterat fortament a causa de la canalització del tram final del Ter als anys 70 i la posterior urbanització parcial de l'espai. Aquest seguit de barreres físiques, han interromput i dificultat el correcte funcionament ecològic d'un espai d'elevat interès natural. Per aquest motiu la Pletera és objecte del tercer projecte Life (2014-2018), amb el principal objectiu de recuperar la seva funcionalitat ecològica mitjançant la creació de noves llacunes i la recuperació de les existents.

Fins ara, la principal font d'aportació d'aigua s'atribuïa a les pluges i als escorrers de la plana. Tot i així, la manca de precipitacions i les temperatures elevades, han decantat l'atenció cap a investigar la rellevància de l'aquífer subjacent, ja que en pot determinar el comportament i la composició hidroquímica de les llacunes. Anualment, la zona de la Pletera és inundada per aigua superficial, tant dolça com de mar, que en gran part, determina el flux de materials i el gradient de salinitat (Badosa et al., 2006). Malgrat això, aquesta aportació és insuficient per mantenir el nivell de les llacunes i a part, la importància de la dinàmica natural d'aigua subterrània encara és desconeguda. Per aquest motiu i per poder desenvolupar un bon sistema de gestió que permeti protegir i potenciar la biodiversitat associada a aquest ambient litoral, es fa necessari estudiar el funcionament hidrogeològic de les llacunes que el conformen.

ÀREA D'ESTUDI

L'àrea del present estudi es troba inclosa al sector litoral del terme municipal de Torroella de Montgrí-l'Estartit (Baix Empordà, Girona). Forma part de la plana del Baix Ter, amb límits geogràfics corresponents a la Serra de Valldevià al NW, al massís del Montgrí al NE, el mar Mediterrani a l'E, el massís de Begur al SE i el Puig Rodó al SW (Pujol, 2003). La Pletera, està situada a l'est d'aquesta plana, constituint una banda paral·lela a la línia de costa d'uns 1500 x 250 m i estenent-se des dels Griells fins a la desembocadura del riu Ter.

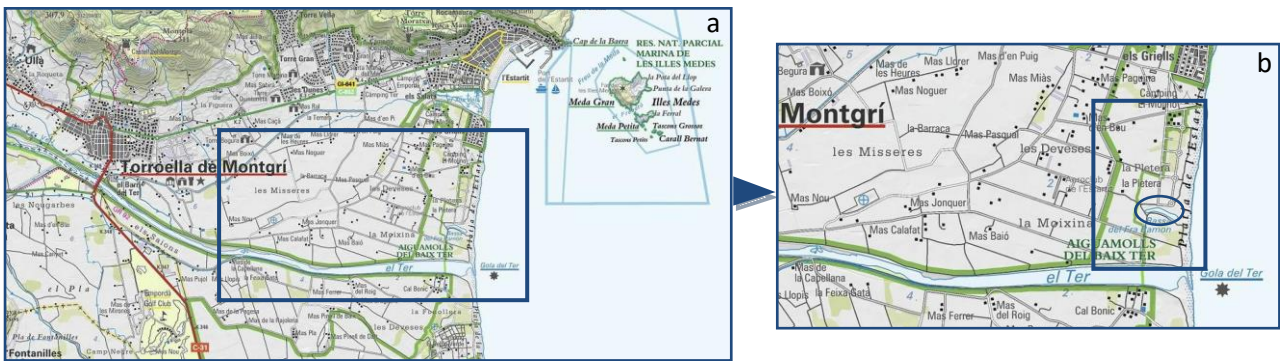


Figura 1: Situació geogràfica de l'àmbit d'estudi (rectangle de la figura 1b) Escala figura 1a, 1:100000 i figura 1b, 1:50000.

Font: ICGC/vissir3

En el present estudi s'ha caracteritzat la llacuna de Fra Ramon, que juntament amb la bassa del Pi, conformen les úniques llacunes naturals que es conserven a la zona de la Pletera. Fra Ramon està situada al SE de la Pletera, al costat dret de la bassa del Pi i al sud de les llacunes de nova creació (cercle de la figura 1b). El seu origen prové de l'antiga llera que desembocava entre l'actual gola del Ter i el mateix àmbit maresmal de la Pletera. Es distingeix de les altres llacunes artificials per la seva morfologia allargada i perpendicular a la costa, ocupant menys d'una hectàrea de terreny. Fra Ramon és una bassa hipersalina, que a vegades presenta una salinitat per sobre la del mar. Aquesta variable, junt amb altres físiques i químiques com el nivell, la temperatura i l'oxigen dissolt, mostren grans variacions tant estacionals com anuals.

Les entrades d'aigua procedent de períodes d'inundació del riu han quedat pràcticament eliminades, de manera que les actuals aportacions d'aigua dolça provenen bàsicament de l'aigua de pluja i del freàtic. No obstant això, la marcada conductivitat relacionada amb els valors de salinitat, indica llargs períodes d'estancament del flux i una influència de l'aigua continental en el quimisme, inferior a la de l'aigua marina (Montaner, 2010). A part, la llacuna de Fra Ramon conforma un indret peculiar el qual manté les úniques poblacions aquàtiques de rupia (*Chaetomorpha-Ruppium*) en tot l'espai i la població de fartet (*Aphanius iberus*), constituint així un baluard important per a la salvaguarda de l'espècie a Catalunya (Gesti et al., 2005).

Climatologia i meteorologia

La Pletera s'inclou a la regió de clima mediterrani xerotèric marítim, caracteritzat per temperatures suaus, un període àrid estival de 2-3 mesos i per una distribució irregular de la

precipitació. Les temperatures oscil·len entre 11 i 17 °C, essent els mesos més càlids el juliol i l'agost, i el més fred el febrer. El valor de precipitació mitjana anual es troba comprès entre els 500 mm i els 650 mm, essent el mes d'octubre el més plujós i el juliol el més àrid. El vent dominant és la tramuntana (component nord) sobretot durant el període hivernal, però el vent de llevant (E), pren especial rellevància per la seva relació amb els temporals marins que provoquen la inundació de les àrees de maresma (Gesti et al., 2005).

Geologia i geomorfologia

La zona d'estudi s'inscriu en la unitat morfoestructural de la Depressió tectònica del Baix Empordà, delimitada pels massissos del Montgrí i Begur. La superfície d'aquesta àrea està configurada per abundants materials quaternaris (Holocè), dipositats a conseqüència dels sediments aportats pel riu Ter i pel mar, formant així la morfologia actual de plana litoral (T_Qpa). La seva composició és principalment de graves, sorres, llims i lutites amb matèria orgànica, aquesta, situada en àrees de maresma (Qm) (IGME, 1983). El substrat geològic de l'àrea final de la plana del Baix Ter, es troba recobert per dipòsits al·luvials i fluvi-deltaics, els quals se'ls hi atribueix una edat del pliocè superior – holocè (Hereu et al., 2012) A escala local, la unitat està formada per sorres eòliques sobre les quals es detecten llims amb abundant matèria orgànica i que poden ser recobertes per sediments sorrencs i llimosos, corresponents a la plana d'inundació. La zona de les llacunes està situada aproximadament a 1 m sobre el nivell del mar i el pendent és pràcticament nul.

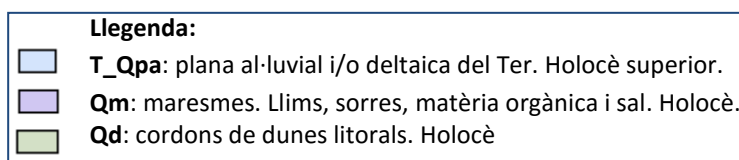
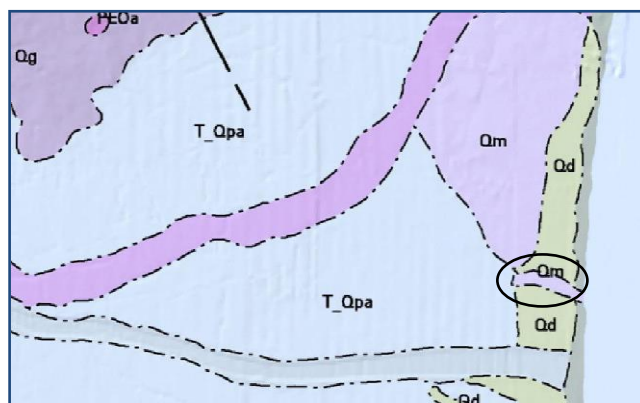


Figura 2: Mapa de les unitats geològiques de l'àrea d'estudi. El cercle indica la situació de Fra Ramon.
Escala 1:50000
Font: ICGC/vissir3

Hidrologia i hidrogeologia

Actualment, aquesta maresma constitueix una zona de transició entre el mar Mediterrani i les terres influenciades pel riu Ter, essent els processos de mescla costaners, el que en gran part, determinen les característiques mediambientals de la badia (Carol et al., 2009).

La hidrologia de la plana al·luvial va ser modificada els anys 70, a causa de la canalització del riu Ter i els dics construïts a diversos punts de la maresma. Posteriorment, la parcial urbanització en va modificar el paisatge i en va canviar el règim d'aigua natural, provocant la desaparició de diverses llacunes i aiguamolls, fent que actualment només en romanguin 2, una de les quals, la bassa de Fra Ramon.

La plana pertany al tram baix de la conca hidrogràfica del Ter, on existeix una xarxa de canals de reg i drenatge, i dos sistemes llacunars, el Ter Vell i la Pletera (Gesti et al.,2005). El darrer, constitueix una àrea de maresma halòfila i fins ara, s'ha considerat que té una relació molt directe amb el mar. Tanmateix, al subsòl es manifesten dues unitats diferenciades de materials geològics, les quals constitueixen dos aqüífers de comportament divers. La unitat superficial, està formada per seqüències sedimentàries, donant lloc a un aqüífer superficial lliure, amb un nivell freàtic molt proper a la cota topogràfica, que fins i tot aflora a les llacunes de la Pletera. L'aqüífer profund en canvi, presenta un caràcter confinat-semiconfinat, desconnectat del sistema llacunar. A escala local, l'aqüífer superficial és el responsable de les relacions entre les aigües superficials i les subterrànies, segons la gradació decreixent de la permeabilitat des dels nivells més profunds amb graves i sorres, fins als més superficials, dominats per litologia sorrenca i llimosa.

L'aqüífer lliure consta d'uns 15-20 m de gruix, el gradient hidràulic que presenta és de l'ordre de 10^{-3} , el coeficient d'emmagatzematge és d'un 15-20% i els valors de la transmissivitat oscil·len de 2500 a 11000 m²/d (ACA, 2004). Presenta una permeabilitat reduïda d'entre 100 i 1000 m/d, a causa de la mateixa litologia dominada per gra fi i puntualment per la impermeabilització que han anat patint les llacunes existents. Aquest és el cas de Fra Ramon, on segons l'època de l'any, al fons s'observa una capa formada per llims i argiles que dificulta la connexió entre l'aigua superficial i la subterrània, sobretot en períodes en què el nivell piezomètric descendeix i per tant la llacuna hauria d'actuar com a sistema influent (Hereu et al., 2012).

El riu Ter en el curs baix, rep fortes influències dels seus afluents amb règim de crescudes concentrades a la primavera i tardor, coincidint amb períodes de precipitacions. Es considera que té un règim de cabal intermedi amb un cabal mitjà anual de 840 hm³ i mitjana de descàrrega al Mediterrani de 27 m³/s. La desembocadura actual se situa a la platja de Pals, a prop del paratge de la Fonollera de Torroella de Montgrí (Consorti del Ter, 2014).

Gestió territorial

Els aiguamolls del Baix Empordà són considerats zona d'Espai d'Interès Natural, dins de la Xarxa Natura 2000. A part, la maresma del Ter Vell, el conjunt de la Pletera i en especial la bassa de Fra Ramon formen part de l'Inventari de zones humides de Catalunya (espai natural de protecció especial), essent un dels ecosistemes més diversos i rics biològicament, però alhora, particularment fràgils, vulnerables i actualment en estat de regressió.

Les aigües superficials del tram baix del Ter presenten símptomes d'eutrofització atès a les elevades concentracions de fòsfor i amoni motivades per abocaments puntuals i per un baix cabal circulant. En destaquen a més, unes concentracions anòmales de nitrats procedents de fonts agràries i problemes de salinitat derivats de la sobreexplotació de l'aqüífer (Pujol, 2003).

Les pressions humanes causen impactes més o menys servers segons l'activitat que es dugui a terme. Les dejeccions ramaderes aporten un volum de centenars de tones l'any de nitrogen sobre les masses d'aigua, l'agricultura intensiva als sectors de la plana requereix l'extracció d'aigua, i l'aplicació d'adobs afecta de la qualitat de les aigües subterrànies (ACA, 2004). A part,

les activitats turístiques afecten tant la disponibilitat d'aigua com l'ús del terreny, modificant les condicions naturals de l'entorn. Aquestes pressions sobre la qualitat dels aqüífers, així com la modificació de la dinàmica fluvial i els canvis en els usos del sòl, sumades a la falta d'inundacions i desbordaments del Ter, acaba afectant el funcionament de les llacunes.

OBJECTIVES

The main purpose of this study is to characterize the hydrogeological dynamics of the Fra Ramon lagoon spatially and temporarily. This should allow determining both surface and groundwater processes to later define a base of sustainable management, availability for the wetland area. Considering this premise, the following specific objectives have been defined.

1. Determine the Fra Ramon hydrochemical characteristics and its hydrogeological context.
2. Study the hydrochemical and isotopic temporal evolution of the lagoon.
3. Make a hydrochemical and isotopic model of the origin and evolution of the water in the lagoon to assess the importance of the processes that determine its characteristics.
4. Act as a basis to draft guidelines for the proper management of the lagoon, so that will allow its protection against potential impacts.

METODOLOGIA

TREBALL DE CAMP

En el marc d'aquest projecte, s'han realitzat campanyes mensuals, iniciades el novembre del 2014 i finalitzades a l'octubre del 2015, completant un cicle hidrològic anual. En concret, per caracteritzar la dinàmica hidrogeològica de la llacuna de Fra Ramon s'han obtingut mostres de la mateixa llacuna i d'aigua del mar. Considerant les tres possibles fonts d'entrada d'aigua dolça (riu, pluja i aqüífer), també s'han mostrejat el rec del Ter Vell, el Ter, i 6 pous que exploten l'aqüífer al·luvial superficial. D'aquesta manera, s'han mesurat paràmetres hidroquímics i hidrogeològics de camp, així com s'han realitzat piezometries per mesurar el nivell freàtic dels pous i de la zona d'estudi. El mètode de mostreig, preservació de les mostres i procediments analítics s'han realitzat d'acord amb APHA et al. (1998). La següent figura indica la posició de tots els punts de mostreig.

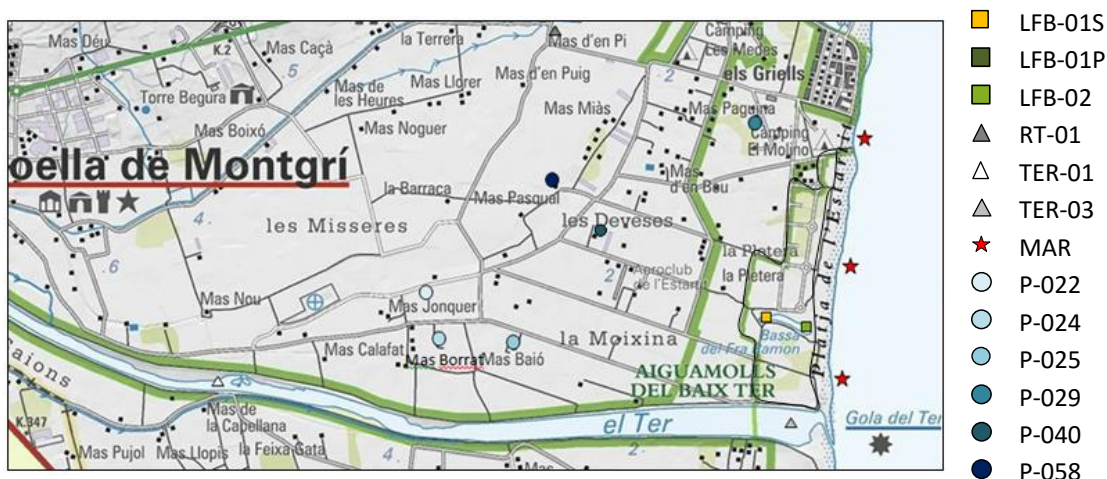


Figura 3: Situació geogràfica dels punts mostrejats durant les campanyes del projecte i delimitació de la maresma de la Pletera. Escala 1:50000

Font: ICGC/vissir3/

Els punts de mostreig, tant per aigües superficials com subterrànies, s'han seleccionat d'acord amb la informació geològica i geomorfològica obtinguda al camp, així com mitjançant informació detallada d'imatges per satèl·lit i mapes topogràfics. S'han diferenciat així, quatre emplaçaments representatius dels diferents ambients de la plana:

- Llacuna Fra Ramon
 - LFB-01S (punt situat a la part oest i superficial de la llacuna) ■
 - LFB-01P (punt situat a la part oest i profunda de la llacuna) ■
 - LFB-02 (punt situat a la part est de la llacuna) ■

Es considera punt superficial la profunditat de 0.5 m respecte a la superfície, i punt en fondària a 1-1.5m.

- Riu
 - RT-01 (Rec del Ter Vell a l'altura del Mas d'en Pi) ▲
 - TER-01 (Ter abans de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals, EDAR) △
 - TER-03 (Ter a prop de la Gola del Ter) △
- Mar Mediterrani ★
 - MAR-01 (Mar a l'alçada de la urbanització)
 - MAR-02 (Mar a l'alçada de la Gola del Ter)
 - MAR-03 (Mar a l'alçada de la Pletera)

Tots els punts es consideren representatius de les característiques del mar si bé s'ha mostregiat en varis emplaçaments per avaluar l'efecte del riu en diferents punts de la costa. Aquest, s'ha simbolitzat amb la figura d'una estrella.

- Aqüífer
 - P-022 (Pou del Mas Jonquer) ○
 - P-024 (Pou del Mas Borrat) ○

- P-025 (Pou del Mas Pagès – Mas Bayó) ●
- P-029 (Pou del Mas Paguina) ●
- P-040 (Pou de la Granja d'en Santiago Hoyo) ●
- P-058 (Pou del Mas Pascual) ●

En aquest cas les mostres s'han extret de diversos pous de la zona que exploten l'aquífer al·luvial superficial, mitjançant una cel·la de flux (en la majoria de casos) per evitar el contacte amb l'atmosfera.

Durant la presa de cada mostra, mitjançant la sonda multiparamètrica Hanna i d'altres portàtils, s'ha mesurat *in situ* l'oxigen dissolt (% i mg/L) amb l'aparell portable Crison OXI45P (precisió DO ≤ 0.5%), la conductivitat elèctrica (μS/cm o mS/cm), la temperatura (°C) amb el Crison CM35 (precisió EC ≤ 0.5%; T° ≤ 0.5°C) i el pH i potencial Redox (mV) amb l'aparell WTW-330i (precisió pH ≤ 0.003 pH; Eh ≤ 0.2 mV). Una vegada establitzats els paràmetres es prenen les mostres per la seva anàlisi posterior al laboratori. En el cas de les mostres per ions es van filtrar (0.2 μm), i totes les mostres es van reservar a una temperatura < 4°C fins a la seva anàlisi.

Adicionalment, a cada campanya de mostreig es disposava del nivell de l'aigua de la llacuna que s'ha mesurat com l'alçada en cm per sobre i per sota la mitjana del nivell del mar mitjançant nivells instal·lats a la mateixa llacuna. En el cas de les dades de pluviometria i del nivell del mar provenen de l'Estació Meteorològica de l'Estartit.

ANÀLISI DE MOSTRES

A cada campanya s'han obtingut els paràmetres *in situ* descrits i a un laboratori extern, han sigut determinats els elements majoritaris (anions HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, F⁻, cations Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, nutrients NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, PT, Porg, TN, Norg i COT) en mg/L, d'acord amb el mètode de cromatografia iònica excepte pel fòsfor total que s'ha mesurat per espectrofotometria, i el carboni i nitrogen totals que han sigut mesurats per oxidació catalítica. L'alcalinitat s'ha determinat mitjançant el mètode de Gran i l'error analític obtingut a través del balanç de càrregues ha estat entre -10 i 5%, on de mediana l'error observat és del 0.25%.

Els isòtops estables de l'aigua (δ¹⁸O i δD) s'han determinat per espectrofotometria de masses. L'especiació iònica i índexs de saturació s'han estimat mitjançant el programa PHREEQC v2.13 (Parkhurst i Appelo, 1999) i els resultats s'han expressat com la desviació isotòpica δ(‰), on

$$\delta = 1000 * (R_s - R_p) / R_p,$$

essent R_s la relació isotòpica (²H/¹H, ¹⁸O/¹⁶O) de la mostra i R_p la relació isotòpica de l'estàndard de referència internacional V-SMOW (Vienna Standard mean Ocean Water) (Gonfiantini, 1978). La incertesa analítica és de ± 0.2 per δ¹⁸O, i de ± 0.1 per δD.

TRACTAMENT DE DADES

Els ions majoritaris tant d'aigua superficial com subterrània s'han estudiat conjuntament amb la geologia i característiques geomorfològiques per analitzar els processos hidroquímics de la plana costanera. A part, dades d'isòtops ambientals han sigut essencials per descriure la

dinàmica hidrològica de la llacuna, abastant tant processos continentals com d'estuari. D'aquesta manera, s'ha determinat els processos d'entrada i sortida d'aigua subterrània, la mescla entre aigües continentals i marines, l'evaporació i la precipitació d'ions dissolts.

Balanç de massa - GLM

El model general de llacs (General Lake Model) és un model de balanç i estratificació d'una dimensió (Western Australia University, 2016). Aquest, es distribueix juntament amb una biblioteca de models ecològics per donar suport a simulacions de processos relacionats amb la qualitat de les aigües. El model s'adequa a un rang ampli de llacs naturals i artificials, incloent-hi barreges d'aigües superficials i sistemes d'estratificació profunda.

En aquest cas, s'ha aplicat el model per sistemes d'aiguamolls individuals que pren el concepte d'equilibri entre tots els recursos hídrics que entren al sistema i els que en surten, considerant un interval de temps determinat. Es considera que les entrades queden representades per la precipitació atmosfèrica, volum que cau directament a la llacuna, més l'inflow, que inclou fluxos d'aigua superficial, subsuperficial i subterrània. El valor de les sortides en canvi, inclou l'evaporació i l'outflow (en aquest cas només subterrani), tot expressat en m^3 . Aquestes dades permeten conèixer les variacions de volum que pateix la llacuna mensualment i complementades amb altres models, descriure els processos que tenen lloc a la llacuna. Les dades d'aquest model han estat facilitades per investigadors del departament de Física de la UdG (Dr. Xavier Casamitjana; taula 1).

El Phreeqc 2.0 (Parkhurst i Appelo, 1999) és un software lliure que en aquest estudi ha servit per modelar la situació hidrogeoquímica mitjançant models de mescla, evaporació i de procés invers.

Model de mescla (mix)

Amb aquest model s'ha simulat la mescla d'aigües de diferent composició. En concret s'ha efectuat entre les mostres de mar i de l'aquífer per determinar en quin rang de mescla es troba l'aigua de la llacuna de Fra Ramon. Per això, s'ha utilitzat les mostres i campanyes més representatives. Així, els resultats s'han obtingut a partir de les mostres del mar a la campanya 1 i del pou P-022 a la campanya 2. El resultat de les mescles s'ha comparat amb la composició de les mostres de la llacuna a les campanyes 2 i 3 perquè com s'observa a la figura 7 no estan afectades pel procés d'evaporació.

Model d'evaporació (reaction model)

En ambients on els processos d'evaporació modifiquen significativament la hidroquímica de l'aigua, es pot utilitzar aquest model per quantificar l'augment de la concentració d'espècies dissoltes a l'aigua. La composició isotòpica (δ) varia com a fracció residual del volum total d'aigua ($f=V/V_0$) (Carol et al., 2013). El Phreeqc defineix reaccions irreversibles que transfereixen quantitats específiques d'elements des d'una solució aquosa, prenent com a base que 1 kg d' H_2O té 55.5 mols (Parkhurst i Appelo, 1999). A partir d'aquí, calcula la concentració de les espècies presents a l'aigua considerant la quantitat de mols que cal extreure per simular l'evaporació d'un tant per cent la mostra inicial. Així, s'ha calculat

l'augment de concentració que experimentarien les mescles si s'evaporessin fins al 60% en intervals de 10. S'ha utilitzat els resultats obtinguts amb el model anterior, és a dir les dues mostres de mescla extremes, que conformarien el rang de percentatges que pot representar l'aigua de la llacuna.

Model invers amb evaporació (inverse modeling with evaporation)

Aquest model conceptual de tipologia inversa, es pot generar mitjançant informació hidroquímica i basant-se en el balanç de masses. Permet fer una primera aproximació i el càlcul de la distribució d'espècies químiques a partir del procés d'evaporació (Bécher i Blarasin, 2015). Es basa amb l'equació del balanç molar d'aigua (Equations and numerical method for inverse modeling; Parkhurst i Appelo, 1999) però no inclou els mols d'aigua guanyats o perduts per hidròlisi ni reaccions complexes. En el present estudi, el model s'ha emprat per determinar processos que poden modificar i desequilibrar la composició de l'aigua (dissolució o precipitació de calcita, precipitació de sulfats en forma de guix, etc). D'altra banda, els resultats es poden relacionar amb els índexs de saturació descrits pel mateix programa, que permet avaluar el caràcter conservador dels elements a la mescla i valorar els processos produïts.

Equacions de Gonfiantini

Els efectes dels isòtops durant processos d'evaporació sense equilibri van ser examinats i resumits teòricament i experimentalment per Gonfiantini el 1978. La principal observació és que durant l'evaporació, l'aigua s'enriqueix progressivament dels isòtops ^{18}O i ^2H . Tanmateix, la humitat afecta aquest procés, de manera que es desenvolupen diferents equacions en base aquesta variable. En un diagrama dels dos isòtops descrits, el resultat de l'evaporació és la desviació des de la recta d'aigua meteòrica global (GMWL) seguint un pendent menor, el qual depèn en gran mesura de la humitat (Clark i Fritz, 1997). En el present estudi, s'ha utilitzat una humitat relativa del 60%, considerant la mitjana anual i el període diari de màxima evaporació, junt amb una temperatura mitjana de 20°C i una composició isotòpica del vapor atmosfèric de $\delta^{18}\text{O} = -12\text{‰}$ i $\delta\text{D} = -86\text{‰}$ (Gonfiantini, 1978). Amb el Phreeqc només s'han determinat dades d'ions, per tant les equacions de Gonfiantini han servit per obtenir la concentració dels isòtops segons l'evaporació de la mostra.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Mitjançant la revisió de la informació prèvia existent (evolució dels nivells, dades meteorològiques i de balanç), les observacions al terreny, les piezometries realitzades i la integració de dades fisicoquímiques i isotòpiques, s'ha realitzat un model de funcionament hidrològic de la llacuna de Fra Ramon.

MODEL GENERAL DE LLACS (GLM)

El balanç de massa obtingut a través del GLM, realitzat d'acord amb l'evolució dels nivells de la llacuna de Fra Ramon, ha servit per descriure quantitativament els processos que hi tenen lloc, per posteriorment modelitzar-ne el funcionament. Aquest model ha permès doncs, identificar

les entrades (precipitació + flux superficial, subsuperficial i subterrani) i les sortides (evaporació + flux subterrani) de la llacuna. Mensualment, s'observa que el volum de la llacuna incrementa pràcticament durant la meitat de l'any tot i que no consecutivament, mentre que la resta de períodes mensuals, aquest volum decreix en ordres de magnitud similars (taula 1). La llacuna presenta un volum inicial de 8086.14 m³ i al mes següent assoleix el valor màxim de 19696.90 m³. A partir d'aquí, disminueix progressivament fins que les precipitacions i l'inflow detectats a la campanya 5 impliquen una recuperació del volum fins als 8081.12 m³ registrats al mes següent. Seguidament el nivell torna a descendir fins a assolir el volum mínim a l'agost (4096.07 m³) i les dues darreres campanyes es va recuperant fins a un valor final de 8911.01 m³.

El volum d'aigua evaporat sempre supera el de precipitació, amb l'excepció del període comprès entre la primera i segona campanya, on només la pluja representa una aportació de 2331.43 m³ d'aigua cap a la llacuna. Aquesta important evaporació, d'altra banda es veu contrarestada per l'augment de fluxos subterranis que aporten aigua a la llacuna durant la primera, cinquena i darreres campanyes de l'estudi, amb milers de metres cúbics mensuals.

Els percentatges descrits a la taula 1 permeten identificar relacions poc esperades entre variables. Per exemple, entre mesos com març i abril, on s'assoleix el màxim evaporat (16.82%), el volum de la llacuna augmenta en 812.76 m³; en canvi, el percentatge mínim evaporat té lloc durant el mes de desembre (3.82%), on s'observa la màxima pèrdua de volum d'aigua a Fra Ramon (9605.07 m³).

Taula 1: Balanç de massa segons GLM de la llacuna de Fra Ramon durant un període anual (2014-2015).

Període	Dades en m ³			GW+SW		GW+SW		% evap	% evap ac.	Vini+Pluja+Evap	% Vdism
	V inicial	V final	Vfin-Vini	Tot Evap	Tot Pluja	Tot Inflow	Tot Outflow				
Nov14-Dec14	8086.14	19696.90	11610.76	922.54	2331.43	17986.82	3884.87	11.41	11.41	9495.03	
Dec14-Jan15	19696.90	10091.82	-9605.07	752.71	71.58	0.00	9080.80	3.82	20.72	8813.90	7.17
Jan15-Feb15	10091.82	8821.06	-1270.77	1117.50	71.59	899.08	978.46	11.07	34.54	7767.98	18.19
Feb15-Mar15	8821.06	7268.36	-1552.70	1218.03	273.20	234.11	932.21	13.81	49.60	6823.16	28.14
Mar15-Apr15	7268.36	8081.12	812.76	1222.34	844.45	5063.49	3784.32	16.82	64.72	6445.27	32.12
Apr15-May15	8081.12	6271.43	-1809.69	735.14	0.00	0.00	1155.00	9.10	73.81	5710.14	39.86
May15-Jun15	6271.43	5296.51	-974.92	704.17	130.86	426.19	724.86	11.23	82.52	5136.83	45.90
Jun15-Jul15	5296.51	4096.07	-1200.44	595.74	0.00	0.00	659.13	11.25	89.88	4541.09	52.17
Jul15-Aug15	4096.07	5326.26	1230.19	560.77	510.12	1392.92	210.85	13.69	96.82	4490.44	52.71
Aug15-Sep15	5326.26	5662.39	336.13	371.50	314.82	606.48	164.95	6.97	101.41	4433.76	53.30
Sep15-Oct15	5662.39	8911.01	3248.62	520.48	512.91	4437.48	1213.88	9.19	107.85	4426.19	53.38
Total				8720.92	5060.97	31046.58	22789.33				

Considerant el percentatge acumulat, s'observa que finalitzat el període de l'estudi, la llacuna s'hauria evaporat un 107.85% respecte al volum inicial d'aigua de la llacuna, i en canvi s'ha determinat un volum superior al de la primera campanya. A part, s'ha estimat la variació que experimentaria el volum de Fra Ramon considerant un sistema només amb les aportacions per la pluja i la pèrdua per evaporació. D'aquesta manera, al final de l'estudi la llacuna comptaria amb 4426.2 m³ d'aigua, un 49.67% menys que a la realitat. Si es fa un balanç prenent el volum

inicial de la llacuna, més la precipitació i se li restés l'evaporació durant tot el període estudiat, s'observa que el volum final de l'aigua de la llacuna hauria de ser de l'ordre d'un 53.38% inferior a l'inicial (taula 1). En canvi, el volum real observat (8911.01 m³) és de l'ordre d'un 20.80% superior a l'inicial, indicant així que les entrades en forma de precipitació no són suficients per mantenir el volum d'aigua observat. Aquests resultats doncs, reforcen la necessitat de considerar la importància dels fluxos d'aigua subterranis.

Cal remarcar també, que els increments màxims en el nivell de l'aigua han coincidit amb els dies de llevantada, és a dir, quan es produeix un onatge molt fort que pot permetre l'entrada d'aigua del mar cap a la llacuna, a més de les aportacions en forma de pluja directa i flux subterrani. Aquesta aportació però, s'efectua de manera indirecta com a flux subsuperficial. Això ha succeït els dies 30/11/14 i 1/10/15, en la primera i última campanya, on s'observa el primer i tercer valor més elevat d'inflow (17986.82 i 4437.48 m³) respectivament (taula 1). A més, en dies successius, o fins i tot setmanes, encara es poden observar les entrades de tipus subterrani a la llacuna. Posteriorment a aquests episodis, el nivell de la llacuna tendeix a disminuir gradualment majoritàriament per l'evaporació i la infiltració, fins i tot descendint per sota el nivell de mar durant l'estació estival, mentre que el nivell màxim per sobre el mar ascendeix fins als 101 cm durant el desembre del 2014.

DADES FÍSICO-QUÍMIQUES I ISOTÒPIQUES

Anàlisi descriptiva

Quimisme general

Tal com s'observa a la figura 4, a nivell químic es poden distingir diferents grups de mostres. Les del riu Ter presenten una fàcies bicarbonatada càlcica, juntament amb les de l'aqüífer. Aquests dos grups de mostres es poden considerar com un pol o grup característic de les aigües dolces de la zona d'estudi, presentant els valors de conductivitat més baixos (803.88 ± 134.76 µS/cm al TER-01; taula1). Dins el grup de les aigües superficials, la mostra TER-03 de la campanya 4 suposa un punt extrem, amb una fàcies clarament clorurada sòdica, a diferència de la majoria d'altres mostres que són de tipologia bicarbonatada càlcica o bicarbonatada sòdico-càlcica. Aquest fet és degut, principalment a la influència marina. El mar doncs, constitueix el valor màxim de clorurada sòdica, representant el pol oposat de les aigües continentals. Finalment les llacunes, tot i ser influenciades pels dos pols exposats, químicament mostren una composició molt semblant a la del mar.

A part, a través del diagrama de Piper (figura 4) no s'observa una variació mensual que pugui indicar processos químics que afectin la llacuna o altres grups, sinó que més aviat les mostres s'agrupen segons el seu origen, mostrant una composició de les aigües més o menys regular temporalment.

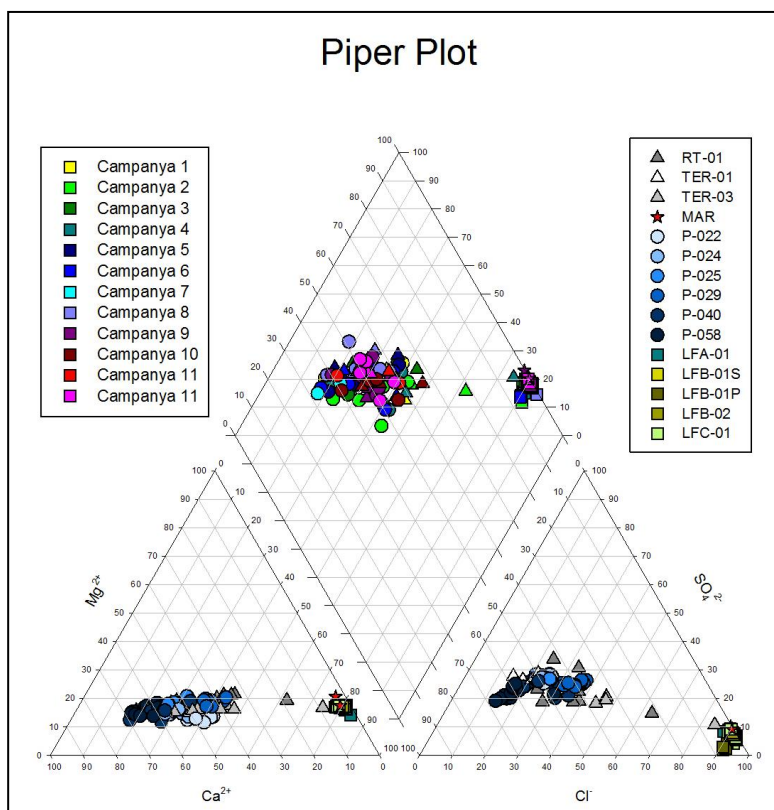


Figura 4: Diagrama triangulat de Piper on es representa la concentració en meq/L dels diferents elements que conformen el quimisme de la zona d'estudi. Les agrupacions de punts defineixen famílies d'aigües de característiques químiques similars pel que fa al contingut iònic. S'ha diferenciat amb formes geomètriques l'aigua de riu, mar, aqüífer i llacuna. Els colors dels dos triangles distingeixen punts de mostreig diferents, mentre que els colors del romboide central diferencien campanyes successives (inici novembre 2014 – fi octubre 2015).

Paràmetres físico-químics de camp

La mitjana i el quocient entre els valors màxims i mínims de les variables principals a cada punt mostrejat, sí que permeten identificar comportaments estacionals o reflectir esdeveniments puntuals que poden modificar les propietats de l'aigua. A la taula 2b, s'observa que la mitjana de pH dels pous se situa entre 7.08 i 7.38 i la del mar és de 7.55 ± 0.66 . A diferència la llacuna pateix estratificació, presentant valors mitjans de 7.09-8.76 a la part superficial i de 3.95 ± 1.04 a la part profunda.

Amb la conductivitat elèctrica succeeix quelcom similar. La de l'aqüífer varia dels 1019.10 als 1877.17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de mitjana, el mar presenta valors més elevats ($58590.85 \pm 5154.76 \mu\text{S}/\text{cm}$), i la llacuna, de mitjana consta de valors intermedis dels dos grups exposats. Tanmateix, els resultats indiquen una major influència del mar sobre la llacuna, en comparació a les aigües continentals. La conductivitat elèctrica permet quantificar el total de sals dissoltes en l'aigua i així s'ha observat un patró estacional on es poden distingir dos períodes: 1) estació seca, quan el nivell de l'aigua és mínim (est de la llacuna sec durant juny i juliol), i amb una conductivitat alta fins i tot excedint el valor del mar; i 2) durant el període d'inundació, on s'havien observat els inputs més importants i els nivells més alts de la llacuna, la conductivitat és més baixa. Un augment d'aquest paràmetre provoca que la concentració d'ions com el clorur, sulfat, sodi i calci també augmentin. Els màxims i mínims calculats d'aquesta variable també permeten observar la interacció del Ter amb el mar en períodes d'intrusió marina o retrocés de la falca que es desenvolupa (taula 2b).

El valor màxim de temperatura és de l'ordre de 3.8 vegades el mínim, indicant una forta variació estacional que pot influir sobretot en processos com l'evaporació. Aquesta variable,

de la mateixa manera que la conductivitat, presenta valors més alts en períodes secs, mentre que l'alcalinitat i el nivell de l'aigua són majors en períodes humits (taula 2b).

La concentració d'oxigen dissolt disminueix quan el contingut en matèria orgànica augmenta, ja que a causa de la seva presència el metabolisme dels microorganismes aerobis també s'incrementa, esgotant l'oxigen present. El fons de la llacuna és on s'acumula la major part de matèria orgànica, presentant una concentració d'oxigen dissolt de 0.10 ± 0.04 mg/L de mitjana i modificant les condicions de la llacuna cap a un ambient anòxic a vegades fins i tot reductor. Aquesta situació també s'observa a l'aqüífer, on tots els pous mostrejats presenten valors de DO inferiors a 3.70 mg/L de mitjana (taula 2b). El potencial redox (Eh) és un paràmetre que va relacionat amb l'oxigen dissolt, de manera que en condicions anòxiques aquesta variable pren valors més baixos. Els processos de reducció que tenen lloc al fons de la llacuna fan que en comptes d'espècies amb oxigen com els nitrats, s'hi puguin trobar les formes més reduïdes com l'amoni o l'àcid sulfhídric.

Ions majoritaris

Mentre que a l'aqüífer i als rius els ions majoritaris que presenten concentracions més elevades són el Ca^{2+} , CO_3^{2-} i HCO_3^- , en el mar hi dominen principalment els ions Cl^- , Na^+ , K^+ , Br^- i SO_4^{2-} (taula 2a), amb concentracions molt més elevades. Encara que el calci es trobi en major abundància a les mostres de mar, s'ha de tenir en compte que és un ió característic de les aigües continentals.

Les espècies presents a la llacuna són representatives del seu origen i dels processos que hi tenen lloc. Així, les concentracions de Cl^- , Na^+ , K^+ , Br^- i SO_4^{2-} són similars a les del mar, amb excepció de la part profunda, que les supera. Tanmateix, al fons de la llacuna els sulfats es troben reduïts a H_2S , per això la seva concentració és inferior. En canvi, la presència d'altres ions com el Ca^{2+} , CO_3^{2-} i HCO_3^- , característics de les aigües dolces, és superior a la llacuna (taula 2a). Aquestes dades numèriques corroboren les gràfiques exposades al diagrama de Piper, mostrant valors de la llacuna molt semblants als del mar, exceptuant una alcalinitat més marcada, influència de l'aigua dolça i processos continentals. Aquests valors varien en entrar en contacte amb el sòl a conseqüència de la naturalesa del terreny, modificant-ne la composició segons el seu temps de residència.

Relacions entre ions

Les mostres d'aigua de la llacuna presenten valors de les ràtios Na^+/Cl^- , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ i $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ idèntics al mar, tot i que la part superficial presenta una mitjana de concentracions dels ions de l'ordre d'un 9.31% més baixos que l'aigua marina (taula 2a). En canvi, a la part profunda de la llacuna la concentració d'ions pot arribar a superar en un 30.65% els valors de l'aigua de mar. La fixa relació entre Na^+/Cl^- i els valors negatius resultat de l'operació $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, es relacionen amb l'absència de processos d'intercanvi catiònic, habituals en zones costaneres, tal com també indicava el diagrama de Piper. La concentració de sodi creix linealment amb el clorur i la seva relació oscil·la de 0.6:1 a 0.9:1, mostrant un modest excés de clorur. La semblança d'aquesta ràtio entre llacunes i mar (0.6:1 en ambdós casos), indica que la majoria d'ions d'aquests ions es poden atribuir a la influència marina, i el fet de superar la concentració del mar, que les llacunes estan afectades per processos evaporatius.

Taula 2: Mitjanes anuals i error tipus de les variables analitzades per cada punt de mostreig

Codi	Cl ⁻ (mg/L)	Br ⁻ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Alcalinitat	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰
LFB-01S	16730.67 ± 1691.94	59.01 ± 6.34	9430.40 ± 951.19	361.65 ± 38.14	1087.91 ± 109.10	284.01 ± 19.33	286.90 ± 12.26	1957.99 ± 194.70	2.09 ± 0.88	1.08 ± 3.53
LFB-01P	22856.57 ± 1005.56	89.02 ± 6.23	12798.43 ± 565.01	491.70 ± 23.37	1482.56 ± 64.00	323.36 ± 18.08	1366.74 ± 278.48	1845.64 ± 239.26	4.36 ± 0.54	10.15 ± 2.36
LFB-02	15003.17 ± 1691.82	53.20 ± 6.45	8486.39 ± 969.42	324.73 ± 39.23	969.88 ± 111.17	258.75 ± 14.71	241.00 ± 32.61	1444.89 ± 247.74	1.22 ± 0.69	-1.26 ± 3.06
RT-01	245.34 ± 62.65	0.60 ± 0.18	163.58 ± 36.26	11.83 ± 1.31	40.04 ± 5.82	120.15 ± 6.62	320.31 ± 53.90	138.75 ± 23.81	-5.25 ± 0.09	-35.97 ± 0.59
TER-01	59.14 ± 6.08	0.06 ± 0.02	42.52 ± 3.85	5.22 ± 0.25	13.94 ± 0.66	83.25 ± 4.24	216.03 ± 8.30	88.53 ± 5.07	-6.46 ± 0.14	-43.02 ± 0.75
TER-03	285.81 ± 180.26	0.83 ± 0.62	168.93 ± 100.06	10.55 ± 4.02	28.44 ± 1167	83.44 ± 6.29	208.95 ± 7.01	116.33 ± 25.73	-6.47 ± 0.12	-42.39 ± 0.74
MAR-01	19161.64 ± 1078.95	68.37 ± 3.96	10776.33 ± 610.77	398.17 ± 23.40	1308.18 ± 75.23	404.19 ± 20.35	163.38 ± 6.28	2717.84 ± 155.32	-0.34 ± 0.43	-0.90 ± 2.65
P-022	116.25 ± 2.65	0.21 ± 0.01	128.21 ± 3.43	9.32 ± 0.19	23.31 ± 0.22	143.06 ± 4.20	424.56 ± 6.91	177.39 ± 4.43	-6.18 ± 0.06	-40.72 ± 0.25
P-024	136.88 ± 5.30	0.24 ± 0.01	103.27 ± 3.96	6.67 ± 0.40	28.73 ± 0.38	174.65 ± 4.60	441.84 ± 4.24	194.50 ± 3.79	-6.25 ± 0.07	-41.14 ± 0.31
P-025	120.08 ± 3.34	0.20 ± 0.01	85.65 ± 0.65	5.68 ± 0.12	30.47 ± 0.39	155.23 ± 5.03	444.52 ± 4.40	190.63 ± 1.74	-6.49 ± 0.06	-41.90 ± 0.23
P-029	233.81 ± 8.50	0.49 ± 0.02	159.34 ± 4.87	8.75 ± 0.31	41.91 ± 0.99	161.08 ± 6.26	461.57 ± 4.34	229.87 ± 5.53	-6.01 ± 0.11	-40.02 ± 0.34
P-040	100.62 ± 7.19	0.14 ± 0.02	70.43 ± 4.00	3.00 ± 0.29	23.02 ± 1.19	133.14 ± 5.28	384.85 ± 12.95	140.91 ± 7.06	-6.33 ± 0.13	-40.23 ± 0.81
P-058	59.32 ± 4.10	0.06 ± 0.02	41.97 ± 1.24	3.76 ± 0.11	18.48 ± 0.90	126.70 ± 6.97	363.13 ± 19.322	99.82 ± 2.41	-6.55 ± 0.08	-43.34 ± 0.28

a

Codi	EC (µS/cm)	pH	DO (mg/L)	T°C	Eh (mV)	P-PO ₄ (mg/L)	Porg (mg/L)	Norg (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ²⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
LFB-01S	42694.36 ± 1839.74	8.76 ± 0.16	5.21 ± 0.92	17.67 ± 2.00	77.02 ± 9.70	0.03 ± 0.01	0.22 ± 0.05	4.82 ± 0.88	0.44 ± 0.32	0.00 ± 0.00	0.07 ± 0.05
LFB-01P	57346.83 ± 3364.00	3.95 ± 1.04	0.10 ± 0.04	9.37 ± 2.67	166.65 ± 1.04	2.15 ± 0.62	0.84 ± 0.20	12.31 ± 3.70	4.64 ± 3.69	0.03 ± 0.03	29.10 ± 8.14
LFB-02	38605.75 ± 2599.41	7.09 ± 1.04	5.86 ± 1.64	14.56 ± 2.54	71.02 ± 10.14	0.05 ± 0.02	0.25 ± 0.08	4.05 ± 0.69	0.27 ± 0.15	0.00 ± 0.00	0.12 ± 0.07
RT-01	1478.08 ± 105.61	6.39 ± 0.88	3.32 ± 0.68	12.01 ± 7.61	131.70 ± 7.41	0.16 ± 0.08	0.12 ± 0.03	0.81 ± 0.13	1.70 ± 0.83	0.09 ± 0.04	0.15 ± 0.12
TER-01	803.88 ± 134.76	8.01 ± 0.07	6.91 ± 0.52	16.69 ± 5.28	115.46 ± 4.84	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.39 ± 0.30	11.36 ± 1.42	0.12 ± 0.01	0.06 ± 0.02
TER-03	1846.87 ± 756.39	8.16 ± 0.12	7.20 ± 0.74	17.42 ± 5.70	99.48 ± 9.99	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.81 ± 0.08	9.37 ± 0.53	0.12 ± 0.03	0.07 ± 0.02
MAR-01	58590.85 ± 5154.76	7.55 ± 0.66	8.44 ± 0.96	18.33 ± 4.51	144.08 ± 24.04	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.02	1.11 ± 0.43	1.34 ± 0.57	0.00 ± 0.00	0.18 ± 0.07
P-022	1461.69 ± 21.74	7.08 ± 0.02	0.60 ± 0.11	17.60 ± 0.17	326.18 ± 15.31	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	1.28 ± 0.37	77.77 ± 3.59	0.10 ± 0.00	0.00 ± 0.00
P-024	1499.56 ± 22.92	7.09 ± 0.03	1.5 ± 0.52	18.49 ± 3.89	336.47 ± 15.69	0.04 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.33 ± 0.12	49.29 ± 2.13	0.18 ± 0.06	0.01 ± 0.01
P-025	1328.14 ± 20.13	7.19 ± 0.03	1.86 ± 0.71	17.92 ± 1.31	171.31 ± 5.93	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.11 ± 0.07	1.46 ± 0.37	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01
P-029	1877.17 ± 21.41	7.26 ± 0.03	0.22 ± 0.06	17.28 ± 1.72	287.89 ± 19.39	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.37 ± 0.03	3.75 ± 1.28	0.00 ± 0.00	0.41 ± 0.04
P-040	1090.226 ± 24.14	7.38 ± 0.04	3.66 ± 0.32	17.10 ± 2.71	370.44 ± 14.14	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.21 ± 0.03	2.71 ± 0.64	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.01
P-058	1019.10 ± 10.28	7.13 ± 0.02	1.68 ± 0.14	18.81 ± 2.09	371.96 ± 15.03	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.23 ± 0.05	26.33 ± 1.27	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.01

b

Les mostres de la llacuna, presenten un lleuger excés de sulfat comparat amb el calci, amb una ràtio de $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ de 0.1 a 0.2, suggerint també el seu origen marí. En canvi, comparant totes les mostres, la mateixa ràtio varia en un rang bastant ampli (de 0.1 a 1.4 mg/L), indicant un control de la concentració de Ca^{2+} no relacionat a l'equilibri de guix o calcita (Carol et al., 2013), sinó amb la reducció dels sulfats (taula 2a).

En aquest sistema es distingeixen elements conservatius (Na, Cl, Br) els quals no són alterats per l'activitat que hi pugui haver a la llacuna; i substàncies no conservatives (sulfats, bicarbonats) que reaccionen, i per tant es determinen diferents relacions segons les interaccions que es produeixen. Els gràfics de la figura 5 exposen en general una relació de sals amb valors baixos, tant a l'aquífer subjacent com al riu Ter, però amb una tendència a l'augment als mostres de la llacuna i del mar.

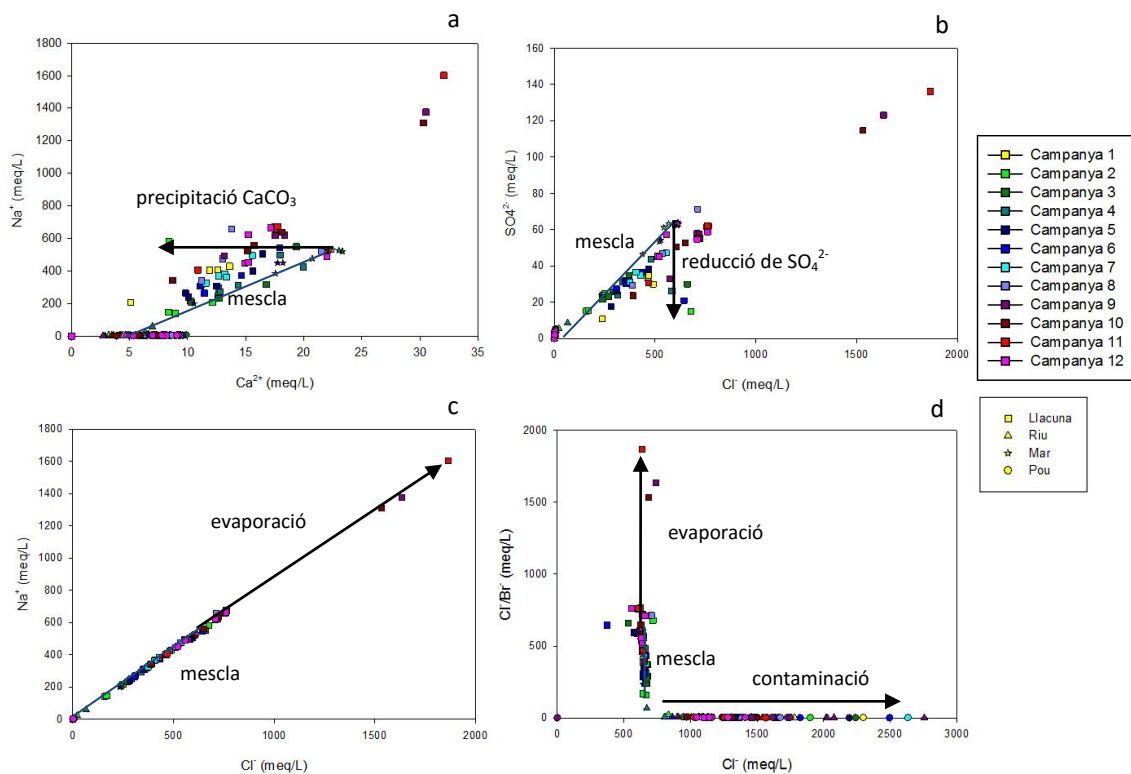


Figura 5: Relacions entre diferents ions presents a les mostres. S'han utilitzat les campanyes més representatives.

Tots els gràfics de la figura 5 permeten determinar la línia de mescla entre les aigües continentals i les marines. A més a més, la relació entre Na^+ i Ca^{2+} permet veure la precipitació de CaCO_3 que experimenta la llacuna per la saturació de calcita (taula 3) i la figura 5b mostra la reducció de sulfats per les condicions anòxiques i reductores que hi ha al fons de la llacuna. En canvi, la relació entre clorur i bromur il·lustrada a la figura 5d identifica una contaminació per nitrificació a l'aquífer (campanyes 6 i 7) i al riu (campanya 12), mentre que les llacunes se situen en línia vertical indicant processos de mescla entre l'aigua dolça i salada, i d'evaporació.

Nutrients

Les gràfiques de la figura 6 evidencien una clara estratificació entre la part superficial i la profunda de la llacuna de Fra Ramon, que es pot relacionar amb una major densitat de l'aigua salobre, essent menor a la capa més pròxima a l'atmosfera. Així, presenten concentracions variades de nutrients, on la part profunda és on s'acumula la matèria orgànica, provocant un augment en la concentració de la majoria de nutrients. El fons de la llacuna, conforma un reservori important d'amoni (29.10 ± 8.14 mg/L) i fòsfor-fosfat (2.15 ± 0.62 mg/L) (taula 2b), que si es considera a més, un ambient reductor i la presència de sulfhídric, la llacuna en aquesta zona esdevé altament tòxica. Aquestes espècies són formes inorgàniques resultat de processos de degradació de matèria orgànica al pas del sòl. En canvi, a la part superficial hi predominen les formes oxidades per la presència d'oxigen (Porg, Norg i NO_3^-) però amb una escala fins a un ordre de magnitud 17 vegades menor.

A diferència de la majoria d'ambients aquàtics, el nitrogen és el nutrient limitant de la llacuna, per això es troba principalment en forma orgànica. Tot i així, quan s'observa amb forma inorgànica a la part profunda, és amb les condicions més reduïdes (NH_4^+ ; figura 6a). La presència de nitrat és escassa perquè s'assimila ràpidament pels organismes fotosintètics (López-Flores, 2014). Tanmateix, s'observa algun pic que coincideix amb inputs importants d'aigua, mentre que la resta de campanyes, la concentració disminueix fins a nivells indetectables.

D'altra banda, el nitrogen i el fòsfor orgànics presenten concentracions més altes en campanyes seques i els valors de fòsfor orgànic i inorgànic es reverteixen; durant la primera meitat de l'estudi el P orgànic és poc abundant a la superfície mentre que l'inorgànic es troba en concentracions molt elevades a la part profunda, en canvi, a la segona meitat succeeix a l'invers (figura 6b).

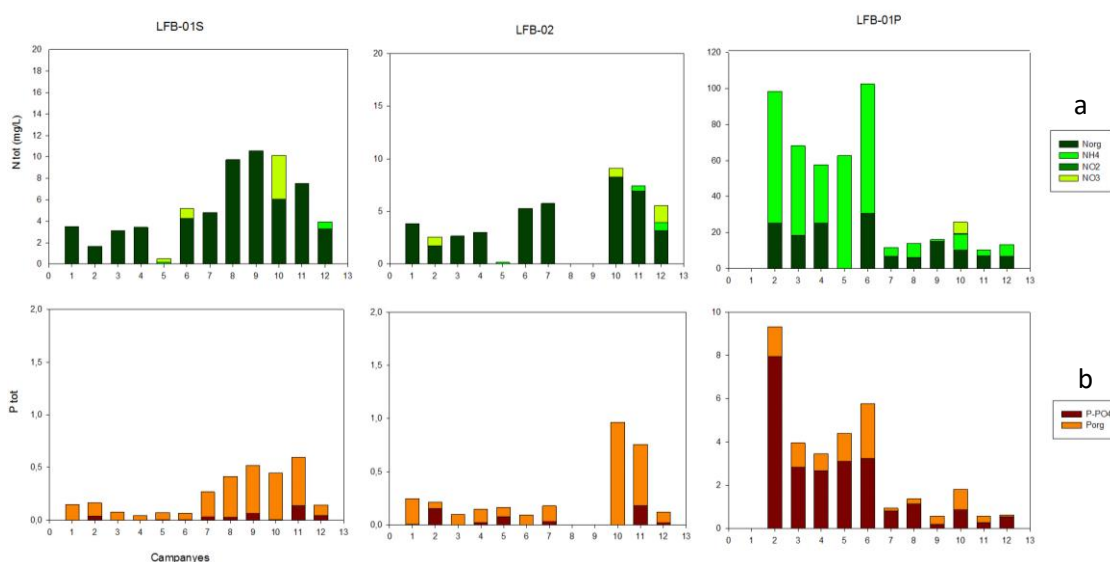


Figura 6: Representació relativa i absoluta dels nutrients principals a la llacuna per campanyes (figura 6a: nitrogen i 6b: fòsfor). Es distingeix mitjançant colors les diferents formes en les quals els nutrients es poden trobar en el medi. També s'ha diferenciat els tres punts mostrejats de la llacuna amb el codi corresponent a la part superior de cada gràfic.

Isòtops ambientals

El contingut en isòtops ($\delta^{18}\text{O}$ i δD), permet identificar l'origen de l'aigua, a més d'altres processos químics i físics. Aquests es determinen quan es produeixen desviacions respecte a la línia meteòrica global de referència, suposant un valor teòric dels isòtops del mar igual a 0 (Clark i Fritz, 1997).

A la zona d'estudi el mar presenta una mitjana de $-0.34 \pm 0.43 \text{‰}$ per $\delta^{18}\text{O}$ i $-0.90 \pm 2.65\text{‰}$ per δD , essent lleugerament diferent del valor teòric de referència que s'ha comentat. En el cas de l'aqüífer i de les aigües superficials, el contingut isotòpic pren valors de -5.25 a -6.55‰ per $\delta^{18}\text{O}$ i de $-35,97$ a -43.34‰ per δD , contingut habitual a les aigües dolces continentals. Les dades d'isòtops de la llacuna varien de 1.22 a 4.36‰ per $\delta^{18}\text{O}$ i de -1.26 a 10.15‰ per δD . En funció del punt mostrejat dins de Fra Ramon, prenen valors diferents, essent les úniques mostres que presenten valors mitjans positius (taula 2a). D'aquests isòtops en depèn el pes de l'aigua, essent la part més lleugera la primera a evaporar-se i romanent així a la llacuna, els isòtops més pesants, és a dir l'oxigen 18 i el deuteri.

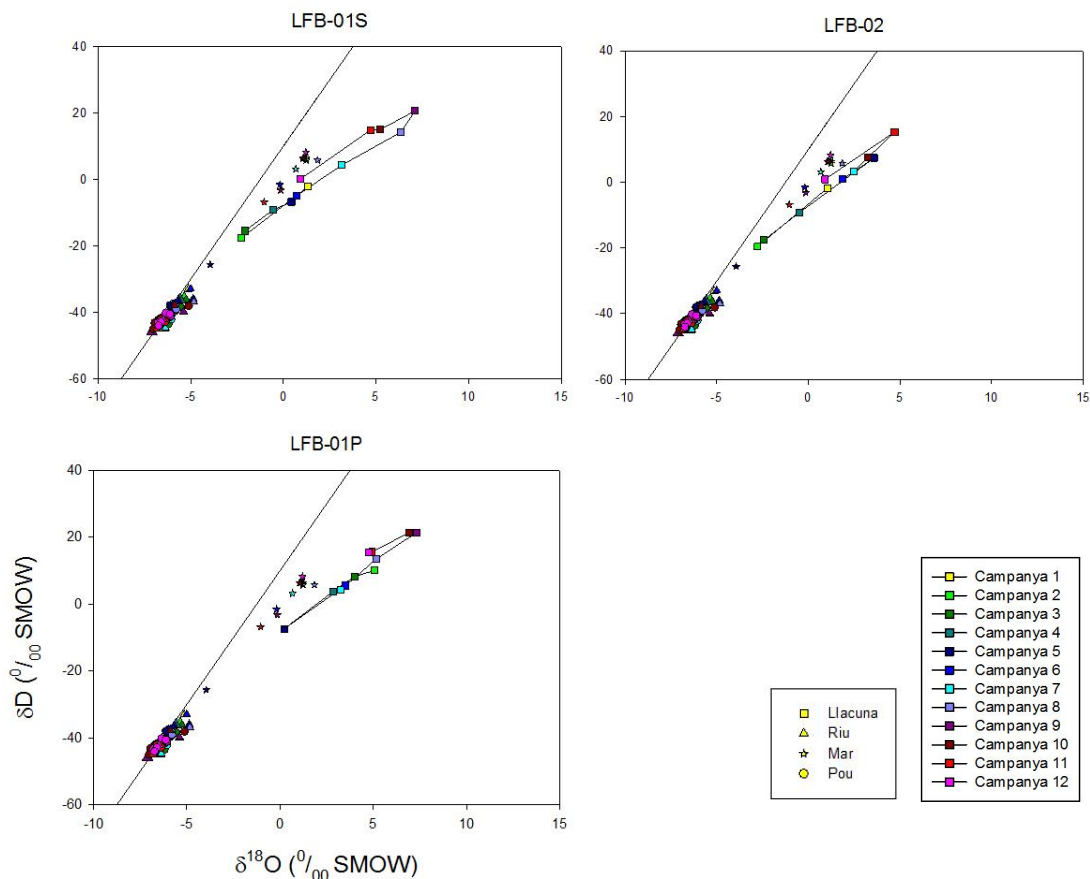


Figura 7: Composició isotòpica i recta meteòrica global. Es remarca l'evolució de les mostres llacunars durant el període anual.

El gràfic de la figura 7, permet identificar les campanyes no evaporades (desembre; campanya 2 i gener; campanya 3), que s'han utilitzat com a base per l'aplicació dels altres models. Aquestes, estan situades entre la línia que uneix l'aigua de mar i la de l'aqüífer, indicant així

una mescla d'aproximadament el 50%. Això indica la presència abundant d'aigua subterrània a la llacuna de Fra Ramon, encara que les dades fisicoquímiques no ho detectessin. Les mostres que es desvien de la recta meteòrica, considerant el pendent d'aproximadament 8, indica que pateixen processos d'evaporació (Clark i Fritz, 1997). S'observa doncs, un augment progressiu des del desembre fins al juliol on s'assoleix el màxim. A partir d'aquí el percentatge d'evaporació disminueix fins a l'última campanya, que correspon amb el mateix valor que la primera (novembre) però desplaçada per un major efecte del mar. Les campanyes 2, 6 i 12 han sigut influenciades per les pluges i entrades d'aigua subterrània més marcades (taula 1), provocant una menor evaporació en aquests períodes mensuals. La part profunda de la llacuna mostra una distribució diferent, ja que durant tot el període anual està afectada per l'evaporació, assolint un percentatge més elevat que a la part superficial (figura 10).

Aquest procés, entre altres coses, permet comprendre el fet que la conductivitat elèctrica de la llacuna superi amb escreix la del mar (taula 2b), ja que l'evaporació produeix un augment de la concentració d'ions dissolts. Als primers mesos de l'estudi la llacuna ja estava estratificada, reservant l'aigua salobre a les profunditats i amb una conductivitat major que la del mar (80110 $\mu\text{S}/\text{cm}$ la campanya 3). En aquest estudi, per quantificar la taxa d'evaporació mitjançant isòtops, s'han utilitzat les equacions de Gonfiantini (1978), així com aspectes addicionals del sistema hidrogeològic en qüestió (apartat equacions de Gonfiantini) per reproduir de manera més acurada els valors observats.

Relació dels ions presents a la llacuna

L'evolució temporal dels elements majoritaris de la llacuna permet definir unes tendències principals, que són diferents entre la part superficial i la profunda de la llacuna de Fra Ramon:

1. Ions com el clorur, sodi, magnesi i potassi presenten el mateix comportament als punts mostrejats a la part superficial, amb una concentració que disminueix entre la primera a la segona campanya i augmenta progressivament fins al setembre. Amb les precipitacions de les últimes campanyes, s'acaben assolint uns valors semblants als de l'inici del període estudiat (figura 8a). El contingut en clorur i magnesi de la part profunda difereix de la superficial, experimentant una davallada al mes de maig (campanya 7), on els valors dels tres punts mostrejats s'igualen, mentre que durant la resta de l'any manté uns valors superiors als altres punts de la llacuna. La baixada que s'identifica a la segona campanya, ve ocasionada per la llevantada del novembre, que afavoreix l'entrada d'aigua a la llacuna i la falta d'evaporació esmentades, diluint així la mostra d'aigua (taula 1).
- El bromur té un perfil semblant al dels ions esmentats, però la concentració a la part profunda presenta més oscil·lacions fins a arribar a la campanya 7, on s'estabilitza (figura 8b).
 - El calci també segueix un patró similar però la part superficial oest (LFB-01S) presenta un pic a la campanya 8, mentre que la part profunda no augmenta de la 7 a la 8, com succeeix amb els altres ions (figura 8c).
 - Pel que fa als sulfats, les condicions presents a la part profunda de la llacuna de degradació de la matèria orgànica i falta d'oxigen, propicien la seva reducció a sulfurs

(Stumm i Morgan, 1995). Així, els valors presents a la superfície són similars a la figura 8c tot i que menys accentuats. A més al fons de la llacuna, el valor d'aquest ió és proporcionalment inferior al de les gràfiques anteriors (figura 8d).

2. Els bicarbonats i carbonats de l'aigua, així com l'amoni, pràcticament no s'identifiquen a la part superficial de la llacuna. Tanmateix, el seu contingut en la part profunda experimenta dos pics elevats durant els mesos de desembre i abril, mentre que posteriorment els valors esdevenen similars als calculats a la superfície. Aquest fenomen pot venir donat per les condicions reductores que es troben al fons de la llacuna i a la precipitació i dissolució de carbonats associada a canvis de pH. Aquests, pràcticament desapareixen del gràfic perquè a mesura que augmenta l'evaporació precipiten, comportament que es veu a partir del maig. L'amoni en canvi, disminueix dràsticament la seva concentració perquè en aquest ambient el nitrogen és limitant, de manera que s'assimila pels organismes fotosintètics.

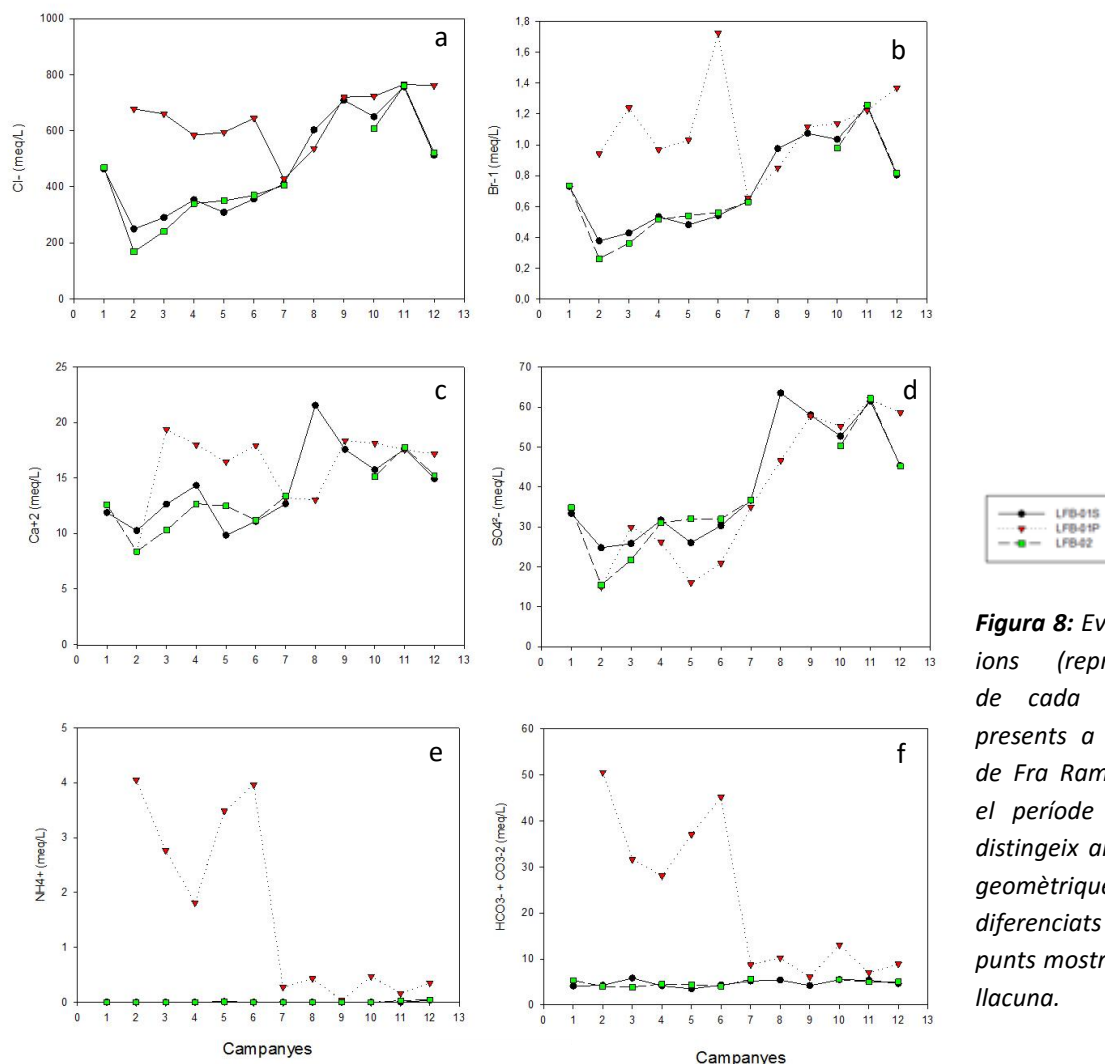


Figura 8: Evolució dels ions (representatius de cada tendència) presents a la llacuna de Fra Ramon durant el període anual. Es distingeix amb figures geomètriques i colors diferenciats els tres punts mostrejats de la llacuna.

L'evolució dels ions exposada a la figura 8, permet identificar dos pics rellevants situats a les campanyes 2 i 6 que coincideixen amb les entrades d'aigua (precipitació + fluxos) representats

a la taula 1. Aquest fet, indica que fins a la campanya 7, existeix una estratificació que divideix la part superficial amb baixa concentració d'ions, de la part profunda, que té concentracions més elevades amb excepció dels sulfats, que es troben reduïts a H_2S (Stumm i Morgan, 1995). Aquesta disposició es pot atribuir a l'entrada d'aigua subterrània cap a la llacuna, on l'amoni i els bicarbonats poden servir com a indicadors d'aquest fenomen, ja que un augment de la seva concentració coincideix amb entrades d'aigua importants. Observant les dades a partir de la campanya 7 s'entén que provenen de l'aqüífer, ja que els pics d'inflow i d'ambdós ions són simultanis (campanyes 8, 10 i 12; taula 1). A més, un augment d'aquests ions coincideix amb una disminució de la concentració de clorur i a l'invers. A partir del maig, s'observa que el clorur augmenta de concentració per efecte de l'evaporació, però disminueix quan es registren entrades d'aigua de l'aqüífer (pic de NH_4^+) i en dilueix el contingut.

MODELS DE MESCLA, EVAPORACIÓ I INVERS.

El model de mescla conservativa, s'ha realitzat per simular la composició química de les aigües de la llacuna com a resultat de la mescla d'aigües continentals i marines. Així, s'han efectuat diversos percentatges de mescla entre el mar i diferents pous. El P-022, és el que ha presentat les dades més representatives de l'aigua de l'aqüífer que finalment entra a Fra Ramon. A la figura 9, les mostres de la llacuna considerades són les dels mesos de desembre i gener, perquè no presenten signes d'evaporació (figura 7), de manera que permeten veure la barreja directa o bé possibles reaccions no relacionades.

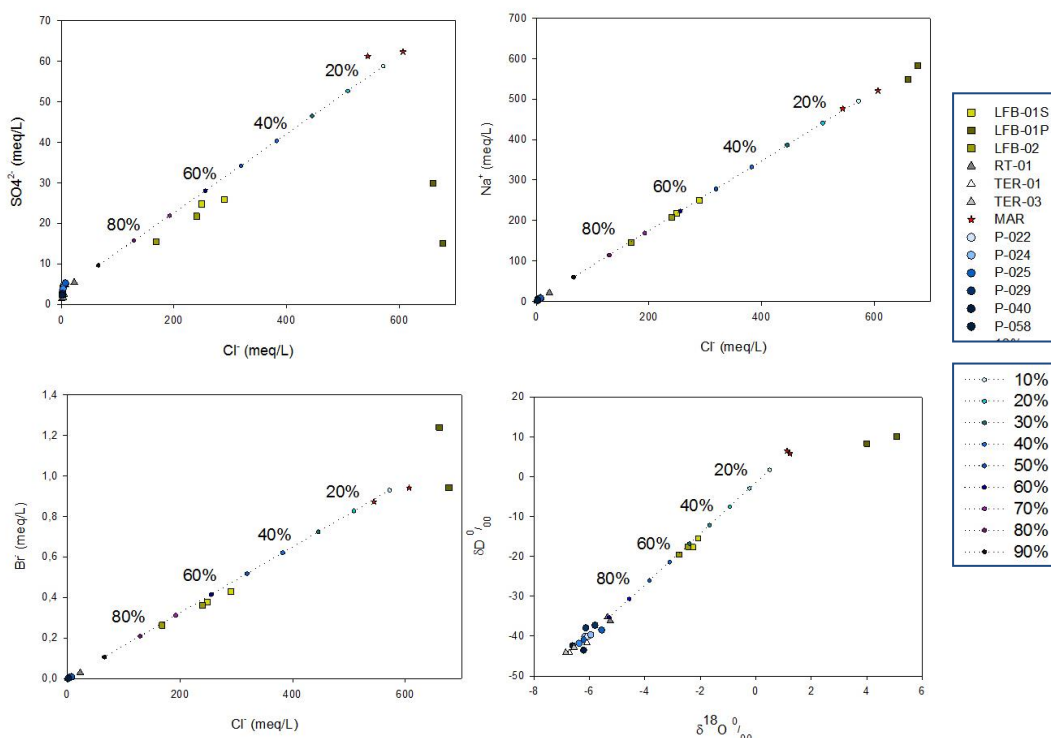


Figura 9: Model de mescles entre les mostres Mar i P-022. Amb les diferents formes geomètriques s'ha representat els punts mostrejats i amb una sèrie lineal, els percentatges de barreja entre els dos punts extrems des de 10%-P022 – 90%-Mar, fins 90%-P022 – 10%-Mar. El percentatge de les gràfiques és representatiu de l'aportació per part de l'aqüífer.

S'ha calculat diferents percentatges de mescla per determinar en quin rang es troben les mostres de la llacuna. Així s'ha observat que l'aigua de Fra Ramon presenta entre un 40 i 80% d'aigua de l'aqüífer. Aquests valors coincideixen amb el gràfic d'isòtops (figura 7) i indiquen una influència rellevant de les aigües subterrànies. Les mostres que se separen de la línia de barreja (LFB-01P) suggereixen altres processos que posteriorment s'han determinat mitjançant el model invers i índexs de saturació.

Considerant que l'aigua de la llacuna està composta per un mínim i un màxim de 40 i 80% d'aigua de l'aqüífer, s'han agafat els dos valors extrems per calcular l'increment de concentració que experimentarien els ions dissolts, en funció de l'evaporació (figura 10). D'aquesta manera, s'ha estimat que l'aigua de la llacuna es pot evaporar fins a un 50 - 60% els mesos de juliol i agost (campanyes 9 i 10), provocant un augment en la concentració dels ions presents. Quan hi ha més evaporació, també coincideix amb el contingut més elevat de $\delta^{18}\text{O}$ i δD a les aigües (12.24 i 35.43 ‰ respectivament a la campanya 9).

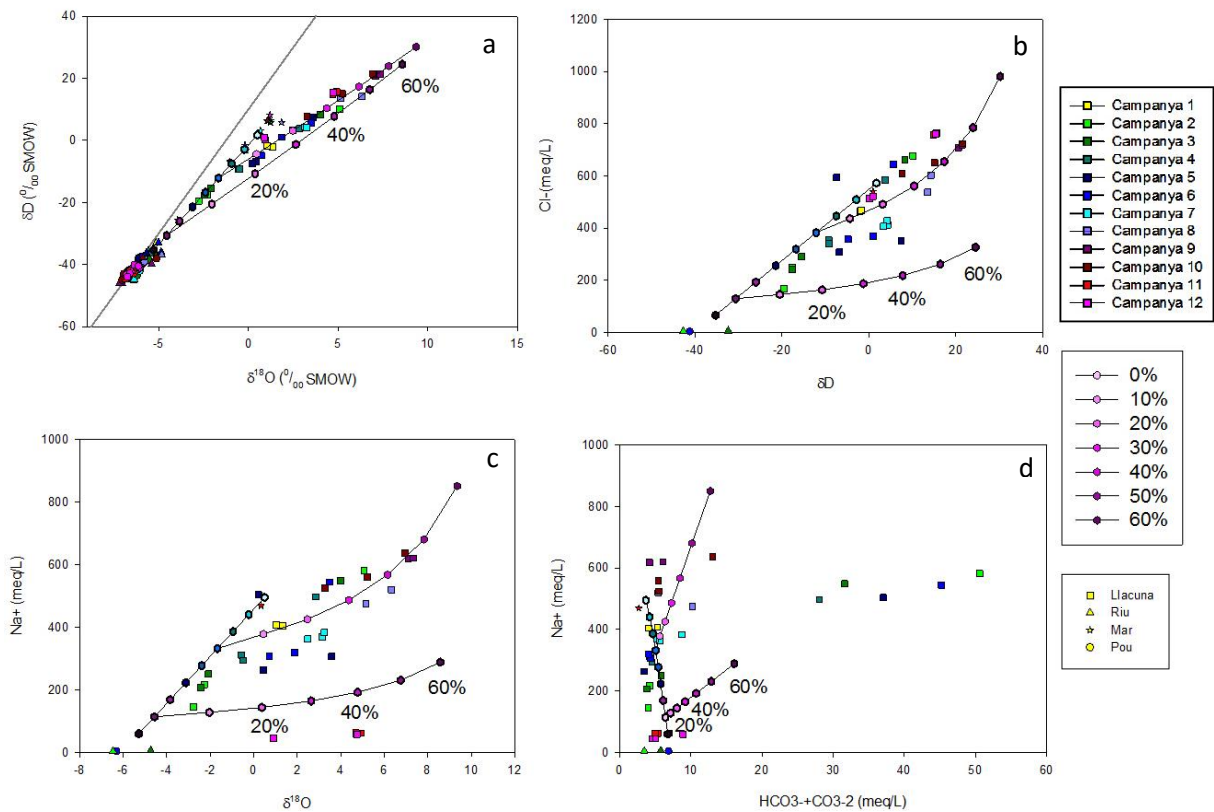


Figura 10: Model d'evaporació de la llacuna de Fra Ramon. S'ha exposat la mitjana anual dels valors del mar, pous, Ter, Ter vell i les dades mensuals dels tres punts de la llacuna. També s'ha representat la composició que tindrien les mescles P022-40 – Mar-60 i P022-80 – Mar-20 si s'evaporessin fins al 60% i la recta meteòrica global en el gràfic a.

Tanmateix, també s'observen mostres que es posicionen fora del rang previst. Les figures 10b i c han permès veure que durant les campanyes d'estiu, la influència del mar supera el 40% previst a causa del moviment de la falca marina terra endins. Així doncs, quan disminueix la temperatura als mesos següents, aquestes mostres recuperen la posició sobre la línia de mescla però amb un percentatge d'aigua de mar més elevat que l'utilitzat com a referència

(campanyes 2 i 3). Pel que fa als bicarbonats i al calci, s'observa que les mostres es desvien de les proporcions calculades amb la mescla conservativa, perquè són components altament reactius amb el context sedimentològic estudiat. Això es pot observar a la figura 10d o amb les relacions d'altres ions com Ca^{2+} - Na^+ , Na^+ - Cl^- i Br^- - Cl^- .

En certs casos, es fa complicat diferenciar l'evaporació d'altres processos utilitzant els models exposats. D'aquesta manera, s'ha utilitzat el model invers i índexs de saturació per determinar quines són les reaccions que tenen lloc durant dos moments puntuals. Això ha servit per associar la distribució de certs ions a processos com la precipitació, però també per validar el model conceptual de la llacuna. El model invers s'ha efectuat entre les següents mostres i períodes:

1. Mescla P022-40% – Mar-60% vs. LFB-01P (campanya 9). Els resultats indiquen que des de la mescla a la mostra més evaporada, s'ha perdut un 53.70% d'aigua (taula 3). Això s'ajusta al 50-60% d'evaporació obtingut al model anterior. A part s'ha pogut identificar la precipitació de calcita, que permetria explicar la variabilitat observada a la figura 5a.
2. LFB-01S entre mesos, és a dir de la primera a la segona campanya, de la segona a la tercera i així, successivament. Això ha permès comprovar el període amb més evaporació (juliol-agost) i observar un percentatge total de 22.93%, que tractant-se de la part superficial també correspon amb els resultats obtinguts mitjançant els isòtops (figura 7). A part, la precipitació de calcita mensual mostra pics situats a les campanyes 2, 5 i 12, que observant la figura 8c, corresponen amb disminucions de Ca^{2+} a causa de la seva sobresaturació.

Taula 3: Càlcul dels mols de calcita que precipiten a la llacuna i el % d'evaporació d'aigua, mitjançant el model invers.

Inverse modeling	mol Calcita precip	% H ₂ O evap
P22-40(2)-MAR-60(X) vs. LFB-01P (9)	6574.43	-53.70
LFB-01S(1) vs. LFB-01S(2)	735.35	0.00
LFB-01S(2) vs. LFB-01S(3)	n/d	-0.02
LFB-01S(3) vs. LFB-01S(4)	11.87	-0.02
LFB-01S(4) vs. LFB-01S(5)	1181.14	-0.03
LFB-01S(5) vs. LFB-01S(6)	n/d	-0.03
LFB-01S(6) vs. LFB-01S(7)	n/d	-13.77
LFB-01S(7) vs. LFB-01S(8)	3.43	-0.04
LFB-01S(8) vs. LFB-01S(9)	0.43	-0.96
LFB-01S(9) vs. LFB-01S(10)	n/d	-8.05
LFB-01S(10) vs. LFB-01S(11)	5.47	-0.02
LFB-01S(11) vs. LFB-01S(12)	1958.05	0.00
Total	3895.75	-22.93

El valor dels índexs de saturació també permet detectar possibles precipitacions:

La figura 11, permet observar que les mostres estan saturades de calcita, però no de guix ni halita. Pràcticament tots els índexs de saturació (SI) de calcita són valors positius, mostrant una

sobresaturació a les llacunes, sovint superior als valors del mar (figura 11a). Aquests resultats expliquen la precipitació de Ca^{2+} al fons de la llacuna, indicant l'ocurrència de l'evaporació, així com la disponibilitat d'una fase sòlida per a futures dissolucions. L'ampli rang dels valors de SI per la calcita reflecteix la variabilitat de concentració de calci durant la mescla entre aigües continentals i marines. A la figura 5a es pot observar que quan precipiten carbonats de calci, el valor de Ca^{2+} disminueix mentre que el de Na^+ es manté.

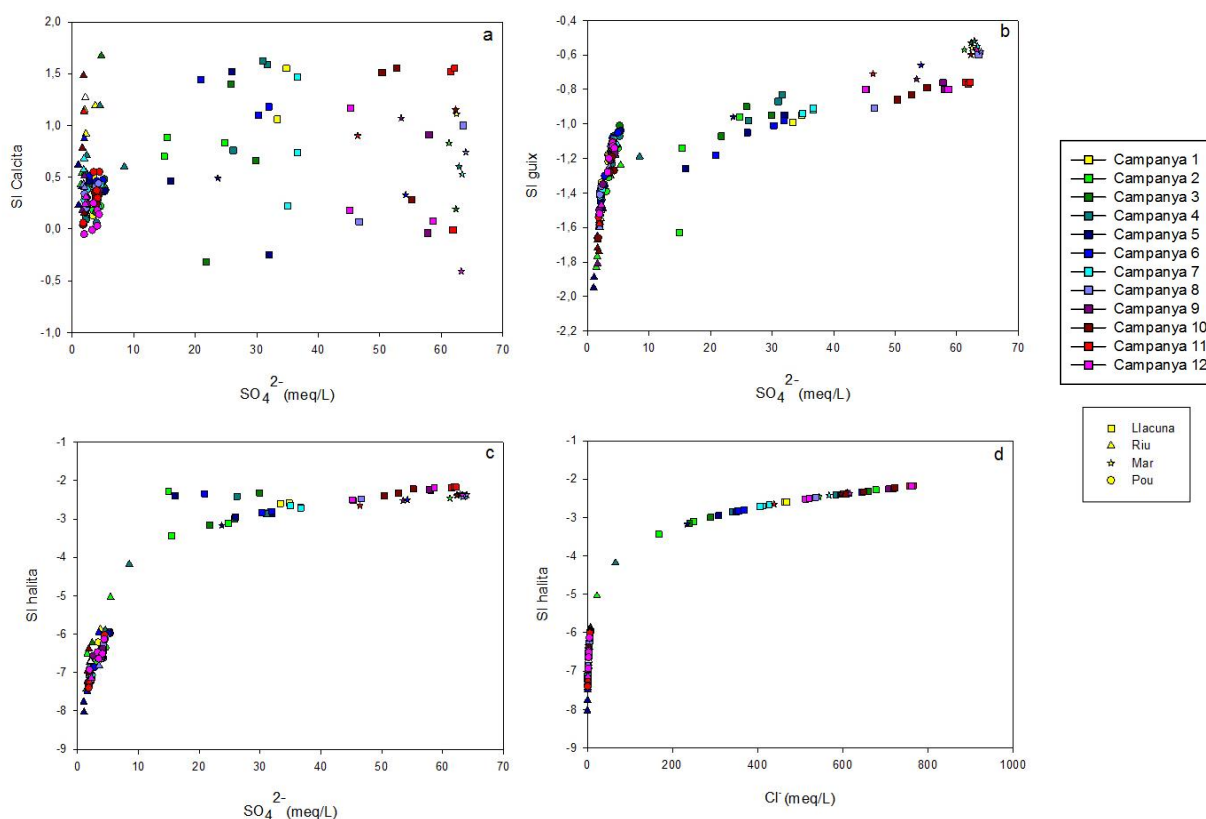


Figura 11: Índexs de saturació de totes les mostres per cada campanya amb un augment dels ions seleccionats.

L'índex de saturació del guix a Fra Ramon, mostra una tendència similar a la del mar però amb SI menors, incrementant aquest valor a mesura que la concentració de sulfat també augmenta (figura 11b). Aquesta distribució defineix les característiques habituals en ambients d'aigües subterrànies (Plummer et al., 1990). El valor d'índex de saturació màxim pel guix s'assoleix a les campanyes 10-12 corresponents al període entre agost i octubre, però tot i l'alt contingut en sulfats, la baixa ràtio entre $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ (propera a 0.2; taula 2a) a la majoria de les mostres, provoca un SI negatiu, de manera que el guix no precipitaria (Carol et al., 2013).

Els índexs de saturació d'halita (entre -9 i -1) solen estar situats seguint la línia de tendència del mar (-3), amb una clara diferenciació entre les mostres continentals i les de Fra Ramon. La seva saturació també augmenta proporcionalment al contingut en sulfat (figura 11c), mostrant una tendència similar amb el clorur (figura 11c i d). Això recalca que el procés de saturació depèn de les característiques hidrodinàmiques, en particular al temps de residència definit per la conductivitat elèctrica (Carol et al., 2009).

CRITERIS ÈTICS I DE SOSTENIBILITAT

Finalment aquest estudi ha de servir per redactar un seguit de propostes de gestió. El model conceptual del funcionament de Fra Ramon, junt amb les altres llacunes de la Pletera, ha d'estar a la disponibilitat dels òrgans governamentals amb potestat d'incidir al desenvolupament d'aquest espai. La marcada influència de l'aqüífer sobre la llacuna que s'ha detectat amb aquest estudi, ha de servir per sensibilitzar a la població i al sector agrari per evitar-ne la sobreexplotació, així com prevenir-ne la contaminació per nitrats. L'aplicació dels criteris de bones pràctiques agràries és essencial per preservar la qualitat de l'entorn, ja que es tracta d'un sistema connectat que pot ser influenciat per activitats, encara que no es desenvolupa estrictament a l'àrea de la Pletera.

El nitrogen actua com a limitant a la bassa de Fra Ramon, però en les mostres dels pous de la plana fluvial, s'han detectat valors elevats de nitrats que, junt amb l'abocament de contaminants orgànics, poden afectar el quimisme de la zona maresmal. Per aquest motiu, es considera rellevant una bona gestió dels recursos, així com una previsió i temporització d'aquests en mesos estivals, en què l'evaporació és el principal efecte sobre Fra Ramon i quan a causa de l'extracció d'aigua, la llacuna passa a ser un sistema influent.

Actualment, les activitats de retirada dels elements artificials que impedeixen el flux natural d'aigua, materials i organismes, ha de servir per millorar la continuïtat morfològica al conjunt de l'ecosistema. Per això però, és necessari una correcta ordenació de l'accés i l'ús públic del territori. A part, la millora de la connectivitat entre les zones del Ter Vell i la Pletera, eliminaria les barreres als ecosistemes naturals existents (Gesti et al., 2005).

Una correcta planificació ha de contemplar la gestió d'aquests espais per retornar l'aspecte natural que els caracteritzava ara fa uns anys. Totes aquestes actuacions això sí, requereixen un seguiment per fer-ne un manteniment, validar les hipòtesis estudiades i complementar-les amb les modificacions pertinents.

CONCLUSIONS

Studies based on data collected during the annual period between 2014 and 2015, have identified hydrogeological dynamics of the lagoon, reaching the main objective proposed. In reference to specific ones, they are detailed below:

The plain of Baix Ter has different features for each hydrogeological unit that constitutes its structure. Each of them, has specific hydrochemical and isotopic characteristics that make it possible to identify two opposite poles (seawater and aquifer water) that give a certain continuity to the lagoon. A detailed description of the hydrodynamics coastal wetlands system based on the results, explains the interdependence of the units described. However, the Fra Ramon lagoon presents hydrochemical characteristics similar to the sea with $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ facies and high electrical conductivity values that occasionally exceed the sea values during dry periods. The chloride, sulfate and sodium contents increase due to the marine influence during periods where entries are detected, sometimes also surpassing its value.

Climatic variables and subsurface geologic structure have proved to be fundamental in the hydrogeological system evolution. The Fra Ramon lagoon, along with others Pletera ponds form a system that is largely fed by underwater sources. Most of the time, the lagoon does not act as a simple stagnant zone but as a receptacle, where the hydrological system interacts with the hydrogeological ones. It is also the scene of geochemical processes with seasonal variability that drastically alter the physical and chemical properties of the water.

The initial composition of the lagoon, both chemical and isotopic can be defined as a mixture of seawater and continental water, taking place mainly in the aquifer. At this time, Fra Ramon water evolves complexly, with unstable isotopic and hidroquímicas values due to the process to which it is subjected. The hydrochemical results show that during wet periods, water from the aquifer can account for 80% of the composition of Fra Ramon, while during dry periods, this percentage drops to 40% (figure 9). This reduction of the influence of freshwater inputs of the lagoon is even lower in the summer and early autumn, when the samples are more influenced by seawater, presenting a share over 60% of mix (table 1; GLM). In these circumstances, the lagoon is affected by evaporation until to 50-60% of the initial volume of water, showing the highest values for the isotopes throughout the annual cycle (+12.24 and +35.43‰ respectively). Consequently, environmental quality depends on its recharging to maintain the existing biodiversity.

These Mediterranean environments tend to have an endorheic behavior, acting as a sink for nutrients and organic matter (Minor et al., 2014). In the field of management, Pletera lagoons are very susceptible to the inputs of nutrients, specifically inorganic nitrogen as it is the limiting nutrient. In this sense, the groundwater inputs determine dissolved inorganic nitrogen showing an increase in the concentration of NH_4^+ a month after campaigns with high rate of inflow (campaigns 1, 5, 9 and 11; table 1). Instead, the PT, NT and MO concentration increases during dry periods due to confinement (Badosa et al., 2006). The decreased water intake and high evaporation rates cause a progressive decrease in the water level and the accumulation of salts, nutrients and organic matter in the bottom of the lagoon. Phosphorus related to internal recycling processes usually is accumulated in sediment and nitrogen (oxidized compounds) decreases rapidly due to denitrification, being the limiting factor. In general, the background of the lagoon have led to an evolution of the levels tending to increase while the piezometric level has decreased, altering its natural dynamics.

These results reinforce the importance of the dynamics of groundwater in these systems, not only to maintain the water level during dry periods but also to preserve its quality. For this reason, several proposals are necessary for the proper management of the marsh, which emphasized with the need to regulate the extraction of groundwater, agricultural and recreational activities and the input of nutrients to the system. In addition, a continuous monitoring of all parameters studied and measures taken, is necessary to control the evolution of the system. The future development of this area should be the result of a balance between water availability and human demand, so that ecological integrity can be guaranteed along with economic viability, within a productive and sustainable framework.

BIBLIOGRAFIA

- ACA. (2004). Fitxes de caracterització inicial, proessions i impactes de les masses d'aigua subterrànies. Fluviodeltaic del Ter. Recuperat de http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?_nfpb=true&_pageLabel=P25400181961268046736218&_nfls=false
- APHA, AWWA, & WEF. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Recuperat de <http://www.standardmethods.org/>
- Badosa, A., Quintana, X. D., Boix, D., & Brucet, S. (2006). Nutrients and zooplankton composition and dynamics in relation to the hydrological pattern in a confined Mediterranean salt marsh (NE Iberian Peninsula), 66, 513-522. <http://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.10.006>
- Bécher, F. N., & Blarasin, M. (2015). Evaluación de relaciones acuífero libre - lagunas mediante modelación hidrogeológica e isotópica en la planicie medanosa del sur de Córdoba - Argentina, 31(2), 155-172.
- Carol, E., Kruse, E., & Mas-Pla, J. (2009). Hydrochemical and isotopic evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samboromb??n Bay, Argentina. *Journal of Hydrology*, 365(3-4), 335-345. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.041>
- Carol, E., Mas-Pla, J., & Kruse, E. (2013). Interaction between continental and estuarine waters in the wetlands of the northern coastal plain of Samboromb??n Bay, Argentina. *Applied Geochemistry*, 34, 152-163. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.006>
- Clark, I. D., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, 352.
- Consorci del Ter. (2014). Hidrologia. Recuperat de <http://www.consorcidelter.cat/el-territori-del-ter/hidrologia>
- Gesti, J., Badosa, A., & Quintana, X. (2005). PLA DE GESTIÓ DELS ESPAIS NATURALS DEL TER VELL I LA PLETERA (TORROELLA DE MONTGRÍ-L'ESTARTIT, BAIX EMPORDÀ) En el marc del Projecte LIFE-Natura: Restauració i ordenació de les llacunes i dels sistemes costaners del Baix Ter. Institut d'Ecologia Aquàtica - Universitat de Girona, 103.
- Gonfiantini, R. (1978). Standards for stable isotope measurements in natural compounds.
- Hereu, B., Puigserver, D., Martí, E., Sierra, J., Illa, E., Barriocanal, C., ... Gesti, J. (2012). Evaluación y diagnosis de los sistemas naturales del Baix Ter :, 1-123.
- IGME. (1983). Base geològica. Recuperat de http://territori.gencat.cat/ca/01_departament/12_cartografia_i_toponimia/bases_cartografiques/medi_ambient_i_sostenibilitat/cartografia_en_format_miramón_sig/bases_disponibles/territori/32_base_geologica/
- López-Flores, R., Quintana, X. D., Romaní, A. M., Bañeras, L., Ruiz-Rueda, O., Compte, J., ... Egozcue, J. J. (2014). A compositional analysis approach to phytoplankton composition in coastal Mediterranean wetlands: Influence of salinity and nutrient availability. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 136, 72-81. <http://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.11.015>

- Menció, A., Galán, M., Boix, D., & Mas-Pla, J. (2014). Analysis of stream-aquifer relationships: A comparison between mass balance and Darcy's law approaches. *Journal of Hydrology*, 517, 157-172. <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.05.039>
- Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Regàs, O., Boy-Roura, M., Puig, R., ... Folch, A. (2016). Nitrate pollution of groundwater; all right. . . , but nothing else? *Science of the Total Environment*, 539, 241-251. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.151>
- Montaner, M. (2010). El flux hidrològic de la plana litoral del Baix Ter. *Evolució fluvial, caracterització hidrològica i pautes de gestió. Càtedra d'Ecosistemes Litorals Mediterranis*, (ISSN 2013-5939), 236.
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. . (1999). User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations. *Exchange Organizational Behavior Teaching Journal*, D(Version 2), 326. <http://doi.org/Rep. 99-4259>
- Pujol, J. (2003). Pla d'Acció Local per a la Sostenibilitat dels municipis del Baix Ter.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1995). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters* (3rd ed.).
- Western Australia University. (2016). The General Lake Model. Recuperat de <http://aed.see.uwa.edu.au/research/models/GLM/>