

# **Brackish springs in coastal aquifers and the role of calcite dissolution by mixing waters**

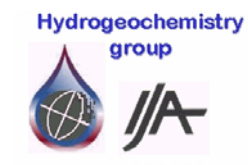
**Esteban Sanz Escudé**



**PhD Thesis  
Department of Geotechnical Engineering and Geo-Sciences (ETCG)  
Technical University of Catalonia (UPC)**

**Supervisors:  
Dr. Jesús Carrera Ramírez  
Dr. Carlos Ayora Ibáñez**

**Institute of Earth Sciences 'Jaume Almera', CSIC**





# **Brackish springs in coastal aquifers and the role of calcite dissolution by mixing waters**

**Esteban Sanz Escudé**

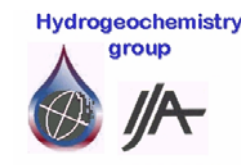
**PhD Thesis**

**Department of Geotechnical Engineering and Geo-Sciences (ETCG)  
Technical University of Catalonia (UPC)**

**Supervisors: Dr. Jesús Carrera Ramírez and Dr. Carlos Ayora Ibáñez**

**Institute of Earth Sciences 'Jaume Almera', CSIC**

**October, 2007**



This Thesis was funded by the Catalan Government with a FI-FIAP doctoral scholarship (DOGC num. 3329, 2001) and by the European Union through the SALTRANS project (EVK1-CT-2000-00062).

## Abstract

Brackish springs are relatively frequent phenomena in coastal carbonate formations and their existence has been extensively reported in Mediterranean coasts. In fact, more than 300 brackish springs have been identified only in the coast of the former Yugoslavia. They essentially consist of inland or submarine karst outlets discharging waters with flow-dependent salinity. The phenomenon is particularly surprising in inland springs, where high flow rates with high salinities (presumably coming from the sea) may be discharged several meters above sea level. In addition to their scientific interest, brackish springs hold a strategic potential as a source of water in areas with limited water resources. In order to design their appropriate development, a quantitative understanding of their controlling mechanisms needs to be achieved both in general and at every particular spring.

These mechanisms have been studied for many years but some controversy still remains. It is clear that they are related to deep well-developed karst systems. Under these conditions, groundwater flows in a turbulent mode through a network of interconnected conduits embedded in a porous matrix with slow Darcyan flow velocities. Surprisingly, different models to explain the functioning of the system, although based on different conceptual and methodological approaches, lead to similar results. This suggests that a global study on salinization mechanisms of brackish springs should be undertaken. Here, we first derive the equations governing turbulent flow for density-dependent fluids and describe different mechanisms of salinization of inland brackish springs (turbulent versus Darcy flow). We find that some insights (mechanisms, depth of mixing, resistance to flow) can be gained from the relationship between spring concentration and flow rate.

These insights are applied to the study of S'Almadrava spring (Mallorca, Spain), which discharges up to  $2 \text{ m}^3/\text{s}$  and salinities of  $30 \text{ mS/cm}$  at an elevation of  $8 \text{ m.a.s.l.}$  It generally displays an inverse relation between discharge rate and concentration (i.e., it discharges higher salinity waters for low flow rates, and vice versa). A hypothetical but geologically feasible dual permeability model is proposed to reproduce observed salinity variations for both the dry and wet seasons but also to explain secondary salinity peaks observed after every rainfall event.

Model results agree with observations, but the lack of geological information at depth impedes model validation. Therefore, a validation of the conceptual model is sought from high-frequency hydrochemical observations. Due to the highly dynamic conditions of the system, these data were analyzed using fully coupled reactive transport modelling. The interpretation of geochemical data not only helps on validating conceptual models but also yields information on the water-rock interaction processes occurring at deep carbonate systems. In fact, one of the processes initially proposed to explain the occurrence of well-developed karst systems at depth, is the enlargement of tectonic fissures by carbonate dissolution due to the mixing of fresh and salty water.

The theory of dissolution by mixing waters is based on the fact that when two solutions are mixed, concentrations in the mixture are volume-weighted averages of the two end-members, but the thermodynamic activities of the species controlling the water-mineral reactions are non-linear functions of the mixing ratio. Therefore, two end-member solutions in equilibrium with calcite could lead to an undersaturated mixture depending on several factors, most notably  $\text{CO}_2$  content and ionic strength. Observation of mixing and carbonate dissolution at depth has not been possible because of technical difficulties. More accessible to observation is the seawater mixing zone in coastal aquifers where calcite undersaturation and/or calcite dissolution have been reported numerous times. Moreover, dissolution in coastal environments is not always clear and oversaturation and lack of dissolution in mixing zones have also been described. This apparent inconsistency on field observations around the world prompted the studies of the second part of the thesis. Flow-through laboratory experiments were performed in  $\text{CO}_2$ -controlled atmosphere in order to quantify the dependence of the dissolution of calcite with the mixing ratio, and the role that  $\text{CO}_2$  variations may have on enhancing the dissolution capacity of the mixture. Results show that, although dissolution occurs, the major carbonate dissolution in aquifers must be considered only in a geological time scale. Sanford and Konikow (1989) predicted the location and magnitude of long term porosity development of coastal aquifers, based on a two-step method. We compare their results with a reactive transport model approach in 1D and 2D, showing that reactive transport is required to properly understand the phenomenon because it is found that dissolution is controlled not only by geochemical factors but also by the rate at which fresh and salt water mix (i.e., by dispersion).

## Resumen

Las fuentes saladas son relativamente frecuentes en formaciones carbonatadas costeras, en particular en el Mediterráneo. De hecho, se han identificado más de 300 fuentes saladas sólo en la costa de la antigua Yugoslavia. En esencia, estas fuentes son puntos de descarga kársticos, submarinos o superficiales, de agua de salinidad variable y dependiente del caudal. El fenómeno es particularmente sorprendente en fuentes en tierra firme, ya que se pueden descargar grandes caudales con alta salinidad (presumiblemente de origen marino) a varios metros sobre el nivel del mar. Además del interés puramente científico, las fuentes saladas contienen un importante potencial estratégico en áreas con recursos hídricos limitados. Para diseñar procedimientos de desarrollo adecuados es necesario entender los mecanismos que las controlan tanto en general como en particular para cada fuente.

Estos mecanismos han sido muy estudiados pero subsisten algunas controversias. Parece claro que están relacionadas con sistemas kársticos bien desarrollados en profundidad. En estas condiciones, el agua subterránea fluye de modo turbulento a través de una red de conductos interconectados e inmersos en una matriz de pequeñas fracturas con flujo tipo Darcy. A pesar de sus diferencias conceptuales y metodológicas, los diversos modelos propuestos proporcionan resultados muy similares. Esto sugiere la necesidad de estudiar globalmente los mecanismos de salinización de estas fuentes. En este trabajo, se derivan las ecuaciones del flujo turbulento para fluidos con densidad variable y se describen diversos mecanismos de salinización, con el fin de predecir la concentración y caudales resultantes. Estos resultados se aplican a la fuente de S'Almadrava (Mallorca, España), que se encuentra a 8 m sobre el nivel del mar y presenta caudales de hasta  $2 \text{ m}^3/\text{s}$  y conductividades eléctricas de hasta  $30 \text{ mS/cm}$ . Normalmente muestra una relación inversa entre caudal y concentración (es decir, las mayores concentraciones se producen para caudales pequeños, y viceversa). Se propone un modelo conceptual de doble permeabilidad para explicar las variaciones de salinidad medidas tanto en las épocas secas como húmedas, así como los picos secundarios de salinidad observados inmediatamente después de cada evento de recarga. El modelo reproduce las observaciones, pero la falta de información geológica en profundidad impide su

validación. Por tanto, se ha validado frente a las observaciones geoquímicas de un muestreo de alta frecuencia. Para ello, se ha modelado el transporte reactivo. La interpretación de datos geoquímicos no solo ayuda a validar el modelo conceptual, sino que también aporta información sobre las interacciones agua-roca de sistemas carbonatados profundos. De hecho, uno de los procesos más comúnmente propuestos para explicar la existencia de sistemas karsticos profundos bien desarrollados, es el ensanchamiento de fisuras mediante disolución de carbonatos por mezclas de agua dulce y salada.

La teoría de la disolución por mezcla de aguas se basa en que las concentraciones de una mezcla son promedios volumétricos de las aguas extremo, mientras que las actividades termodinámicas, que controlan las reacciones agua-roca, son funciones no lineales de la proporción de mezcla. Por tanto, dos soluciones en equilibrio con calcita pueden producir mezclas subsaturadas dependiendo de varios factores, en especial el contenido en  $\text{CO}_2$  y la fuerza iónica. La observación de mezcla de aguas y disolución de carbonatos en profundidad no es posible por limitaciones técnicas. Más accesible resulta la zona de mezcla de agua dulce y marina en acuíferos costeros someros, en los que se ha descrito subsaturación de calcita y/o disolución de calcita. Aún así, la disolución no siempre resulta evidente y también se han descrito situaciones de sobresaturación o falta de disolución en algunas zonas de mezcla. Esta aparente incoherencia de las observaciones de campo ha propiciado los estudios englobados en la segunda parte de la tesis. Se han realizado ensayos de laboratorio de flujo continuo bajo atmósfera controlada de  $\text{CO}_2$  para cuantificar la dependencia de la disolución de calcita con la proporción de mezcla, y el papel que pequeñas variaciones de la presión de  $\text{CO}_2$  podrían tener sobre la capacidad de disolución de la mezcla. Los resultados muestran que, aunque se produce la disolución de calcita, la disolución a gran escala en los acuíferos sólo puede entenderse en una escala temporal geológica. Sanford y Konikow (1989) predijeron la posición y magnitud del desarrollo de porosidad en acuíferos costeros. En esta tesis se comparan dichos resultados con los resultantes de modelos de transporte reactivo en 1D y 2D, que muestran que el uso de modelos de transporte reactivo es necesario para comprender y reproducir de manera adecuada el fenómeno. Esto es debido a que la disolución en estos ambientes está controlada no solo por los factores geoquímicos sino también por la velocidad a la que el agua dulce y marina se mezclan (es decir, por la dispersión).



## Resum

Les fonts salades són fenòmens relativament freqüents a les formacions carbonatades costaneres i la seva existència ha estat descrita àmpliament a l'àrea mediterrània. De fet, més de 300 fonts salades han estat identificades només a la costa de l'antiga Iugoslàvia. Aquestes fonts constitueixen essencialment punts càrstics de descàrrega, submarina o a terra ferma, d'aigua amb salinitat variable i dependent del flux. El fenomen és particularment sorprenent a les fonts a terra ferma, atès que grans cabals amb salinitats considerables (presumiblement d'origen marí) poden ser descarregades a uns quants metres per sobre del nivell del mar. A més del seu interès purament científic, les fonts salades comporten un potencial hídic estratègic molt important en àrees amb recursos hídrics limitats. Per tal de dissenyar procediments adequats pel desenvolupament és necessari adquirir un bon coneixement dels mecanismes que les controlen, tant a nivell general com particular de cada font.

Aquests mecanismes han estat molt estudiats però encara existeixen algunes controvèrsies. Sembla clar que es troben relacionades amb sistemes càrstics ben desenvolupats en profunditat. En aquestes condicions, l'aigua subterrània flueix de manera turbulenta per una xarxa de conductes interconnectats i immersos en una matriu de petites fissures amb flux controlat per la llei de Darcy. Tot i tenir diferències conceptuals i metodològiques, els models proposats proporcionen resultats molt semblants. Això suggereix la necessitat de realitzar un estudi global sobre els mecanismes de salinització de les fonts salades. En aquesta tesi es deriven les equacions que governen el flux turbulent de solucions amb densitat variable i es descriuen els diferents mecanismes de salinització de les fonts, per tal de predir la concentració i cabals que en resulten. Aquests resultats s'apliquen a l'estudi de la font de S'Almadrava (Mallorca, Illes Balears), que es troba a 8 m sobre el nivell del mar i presenta cabals de fins a 2 m<sup>3</sup>/s i conductivitats elèctriques de 30 mS/cm. Normalment mostra una relació inversa entre cabal i concentració (és a dir, les concentracions més altes es produeixen per cabals petits, i al contrari). Es proposa un model conceptual de doble permeabilitat per explicar les variacions de salinitat mesurades tant a èpoques seques com humides, així com els pics secundaris de salinitat observats tot just després de cada

esdeveniment de recàrrega. El model reproduïx les observacions, però la manca d'informació geològica a grans profunditats impossibilita la seva validació completa. Per tant, s'ha intentat també la validació mitjançant observacions geoquímiques d'un mostreig d'alta freqüència. Per aquest motiu s'ha realitzat un model de transport reactiu. La interpretació de les dades geoquímiques no només ajuden a validar el model conceptual de flux, si no que també poden aportar informació sobre les interaccions aigua-roca de sistemes carbonàtics profunds. De fet, un dels processos habitualment proposats per explicar l'existència de sistemes càrstics ben desenvolupats a gran profunditat és l'engrandiment de fisures per dissolució de carbonats per mescles d'aigua dolça i salada.

La teoria de la dissolució per mescla d'aigües es basa en que les concentracions d'una mescla són mitjanes volumètriques de les aigües extremes, mentre que les activitats termodinàmiques de les espècies que controlen les reaccions aigua-roca són funcions no lineals de la proporció de mescla. Per tant, dues solucions en equilibri amb la calcita poden produir barreges subsaturades depenent de diversos factors, principalment el contingut de CO<sub>2</sub> i la força iònica. L'observació de mescla d'aigües i dissolució de carbonats en profunditat no és possible per limitacions tècniques. Més accessible resulta la zona de mescla d'aigua dolça i marina en aqüífers costaners, en els quals s'han descrit subsaturacions i/o dissolucions de calcita. Tot i així, la dissolució no sempre resulta evident i fins i tot s'han descrit situacions de falta de dissolució o sobresaturació. Aquesta aparent inconsistència de les observacions de camp ha motivat els estudis de la segona part de la tesi. S'han realitzat assaigs de laboratori de flux continu sota atmosfera controlada de CO<sub>2</sub> per quantificar la dependència de la dissolució de calcita amb la proporció de mescla, i el paper que jugarien les petites variacions de pressió de CO<sub>2</sub> en la capacitat de dissolució de la mescla. Els resultats mostren que, tot i que la dissolució de calcita es produeix, la dissolució a gran escala en els aqüífers només es pot entendre des d'una escala temporal geològica. Sanford i Konikow (1989) van predir la posició i magnitud del desenvolupament de porositat en aqüífers costaners. En aquesta tesi es comparen aquests resultats amb els obtinguts amb models de transport reactiu en 1D i 2D, els quals mostren que l'ús d'aquests darrers són necessaris per tal d'entendre i reproduir d'una forma més acurada el fenomen. Aquest fet es deu a que la dissolució en aquests ambients està controlada no només pels factors geoquímics si no també per la velocitat en que l'aigua dolça i la marina es mesclen (es a dir, per la dispersió).

## Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mis directores de tesis, Jesús Carrera y Carlos Ayora, el haberme iniciado en el mundo de la hidrogeología, la geoquímica, y en particular los métodos numéricos, y por darme la oportunidad de realizar esta tesis bajo su dirección.

También quisiera agradecer a Concha González, Alfredo Barón y al personal de la Junta d'Aigües de Balears su colaboración imprescindible durante el estudio de la fuente salada de S'Almadrava, parte esencial y motivación inicial de esta tesis.

Asimismo agradecer a Jiwchar Ganor de la Bengurion University of the Negev (Beer-Sheva, Israel), a Manuel Prieto de la Universidad de Oviedo (Oviedo, España) y a Clifford I. Voss del US Geological Survey (Reston, Estados Unidos) en calidad de investigadores receptores durante las estancias realizadas a lo largo de la tesis. Tanto ellos como sus colaboradores me ofrecieron una cálida acogida y contribuyeron de manera significativa a mi formación, no sólo académica.

Como no, agradecer también al personal del Institut de Ciències de la Terra "Jaume Almera" de Barcelona, en especial al grupo de geoquímica, y al grupo de hidrogeología de la Universitat Politècnica de Catalunya, por su paciencia y compañerismo mostrado a lo largo de estos años. Guardo un recuerdo especial de mis compañeros de despacho y, por extensión, de terapias de grupo. Os voy a echar mucho de menos.

Quiero concluir este apartado dedicando muy sinceramente esta tesis a mi familia, a Jesús, Montse, Ysabel, Ana y Desiré, auténticos responsables de que estés leyendo la tesis en estos momentos. Espero poder dedicaros el tiempo que merecéis a partir de ahora.





<b>4. Reactive transport modelling of S'Almadrava spring</b>	...	57
4.1. Geochemical data	... ..	58
4.1.1. Geochemical sampling		
4.1.2. Chemical results		
4.1.3. Geochemical conceptual model for S'Almadrava spring		
4.2. Numerical modeling...	... ..	66
4.2.1. Model settings		
4.2.3. Results and discussion		
4.3. Conclusions	... ..	74

## **Part II: Carbonate dissolution by mixing waters**

<b>5. Calcite dissolution by mixing waters: numerical modelling and flow through experiments</b>	... ..	79
5.1. Calcite saturation as an indicator of potential dissolution		81
5.2. Materials and methods	... ..	84
5.2.1. Experimental setting		
5.2.2. Solid and solution characterization		
5.2.3. Measurement of dissolved calcite		
5.3. Experiment results	... ..	90
5.4. Discussion	... ..	91
5.5. Conclusions	... ..	94
<b>6. Porosity development in carbonate coastal aquifers by mixing waters</b>	... ..	97
6.1. Hydrogeochemistry	... ..	99
6.2. Reactive transport modeling	... ..	101
6.3. 1D- Diffusive water mixing	... ..	102
6.3.1. Fully coupled reactive transport modeling		
6.3.2. Two-step method modeling		
6.3.3. Dependence of the dissolution on the chemistry of end-members		
6.4. 2D-Flow and reactive transport modeling...	... ..	110
6.5. Conclusions	... ..	116
<b>7. General conclusions</b>	... ..	119

**Bibliography** ... .. 125

**Appendix A: Tracing salinity sources of S'Almadrava karstic brackish  
spring (Mallorca, Spain) with sulfur and oxygen isotopes**

