

# Aplicación de los isótopos estables del plomo al estudio de la contaminación de aguas subterráneas en un sector del acuífero Almonte-Marismas (Huelva).

*Application of lead stable isotopes to groundwater contamination study on a sector of the Almonte-Marismas aquifer*

M. Olías <sup>(1)</sup>, J.C. Cerón <sup>(1)</sup>, I. Fernández <sup>(1)</sup>, E. Olivas <sup>(1)</sup> y J. de la Rosa <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geodinámica y Paleontología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. E-mails: manuel.olias@dgyp.uhu.es, ceron@uhu.es, infernan@uhu.es

<sup>(2)</sup> Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. E-mail: jesus@uhu.es

## ABSTRACT

Results from a lead isotopic content research on a sector of the Almonte-Marismas aquifer are presented. A strawberry irrigation farming has been introduced on the studied sector. The lowest value of isotopic rate  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  detected in a sampling point are interpreted as the natural isotopic content of the sector, that is to say unaffected by anthropogenic contamination. On the contrary, highest values may be associated to high contents of nitrates, lead, beryllium and other elements from the agriculture activities.

**Key words:** lead isotopes, groundwater, contamination

Geogaceta, 33 (2003), 111-114  
ISSN:0213683X

## Introducción

El Pb tiene cuatro isótopos estables de origen natural:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ . De ellos los tres últimos son de origen radiogénico y constituyen el final de las cadenas de desintegración del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente. Los valores de vida media de estos isótopos varían notablemente:  $4,47 \times 10^9$  años en el  $^{206}\text{Pb}$ ,  $7,04 \times 10^8$  en el  $^{207}\text{Pb}$  y  $1,4 \times 10^{10}$  en el  $^{208}\text{Pb}$  (Bullen y Kendall, 1998).

Los isótopos estables del Pb emitidos a la atmósfera por la combustión de gasolina, y secundariamente por emisiones industriales, suponen más del 95% del plomo encontrado en la troposfera y en las aguas superficiales del Atlántico Norte, de forma que el ciclo natural del plomo ha sido completamente borrado por las emisiones antropogénicas (Veron *et al.*, 1994). Se asume que los isótopos del plomo no sufren un fraccionamiento perceptible en la naturaleza debido a sus altos valores de masa (Bullen y Kendall, 1998).

Se puede determinar el origen del plomo en la atmósfera a partir de su composición isotópica. Así, se ha investigado especialmente el contenido isotópico del plomo utilizado en la elaboración de las gasolinas, que depende de la procedencia

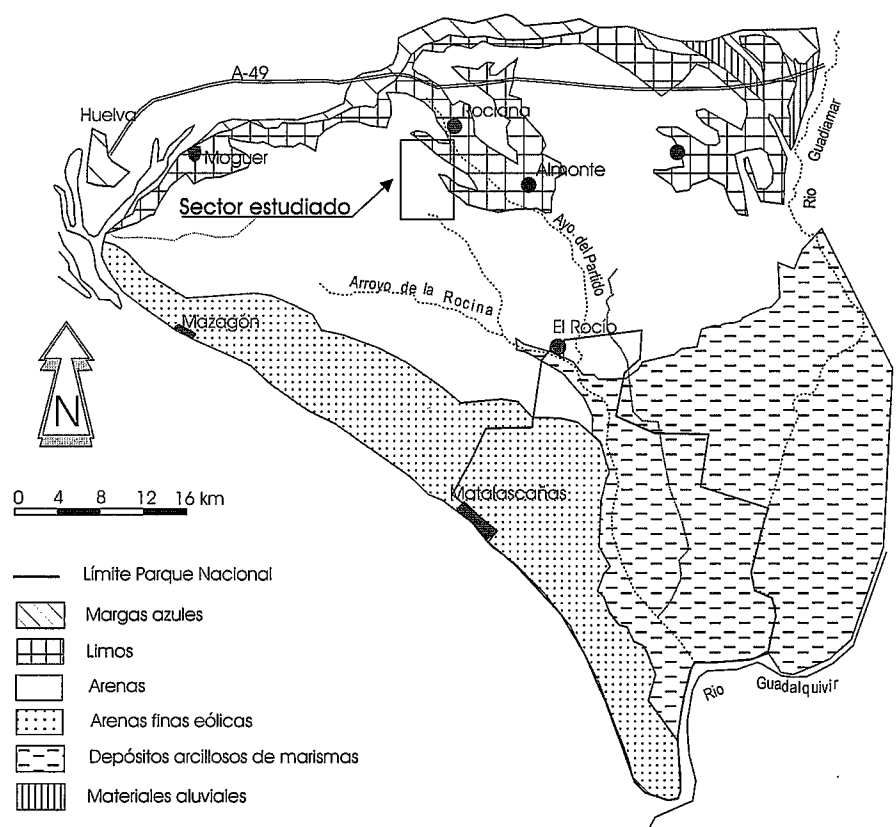


Fig. 1.- Mapa geológico y de localización de la zona de estudio.

Fig. 1.- Geological and location map of the studied area

Punto	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
1	2,125±0,003	1,135±0,001
3	1,985±0,009	1,119±0,005
6	2,108±0,007	1,137±0,002
7	2,098±0,007	1,131±0,002
8	2,098±0,005	1,137±0,007
11	2,100±0,013	1,154±0,006
16	2,127±0,006	1,143±0,004
17	2,102±0,015	1,152±0,006
20	2,110±0,013	1,146±0,009
22	2,116±0,014	1,139±0,006
24	2,077±0,020	1,132±0,010
26	2,085±0,015	1,138±0,008
29	2,088±0,018	1,138±0,012
30	2,106±0,017	1,144±0,006

Tabla I.- Valores de las relaciones isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Table I.-  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic rates values

de las minas de sulfuros de donde se extrae. Los cambios en la procedencia del mineral utilizado para extraer el plomo que se adiciona en las gasolinas quedan reflejados en la composición isotópica de las emisiones atmosféricas (Erel *et al.*, 1997). Otras fuentes emisoras de plomo a la atmósfera son las centrales térmicas y las fundiciones.

La aplicación de esta técnica a investigaciones hidrogeológicas se basa en utilizar la composición isotópica de las aguas de precipitación como trazador (determinada por la contaminación antrópica) y compararlas con las que naturalmente se tendrían en el acuífero en función de su composición mineralógica.

La zona estudiada se sitúa al sur de Rociana (Provincia de Huelva), donde se ha implantado en los dos últimos decenios una importante plantación de cultivos de fresa, que han sustituido a los cultivos tradicionales de vid y ha supuesto un importante motor de desarrollo para la economía de la zona.

**Marco hidrogeológico**

El acuífero Almonte-Marismas (Fig.1) está ubicado en la parte más baja de la Depresión del Guadalquivir. Comprende una extensión próxima a 2400 km<sup>2</sup> que, en su mayor parte, pertenecen a la provincia de Huelva. La base impermeable del acuífero está constituida por margas del Tortonense superior-Plioceno inferior que afloran al norte del sistema y se van hundiendo progresivamente hacia el SE, por lo que la potencia del acuífero aumenta en esta dirección. Salvany y Custodio (1995) diferencian cuatro unidades pliocuaternarias sobre las margas que integran el acuífero: 1) uni-

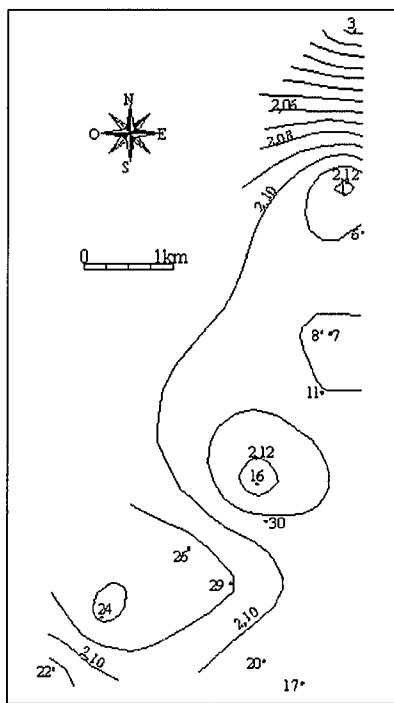


Fig. 2.- Distribución espacial de la relación  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Fig. 2.- Spatial distribution of  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratio

dad deltaica, compuesta por arenas, limos y gravas, 2) unidad edúca, desarrollada principalmente sobre la franja litoral y constituida por arenas finas muy homogéneas, 3) unidad aluvial, formada por gravas, arenas, limos y arcillas que se encuentran, en su mayor parte, bajo las actuales marismas y 4) unidad de marismas, dispuesta sobre la unidad aluvial e integrada predominantemente por arcillas y limos.

Las tres primera unidades son permeables y constituyen el acuífero, que es de carácter libre donde afloran estos materiales y confinado bajo la unidad de marismas. El nivel piezométrico se encuentra a poca profundidad en toda la superficie del acuífero, adaptándose a la topografía. El flujo del agua subterránea en el sector estudiado tiene dirección SE.

**Metodología**

Se ha analizado la distribución espacial de los parámetros hidroquímicos en una franja de aproximadamente 8 km de largo por una anchura media de 2 km situada al Sur de Rociana (Fig. 1). En febrero de 1998, en una red compuesta por 30 pozos y sondeos, se determinaron in situ conductividad, pH y temperatura y se tomaron muestras para análisis en 14 puntos. Las muestras fueron acidificadas y conservadas en frío a 4°C y, posteriormente, se filtraron en laboratorio.

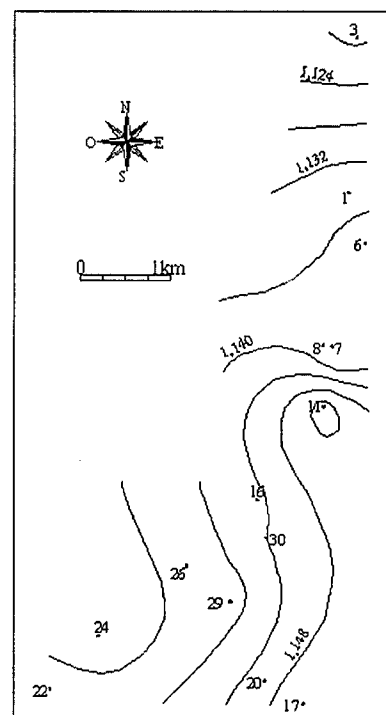


Fig. 3.- Distribución espacial de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Fig. 3.- Spatial distribution of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio

Los análisis fueron realizados, de acuerdo con métodos estándar, en los Servicios Centrales de I+D de la universidad de Huelva. Se determinaron: Na, Ca, Mg, K, Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V, Zn y U.

Los análisis isotópicos de Pb se realizaron mediante ICP-MS (HP4500). La sintonía del equipo se realizó con una solución conteniendo 15 ppb del estándar NIST 981 (Pb común). Durante la sintonía se detectaron las masas 206, 207 y 208, obteniéndose una desviación estándar relativa mejor del 2%. Dada la menor abundancia de la masa 204, solamente se han adquirido las masas mencionadas anteriormente. La secuencia analítica consistió, en primer lugar, en el análisis de una solución blanco y el estándar NIST-981, seguidas de las muestras. Cada cuatro muestras se analizaba el estándar NIST-981 con objeto de controlar la deriva del equipo.

En septiembre de 1998 se realizó un nuevo muestreo que no se trata en este trabajo pues no se determinaron isótopos de plomo (Olías *et al.*, 2002).

El tratamiento de los datos ha consistido en un análisis de la distribución espacial de los las variables determinadas, junto con la aplicación de técnicas de análisis multivariante para estudiar sus relaciones y las asociaciones principales.

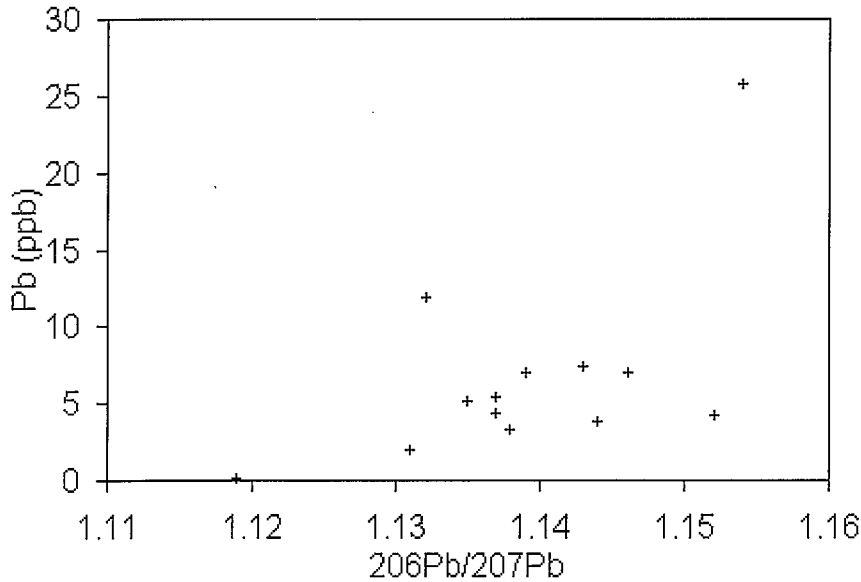


Fig. 4.- Relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus contenido en plomo

Fig. 4.-  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio versus lead content

**Resultados**

En un estudio previo (Oliás *et al.*, 2002) donde se exponían los principales resultados de una investigación hidrogeoquímica convencional, se observó que la distribución de la mayoría de los parámetros estudiados mostraba una gran variabilidad espacial. Se detectó una zona con menores valores de pH y de conductividad eléctrica en la zona central del sector estudiado, delimitada aproximadamente por los pozos 11, 16 y 30 (Fig. 2). Esta variabilidad puede deberse a la irregular distribución de los diferentes materiales que constituyen el acuífero: limos arenosos calcáreos, arenas de playa con dispersión fluvial y eólica y gravas, arenas y conglomerados de origen fluvial. A su vez, el total de sólidos disueltos en el agua va depende fundamentalmente de la existencia de sales carbonatadas, sulfatadas y cloruradas, que aportan al agua concentraciones apreciables de Cl,  $\text{SO}_4$ , Na, Mg y Ca; a estos iones mayoritarios se les unen Li, Sr y Se

En el mismo estudio, los análisis de correlación y de componentes principales permitieron constatar la existencia de una mayor proporción de uranio en aguas con altos contenidos en bicarbonato, debido a que se forman complejos entre las especies carbonatadas y el uranio (Oliás *et al.*, 2002). También se puso de manifiesto una zona con una mayor contenido de algunos de metales (Ba, Be, Co, Ni, Zn y Cd) que coincide aproximadamente con la zona de mayores concentraciones en ni-

tratos, lo que indicaría un origen en común ligado a la actividad agrícola

Centrándonos en la composición de los isótopos estables del plomo, la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  muestra valores muy constantes entre 2,077 y 2,125 excepto para la muestra del punto n° 3 que se dife-

rencia claramente con un valor de 1,985 (tabla 1). En cuanto a la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  también se encuentra el valor mínimo (1,119) en el punto n° 3 diferenciado del resto (entre 1,131 y 1,154).

Las figuras 2 y 3 muestran la distribución espacial de las relaciones isotópicas de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , respectivamente. Se observa en ambos casos una configuración similar aunque con algunas diferencias; los valores mínimos se encuentran al norte (asociados al punto 3) y al suroeste (puntos 22,26, 29 y especialmente el 24), mientras que los máximos se encuentran en el sector central en torno al punto 11.

En la figura 4 se observa la relación entre la concentración de plomo y el contenido en  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (coeficiente de correlación de 0,55); se constata que el valor con más baja concentración de plomo es el de menor valor de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , mientras que el punto con mayor contenido en plomo también es el que presenta mayor valor de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . También se obtiene una correlación estadísticamente significativa entre la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y el cadmio (coeficiente de correlación igual a 0,53). En cuanto a la relación isotópica  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  no existe correlación significativa con ningún elemento, salvo con la relación

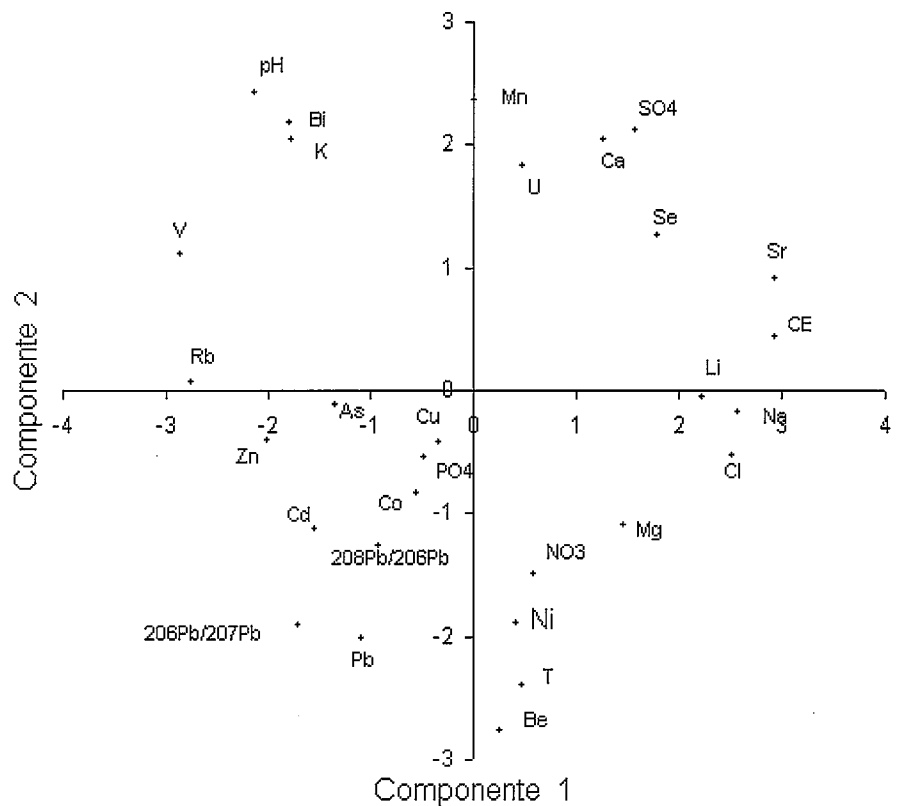


Fig. 5.- Análisis de componentes principales

Fig. 5.- Principal components analysis

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (coeficiente de correlación igual a 0,66).

Se ha realizado un análisis de componentes principales con objeto de analizar las relaciones isotópicas del plomo con el resto de las variables determinadas (Fig. 5). La primera componente (que explica el 22% de la varianza) se asocia al factor "salinidad de origen natural", en la parte positiva se encuentran la conductividad eléctrica (CE) junto con Cl, Na, Li, Sr,  $\text{SO}_4$ , Ca, Se, Mg, todas ellas asociadas con la disolución de minerales evaporíticos. En la parte negativa de la segunda componente (18% de la varianza muestral) se agrupan, junto a las ratios isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  los siguientes parámetros: Be, Pb, Ni, Co, Zn, nitratos y fosfatos. La inclusión de nitratos en este grupo parece indicar una contaminación de origen agrícola; los metales asociados provendrían de los fertilizantes inorgánicos utilizados.

### Discusión

La correlación de los contenidos isotópicos con  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  con el contenido en Pb y Cd y el análisis de componentes principales realizado parecen indicar un origen antrópico de los valores más altos de las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , asociado a la agricultura intensiva desarrollada sobre esta zona.

Otro posible fuente de plomo en la zona son los sulfuros masivos de la franja pirítica de Huelva. Marcoux (1998) aporta valores medios para sus relaciones isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 2,100 y 1,164, respectivamente. Aunque los valores de  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  concuerdan con los analizados por nosotros, la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de la franja pirítica parece demasiado elevada, por lo que se puede descartar este origen.

Otro posible origen del plomo son las emisiones atmosféricas debidas principalmente a la combustión de las gasolinas. Veron *et al.* (1994) encuentran valores medios de 1,158 para la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en fuentes troposféricas de Europa occidental, mientras que para la zona occidental Africana-Mediterránea se sitúan en torno a 1,13. Hamelin *et al.* (1997), aportan valores para los vientos del oeste de Europa de entre 2,09 y 2,12 para la relación  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  y entre 1,14 y 1,17 para la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . A falta de datos locales de contenidos isotópicos en la precipitación o en la atmósfera, estos valores se aproximan a los encontrados en las aguas subterráneas de la zona excepto para el punto 3, que queda muy alejado de esta composición isotópica, por lo que parece que las relaciones isotópicas encontradas en el acuífero no pueden provenir de la contaminación atmosférica, al menos en este punto.

En resumen, los altos valores de las relaciones isotópicas del plomo estudiadas parecen provenir del uso intensivo de fertilizantes en las zonas de cultivos de fresa. Esta relación se podría constatar fehacientemente analizando la composición de los isótopos de plomo en los fertilizantes utilizados por los agricultores de la zona.

### Referencias

- Bullen, T.D. y Kendall, C. (1998): *Isotope tracer in catchment hydrology* (Kendall, E. y McDonnell, J.J., eds). Ed. Elsevier Science. Amsterdam. 611-646.
- Erel, Y., Veron, A. y Halicz, L. (1997): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(21), 4495-4505.
- Hamelin, B., Ferrand, J.L., Alleman, L., Nicolas, E. y Verón, A. (1997): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(20), 4423-4428
- Marcoux, E. (1998): *Mineralium Deposita*, 33, 45-58.
- Ollas, M., Fernández, I., Olivas, E. y Cerón, J.C. (2002): *Ground Water and human development. XXXII IAH & VI AL-HSUD Congress*. Mar del Plata. in press.
- Salvany J.M. y Custodio E. (1995): *Rev. Soc. Geol. España*, 8 (1-2), 21-31.
- Veron, A., Church, T.M., Patterson, C.C. y Flegal, A.R. (1994): *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(15), 3199-3206.