

Origen geológico de los contaminantes (sulfatos) presentes en las aguas subterráneas de la Laguna de Pétrola. (Albacete, España). Resultados preliminares

Geological origin of pollutants (sulphate) in the Pétrola Lagoon groundwater (Albacete, Spain). Preliminary results

J. J. Gómez-Alday, S. Castaño y D. Sanz

Sección de Teledetección y SIG. Instituto de Desarrollo Regional. Universidad de Castilla-La Mancha. Campus de Albacete. 02071-Albacete

ABSTRACT

The salty Lagoon of Pétrola, 2 km² in area, constitutes a representative example of the numerous closed basins that upholler the Iberian southern Subplateau. The lagoon is felt by several saline springs and wells which are placed around it. The brackish nature of its waters drives to the deposition of extensive evaporite deposits during the summer time when the lagoon dries completely. This saline water also imprints to the area a great environmental interest due to aquatic birds that lodge.

Dissolved sulphate is one of the most important ions presents in groundwaters. In this study, the first results obtained for determining the sulphur and oxygen source in the groundwater sulphate molecule are presented.

Key words: *Pétrola lagoon, hypersaline waters, sulphur and oxygen isotopes, Keuper evaporites, gypsum, pyrite, organic-rich sediments, lower Cretaceous*

*Geogaceta, 35 (2004), 167-170
ISSN:0213683X*

Introducción

La provincia de Albacete cuenta con un importante patrimonio de zonas húmedas que en conjunto suman 88 lagunas, gran parte de ellas endorreicas (Cirujano, 1990). La denominada "Laguna Salada de Pétrola" representa un ejemplo claro de este endorreísmo. Los altos contenidos en sulfato disuelto (850,7 mg l⁻¹; 6 de junio de 2003) condicionan las características químicas de las aguas de la laguna y, por tanto, la vida en el entorno de la misma. Dada la estrecha relación que existe entre el desarrollo de la vida en la laguna y su alta salinidad, resulta esencial conocer cuál es la procedencia de determinados iones disueltos en el agua, como el sulfato.

Salvo estudios enfocados hacia el conocimiento de la sedimentación detrítica y química actual en la Laguna de Pétrola (Ordóñez, 1973), no existen referencias de trabajos dirigidos hacia el establecimiento del origen de los sulfatos en la laguna. En este trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos sobre dicho origen. Para ello, se han considerado tres posibles materiales de origen natural que pueden aportar sulfato a las aguas subterráneas por diferentes mecanismos:

a) las evaporitas del Triásico (Keuper), b) las evaporitas del Cretácico inferior y, c) los niveles ricos en materia orgánica presentes en el subsuelo de la cuenca, también del Cretácico inferior.

Localización y Contexto Geológico

La Laguna de Pétrola se sitúa próxima a la localidad que lleva su mismo nombre y a unos 30 km al W de la ciudad de Albacete (Fig. 1a). La laguna, con una extensión de unos 2 km² en época de aguas altas, está limitada por el E y el W por dos fracturas paralelas de dirección N40. Por el N y, posiblemente por el S, la laguna está franqueada por dos fracturas de dirección N120 (Fig. 1b). Sin tener en cuenta los sedimentos cuaternarios, los materiales geológicos que afloran en la cuenca presentan edades entre el Jurásico superior y el Terciario (Fig. 1b).

Desde un punto de vista hidrogeológico, la cuenca endorreica de la Laguna de Pétrola, con una superficie próxima a los 29 km², está formada por la superposición de dos acuíferos que de muro a techo son: a) acuífero del Jurásico superior y, b) el acuífero del Cretácico medio-inferior, sobre el que yace la laguna. El acuífero jurásico está constituido

por calizas oolíticas fracturadas con potencias de hasta 130 m cuyo muro impermeable lo forman las margas del Kimmeridgiense inferior.

El acuífero cretácico, libre, está presente en la mayoría de la zona de estudio excepto en el límite E, donde afloran los materiales jurásicos. Está formado en su mayor parte por unidades terrígenas y carbonatadas mixtas de espesor variable, con edades comprendidas entre el Cretácico inferior y medio. En este acuífero, la superficie freática se halla a escasos metros de profundidad y el sentido del flujo subterráneo es concéntrico en sentido hacia la laguna.

En esta cuenca, la presencia de materiales cuya alteración pueda dar lugar a la aparición de altas concentraciones de sulfato en las aguas subterráneas se restringe a los yesos presentes en los niveles terrígenos del Cretácico inferior (Barremiense-Aptiense) y a depósitos lutítico-arenosos negros ricos en materia orgánica y sulfuros como el que se detectó el pozo surgente de "Los Yesares" a 31 m de profundidad. La edad de estos materiales podría corresponder también al Cretácico inferior.

Los yesos están incluidos en lutitas arenosas de tonos gris-verdosos e incluso

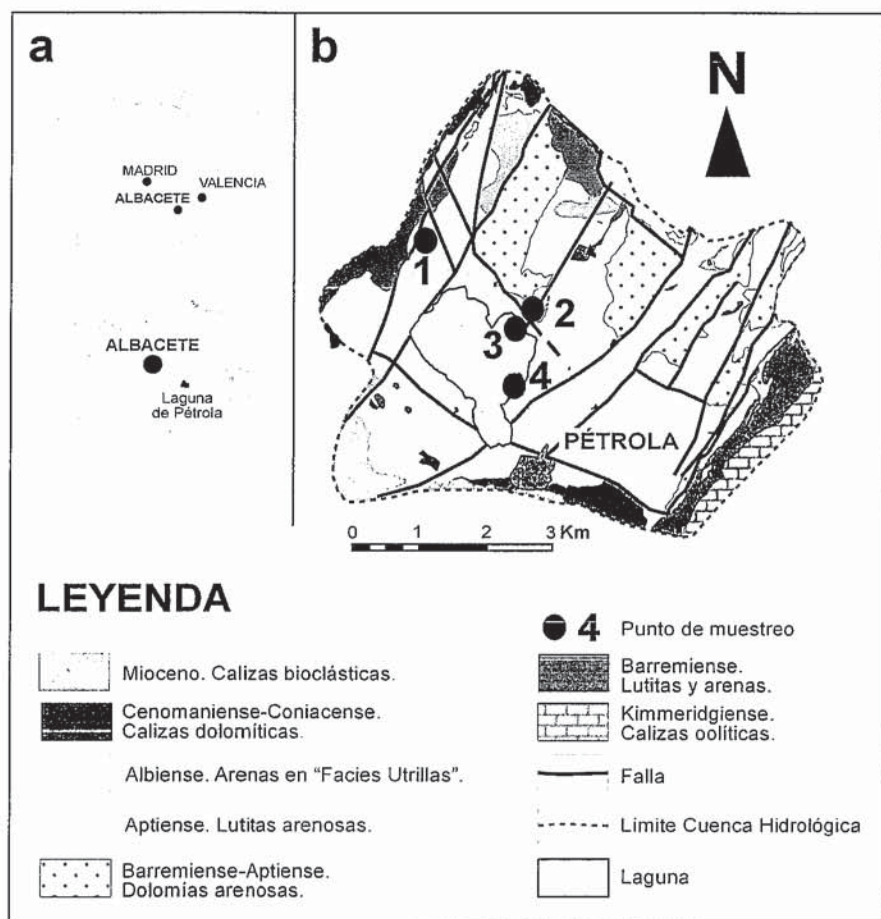


Fig. 1.- Situación y mapa geológico simplificado de la cuenca endorreica de la Laguna de Pétrola con localización de las muestras recogidas. Muestras: 1. PE-4.0.1; 2. PE-050603.MA1, Manantial norte laguna; 3. PE-050603.LA1, Zona Norte Laguna; 4. PE-050603.PS1, Pozo de "Los Yesares".

Fig. 1.- Situation and simplified geological map of the Pétrola Lagoon with location of the collected samples. Samples: 1. PE-4.0.1; 2. PE-050603.MA1, North Lagoon Spring; 3. Lagoon northern zone; 4. PE-050603.PS1, "Los Yesares" well.

rojizos de edad Barremiense-Aptiense (Arias et al., 1981). Este mineral aparece de forma dispersa como agregados cristalinos fibrosos de hasta 5 cm de longitud o en forma de rosetas cuyos cristales individuales presentan dimensiones de hasta 5 cm de diámetro mayor. En la zona de estudio, no se han encontrado niveles interestratificados de yesos secundarios que posean continuidad lateral. Asociadas a estos yesos se hallan también presentes mineralizaciones de óxidos de hierro y restos fósiles vegetales carbonizados.

Las evaporitas del Triás Keuper son otros materiales que pueden aportar sulfatos por disolución a las aguas subterráneas. Aunque no afloran en la cuenca de la Laguna de Pétrola, estudios geofísicos revelan la presencia de estos materiales en profundidad (Castaño y Carbó, 1995; Castaño, 1998). Los afloramientos del Keuper más próximos a la zona de estudio se localizan en el

Montealegre del Castillo, a unos 21 km al E de Pétrola.

Metodología

Para llevar a cabo este estudio se han analizado 3 muestras de agua y 3 de fracciones minerales. Las muestras de agua se han recogido en: a) el manantial que drena el acuífero en la zona norte de la laguna (PE-050603.MA1) (Fig. 1b; Tabla 1), b) el pozo surgente de "Los Yesares" (PE-050603.PS1) (Fig. 1b; Tabla 1), y c) el sector norte de la propia laguna (PE-050603.LA1), próxima al manantial antes citado (Fig. 1b; Tabla 1). Las fracciones minerales analizadas corresponden con: a) yesos procedentes de los materiales terrígenos del Cretácico inferior que afloran al W de la laguna (PE-4.0.1) (Fig. 1b; Tabla 1), b) yesos del Triásico (Keuper) de Montealegre del Castillo (Tabla 1), y c) lutitas arenosas negras recogidas en el pozo surgente de "Los Yesares".

La determinación de la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ presente en el sulfato y la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en los sulfuros se obtuvo a partir de la precipitación de BaSO_4 (Iribar y Gómez-Alday, 2001; Gómez-Alday et al., 2002) y Ag_2S (Canfield et al., 1986; Hall et al., 1988). Los análisis isotópicos se determinaron en el "Servicio General de Isótopos Estables" de la Universidad de Salamanca.

Resultados

Como se observa en la Tabla 1, los valores isotópicos obtenidos a partir del sulfuro presente en las lutitas arenosas negras del pozo surgente de "Los Yesares" arrojan los valores más ligeros ($\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}} = -65,3\text{‰}$ a $-74,0\text{‰}$). Contrariamente las muestras de agua poseen valores más pesados que oscilan entre $-24,9\text{‰}$ (PE-050603.PS1) y $-21,1\text{‰}$ (PE-050603.LA1). Los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en las muestras de yesos presentan notables diferencias entre sí. Así el valor isotópico del azufre es más pesado en la muestra de yesos del Keuper ($+13,8\text{‰}$), recogida en Montealegre del Castillo, que en la muestra correspondiente a yesos incluidos en facies lutíticas del Barremiense-Aptiense (PE-4.0.1) ($-25,7\text{‰}$). Esta muestra presenta valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ próximos a los encontrados en las muestras de agua. Los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ en las muestras de agua oscilan entre $+12,3\text{‰}$ (PE-050603.MA1) y $+14,8\text{‰}$ (PE-050603.PS1), frente a las muestras de yeso que varían entre $+18,0\text{‰}$ (PE-4.0.1) y $+19,2\text{‰}$ (Montealegre del Castillo).

Discusión

Una de las posibles fuentes de sulfato a las aguas subterráneas es la disolución de las evaporitas del Keuper. Estos materiales pueden dar lugar a fluidos ricos en sulfato por la acción de las aguas subterráneas. Dichos fluidos pueden ascender por las fracturas que afectan a las diferentes formaciones mesozoicas y terminar en la laguna a través de los diferentes manantiales que drenan el acuífero. El valor isotópico del azufre que corresponde a la muestra de yeso recogida en los afloramientos del Keuper de la localidad de Montealegre del Castillo ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +13,8\text{‰}$) cae próximo a los valores encontrados por Utrilla et al. (1992) para evaporitas presentes en otros afloramientos de la misma edad en la Península Ibérica (Fig. 2). En contraposición, el valor medio $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de las muestras de agua de la Laguna de Pétrola está enriquecido en ^{32}S (Fig. 2). La diferencia entre ambos

valores descarta una procedencia del azufre en las aguas subterráneas por simple disolución de evaporitas del Keuper ya que este proceso tiene lugar sin efectos isotópicos ponderables en la señal $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (Clark y Fritz, 1997).

Otro candidato que se ha considerado para el origen del sulfato es la disolución de los yesos incluidos en las lutitas gris-verdosas de edad Barremiense-Aptiense por la acción de aguas meteóricas. Este mecanismo puede dar lugar, al menos localmente, a concentraciones notables de sulfato en las aguas subterráneas. De hecho, la proximidad entre los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de la muestra de yesos del Barremiense-Aptiense ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -25,7\text{‰}$) y el valor $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ medio de las muestras de agua ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -22,5\text{‰}$; $n=3$) indica un origen común para el azufre contenido en el sulfato de ambos tipos de muestras (Fig. 2). Sin embargo, el volumen que representan los yesos, al menos a escala de afloramiento, puede no justificar la concentración de sulfato presente en las muestras de agua (Tabla 1).

El origen del sulfato disuelto en las aguas subterráneas puede estar relacionado con la alteración de los niveles de lutitas arenosas negras. Su color negro indica la presencia de abundante materia orgánica y su tratamiento con soluciones de HCl y CrCl_2 , específico para el azufre en forma reducida, delata la existencia de abundante piritita diseminada.

Si se considera que el sulfato disuelto en el agua subterránea es el producto final de procesos de interacción fluido-roca y los reactivos iniciales son los sulfuros diseminados en la facies de lutitas arenosas negras, la diferencia entre el valor isotópico de los sulfuros ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuros}} = -74,0\text{‰}$ a $-65,3\text{‰}$) y el valor isotópico de las muestras de agua ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -25,6\text{‰}$ a $-21,1\text{‰}$) representa un fraccionamiento isotópico ($\Delta_{\text{SO}_4\text{-sulfuro}}$) positivo del orden del 50‰. Entre los procesos que pueden dar lugar a fraccionamientos de esta magnitud se hallan la oxidación de sulfuros y la reducción de sulfato, en general, conducidos por la actividad de bacterias (Chambers y Trudinger, 1979; Toran y Harris, 1989).

La oxidación de sulfuros (p.e. piritita) produce fraccionamientos isotópicos ($\Delta_{\text{SO}_4\text{-sulfuro}}$) nulos o negativos (hasta el -15‰), valor que depende de los factores biológicos o abiólogos que afecten al proceso de oxidación y de la composición isotópica del azufre de partida (Toran y Harris, 1989). En función de estos datos, la oxidación de la piritita diseminada en las

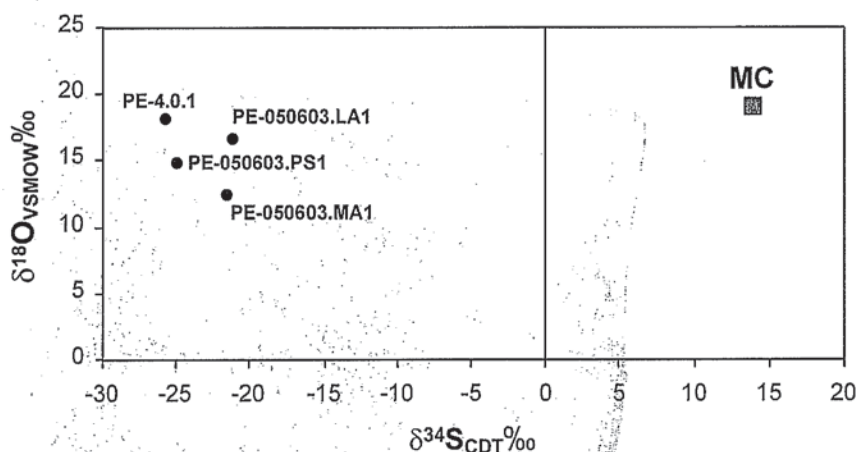


Fig. 2.- Diagrama de dispersión de los valores isotópicos del azufre y del oxígeno en muestras de agua (PE-050603.MA1, PE-050603.LA1 y PE-050603.PS1) y muestras de yesos del Cretácico inferior (PE-4.0.1) y del Keuper (Montealegre del Castillo).

Fig. 2.- Scattered diagram of the sulphur and oxygen isotope values in water (PE-050603.MA1, PE-050603.LA1 and PE-050603.PS1) and lower Cretaceous (PE-4.0.1) and Keuper (Montealegre del Castillo) gypsum samples.

lutitas arenosas negras hubiera dado lugar a sulfato disuelto con una composición isotópica resultante del orden de -70 a -55‰ . Sin embargo, el valor medio $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en las muestras de agua es más pesado ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -22,5\text{‰}$).

En este sentido, los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ presentes en las muestras de agua subterránea sugieren la existencia de otro tipo de procesos que resultan en un enriquecimiento en ^{34}S en el sulfato disuelto. Durante la recogida y tratamiento de la muestra de lutitas arenosas negras se detectó la presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) o sulfuro (HS^-) disuelto. En principio, el enriquecimiento en ^{34}S y la presencia de sulfuro disuelto pueden estar relacionados con la sulfato reducción bacteriana (SRB).

Durante la SRB, el sulfato presente en las aguas intersticiales se reduce y da lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) o sulfuro disuelto (HS^-) en presencia de materia orgánica. Estos compuestos se generan gracias a la oxidación de carbono orgánico vía bacterias sulfato-reductoras que emplean el sulfato disuelto como oxidante durante el proceso de respiración (Clark y Fritz, 1997). De esta manera, el sulfuro resultante está empobrecido en ^{34}S , mientras que el sulfato residual se enriquece en ^{34}S , dado que las bacterias utilizan preferentemente el isótopo ^{32}S (Strauss, 1997). Datos experimentales indican que la SRB puede dar lugar a fraccionamientos del orden del 46‰ entre el sulfato de partida y el H_2S resultante (Habicht y Canfield, 1997; Habicht et al., 1998). En un caso ideal, si el sulfato residual que queda en la solución está enriquecido en ^{34}S en la misma

proporción (46‰) su composición isotópica alcanzaría un valor próximo a -24‰ .

El valor isotópico del oxígeno en la molécula de sulfato puede aportar pistas adicionales sobre qué tipo de procesos han tenido lugar. El rango de valores isotópicos que encontramos en los yesos incluidos en las facies del Cretácico inferior y en las muestras de agua ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = +12,3\text{‰}$ a $+18,0\text{‰}$) también sugiere un origen común para el oxígeno presente en los diferentes tipos de muestras, aunque con ligeras diferencias (Fig. 2). Este hecho apoya la existencia de procesos de SRB ya que el isótopo ^{16}O es empleado preferentemente por los microorganismos de manera que, durante la SRB, el oxígeno en el sulfato resultante puede estar enriquecido hasta en un 17‰ en ^{18}O respecto al sulfato de partida (Clark y Fritz, 1997; Böttcher et al., 2001).

No obstante, para que este proceso de reducción bacteriana pueda tener lugar, es necesario un aporte de sulfato. Quizás, esta fuente de sulfato se encuentra en la oxidación supergénica de los niveles de lutitas negras. La interacción en condiciones subaéreas de la materia orgánica y los sulfuros diseminados con las aguas intersticiales que viajan a través de los espacios porosos de las lutitas negras, puede provocar su oxidación y consiguiente producción de considerables cantidades de sulfato.

La existencia de estos procesos también puede explicar la similitud entre los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ presentes en los yesos cretácicos y los hallados en las muestras de agua subterránea (Fig. 2). La presencia de óxidos de hierro y restos ve-

getales carbonizados en las lutitas gris-verdosas sugiere que este nivel, en origen, contuvo abundante materia orgánica y sulfuros. En este sentido, la facies de lutitas negras y la facies de lutitas gris-verdosas pueden representar el mismo nivel pero con diferente grado de alteración. La oxidación de los sulfuros en condiciones subaéreas pudo dar lugar, entre otros procesos, a la formación de yeso. Este mineral, en el momento de su formación, adquirió la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas intersticiales del sedimento. La composición isotópica del fluido intersticial pudo ser similar a la que actualmente se encuentra en las muestras de agua subterránea de la cuenca de Pétrola.

Si esta hipótesis es correcta, los valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de las muestras de agua subterránea pueden ser resultado de la combinación de procesos de oxidación de sulfuros y reducción de sulfatos en las lutitas del Barremiense-Aptiense. Así, es posible que la facies de lutitas arenosas negras esté sufriendo procesos de oxidación en las zonas de recarga del acuífero y de reducción en las zonas de descarga. Las oscilaciones estacionales del nivel piezométrico pueden provocar la alteración de los niveles de lutitas arenosas debido a sucesivos estadios en los cuales pasen de condiciones saturadas a no saturadas. Por el contrario, en las zonas de descarga del acuífero, el nivel de lutitas ricas en materia orgánica está permanentemente en condiciones saturadas, de manera que se pueden favorecer los procesos de reducción de sulfatos.

Conclusiones

Los primeros resultados obtenidos en las muestras de agua recogidas en la cuenca hidrológica de la Laguna de Pétrola descartan un origen del sulfato por disolución de evaporitas del Keuper. En nuestra opinión, el azufre presente en la molécula de sulfato puede tener su origen en la alteración diagenética de los sulfuros y la materia orgánica presentes en las lutitas arenosas negras que se encuentran en profundidad. No obstante, se precisan estudios de detalle con objeto de obtener pistas adicionales sobre los procesos que están dando lugar a la elevada cantidad de sulfatos presentes en las aguas subterráneas que alimentan a la Laguna de Pétrola.

Muestras Agua	$\text{SO}_4^{2-} \text{ mg l}^{-1}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}\text{CDT0}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}\text{VSMOW0}$
PE-050603.PS1	1219,44	-24,9	14,8
PE-050603.PS1*		-25,6	
PE-050603.LA1	850,66	-21,1	16,6
PE-050603.LA1*		-21,2	
PE-050603.MA1	524,01	-21,5	12,3
PE-050603.MA1*		-21,2	
Valor Medio	864,7	-22,6	14,5

Muestras de Yesos	Edad	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}\text{CDT0}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}\text{VSMOW0}$
PE-4.0.1	Barrem. - Aptiense	-25,7	18,0
PE-4.0.1*		-26,7	
Mont. del Castillo	Keuper	13,8	19,2
Mont. del Castillo*		13,3	

Lutitas negras	Edad	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}\text{CDT}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}\text{VSMOW0}$
Sulfuros	Barrem. - Aptiense	-65,3	-
Sulfuros*	Barrem. - Aptiense	-74,0	-

* Muestras duplicadas

Tabla I.- Valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ obtenidos a partir de muestras de agua (PE-050603.MA1, PE-050603.LA1 y PE-050603.PS1), yesos del Cretácico inferior (PE-4.0.1), yesos del Keuper (Montealegre del Castillo) y en lutitas negras.

Table I.- $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values from water samples (PE-050603.MA1, PE-050603.LA1 and PE-050603.PS1), lower Cretaceous (PE-4.0.1) and Keuper (Montealegre del Castillo) gypsum samples and black muds.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Clemente Recio (Universidad de Salamanca) y al Dr. Javier Elorza (Universidad del País Vasco) los comentarios realizados sobre los resultados obtenidos y el contenido de este trabajo. Así mismo, extendemos nuestra gratitud al Dr. Jorge de las Heras (Universidad de Castilla-La Mancha) por facilitar los análisis químicos de aguas y a Miguel Mejías del IGME por proporcionar datos sobre la localización de puntos de agua en Pétrola. Finalmente, al Ldo. Jesús Alcañiz por su apoyo durante la realización de las campañas de campo y el trabajo de gabinete.

Referencias

- Arias, C., Elizaga, E. y Vilas, L. (1979): *Cuad. Geol. Iber.*, 5: pp. 453-470.
- Arias, C., Bascones-Alvira, L. y Martín-Herrero, D. (1981): Mapa Geológico de España, 1: 50.000 Hoja nº 791, (Chinchilla de Montearagón). IGME.
- Baena-Pérez, J. y Jerez-Mir, L. (1982): *IGME Col. Informe*. Madrid. 256 pp
- Böttcher, M.E., Thamdrup, B. y Venne-man, T.W. (2001): *Geochim. Cosmoch. Acta*, 64: 233-246.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. y Berner, R.A. (1986): *Chem. Geol.*, 54: 149-155.
- Castaño, S. (1998): Eds. Univ. Castilla - La Mancha. 233 pp.
- Castaño, S. y Carbó, A. (1995): *Cuad. Geol. Ibérica*, 19: 235 - 248.
- Cirujano, S. (1990) *Serie I. Ensayos Históricos y Científicos*. Inst. Est. Albac. Excma. Dip. de Albacete. 144 pp.
- Clark, I. & Fritz, P. (1997): *In: Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 6: 137-148.
- Chambers, L.A. y Trudinger, P.A. (1979): *Geomicrobiol. J.*, 1: 249-293.
- Gómez-Alday, J.J.; García-Garmilla F. y Elorza, J. (2002): *Geol. Journal*, 37: 117-134.
- Habicht, K.S. y Canfield, D.E. (1997): *Geochim. Cosmoch. Acta*, 61: 5351-5361.
- Habicht, K.S., Canfield, D.E. y Rethmeier, J. (1998): *Geochim. Cosmoch. Acta*, 62: 2585-2595.
- Hall, G.E.M., Pelchat, J-C. y Loop, J. (1988): *Chem. Geol.*, 67: 35-45.
- Iribar, V. y Gómez-Alday, J.J. (2001): *VII Simp. de Hidrogeol. AEHS*. pp. 715-725.
- Ordóñez, S. (1973): *Est. Geol.*, 29: 367-377.
- Strauss, H. (1997): *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoec.*, 132: 97-118.
- Toran, L. y Harris, R.F. (1989): *Geochim. Cosmoch. Acta*, 53: 2341-2348.
- Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F. & Pueyo, J. J. (1992): *Chem. Geol.*, 102: 229-244.
- Vilas, L. (1991): *Jornadas sobre el Medio Natural Albacetense*. Inst. Est. Albac. Excma. Dip. de Albacete. 189 pp.