
CONTENIDO EN METALES PESADOS DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA CIUDAD DE ZARAGOZA

PADRINO DE LA MATA, Ana Belén¹; MORENO MERINO, Luis¹; GARRIDO SCHNEIDER, Eduardo ² ; AZCÓN GONZÁLEZ, Antonio ²

¹ Instituto Geológico y Minero de España. C/Ríos Rosas 23. 28003 Madrid España.

² Instituto Geológico y Minero de España. Oficina Regional de Zaragoza. C/Fernando el Católico 59. 50006 Zaragoza. España.

RESUMEN

Este trabajo se enmarca en una línea de investigación que el IGME, a través de la Dirección de Hidrogeología y Aguas Subterráneas, ha emprendido bajo el epígrafe general de "Hidrogeología Urbana". Se presentan los resultados del estudio previo de caracterización del contenido en metales pesados y algún metaloide como el selenio, de las aguas subterráneas del acuífero detrítico sobre el cual se asienta la ciudad de Zaragoza. Esta ciudad se ha elegido como modelo de sistema de interrelación ciudad-acuífero debido a sus peculiares características: acuífero libre sensible a los procesos de contaminación, e importante desarrollo urbano e industrial. Se han muestreado un total de 45 puntos entre pozos y sondeos, situados en el interior del casco urbano, de forma simultánea al muestreo de aguas se han recogido suelos y se ha realizado un inventario de focos potenciales de contaminación.

Las concentraciones halladas son, en la gran mayoría de las ocasiones, inferiores a los límites marcados por la reglamentación técnico sanitaria para aguas de consumo (RTS, B.O.E., 1990) que se ha tomado como referencia en este trabajo; por debajo del límite de detección se encuentran: plata, berilio, cadmio, antimonio, torio, titanio y vanadio. En concentraciones inferiores a las máximas admisibles aparecen: bario, cobalto, cromo, cobre, molibdeno, plomo y uranio. Los únicos metales que se han encontrado en concentraciones superiores han sido: aluminio (tres muestras), manganeso (tres muestras), selenio (13 muestras) y zinc (11 muestras).

En la actualidad se está investigando el origen de los elementos hallados en mayor concentración: selenio (de procedencia seguramente natural), zinc (muy probablemente debido a la corrosión de las propias captaciones de agua), aluminio (natural, procedente de la alteración de silicatos) y manganeso.

PALABRAS CLAVE: Hidrogeología urbana, Metales pesados, Zaragoza.

INTRODUCCIÓN

La ciudad de Zaragoza se sitúa en la zona central de la depresión terciaria del río Ebro que es su cauce principal; en el interior del casco urbano de la ciudad confluyen otros dos importantes ríos: el Gállego por la margen izquierda del Ebro y el Huerva por la derecha. La generación de un sistema de terrazas aluviales y glacis durante el Cuaternario ha configurado un importante acuífero aluvial en la zona central de valle cuyo zócalo impermeable está constituido por potentes series detríticas y margo-yesíferas.



Figura 1. Situación de la zona de estudio.

Las aguas subterráneas en este contexto geológico adquieren una notable mineralización no sólo por los materiales en contacto con el flujo subterráneo, sino también por los aportes superficiales de cuencas adyacentes que terminan por infiltrarse en este acuífero y por la elevada vulnerabilidad, circunstancias que condicionan una calidad generalmente deficiente para ser utilizada en un territorio con gran demanda de recursos hídricos en todos los sectores de producción.

El resultado es un elevado grado de mineralización que fácilmente supera los 1.000 mg/L. La conductividad sobrepasa frecuentemente los 2.000 $\mu\text{s}/\text{cm}$, y la dureza media los 75 °F. El ión sulfato es el principal responsable de la mineralización seguido del cloruro, bicarbonato, sodio, calcio y magnesio. Se observan además elevados contenidos en nitratos (40 – 70 mg/L) como consecuencia de la infiltración y lavado de los abonos nitrogenados con las aguas de regadío.

Desde el punto de vista del posible uso del agua subterránea para abastecimiento de la población, los límites definidos por la R.T.S. la situarían como "sanitariamente tolerable" debido a su contenido microbiológico aunque con limitaciones derivadas de su elevada

dureza y exceso de sulfatos. Además, el elevado contenido en nitratos puede ser también un factor limitante (Catalán Lafuente, 1981).

Para el uso en procesos industriales, hay que tener en cuenta que los altos contenidos en Ca y Mg pueden ocasionar la formación de precipitados e incrustaciones en depósitos y tuberías, inconvenientes en operaciones de lavado con detergentes y en operaciones de electroplateado. El contenido en sulfatos podría afectar por corrosión a los depósitos y conducciones de cemento.

En definitiva, se trata de un agua de calidad química poco adecuada, tanto para usos domésticos como para ciertos procesos industriales, aunque en ausencia de otras fuentes de abastecimiento podrían ser utilizadas para los primeros si cumplen las condiciones microbiológicas exigidas por la RTS y para los segundos si se ve sometida a procesos de ablandamiento.

Desde el punto de vista del uso agrícola, según las normas Riverside predominan las clases C3 y C4; se trata de aguas inadecuadas para suelos con drenaje restringido o cultivos sensibles que en cualquier caso deben emplearse con notable exceso para asegurar el lavado superficial del suelo. Según las normas Scott las aguas del aluvial captadas en la margen derecha del Ebro presentan un nivel de alcalinidad tolerable mientras que las de la margen izquierda muestran una calidad mediocre haciendo necesaria la construcción de drenajes artificiales en suelos insuficientemente drenados. El boro no supera en ninguno de los casos el límite exigido.

La concentración industrial y de empresas de servicios incluidas en el término municipal de Zaragoza, genera una importante demanda de recursos hidráulicos para usos distintos a los puramente domésticos. Esta demanda, combinada con unas características geológicas que favorecen la obtención de recursos subterráneos con obras poco costosas (20-30 m. de perforación), determina la proliferación de este tipo de captaciones para satisfacer la demanda industrial bien en circuitos de refrigeración, bien en el propio proceso industrial aumentando en este caso el volumen vertido a las redes de saneamiento por encima de los cálculos basados con redes de suministro municipal.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se ha llevado a cabo una revisión del inventario de puntos acuíferos y un muestreo de aguas subterráneas durante octubre y noviembre de 2000 en 45 captaciones que cubren la zona urbanizada del término municipal de Zaragoza (plano 1).

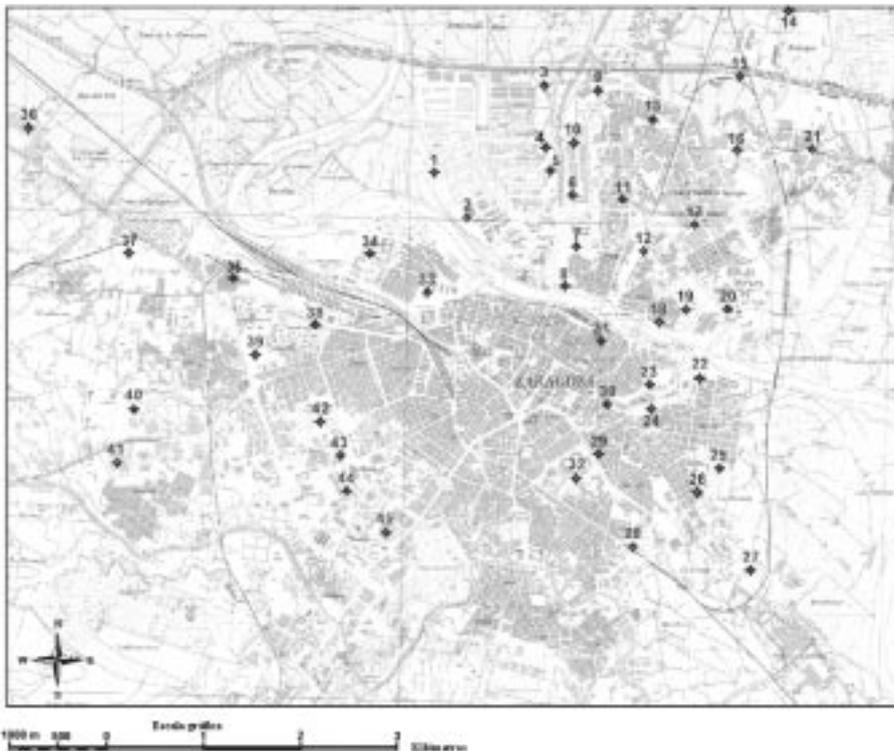
Además de la caracterización general físico-química del agua se han determinado mediante la técnica de ICP masas (equipo de Espectrometría de Emisión de Plasma modelo JARREL-ASH, ICAP-61), 21 elementos: Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Tl, U, V y Zn. Se ha controlado "in situ": alcalinidad, pH, Tª, conductividad eléctrica y nivel freático, cuando ha sido posible, mientras que en el laboratorio de aguas

del IGME se han analizado los restantes parámetros físico químicos, componentes mayoritarios y metales pesados.

El uso más extendido de las captaciones subterráneas es el riego de zonas verdes, hecho que reviste especial importancia pues una de las fuentes principales de elementos traza en los suelos urbanos son los compuestos que se añaden como base de la cubierta vegetal y/o como aditivos fertilizantes (M. Jiménez de Grado, 1997), elementos que, en condiciones adecuadas, pueden llegar a las aguas subterráneas.

Los pozos y sondeos son generalmente de poca profundidad (menos de 40 metros), ranurados en toda su extensión y con el equipo de bombeo instalado, hecho este que ha dificultado notablemente la toma de muestra. Los niveles freáticos se encuentran relativamente cercanos a la superficie (entre 3 y 15 metros de profundidad).

La caracterización del nivel freático o el muestreo de las aguas en condiciones adecuadas suele verse dificultado con frecuencia porque: a) la medida del nivel freático es imposible en algunos casos por la dificultad de acceso a pozos equipados; b) la existencia de sondeos que forman parte de circuitos cerrados de refrigeración, en los cuales la toma de muestras inalterada es muy difícil; c) la presencia de sistemas de descalcificación en circuitos de alimentación a sistemas de lavado desvirtúa la calidad natural del agua.



Plano Nº 1. Red de control urbana

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

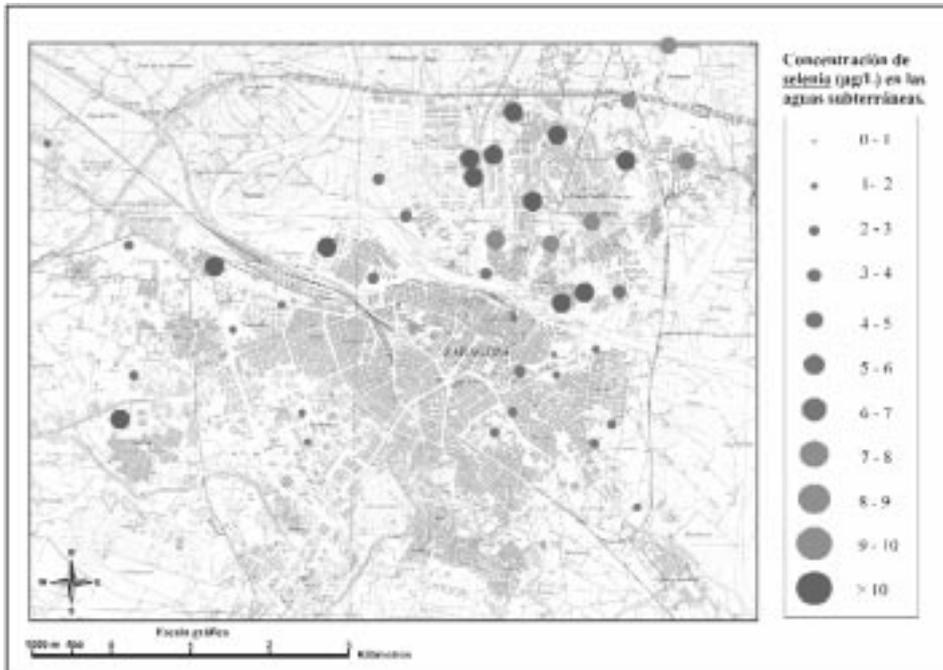
En la tabla 2 se muestran los resultados analíticos obtenidos en la campaña de octubre de 2000.

Nº	Ag	Al	As	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Th	Tl	U	V	Zn
1	0	10,4	2	23	0	1,2	0,77	3,3	43,8	4,9	1,4	4,5	2,7	0	5,5	0	0	0,99	0	71,4
2	0	5,6	2	23	0	0	0,75	3,7	47	4,9	1,2	4,5	0,89	0	5,9	0	0	0,92	0	67,2
3	0	94,1	1,7	62	0	0	0,71	8	45,7	90,4	0,9	34,4	1,9	0	1,3	0	0	0,23	0	16,2
4	0	7,1	4,8	8	0	0	1,6	2,5	56,2	6,6	2,1	4,6	0,97	0	17,4	0	0	2,6	0	115
5	0,12	34,5	6,2	10	0,91	0	2	3,9	60,3	7,1	2,1	4,6	0	0	24	0	0	3	0	95,9
6	0	270	7,6	49	0	0	2,4	16,3	75,9	44,9	2	22,1	1,4	0	28,4	0	0	3,3	0	39
7	0	16,6	2,7	33	0	0	0,8	3,9	96,6	7,9	1,3	5,1	3,1	0	9,3	0	0	0,96	0	140
8	0	10	2,8	20	0	0	0,85	13	50,9	37,8	1,5	13,6	2,8	0	5,7	0	0	1,2	0	22,5
9	0	5,7	4,9	18	0	0	1,8	15	77,7	8	2,2	9,5	0,83	0	17,6	0	0	3,6	2,7	106
10	0,11	6,6	5,6	10	0,74	0	1,9	3,8	56,5	9,8	2,2	4,8	0	0	21,2	0	0	3,1	0	56,1
11	0	11,9	4,8	42	0	0	1,8	8,2	83,7	19	1,7	13,8	1,6	0	17,3	0	0	3,8	2,8	69,5
12	0	8,6	2,7	45	0	0	0,79	6,6	58,7	15,5	2,1	6,7	1,1	0	8,2	0	0	0,88	0	39,4
13	0,1	5,9	4,6	19	0,53	0	1,6	11,5	56	16,5	2,7	8,8	7,2	0	17,1	0	0	2,5	0	54,5
14	0	4	2,7	47	0,75	0	0,82	9,3	61,7	7,1	1,3	5,6	0,86	0	9,8	0	0	1	0	33,6
15	0	5,4	2,6	60	0	0	0,8	3,2	58,3	12,2	1,4	5,5	0,55	0	8	0	0	1,12	0	34,1
16	0	3,9	2,6	49	0,56	0	0,78	8,6	78,7	8	1,7	5,7	0,97	0	10,3	0	0	1	0	50,8
17	0	19,9	2,5	31	0,58	0	0,8	4,4	62,4	9,4	1,6	7,2	2,2	0	8,7	0	0	0,87	0	116
18	0,17	19,6	6,2	18	0,88	0	2,5	5,6	78,8	106	4,4	6,9	0,76	1,2	21,4	0	0	1,6	0	34,1
19	0,11	10,9	4,8	12	0,57	0	1,7	4	54,9	18,3	1,9	6,1	1,6	0	17,2	0	0	1,6	0	36,1
20	0	4,2	2,5	60	0	0	0,8	9,5	52,8	6,1	1,2	5,6	1,6	0	6,7	0	0	1,1	3	17,9
21	0,1	214	6	25	0,81	0	3,8	15,6	47	27,1	21,5	24,7	1,2	1,4	20,2	0,23	0	4,3	1,9	123
22	0	19	2,5	51	0,81	0	0,83	3,8	56,1	13,9	1,2	7	1,8	0	8,4	0	0	0,83	0	113
23	0	78,3	2,2	25	0	0	0,78	3	30,1	14,2	4,4	7,3	2,1	0	3,6	0	0	0,97	0	33,4
24	0	262	3	51	0	0	1,1	9	34,3	56,6	2,3	12,8	11,2	1,2	2,5	0	0	1,2	2,8	306,3
25	0	6,9	1,9	20	0	0	0,68	8,4	28,6	9,9	4	6,3	1,3	0	3,9	0	0	1	1,7	71
26	0	7,2	1,7	24	0	0	0,76	3,3	28,1	10,2	3,6	5,8	2,5	0	4,7	0	0	1,1	0	22,4
27	0	6,1	1,6	27	0,69	0	0,74	3,8	49,2	10,4	4,5	7,8	8,8	1,6	4,8	0	0	1,2	0	161
28	0	4,7	1,9	29	0	0	0,75	15,8	37,6	4,9	2,6	4,9	1,3	0,57	3,5	0	0	1,8	2,7	41,7
29	0	3,4	1,6	34	0	0,5	0,66	6,9	26,7	4,3	1,6	4,4	1	0	0	0	0	2,9	3,2	37,5
30	0	4,8	1,9	20	0	0	0,79	10,1	54,7	6	4,2	5,2	1,3	0	4,4	0	0	1,2	2,8	52,7
31	0	8,3	2,4	54	0	0	0,78	4,8	34,2	10,3	2,3	5,8	0,56	0,66	5,2	0	0	0,65	0	26,6
32	0	12,9	2,2	54	0	0,68	0,81	12	34,5	15,4	7,7	170,3	26	0	2,9	0	0	1,2	0	484
33	0	15,2	1,6	24	0	1,6	0,75	5,8	37,4	5,9	4	5,2	2,1	0	4,1	0	0	1,1	0	27
34	0	9,8	1,8	18	0,75	0	0,7	3,6	33	7	4,5	4,8	0	0	5,3	0	0	1,8	0	79,6
35	0,15	19,7	4,4	10	0,77	2,8	1,9	4,5	60,3	10	7,4	5	3,3	0	16,5	0	0	4,1	0	57,4
36	0,13	11,7	9,7	16	1,1	0	3,6	16	72,4	14,6	13,6	102	1,9	0,82	18,2	0	0	3,8	0	1950
37	0,16	9,3	2	69	0	0	0,67	20,7	54,1	6,7	1,6	12	3,8	0	2,9	0	0	2,5	1,7	195
38	0	29,5	2,1	29	0	0	0,81	6,5	40,1	18,2	3,4	6,2	1,1	0	4,2	0,26	0	3	0	25,2
39	0	4,5	1,8	27	0	0	0,69	7,9	41,1	9,6	1,8	5,3	0,98	0	3,3	0	0	3	1,9	32,9
40	0	5,6	1,9	25	0	0	0,68	7,7	35,7	8,1	2	5,3	1,2	0	3,2	0	0	3,3	2,1	26,1
41	0	4,8	1,9	19	0	0	0,56	6,2	46,7	5,2	3,1	4,4	1,4	0	4,1	0	0	4,3	1,6	163
42	0,1	214	6	25,4	0,81	0	3,8	15,6	47	27,1	21,5	24,7	1,2	1,4	20,2	0,23	0	4,3	1,9	123
43	0	77,4	1,4	38	0	0	0,52	6,5	21,3	12,4	1,2	6	2	0	0	0	0	0,55	3,7	32
44	0	5,3	1,6	11	0	0	0,53	3,4	26,3	6,9	6,4	4,5	0,82	0	3,6	0	0	1,5	0	78
45	0	3	1,4	10	0	0	0,5	6,6	19,5	5,3	3,8	3,8	0	0	3,3	0	0	1,5	0	8,9

Tabla 2. Contenido en elementos traza (µg/L).

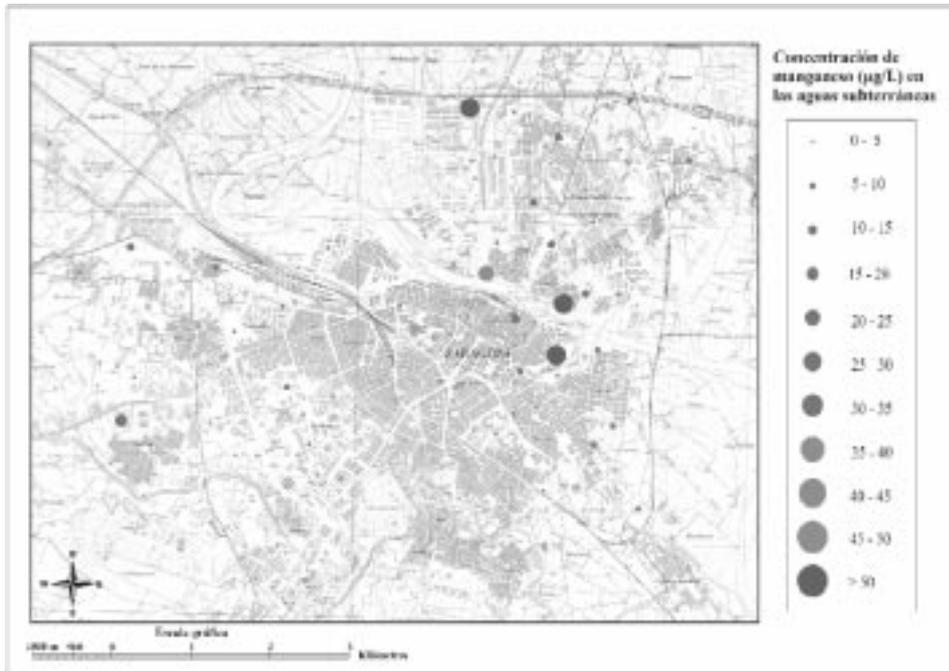
La distribución encontrada en los metales estudiados ha sido la siguiente:

- El **bario** no supera su límite máximo admisible (100 µg/L) aparece en concentraciones entre 30 y 60 µg/L.
- El **selenio** supera con frecuencia los 10 µg/L, sobre todo en la margen izquierda, aunque la literatura describe numerosos focos antrópicos (industrias de xerocopias, vidrio, cerámica, pigmentos, cosmética, farmacéutica, electrodomésticos y acero, o bien por el uso de fertilizantes fosfatados (Fetter, C.W., 1993), en este caso parece provenir de las formaciones evaporíticas terciarias que rodean las terrazas aluviales.



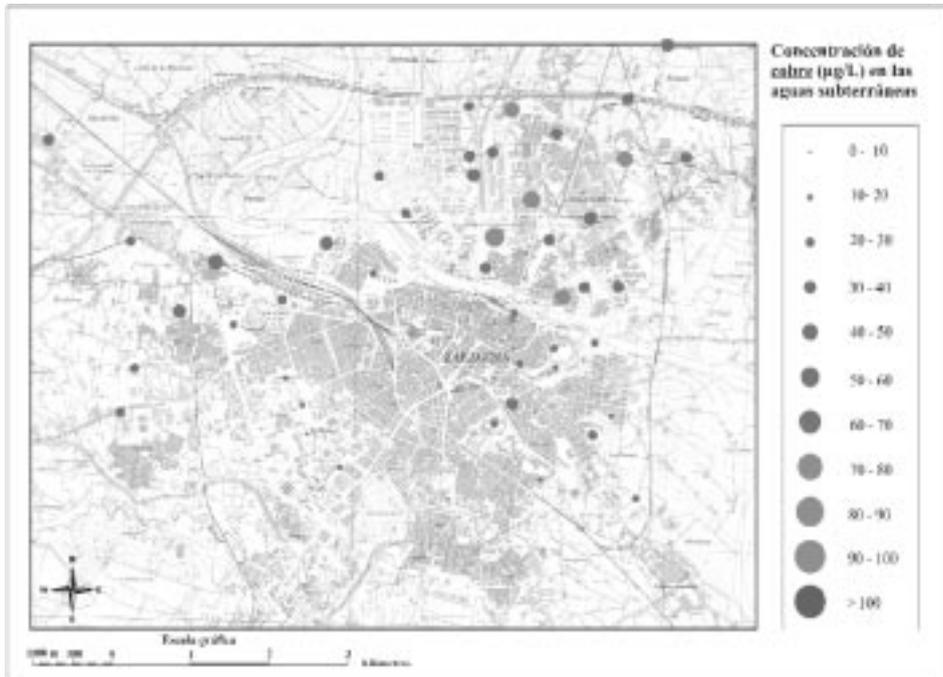
Plano 2. Concentración de selenio (µg/L) en las aguas subterráneas.

- El **manganeso** supera los 50µg/L en tres puntos dispersos: alrededores del Huerva (antigua central eléctrica) y en la margen izquierda del Ebro. Es un metal que, a parte de su utilización industrial, forma parte del compuesto metilciclopentadienil manganeso tricarbonil (MMT), recientemente aprobado como un aditivo de la gasolina. Junto con el Co y V integran un grupo de elementos que, con gran probabilidad, está asociado a procesos de combustión y que seguramente su presencia refleja la influencia que sobre las concentraciones de base natural tiene la deposición de cenizas de sistemas de calefacción (M. Jiménez de Grado, 1997). El Mn puede proceder por tanto de muchos orígenes: tráfico urbano, calefacciones de fuel-oil de viviendas individuales y obras de edificación, presentando por ello un comportamiento estacional que ha de ser comprobado (J.F. Llamas, E. Chacon y E. De Miguel, 1991).



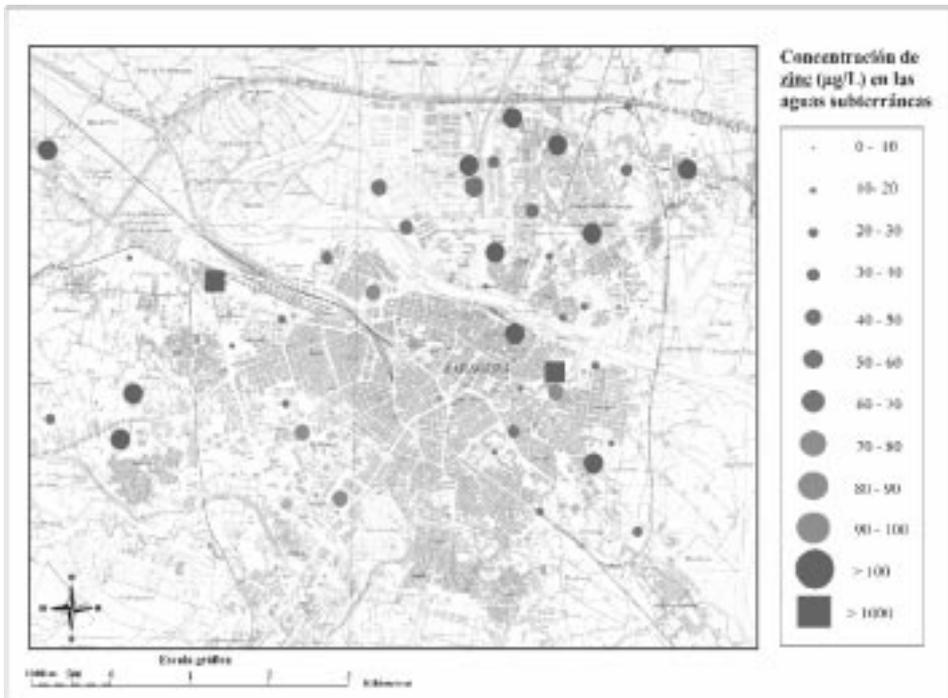
Plano 3. Concentración de manganeso ($\mu\text{g/L}$) en las aguas subterráneas.

- El **cobre** está distribuido ampliamente en la zona de estudio aunque sin superar nunca el nivel límite ($100 \mu\text{g/L}$). Este metal se presenta muy raramente en las aguas dulces (de 5 a $1.000 \mu\text{g/L}$) siendo interesante su estudio porque en concentraciones de trazas es indispensable para el organismo. Es utilizado en canalizaciones para conducciones de agua que pueden ser atacadas en condiciones determinadas de oxigenación, acidez y temperatura.



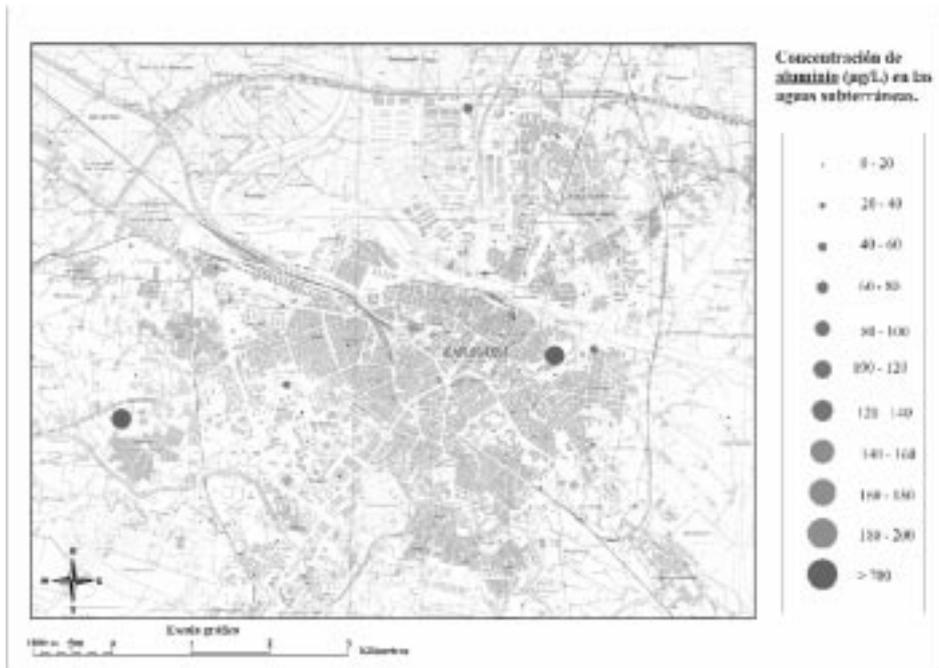
Plano 4. Concentración de cobre (µg/L) en las aguas subterráneas.

- El límite del **zinc** (100 µg/L) es superado por trece de las cuarenta y cinco muestras encontrándose en los alrededores de los polígonos industriales en ambas márgenes del Ebro. El origen del Zn puede ser industrial siendo un subproducto de la mezcla o producción de latón y bronce, metales galvanizados para tuberías, utensilios, insecticidas, caucho, tintas, etc.; puede entrar también en la composición de algunos insecticidas, fertilizantes y abonos. Estudios de geoquímica urbana arrojan información sobre el contenido en Zn debido al tráfico rodado en ciudades como Madrid (J.F. Llamas 1991), Londres (J. Kelly 1996), Dayton (Charles J. Titter 1980), o Puertollano (J.A. Illescas 1996), pero también para otros elementos como el Pb, Cu, Cr y Ni. (J.F. Llamas, E. Chacon y E. De Miguel, 1991).



Plano 5. Concentración de zinc ($\mu\text{g/L}$) en las aguas subterráneas.

- El **plomo** apenas supera los $5 \mu\text{g/L}$ excepto en el punto 23 (la antigua central eléctrica) siendo su nivel máximo $50 \mu\text{g/L}$. El origen urbano más probable de este metal, ahora prohibido, es como antidetonante en gasolinas que produce la emisión de dióxido de plomo al aire. Si el plomo se pone en contacto con aguas muy salinas, se forman sales insolubles (sulfatos y carbonatos principalmente) que quedan inmobilizadas en el terreno.
- El **antimonio** se encuentra en concentraciones muy bajas, entre 0.5 y $1.5 \mu\text{g/L}$, siendo su nivel máximo permitido $10 \mu\text{g/L}$.
- La **plata** se encuentra en concentraciones que oscilan entre 0.5 y $1.5 \mu\text{g/L}$ siendo el nivel máximo permitido $10 \mu\text{g/L}$. La presencia de Ag en las aguas subterráneas urbanas tiene su origen más probable en los vertidos procedentes de actividades sanitarias (aleaciones dentales y placas radiográficas, entre otros) e industriales (fotografía, baterías de alta capacidad de Ag-Zn y Ag-Cd, etc.) (M. Jiménez de Grado, 1997).
- El **aluminio** es superado en dos muestras ($200 \mu\text{g/L}$) dispersas en la margen derecha. El anhídrido de cloruro aluminico es importante en las industrias químicas de sintéticos y aceite; es usado en decoraciones de edificios (ventanas...) y en miles de aplicaciones industriales como material de construcción. No obstante el Al y el Fe provienen, en una



Plano 6. Concentración de aluminio ($\mu\text{g/L}$) en las aguas subterráneas.

gran proporción, de las redes de los silicatos naturales, enmascarando la presencia de focos potenciales de contaminación. (J.F. Llamas 1991).

- El **niquel** aparece en dos puntos destacados de la margen derecha superando los 50 $\mu\text{g/L}$. Se usa en tratamiento de superficies metálicas y puede proceder del polvo o escorias de hornos eléctricos y residuos minerales.
- El **romo** aparece entre 10 y 20 $\mu\text{g/L}$ no superando en ninguna ocasión el valor máximo de 50 $\mu\text{g/L}$. El origen del Cr es claramente industrial, siendo un elemento muy utilizado como agente anticorrosivo en las industrias de acabados metálicos, industrias textiles, curtido y cuero.
- El origen del **cadmio** es propiamente industrial, encontrándose como subproducto en la obtención de zinc, en las baterías de Cd-Ni, en procesos de electrochapado y revestimientos metálicos (MOPU, 1988). Es frecuente encontrar este metal como consecuencia de la corrosión de las tuberías de distribución de agua. Solo se ha encontrado Cd en cinco muestras, con un máximo de 2,5 $\mu\text{g/L}$.
- El **arsénico** se encuentra en la margen izquierda en bajas concentraciones (5-15 $\mu\text{g/L}$) no superando el máximo (50 $\mu\text{g/L}$). El As puede estar relacionado con la utilización de herbicidas, pesticidas e incluso fertilizantes a base de superfosfato (MOPU, 1988).

CONCLUSIONES

Pese a tratarse de un acuífero libre con un nivel freático relativamente alto, que le hace especialmente vulnerable a los agentes contaminantes externos, se aprecia un impacto muy bajo de las actividades potencialmente contaminantes.

La mayoría de los valores determinados para los metales pesados se encuentran por debajo de los límites admisibles de la R.T.S.; sin embargo, no hay que olvidar que los efectos de una acumulación excesiva de metales pesados pueden detectarse con el paso del tiempo aunque haya cesado el origen de la contaminación.

En todos los casos se repite prácticamente la misma pauta de distribución espacial de los contenidos de los elementos metálicos. Se observa como de forma persistente los valores más altos de los metales pesados se concentran sobre la margen izquierda del río Ebro, que es la que soporta una mayor presión industrial.

La asociación de metales relacionados a esta zona (Cu, Zn, Se, Mn), parece indicar un origen industrial y la fuerte influencia de la infiltración del agua de los ríos. La adición de compost y fertilizantes ha de ser investigada como otro posible foco de contaminación.

No obstante existe la posibilidad de que parte de los elementos detectados procedan de las filtraciones y pérdidas de los colectores de vertido de polígonos industriales del extrarradio o de otros potenciales focos externos al casco urbano de Zaragoza, que tras incorporarse al flujo subterráneo son captados posteriormente en los puntos de muestreo, lejos de su lugar de origen.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los responsables de los diferentes organismos públicos de Zaragoza (Ayuntamiento – Servicio de Parques y Jardines, Instituto de Salud Pública) que han contribuido en la realización de este trabajo dando la autorización para recoger muestras y por la ayuda prestada.

BIBLIOGRAFÍA

- Catalán Lafuente, J.; 1981, Química del agua.
- Illescas, J.A.; Llamas, J.; Higuera, P.; y Del Barrio, S.; 1996. Caracterización geoquímica de partículas sedimentarias en una población urbana e industrial: el caso de Puertollano (Ciudad Real).
- Jimenez de Grado, M.; De Miguel García, E.; Llamas Borrajo, J. F.; Chacon Oreja, E.; Mazadiego Martínez, L.F.; Jimenez Alvarez, M.; Del Barrio Martín, S.; 1997. Caracterización de las fuentes antrópicas de elementos traza en suelos urbanos. Elementos trazadores de procesos urbanos. Geogaceta, 21, 147-150.

Llamas, J.F.; 1991. Metales pesados en la atmósfera de Madrid. Boletín Geológico y Minero. Vol.102-1. MOPU; 1988. Residuos Tóxicos y Peligrosos.
R.T.S. 1990 Reglamentación Técnico Sanitaria; B.O.E. 20-09-1990.