

Uso y limitaciones del estudio de los isótopos de N y O en nitratos para la identificación de una posible contaminación de origen ganadero en aguas subterráneas

Use and limitations of the study of stable isotopes of N and O in nitrate to identify the potential contamination of livestock origin in groundwater

Marc Martínez Parra ⁽¹⁾, Javier Rodríguez Arévalo ⁽²⁾ y Silvino Castaño Castaño ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instituto Geológico y Minero de España. C/ Ríos Rosas, 23, 28003-Madrid. marcmartinezparra@yahoo.es y s.castano@igme.es

⁽²⁾ Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX). C/ Alfonso XII, 3 y 5, 28014-Madrid. jra@cedex.es

ABSTRACT

Stable isotopes in nitrate are usually studied in order to identify the origin of contamination of soils and surface water. However, in the case studied in this paper in the "Depresión Intermedia" in Cuenca (Spain), usefulness of the method to distinguish between different nitrate contributions is limited due to the overlapping of isotope values of nitrates of different origin and to the potential trace of the impact of historic agricultural practices in groundwater. In these situations, an adequate initial set out of the problem and the identification of the potential sources of nitrate to be differentiated is a key to define the information to be collected in the field and the potential additional traces to be selected that may allow a correct and integrated interpretation of the results.

Key-words: Groundwater, contamination, nitrate, stable isotopes, Cuenca.

RESUMEN

Los isótopos estables del O y el N en el nitrato son utilizados con frecuencia para conocer las fuentes de la contaminación de aguas y suelos. Sin embargo, la superposición de valores isotópicos para distintos orígenes de los nitratos y la inercia de la afección de las prácticas agrícolas históricas en las aguas subterráneas limitan la capacidad discriminatoria de ese método en algunos casos, como el que se presenta, de la Depresión Intermedia en Cuenca (España). En estas situaciones es clave hacer un adecuado planteamiento inicial de los posibles orígenes de nitratos a investigar, para definir el tipo de datos hidrogeológicos a obtener y los posibles trazadores ambientales adicionales a estudiar si se quiere lograr una interpretación correcta e integrada de los resultados. Es siempre imprescindible, para el diseño del estudio y de las estrategias de protección de la calidad de los recursos hídricos, un buen conocimiento hidrogeológico e hidroquímico del medio, de la evolución de las prácticas productivas y de la ordenación del territorio en general.

Palabras clave: Aguas subterráneas, contaminación, nitratos, isótopos estables, Cuenca.

Geogaceta, 50-2 (2011), 169-172.
ISSN:2173-6545

Fecha de recepción: 15 de Julio de 2010
Fecha de revisión: 3 de Noviembre de 2010
Fecha de aceptación: 27 de Mayo de 2011

Introducción

La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por NO_3^- y los problemas de salud asociados, en caso de su utilización para consumo humano, son temas conocidos desde hace décadas. Las actividades agropecuarias, una de las posibles fuentes de contaminación por NO_3^- tanto puntual como difusa, han mejorado su gestión en cumplimiento de las normativas medioambientales derivadas de la política del agua de la Unión Europea (UE). Esta política está definida por la DMA 2000/60/CE y la Directiva 2006/118/CE, además de las Directivas de Nitratos, de Aguas de Consumo Humano, etc. Los informes de la UE

sobre la aplicación de estas Directivas reconocen los avances habidos, por ejemplo el descenso de las concentraciones de NO_3^- en un elevado porcentaje de puntos de vigilancia, pero señalan también que aún pueden realizarse mejoras en diferentes aspectos; entre ellos el desarrollo de estudios de caracterización y estrategias de protección de pequeñas captaciones de aguas destinadas al consumo humano, entendiéndose por tales las que implican aportaciones de menos de 1.000 m³/día o que abastecen a menos de 5.000 personas. En este trabajo se presentan los resultados de un estudio hidrogeológico e isotópico en la localidad de Villaverde y Pasaconsol (Cuenca, España) que se abastece de aguas subterráneas mediante

un sondeo (Sondeo Nuevo) de 66 m de profundidad y, en casos de emergencia, del manantial de El Navazo.

Las concentraciones de NO_3^- en ambos puntos superan los 50 mg/L, concentración máxima admisible para aguas potables de consumo público. Estas concentraciones han experimentado a partir de marzo de 2003 un incremento notable y continuado, superando en ocasiones los 80 mg/L. Este aumento ha coincidido con la instalación de una granja en las proximidades de los puntos de abastecimiento, por lo que se realizó este estudio de las aguas subterráneas y de los residuos orgánicos, en cuanto a $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de los NO_3^- ; para poder determinar el origen de la contaminación.

Antecedentes sobre el uso de los isótopos de N y O en los NO₃⁻ de aguas subterráneas

Los principales factores que controlan los valores del δ¹⁵N de los compuestos de N en el suelo y las aguas subterráneas son las variaciones en las entradas (fuentes) y salidas de los componentes subsuperficiales y las transformaciones químicas, físicas y biológicas de los materiales que producen o eliminan el compuesto. La mayoría de materiales terrestres tienen valores de δ¹⁵N entre -20 a +30‰ (Kendall, 1998). La fuente dominante de N es la litosfera (cerca del 98%); la atmósfera contiene del orden de un 2% mientras que la biosfera contiene un 0,001%. El aire tiene un valor medio constante para la abundancia de ¹⁵N, por lo que su valor en δ¹⁵N se usa como referencia convencional de valor cero. Las fuentes antrópicas de N en el suelo y las aguas superficiales y subterráneas incluyen fertilizantes minerales, abonos animales, y vertidos urbanos. El uso de fertilizantes nitrogenados en actividades agrícolas ha provocado cambios notables en los valores de δ¹⁵N de los NO₃⁻ de los suelos agrícolas y de las aguas superficiales y subterráneas (Kendall, 1998; López-Samaniego, 2008).

Los fertilizantes inorgánicos y los residuos animales muestran valores distintivos de δ¹⁵N. En el primer caso son uniformemente bajos, en el rango de -4 a +4‰, reflejando su procedencia atmosférica. Los residuos animales contienen una gran variedad de compuestos nitrogenados, tanto en los residuos líquidos como en los sólidos. La mayoría del nitrógeno está en forma de urea, con valores de δ¹⁵N próximos a +5‰. Estos residuos, una vez aplicados al suelo, se enriquecen en ¹⁵N debido a la volatilización de amoníaco y a la posterior oxidación del sustrato residual, lo que puede dar lugar a NO₃⁻ con un δ¹⁵N más positivo. Por esta causa los NO₃⁻ de las aguas subterráneas contaminadas por estos residuos presentan valores típicos de δ¹⁵N de +10 a +20‰. Sin embargo, las composiciones del nitrógeno de origen atmosférico en el agua de lluvia y en el suelo no son distintivos, y sus valores, con frecuencia, son intermedios entre los de los fertilizantes inorgánicos y los residuos animales. La combinación de los δ¹⁵N y δ¹⁸O presentes en el nitrato se utiliza en estos casos para discriminar entre sus diferentes orígenes, ya que los procesos atmosféricos dan lugar a un fraccionamiento notable que origina un rango amplio de valores distintivos de δ¹⁸O. Este

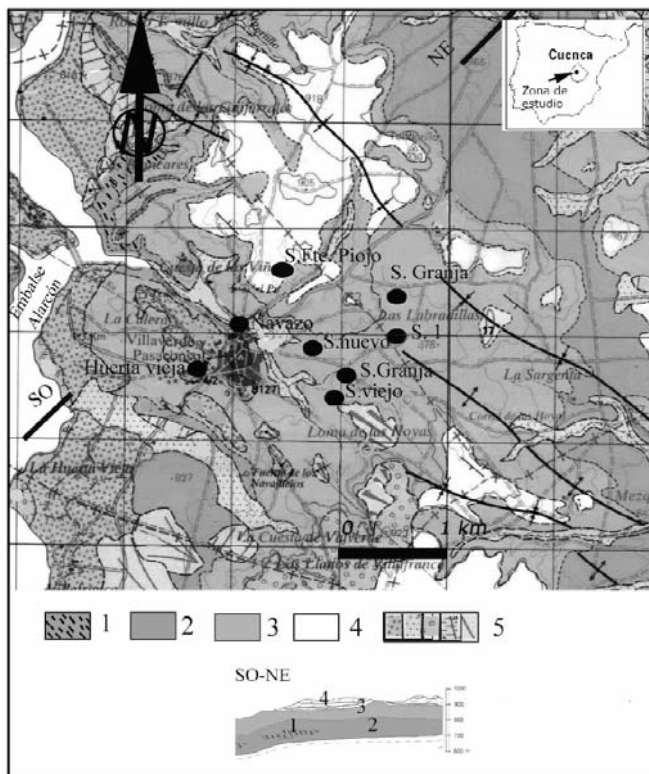


Fig. 1.- Mapa geológico del área de estudio y corte geológico de la zona. LEYENDA: 1- yesos blancos (Terciario), 2- areniscas y arcillas terciarias (Terciario), 3- arcillas yesíferas rojas (Terciario), 4- arcillas, conglomerados y brechas (Terciario), 5- depósitos de piedemonte, aluviales, eluviales y terrazas (Cuaternario). Modificado de IGME, 1999.

Fig. 1.- Geologic Map and cross-section of the studied area. LEGEND: 1- White gypsum (Tertiary), 2- Sandstones and clays (Tertiary), 3- Red gypsiferous clays (Tertiary), 4- Clays, conglomerates and breccias (Tertiary), 5- Piedmont, alluvial, eluvial deposits and terraces (Quaternary). Modified from IGME, 1999.

hecho ha demostrado ser de gran ayuda en aguas superficiales, pero existen menos casos de estudio en aguas subterráneas (Kendall, 1998).

Situación geográfica y geológica

La localidad de Villaverde y Pasaconsol (414 habitantes, 1.500 en verano), se sitúa a 34 km al sur de Cuenca (Fig. 1). Geológicamente, se ubica al sur de la Depresión Intermedia, fosa rellena de materiales terciarios situada entre la Sierra de Altomira y la Serranía de Cuenca. Los materiales aflorantes son del Paleógeno-Neógeno, aunque al este aparecen depósitos cuaternarios asociados al río Júcar. Presentan, en general, una disposición subhorizontal, con unos suaves pliegues orientados NO-SE (Fig. 1). Estos depósitos terciarios se superponen, discordantemente, a las arcillas, margas y yesos del tránsito Cretácico-Terciario. De base a techo se han identificado más de 150 m de arcillas yesíferas rojas y 100 m de arcillas ocre y rojas con intercalaciones de areniscas y conglomerados, sobre las que se sitúa Villaverde y Pasaconsol. Estos conglomerados y areniscas constituyen los mejores acuíferos de la zona, alcanzando un espesor de 11 m en el Sondeo Nuevo (Martínez-Parra y Rodríguez-Arévalo, 2006). Sobre estos depósitos se dispone una sucesión de arcillas, conglomerados y brechas con ba-

rras conglomeráticas. Hacia el oeste, se encuentran las terrazas de gravas y arenas del río Júcar, situadas en el contacto con el embalse de Alarcón.

Características hidrogeológicas

En torno a Villaverde y Pasaconsol, el acuífero captado (Fig. 1) es un horizonte de 11 m de espesor de areniscas y conglomerados cuyo drenaje natural corresponde al Manantial de El Navazo. La transmisividad es alta, superando los 1.300 m²/día. El nivel piezométrico en el Sondeo Nuevo y Sondeo Viejo muestra descensos de 4 y 15 m respectivamente desde 1995, encontrándose la cota piezométrica en 830-834 m s.n.m (abril de 2005). El manantial de El Navazo, con caudales entre 1.7 a 6 L/s, también muestra un descenso del caudal superior a un 52% durante los primeros meses de 2005, coincidente con una época de menores precipitaciones y tiene una respuesta rápida a las lluvias.

También parecen existir otros horizontes acuíferos, como indica la presencia del manantial de Huerta Vieja y de otros sondeos más alejados de las captaciones municipales (Sondeo 1 y S. Oveja), con menor transmisividad (10 m²/día). La dirección predominante del flujo local en esta zona es hacia el oeste, a los puntos topográficamente más bajos y de descarga principal, como son el ma-

nantial de El Navazo, con caudales máximos de 6 L/s, y el manantial de Huerta Vieja, de caudales menores. (Fig. 2).

Las aguas son bicarbonatadas cálcicas, con una conductividad eléctrica comprendida entre 394 y 637 S/cm y elevado contenido en NO_3^- (Tabla I).

Las aguas del grupo formado por el Sondeo Nuevo, Granja y Manantial de El Navazo presentan un quimismo similar y afectan al mismo nivel acuífero; Sondeo 1, Oveja y Manantial Huerta Vieja presentan mayor contenido en sulfatos. Respecto a los minoritarios, el Sr^{2+} es idéntico para las aguas del primer grupo y diferente en los otros puntos.

Posible origen de los compuestos nitrogenados en la zona

Además del N orgánico natural del suelo, fuente significativa de NO_3^- en las aguas subterráneas (Kendall, 1998), se ha recopilado información en la zona de estudio sobre otros posibles orígenes del nitrato. Según fuentes municipales, el terreno agrícola, constituido por cultivos de olivos, vides y cereales de secano, tradicionalmente se abonaba con residuos orgánicos, pero en las últimas décadas esta práctica se lleva a cabo con una dotación de 500 kg/ha de fertilizante mineral NPK 12/24/12, generalmente en noviembre y diciembre, un refuerzo con amonitro de 10 % en febrero y marzo y, esporádicamente, abono orgánico. Estos campos ocupan el área de recarga de la formación acuífera.

En torno a 1999-2000 se instaló una granja avícola a unos 375 m al este y aguas arriba del Sondeo Nuevo que se amplió a ganadera entre los años 2002-2003 (Martínez-Parra y Rodríguez-Arévalo, 2006). Los vertidos asociados al ganado se realizan en una suave vaguada. Debe hacerse notar que próximo al Manantial de Huerta Vieja pasa una canalización de aguas residuales

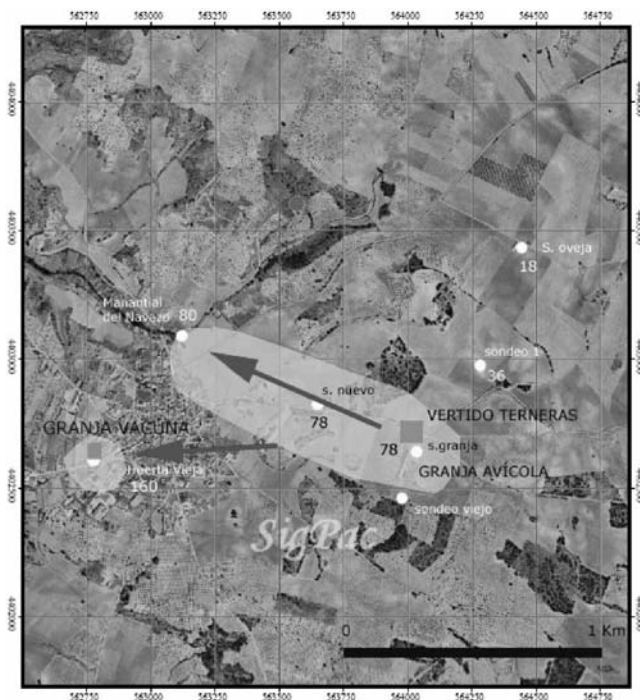


Fig. 2.- Dirección de flujo y distribución del contenido en nitratos (en mg/L) (Martínez-Parra y Rodríguez-Arévalo, 2006).

Fig. 2.- Groundwater flow and distribution of nitrate contents (in mg/L) (Martínez-Parra and Rodríguez-Arévalo, 2006).

urbanas, cuyas posibles pérdidas pueden afectar a la calidad de las aguas de este manantial, y que hasta hace pocos años había una granja de ganado vacuno en explotación a escasos metros de la misma.

El contenido en NO_3^- de los puntos muestreados se ha representado en la Fig. 2, junto a la posible circulación de las aguas subterráneas hacia el oeste. En ella se observa que los contenidos de NO_3^- de los puntos situados en el extremo NE son inferiores al resto de la zona. En la Fig. 3 se muestra la evolución de la conductividad eléctrica y del contenido en NO_3^- en el período 2000-2006. La conductividad mantiene una cierta estabilidad, aunque con una ligera tendencia a disminuir, quizá debida a la menor capacidad de lavado del terreno por disminuir la precipitación entre junio de 2004 y octubre de 2005, mientras que la concentración de NO_3^- muestra un ascenso continuado desde 2003.

Resultados de la utilización de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$

Cualquier estudio de isótopos ambientales en aguas subterráneas requiere un conocimiento básico de la hidrogeología de la zona. Las aguas de Huerta Vieja y del manantial de El Navazo, presentaban concentraciones de NO_3^- superiores a 50 mg/L ya en 1991, al igual que en el Sondeo Nuevo desde su construcción en 1997. En el caso de la manantial de Huerta Vieja (Tabla I), también se encuentran elevados contenidos en SO_4^{2-} , K^+ y Cl^- con respecto al resto de los puntos analizados. Se analizaron los isótopos estables de N y O en el nitrato (Tabla I) de las aguas del Manantial de El Navazo, Sondeo Nuevo, Sondeo Granja, Sondeo Oveja y Manantial Huerta Vieja. Los tres primeros puntos de agua podrían estar relacionados, al ser mismo tipo de agua y encontrarse alineados en la dirección del flujo subterráneo, así como

Fecha	Huerta Vieja		El Navazo				S. Nuevo				S. Granja	S. Oveja	S. 1
	3/91	4/05	3/91	4/05	6/05	10/05	9/97	4/05	6/05	8/05	4/05	4/05	4/05
pH	7.5	7.6	7.4	7.5	7.5	7.6	7.7	7.5	7.5	7.9	7.5	7.6	7.5
Cl ⁻	40	55	16	19	20	17	20	23	21	26	23	32	16
SO ₄ ²⁻	91	194	43	34	50	33	23	30	40	28	29	98	219
NO ₃ ⁻	88	160	61	80	82	78	58	78	80	78	78	18	36
Mg ²⁺	8	14	6	9	10	13	8	10	9	13	10	16	13
Ca ²⁺	134	182	112	115	60	106	117	119	89	110	122	132	160
Na ⁺	19	21	10	12	11	10	10	13	13	12	14	7	13
K ⁺	10	11	1	0	0	0		0	0	0	0	1	0
HCO ₃ ⁻	220	226	255	263	80	247		297	175	258	300	298	265
Sr ²⁺		1.5		1.2	1.2	1.2		1.2	1.2	1.2	1.2		
C.E.	888	930	625	608	394	630	609	628	501	613	637	674	792
$\delta^{15}\text{N}$		11.5 ± 0.4		7.2 ± 0.3					6.3 ± 0.2		6.6 ± 0.2	7.6 ± 0.2	
$\delta^{18}\text{O}$		5.1 ± 0.5		5 ± 0.5					5.6 ± 0.5		8.2 ± 0.5	5.6 ± 0.5	

Tabla I.- Características químicas de las aguas subterráneas de la zona de estudio (en mg/L), de conductividad eléctrica (C.E.) en $\mu\text{S}/\text{cm}$, y resultados de los análisis de ^{15}N y de ^{18}O procedente del nitrato disuelto en las aguas muestreadas. Nota: Las concentraciones de NH_4^+ y NO_2^- son 0 mg/L.

Table I.- Chemical characteristics in groundwater (in mg/L), electric conductivity (C.E.) in $\mu\text{S}/\text{cm}$, and results of ^{15}N and ^{18}O in nitrate, of the sampled waters. Note: NH_4^+ and NO_2^- concentrations are both 0 mg/L.

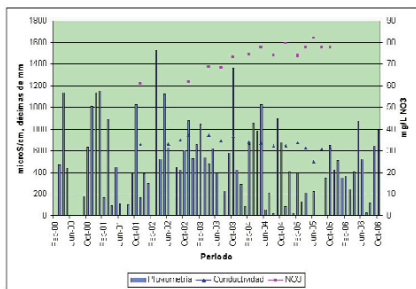


Fig. 3.- Pluviometría y evolución de la conductividad eléctrica y del contenido en nitratos de las aguas captadas en el sondeo nuevo.

Fig. 3.- Rainfall and evolution of the electric conductivity and nitrate concentration in the groundwater at Sondeo Nuevo site.

en las estructuras geológicas predominantes. Los otros puntos, se han tomado para comparar con el grupo principal. También se analizó el ¹⁵N de residuos de aves, terneras y ovejas. Los análisis fueron realizados por el Grup de Mineralogía Aplicada i Medi Ambient de la Facultat de Ciències Geològiques de la Universitat de Barcelona. Los valores de δ¹⁵N de los residuos de ovejas y aves son cercanos entre sí, de 4.5‰ y 3.0‰, respectivamente, y el de terneras de 11.7‰.

Según los resultados isotópicos, el origen de los NO₃⁻ de las aguas del S.Granja, S.Nuevo, Manantial de El Navazo y S.Oveja parece ser común, aunque difícil de discriminar. El manantial de Huerta Vieja drena probablemente otro horizonte acuífero ya que sus valores de δ¹⁵N, diferentes al resto, indican que la causa de la contaminación puede ser la granja de ganado vacuno cercana, hoy en desuso, o, más probablemente, las pérdidas de la cercana red de aguas residuales urbanas, como parece mostrar el contenido elevado en Cl⁻ y K⁺.

Los otros puntos presentan valores de δ¹⁵N y δ¹⁸O que inicialmente descartarían como origen principal los fertilizantes sintéticos o inorgánicos, lo que resulta contradictorio con la información existente sobre su uso actual en los cultivos. Por tanto, determinar qué y cuántos orígenes existen es complejo, ya que tanto las fuentes orgánicas puntuales (granja próxima) y las dispersas (N del suelo, o antiguo abonado con residuos o esporádico) presentarían valores similares para el δ¹⁵N, y también pueden estar mezcladas.

Los valores de δ¹⁵N y δ¹⁸O coinciden en su mayor parte con el tramo atribuible a purines y fosas sépticas (Fig. 4). El análisis de los residuos ganaderos muestra que los procedentes de aves y ovejas son distintos

a los procedentes del ganado vacuno, y los valores en las aguas subterráneas se situarían entre ellos, por lo que podrían ser el resultado de una mezcla. No obstante, estos valores se solapan también con los que aportaría el nitrógeno del suelo.

La evolución del contenido en NO₃⁻ en las aguas subterráneas procedentes del Sondeo Nuevo aporta información adicional: un aumento continuado a partir de 2003, que sugiere la presencia de una fuente adicional de NO₃⁻. Éste no parece deberse al aporte del suelo, ya que el uso y laboreo agrícola no han cambiado durante este período, sino a causas antrópicas. Este aumento se correlaciona de forma inversa con la pluviometría y la conductividad eléctrica, que muestra estabilidad o una cierta tendencia al descenso. Por ello es factible considerar que el origen de los NO₃⁻ pueda atribuirse a la mencionada granja, ya que se ha producido un continuo abandono de los abonos orgánicos en la agricultura de la zona.

Por otro lado, es notable el hecho de no haber encontrado en los NO₃⁻ la huella isotópica de los fertilizantes minerales, que se conoce que se usan en la zona. Esto podría explicarse porque son el resultado de la mezcla de abonos orgánicos e inorgánicos. Por último, es importante destacar que los datos isotópicos indican la ausencia de procesos de desnitrificación en el acuífero.

Conclusiones

El empleo de los isótopos de N y O para identificar el origen de una contaminación de nitratos en las aguas subterráneas estudiadas no resulta concluyente, ya que los valores obtenidos pueden corresponder tanto a fuentes dispersas como a una mezcla de fertilizantes orgánicos o a una contaminación puntual de granjas ganaderas. El habitual empleo de los purines orgánicos en el pasado y de manera esporádica en la actualidad, alternado con fertilizante inorgánico, lleva a relativizar las conclusiones que, en una primera lectura, se pueden obtener. Una observación que aporta información adicional es el aumento significativo de la concentración de NO₃⁻ en la captación desde 2003.

El uso de los isótopos del agua y de otros elementos en disolución como el C, S, B o Sr además de los nitrogenados y de técnicas de datación de las aguas podría ayudar a conocer la dinámica del acuífero y a valorar las diferentes hipótesis sobre el origen de los NO₃⁻, pero previamente a su uso

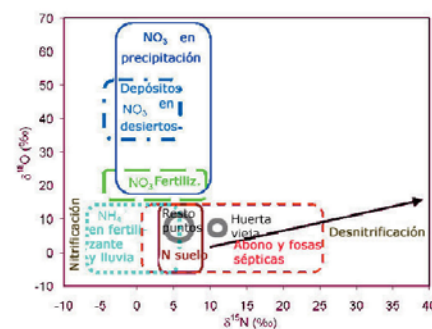


Fig. 4.- Diagrama δ¹⁵N - δ¹⁸O. Las muestras estudiadas se han representado como círculos.

Fig. 4.- δ¹⁵N - δ¹⁸O diagram. The studied samples are shown in circles.

es primordial identificar las fuentes del nitrógeno en las aguas y valorar si su huella isotópica puede ayudar a distinguirlas. Existe, sin embargo, una información básica que estudios como el presente requieren, para poder llegar a conclusiones válidas y definir estrategias de protección adecuadas, como son el conocimiento hidrogeológico de la zona, el funcionamiento del acuífero, la información hidroquímica que apoye este modelo conceptual y la información precisa de la evolución del contenido en NO₃⁻ en puntos afectados por la contaminación y en puntos de control no afectados que puedan servir de referencia.

El conocimiento de los usos del suelo, su evolución y de los posibles focos contaminantes, permitirá establecer las medidas adecuadas de protección exigidas por las Directivas europeas en cuanto a la protección de las aguas de abastecimiento urbano.

Agradecimientos

A los revisores por sus interesantes observaciones que han permitido mejorar el artículo.

Referencias

IGME (1999). *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 662 (Valverde del Júcar)*. IGME.
 Kendall, C. (1998). En: *Isotope tracers in catchment hydrology* (C. Kendall y J.J. McDonnell, Eds.), Elsevier Science B.V., 519-576.
 López-Samaniego, E. (2008). En: *Técnicas y aplicaciones multidisciplinares de los isótopos ambientales* (P.Alcorlo, R.Redondo, J.Toledo, Eds.), UAM, 43-55.
 Martínez-Parra, M. y Rodríguez-Arévalo, J. (2006). *Estudio isotópico sobre el origen de la contaminación presente en el agua del abastecimiento público de la localidad de Villaverde y Pasacónsul (Cuenca)*. IGME. Informe interno.