



**MINISTERIO DE  
AGRICULTURA,  
ALIMENTACIÓN Y  
MEDIO AMBIENTE**

**DIRECCIÓN GENERAL DEL AGUA**

**Q 5017001 H  
CONFEDERACIÓN HIDROGRÁFICA DEL EBRO**

**OFICINA DE PLANIFICACION HIDROLOGICA**

CLAVE:

REF. CRONOLOGICA:

**2012**

TIPO:

**SEGUIMIENTO DEL PLAN HIDROLÓGICO DE LA CUENCA DEL EBRO**

TITULO:

**ESTUDIO ISOTÓPICO DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN LA  
DESEMBOCADURA DE LOS RÍOS ALCANADRE, ARBA Y CLAMOR  
AMARGA**

SERVICIO:

**OFICINA DE PLANIFICACIÓN HIDROLÓGICA**

DIRECTOR:

**ROGELIO GALVÁN PLAZA**

CONSULTOR:

**ZETA AMALTEA S.A**

TOMO:

EJEMPLAR

CONTENIDO:

**MEMORIA**

NUMERO ARCHIVO O P H:

## Proyecto encargado por la empresa Zeta Amaltea:



## Estudio isotópico de la contaminación por nitratos en la desembocadura de los ríos Alcanadre, Arba y Clamor Amarga

**Clara Torrentó, Neus Otero, Albert Soler, Roger Puig, Raul Carrey, Mercè Olamendi**

### **Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient**

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals  
Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona  
C/ Martí i Franqués s/n 08028 Barcelona  
Tel. 93 402 13 45; Fax: 93 402 13 40  
[www.ub.edu/mineapli](http://www.ub.edu/mineapli)

## Equipo de trabajo

Dr. Albert Soler i Gil, Catedrático de Universidad, y director del grupo de investigación consolidado por la Generalitat de Catalunya de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

Dra. Clara Torrentó Aguerri, investigadora contratada del grupo de investigación de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

Dra. Neus Otero Perez, profesora lectora de la Universidad de Barcelona e investigadora del grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

Roger Puig, estudiante de doctorado del grupo de investigación de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

Raul Carrey Labarta, estudiante de doctorado del grupo de investigación de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

Mercè de Olamendi Treviño, técnico de laboratorio del grupo de investigación de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente.

## Índice

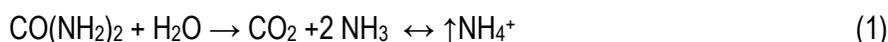
1. Introducción.....	4
2. Objetivos .....	5
3. Metodología.....	6
3.1. Métodos analíticos .....	6
4. Resultados .....	7
5. Discusión.....	8
5.1. Residuos ganaderos .....	8
5.2. Muestras de agua de las estaciones de aforo.....	9
6. Conclusiones.....	14
7. Bibliografía .....	16

## 1. Introducción

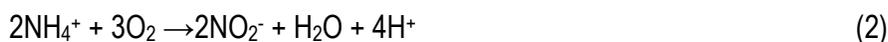
La metodología isotópica se puede aplicar en los casos de contaminación por nitratos para discernir la procedencia del nitrato y los diferentes procesos geoquímicos del ciclo del nitrógeno que pueden tener lugar en los cursos de aguas superficiales, en la zona no saturada y en los acuíferos (desnitrificación, volatilización, etc.).

Para poder usar los isótopos como trazadores del origen del nitrato es imprescindible caracterizar isotópicamente las posibles fuentes de contaminación. Como el nitrato de los fertilizantes sintéticos se fabrica a partir de nitrógeno atmosférico ( $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$ ) y este proceso presenta un fraccionamiento muy pequeño, el valor de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  de los fertilizantes sintéticos varía alrededor del valor del nitrógeno del aire (entre  $+5\text{‰}$  y  $-5\text{‰}$ ). Vitòria et al. (2004a) determinaron la composición isotópica del nitrato de fertilizantes sintéticos usados comúnmente en España, presentando valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  entre  $-1.6\text{‰}$  y  $+5.6\text{‰}$  y de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  entre  $+18.0\text{‰}$  y  $+25.1\text{‰}$ .

Cuando los residuos ganaderos o los fertilizantes sintéticos amoniacales se aplican a los campos o durante el tiempo de almacenamiento de los purines en balsas tienen lugar dos reacciones que conllevan enriquecimiento en  $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$  del nitrógeno del amonio residual: la hidrólisis de la urea y la volatilización del amonio (Heaton, 1986):



Tras la nitrificación del amonio residual (Ec. 2 y 3), el nitrato resultante presenta valores de  $\delta^{15}\text{N}$  iguales a los del amonio original suponiendo una transformación completa. El nitrato procedente de la nitrificación de los fertilizantes amoniacales presentará por lo tanto valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  entre  $-1.6\text{‰}$  y  $+5.6\text{‰}$ . El nitrato procedente de la nitrificación del amonio de purines normalmente presenta valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} > +10\text{‰}$  (Mengis et al., 2001). Vitòria et al. (2004b) fijaron el rango de valores de  $\delta^{15}\text{N}$  del nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en residuos orgánicos esperables teniendo en cuenta el tiempo común de almacenamiento en balsas y suponiendo que durante la nitrificación el amonio se transforma a nitrato completamente, obteniendo valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  entre  $+8\text{‰}$  y  $+16\text{‰}$ .



Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato resultante corresponden al equilibrio con el oxígeno atmosférico (+23,5‰; Horibe et al., 1973) y el oxígeno del agua de la zona de estudio, según la ecuación de Anderson y Hooper (1983) (Ec. 4).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} \quad (4)$$

Por otro lado, Heaton et al. (1986) determinaron la composición isotópica del nitrato generado por mineralización del nitrógeno orgánico del suelo, obteniendo valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  entre +3.0‰ y +9.0‰ y valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  alrededor de 0‰.

En ciertas condiciones anaeróbicas, la presencia de determinadas bacterias puede dar lugar a procesos de desnitrificación y, por tanto, a una remediación natural de la contaminación. Las reacciones de desnitrificación describen procesos de destilación Rayleigh (Ec. 5 y 6), donde  $\epsilon$  es el fraccionamiento isotópico.

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{residual}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{inicial}} + \epsilon_{\text{N}} \ln ([\text{NO}_3^-]_{\text{residual}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (5)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{residual}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{inicial}} + \epsilon_{\text{O}} \ln ([\text{NO}_3^-]_{\text{residual}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (6)$$

Según estas ecuaciones, a medida que disminuye la concentración de nitrato, el nitrato residual se enriquece en  $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$ . Estudios previos han observado que la relación de  $\epsilon_{\text{N}}/\epsilon_{\text{O}}$  varía entre 1.3 (Fukada et al., 2003) y 2.1 (Böttcher et al., 1990). Otros autores han encontrado valores intermedios entre estos dos extremos (Cey et al., 1999; Mengis et al., 1999; DeVito et al., 2000; Lehman et al., 2003; Otero et al., 2009) asociados a procesos de desnitrificación en acuíferos.

## 2. Objetivos

Los objetivos principales de este proyecto son (1) determinar el origen del nitrato en las desembocaduras de los ríos Alcanadre, Arba y Clamor Amarga a partir de la composición isotópica del nitrógeno y del oxígeno del nitrato y (2) evaluar la existencia de procesos de desnitrificación, así como aproximar el grado de atenuación natural de la contaminación.

### 3. Metodología

Se ha analizado los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato disuelto de las muestras de agua recolectadas por Zeta Amaltea en los ríos Alcanadre (en la estación de aforo 193 de Ballobar), Arba (en la estación de aforo 260 de Tauste) y Clamor Amarga (en la estación de aforo 225 de Zaidín) en Abril, Julio y Noviembre de 2011. También se han caracterizado isotópicamente ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$ ) los residuos ganaderos de la zona, tanto porcinos como bovinos, proporcionados por Zeta Amaltea.

Todas las muestras, tanto de agua como de residuos ganaderos han sido muestreadas y suministradas a los laboratorios del Grupo de Mineralogía Aplicada y Medio Ambiente por la empresa Zeta Amaltea. Por tanto este informe da fe, de las muestras y información suministradas por Zeta Amaltea.

#### 3.1. Métodos analíticos

La composición isotópica ( $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) del nitrato de las muestras de agua estudiadas se ha determinado por duplicado. Previamente al análisis, es necesario concentrar los nitratos disueltos en las aguas mediante columnas de intercambio iónico y posterior precipitación como  $\text{AgNO}_3$ , permitiendo los análisis de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a partir del precipitado final (Vitòria et al., 2008). La  $\delta^{15}\text{N}$  se analiza en un analizador elemental acoplado en flujo continuo a un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA-IRMS). La  $\delta^{18}\text{O}$  se analiza por pirólisis en un analizador elemental de conversión a alta temperatura acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (TC/EA-IRMS).

En cuanto a las muestras de residuos orgánicos, se liofilizaron y molturaron y se procedió al análisis de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$  por duplicado usando un analizador elemental acoplado en flujo continuo a un espectrómetro de masas de relación isotópica (EA-IRMS).

## 4. Resultados

La tabla 1 resume los resultados isotópicos ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$ ) de los residuos ganaderos analizados.

Tabla I.- Resultados de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$  de las muestras analizadas de residuos ganaderos porcinos y bovinos de la zona de estudio.

Muestra	Tipo de residuo	$\delta^{15}\text{N-N}_{\text{total}} \pm \text{sd}$ (‰)
ALC-1	Porcino	+11.9 ± 0.3
ALC-2	Porcino	+14.5 ± 0.7
ALC-3	Porcino	+12.5 ± 0.2
AR-3	Porcino	+14,6 ± 0.4
AR-4	Porcino	+15.3 ± 2.6
CA-1	Porcino	+20.8 ± 0.2
CA-2	Porcino	+9,2 ± 0.1
CA-3	Bovino	+9.5 ± 0.0
AR-2	Bovino	+6.5 ± 0.4

En la tabla 2 se presentan los resultados isotópicos ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ) de las muestras de agua de los ríos estudiados tomadas en los meses de Abril, Julio y Noviembre de 2011.

Tabla II.- Resultados de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  de las muestras de agua analizadas de los ríos de la zona de estudio.

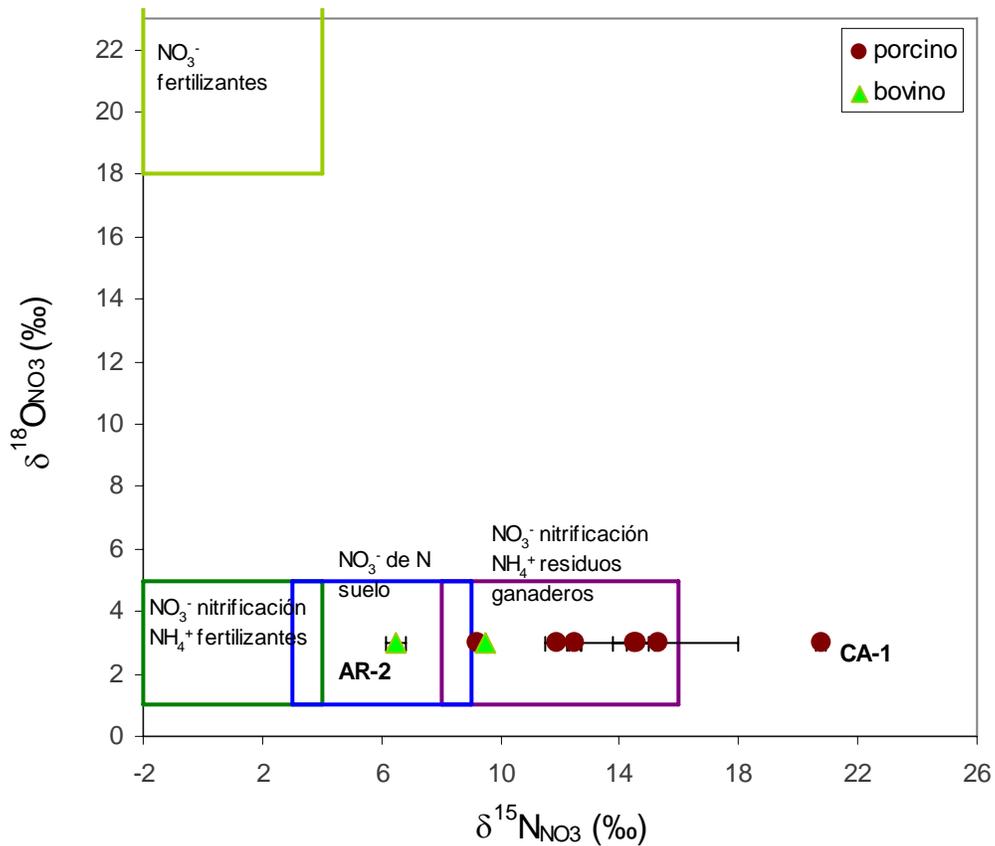
Muestra	$\delta^{15}\text{N-NO}_3 \pm \text{sd}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-NO}_3 \pm \text{sd}$ (‰)
Alcanadre en Ballobar (06/04/11)	+10.8 ± 0.03	+5.7 ± 0.21
Alcanadre en Ballobar (25/07/11)	+8.6 ± 0.07	+5.3 ± 0.22
Alcanadre en Ballobar (30/11/11)	+8.8 ± 0.01	+5.1 ± 0.08
Arba en Tauste (06/04/11)	+10.8 ± 0.03	+5.6 ± 0.10
Arba en Tauste (26/07/11)	+11.6 ± 0.13	+7.2 ± 0.08
Arba en Tauste (30/11/11)	+11.3 ± 0.04	+6.9 ± 0.33
Clamor Amarga Zaidín (06/04/11)	+15.0 ± 0.05	+6.0 ± 0.13
Clamor Amarga Zaidín (26/07/11)	+15.4 ± 0.02	+8.1 ± 0.08
Clamor Amarga Zaidín (30/11/11)	+16.3 ± 0.05	+8.0 ± 0.25

## 5. Discusión

### 5.1. Residuos ganaderos

La figura 1 muestra la composición isotópica característica de las posibles fuentes de nitrato en la zona de estudio: nitrato de fertilizantes (Vitòria et al., 2004a), nitrato de nitrificación del amonio de fertilizantes amoniacales (Vitòria et al., 2004a), nitrato de nitrificación del amonio de purines (Mengis et al., 2001; Vitòria et al., 2004b) y nitrato de mineralización del N del suelo (Horibe et al., 1973). Para determinar los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en los residuos ganaderos y del nitrato procedente de la nitrificación del amonio de los fertilizantes amoniacales, según la ecuación de Anderson y Hooper (1983) (Ec. 4), sería necesario disponer del rango de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  del área de estudio. Debido a que no se dispone de este dato, se ha procedido a realizar un cálculo estimado usando valores aproximados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  de entre  $-44\text{‰}$  y  $-32\text{‰}$ . De esta manera, se ha obtenido un rango de  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato procedente de la nitrificación del amonio contenido en los residuos ganaderos o en los fertilizantes amoniacales de entre  $+1\text{‰}$  y  $+5\text{‰}$ . Reiterar que para un cálculo más preciso de los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato procedente de la nitrificación del amonio es imprescindible disponer de valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de la zona de estudio, por lo que para futuros estudios se recomienda analizar isotópicamente el agua de los ríos estudiados.

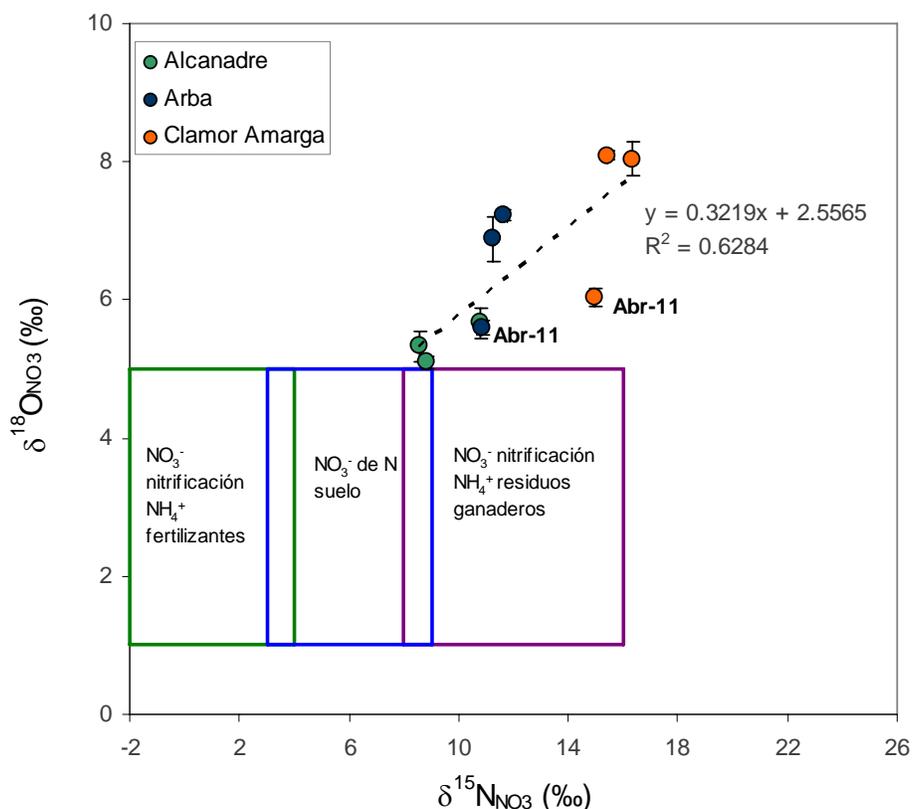
En la figura 1 también se han representado los valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  de nitratos que procediesen de la nitrificación completa del amonio de los residuos ganaderos analizado en el presente trabajo, con valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$  entre  $+6.5\text{‰}$  y  $+20.8\text{‰}$ . Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de estos nitratos se han estimado mediante la ecuación de Anderson y Hooper (1983) usando el valor promedio, de nuevo de valores aproximados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  de entre  $-44\text{‰}$  y  $-32\text{‰}$ . Todas las muestras de residuos ganaderos analizadas, excepto una, la AR-2, presentan valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$  propios de residuos ganaderos ( $\delta^{15}\text{N} > +8\text{‰}$ ). El residuo bovino AR-2 se proyecta en el campo de composición isotópica característica del N natural del suelo, posiblemente debido a la presencia de restos orgánicos vegetales en las heces. Los residuos ganaderos analizados pueden considerarse muy volatilizados debido a sus elevados valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$ , especialmente el purín CA-1, por lo que su nitrificación puede dar nitratos con valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  muy elevados.



**Figura 1.** Diagrama  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ . Las cajas representan la composición isotópica característica de las posibles fuentes de nitrato (ver texto). Se ha representado la composición isotópica de los nitratos que procederían de la nitrificación completa de los residuos ganaderos analizados en el presente estudio (ver texto). Las barras de error muestran la desviación estándar de los duplicados.

## 5.2. Muestras de agua de las estaciones de aforo

La composición isotópica del nitrato disuelto de las aguas de las muestras estudiadas varía entre +8.6‰ y +16.3‰ para  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  y entre +5.1‰ y +8.1‰ para  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  (Fig. 2). Todas las muestras presentan valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  superiores a +8‰, indicando un origen de los nitratos por nitrificación del amonio de residuos ganaderos.



**Figura 2.** Diagrama  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  de las muestras de agua recolectadas en las tres estaciones de aforo en Abril, Julio y Noviembre de 2011. Las cajas representan la composición isotópica característica de las posibles fuentes de nitrato (ver texto). Las barras de error muestran la desviación estándar de los duplicados.

El nitrato de los tres emplazamientos se diferencia isotópicamente, presentando en general las muestras de Clamor Amarga valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  más enriquecidos que los de las muestras de Arba, y éstas a su vez, valores más enriquecidos que los de las muestras de Alcanadre (Fig. 2).

Vitòria et al. (2004b) determinaron que para purines con  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$  de entre +8‰ y +10‰, el almacenamiento en balsas durante 6 meses suponen un enriquecimiento en  $\delta^{15}\text{N}$  por volatilización hasta valores de entre +8‰ y +15‰. Las muestras de agua recolectadas en el río Clamor Amarga presentan valores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  superiores a +15‰, lo que podría deberse a procesos de volatilización o de

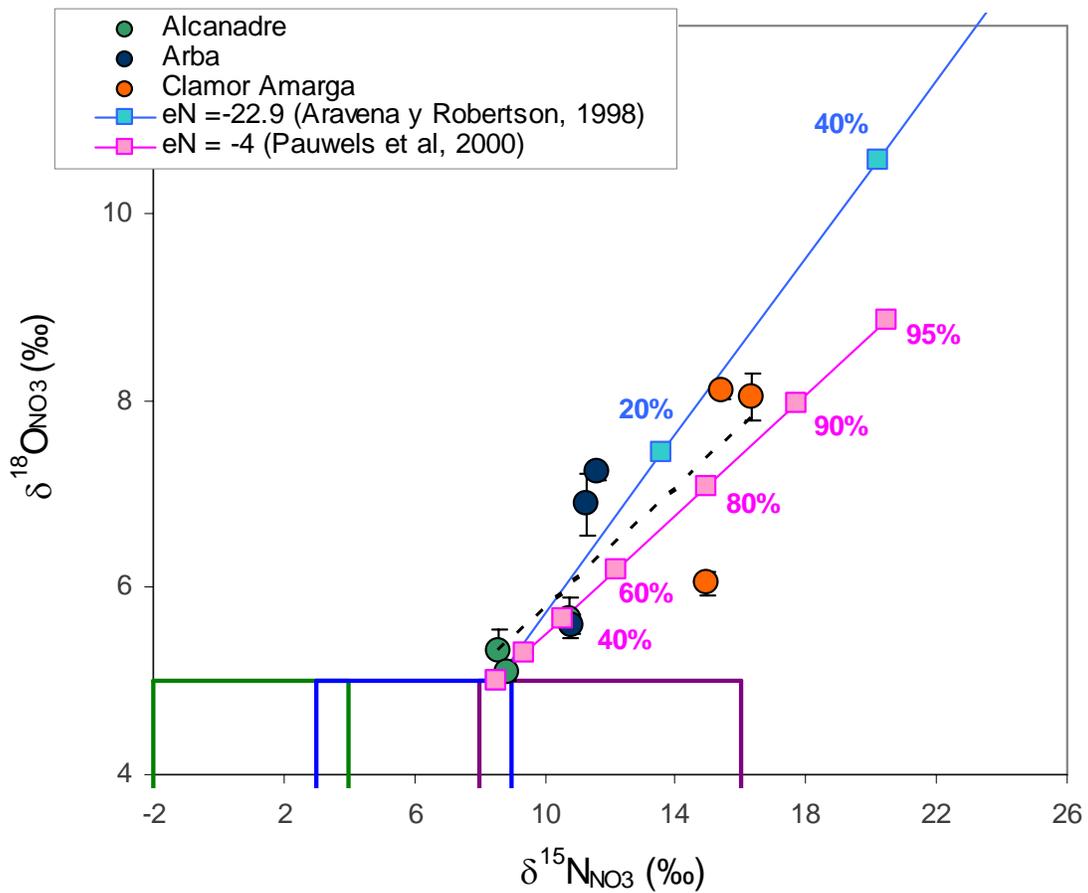
desnitrificación. El hecho de que las muestras con valores mayores de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  presenten valores más elevados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ , sugeriría la existencia de procesos de desnitrificación. En las muestras estudiadas se observa además una correlación positiva ( $r^2= 0.63$ ) entre  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  (Fig. 2), con una relación  $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$  de 3.1, que se encuentra por encima del rango de valores de la bibliografía para la desnitrificación en acuíferos (entre 1.3 y 2.1, Bottcher et al., 1999; Fukada et al., 2003). Teniendo en cuenta la composición isotópica de los nitratos de las muestras podría decirse que las muestras de Clamor Amarga estarían desnitrificadas, especialmente en las campañas de Julio y Noviembre, mientras que en Alcanadre no hay desnitrificación y en Arba el alcance de la atenuación natural del nitrato sería de menor grado. El hecho de que la línea de desnitrificación sea definida por distintas cuencas fluviales, y no por la variación estacional, puede justificar el valor más elevado de la relación  $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$  de 3.1. Esta estaría influenciada por la posible variación de los valores iniciales de la composición isotópica inicial del nitrato ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ) en las distintas cuencas que explicaría un error en la estimación de la relación  $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ .

Para poder confirmar la hipótesis de la existencia de procesos de desnitrificación, es necesario disponer de datos de  $\delta^{18}\text{O}$  del agua de los ríos, ya que los elevados valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  observados podrían deberse a la nitrificación del amonio de los residuos ganaderos a partir de un agua más evaporada (con valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  más empobrecidos que los usados en la presente estimación). Por tanto, se recomienda analizar isotópicamente el agua de los ríos.

En el caso de que realmente estén teniendo lugar procesos de desnitrificación, se recomienda la realización de experimentos de laboratorio con el propio material de la zona de estudio para poder determinar los fraccionamientos isotópicos ( $\epsilon\text{N}$  y  $\epsilon\text{O}$ ) propios del área de estudio y así poder estimar de manera precisa el grado de atenuación natural de la contaminación. A pesar de que no se disponen de los fraccionamientos propios de la zona de estudio, a partir de los fraccionamientos encontrados en la bibliografía se puede aproximar el grado de atenuación natural de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{DEN}(\%) = \left[ 1 - \frac{[\text{NO}_3]_{\text{residual}}}{[\text{NO}_3]_{\text{inicial}}} \right] \times 100 = \left[ 1 - e^{\left( \frac{\delta_{(\text{residual})} - \delta_{(\text{inicial})}}{\epsilon} \right)} \right] \times 100 \quad (7)$$

A partir de los valores de  $\epsilon_N$  extremos encontrados en la bibliografía (-22.9‰, Aravena y Robertson, 1998 y -4‰, Pauwels et al., 2000) se puede aproximar por ejemplo una atenuación natural en las muestras de Clamor Amarga en Julio y Noviembre próxima al 30% en el caso de la estimación más conservadora ( $\epsilon_N = -22.9‰$ ) y próxima al 90% en el caso de la estimación menos conservadora ( $\epsilon_N = -4‰$ ) (Fig. 3).



**Figura 3.** Diagrama  $\delta^{15}N_{NO_3}$  vs.  $\delta^{18}O_{NO_3}$  de las muestras de agua recolectadas en las tres estaciones de aforo en Abril, Julio y Noviembre de 2011. Se han representado los porcentajes de desnitrificación calculados usando los valores de  $\epsilon_N$  extremos encontrados en la bibliografía (-4‰, Pauwels et al., 2000 y -22.9‰, Aravena y Robertson, 1998). En función del fraccionamiento que se use se obtienen grados de desnitrificación diferentes. Cuanto más alto es el fraccionamiento (en valor absoluto), más conservadora es la estimación.

Las principales características hidrológicas del sector se pueden resumir en:

- 1) La hidrogeología de la zona esta constituida por dos unidades: una unidad superficial constituida por materiales cuaternarios correspondientes a un glacis de muy poco espesor que descansa discordante sobre un acuífero de materiales terciarios constituido por calizas, lutitas y yesos;
- 2) El contacto entre ambas unidades acuíferas proporciona excelentes vías para el drenaje subsuperficial de las aguas freáticas (Abraho et al., 2011);
- 3) Los cauces son receptores de las aguas subterráneas a través de una red de corrientes intermitentes que fluyen a través de la parte superior de las capas terciarias por el acuífero cuaternario;
- 4) El acuífero cuaternario tiene poca capacidad de regulación y su recarga corresponde principalmente con retornos de riego.

Los procesos de desnitrificación suelen estar relacionados con ambientes anóxicos y por tanto, difícilmente se dan en aguas superficiales que suelen estar oxigenadas. Por ello, aquí y como hipótesis se considera que los procesos de desnitrificación (atenuación natural de la contaminación), al tratarse de ríos receptores de las aguas freáticas, podrían tener su origen en la zona de interacción entre el agua subterránea y el agua superficial que pueden actuar como zonas riparias. Se trata de zonas de transición entre el ecosistema terrestre y el acuático, que constituyen puntos de encuentro de aguas superficiales y subterráneas, los cuales suelen contener sedimentos ricos en materia orgánica, que favorecen los procesos de desnitrificación. Para verificar este modelo conceptual, se recomienda el estudio local de las aguas freáticas en zonas cercanas a los márgenes de los ríos. Debido a que en estas zonas la mezcla de aguas con distinto contenido en nitrato puede enmascarar las evidencias de atenuación natural, el uso de la metodología isotópica es imprescindible para poder determinar la existencia de procesos de desnitrificación.

## 6. Conclusiones

Los valores de la composición isotópica del nitrógeno total de las muestras de purines y estiércol bovino estudiadas presentan valores congruentes con la literatura. Solo una de las muestras de bovino, presenta valores isotópicos inferiores a los esperados, seguramente debido a la presencia de restos vegetales con el estiércol.

El nitrato disuelto presente en las aguas superficiales de los cauces de Arba, Alcanadre y Clamor Amarga tiene su origen en fertilizantes orgánicos procedentes de fuentes ganaderas.

Teniendo en cuenta la composición isotópica de los nitratos de las muestras podría decirse que las muestras de Clamor Amarga estarían desnitrificadas, especialmente en las campañas de Julio y Noviembre, mientras que en Alcanadre no hay desnitrificación y en Arba el alcance de la atenuación natural del nitrato sería de menor grado.

Se recomienda realizar el análisis isotópico de la molécula del agua, con el fin de confirmar la existencia de procesos de atenuación natural (desnitrificación) y descartar, aunque sea poco probable, que se trate de un efecto producido por la evaporación del agua conjuntamente con la volatilización del amonio,.

En el caso de que realmente estén teniendo lugar procesos de desnitrificación, se recomienda la realización de experimentos de laboratorio con el propio material de la zona de estudio para poder determinar los fraccionamientos isotópicos ( $\epsilon_N$  y  $\epsilon_O$ ) propios del área de estudio y así poder estimar de manera precisa el grado de atenuación natural de la contaminación.

Como aproximación provisional, a partir de los valores de  $\epsilon_N$  bibliográficos extremos (-22.9‰, Aravena y Robertson, 1998 y -4‰, Pauwels et al., 2000) se puede aproximar por ejemplo una atenuación natural en

las muestras de Clamor Amarga en Julio y Noviembre próxima al 30% en el caso de la estimación más conservadora ( $\epsilon_N = -22.9\text{‰}$ ) y próxima al 90% en el caso de la estimación menos conservadora ( $\epsilon_N = -4\text{‰}$ ).

Como hipótesis de partida, se considera que los procesos de desnitrificación (atenuación natural de la contaminación), al tratarse de ríos receptores de las aguas freáticas, podrían tener su origen en la zona de interacción entre el agua subterránea y el agua superficial que pueden actuar como zonas riparias. Para verificar este modelo conceptual, se recomienda el estudio local de las aguas freáticas en zonas cercanas a los márgenes de los ríos.

## 7. Bibliografía

- Abrahamo, R., Causapé, J., García-Garizábal, I., Merchán, D. (2011) Implementing irrigation: Water balances and irrigation quality in the Lerma basin (Spain). *Agricultural Water Management*, 102 (2011) 97– 104
- Andersson, K.K., y Hooper, A.B. (1983) O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are each the source of one O in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> produced from NH<sub>3</sub> by Nitrosomonas: <sup>15</sup>N-NMR evidence. *FEBS Letters*, 164, 236-240.
- Aravena, R., y Robertson, W.D. (1998) Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*, 36, 975-981.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S., y Schmidt, H.L. (1990) Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., y Parkin, G. (1999) Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37, 45-67.
- Devito, K.J., Fitzgerald, D., Hill, A.R., y Aravena, R. (2000) Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *Journal of Environmental Quality*, 29, 1075-1084.
- Fukada, T., Hiscock, K.M., Dennis, P.F., y Grischek, T. (2003) A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, 37, 3070-3078.
- Heaton, T.H.E. (1986) Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere - A review. *Chemical Geology*, 59, 87-102.

- Horibe, Y., Shigehara, K., and Takakuwa, Y. (1973) Isotope separation factor of carbon dioxide–water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *Journal of Geophysical Research*, 78, 2625-2629.
- Lehmann, M.F., Reichert, P., Bernasconi, S.M., Barbieri, A., y McKenzie, J.A. (2003) Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2529-2542.
- Mengis, M., Schif, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J., y MacLean, A. (1999) Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO<sub>3</sub> elimination in a riparian zone. *Ground Water*, 37, 448-457.
- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M., y Wehrli, B. (2001) Limitations of using  $\delta^{18}\text{O}$  for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environmental Science and Technology*, 35, 1840-1844.
- Otero, N., Torrentó, C., Soler, A., Menció, A., and Mas-Pla, J. (2009) Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 133, 103-113.
- Pauwels, H., Foucher, J.C., y Kloppmann, W. (2000) Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chemical Geology*, 168, 307-324.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., y Canals, A. (2004) Fertilizer characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science and Technology*, 38, 3254-3262.
- Vitòria, L., Soler, A., Canals, A., y Otero, N. (2008) Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: Example of Osona (NE Spain). *Applied Geochemistry*, 23, 3597-3611.