



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Evolución del contenido en nitratos en
aguas subterráneas de la Hoya de
Huesca (marzo 2016 - febrero 2017)

Evolution of nitrate content
in groundwater of Hoya de Huesca
(march 2016 - february 2017)

Autor:

Óscar Gracia Llinares

Directores:

Raquel Zufiaurre Galarza

José Antonio Cuchí Oterino

Ponente:

Carlos Enrique Rubio Navarro

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Grado Ingeniería Química

2017

Universidad de Zaragoza

DEDICATORIA

Deseo dedicar este Trabajo de Fin de Grado a todas esas personas que siempre creyeron en mí capacidad, mi mujer, mi familia, amigos y directores de proyecto. Gracias por vuestro perseverante apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo y vuestra gran paciencia, hechos y alientos que agradezco enormemente. Gracias también por enseñarme que en el esfuerzo está el futuro, todo este trabajo en sí ha sido posible gracias a ellos, que son los que forman el pilar de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a los doctores Raquel Zufiaurre y José Antonio Cuchí por haber dirigido este Trabajo Fin de Grado. Muchas gracias por compartir conmigo vuestro tiempo, saber, paciencia y consejos.

Agradecer a José María Garcés y José Antonio Manso por su disponibilidad para facilitar mi trabajo de laboratorio.

Gracias a mi padre, José Joaquín Gracia, por prestarme su tiempo y acompañarme en los duros días de muestreo.

Mi más sentido agradecimiento a muchos profesores y compañeros que me han ayudado a lo largo de estos años para poder desarrollar en estos momentos el presente trabajo.

Finalmente, reiterar mi agradecimiento a familiares, amigos, y en especial a mi mujer, Meritxell, por aguantarme en mis malos momentos de agobio y enfado surgidos a lo largo de la elaboración del trabajo, dándome el apoyo y la fuerza que necesitaba para lograrlo.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Óscar Gracia Llinares

con nº de DNI 18050605-K en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Evolución del contenido en nitratos en aguas subterráneas de la Hoya de Huesca (Marzo 2016- Febrero 2017)

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, a 22 de Septiembre de 2017

Fdo: Óscar Gracia Llinares

RESUMEN

El agua subterránea es un recurso natural muy valioso tanto a nivel social como ambiental y por ello es primordial obtener la máxima información acerca de la calidad de las masas de agua subterránea. En este sentido, el presente trabajo contribuye a aumentar el conocimiento de los acuíferos de la Hoya de Huesca, Saso Ayerbe-Bolea y Apiés, en la provincia de Huesca. Estos por Orden de 10 de septiembre de 2013 del Consejero Agricultura, Ganadería y medio Ambiente de la DGA se declararon zonas vulnerables a la contaminación por nitratos de origen agrícola.

En el presente documento se ha realizado un estudio sobre la concentración de ion nitrato en 21 puntos de agua subterránea en los acuíferos mencionados, analizando su fluctuación en un periodo de doce meses. Se ha detectado la presencia de esta especie iónica por encima de los niveles recomendados (50 mg/L) en 16 puntos, aunque, en algunos casos estos valores sólo se superan en ciertos meses. Dentro de cada punto, la variación temporal puede ser alta y, probablemente se relaciona con algún desfase temporal con las prácticas de abonado agrícola. También se deduce que hay una variación espacial.

Paralelamente se ha realizado la caracterización hidroquímica de las aguas estudiadas mediante la determinación de conductividad eléctrica, temperatura, pH, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ . Sus concentraciones se encuentran en su mayoría dentro de los valores normales para aguas naturales subterráneas y acordes con la litología de la zona. Con los datos se realizaron los correspondientes diagramas hidroquímicos de Piper y Stiff. Se utilizó el programa *WATEQF* para evaluar los índices de saturación. La mayoría de las muestras se clasifican como bicarbonatadas y/o sulfatadas cálcicas y/o magnésicas, acorde con las saturaciones en minerales carbonatados cálcicos y magnésicos que indica *WATEQF*. Así mismo, se ha realizado una matriz de correlación entre los parámetros medidos con resultados similares a los obtenidos previamente. Nitratos y potasio mostraban una baja correlación de acuerdo a su origen antrópico.

A partir de datos hidrológicos y agronómicos se ha realizado un balance aproximado de ion nitrato.

Palabras clave: Acuífero, agua subterránea, contaminación por nitratos, caracterización hidroquímica, Apiés, Hoya de Huesca, Bolea-Ayerbe.

SUMMARY

Groundwater is an important natural resource at both a social as well as an environmental level, so it is crucial to obtain the maximum information about the quality of these water bodies. In this context, the present study contributes for increasing the knowledge of the aquifers sited at the Hoya de Huesca, Saso Ayerbe-Bolea y Apiés, belonging to the province of Huesca. According to the Executive Order of September 10, 2013 by the Minister of Agriculture, Livestock and Environment of the DGA, these areas were declared vulnerable to pollution by nitrates of agricultural origin.

The present work presents a study about nitrate ion concentration at 21 groundwater points in the aquifers previously mentioned, analyzing its fluctuation along twelve months. It has been detected higher values than the recommended ones, although in some cases these values are only exceeded in a few months. Due to fertilization practices the temporal variation can be high at each sample. Also it can be deduced that there is an important spatial factor.

Simultaneously, the hydrochemical characterization of the studied waters was determined by the determination of the electrical conductivity, temperature, pH, HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ . Most of their concentrations are in the normal values range for natural groundwater and in agreement with the lithology of the area. Using the obtained data, diagrams of Piper and Stiff were performed. Also, thanks to software *WATEQF* was possible to carry out an evaluation of saturation indexes. Most of the samples are classified as bicarbonated and / or sulfated calcium and / or magnesium, according to the saturations in carbonated calcium and magnetic minerals indicated by *WATEQF*. Likewise, a correlation matrix between the parameters with similar results was obtained. Nitrates and potassium show a low correlation according to their anthropic origin.

An approximate balance of nitrate ion has been made from hydrological and agronomic data.

Keywords: Aquifer, groundwater, nitrate contamination, hydrochemical characterization, Apiés, Hoya de Huesca, Bolea-Ayerbe.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. Introducción	8
1.1 Importancia del agua subterránea	8
1.2 Composición química de las aguas subterráneas.....	8
1.3 La problemática de la presencia de nitratos en las aguas subterráneas	8
2. Objetivos	9
3. Zona de estudio	10
4. Materiales y métodos	11
4.1 Muestreo.....	11
4.1.1 Estudio de gabinete previo	11
4.1.2 Desarrollo de la campaña de muestreo	11
4.2 Determinaciones analíticas	11
4.3 Métodos estadísticos	12
4.4 Métodos hidroquímicos	12
5. Resultados y discusión	12
5.1 Caracterización hidroquímica	12
5.1.1 Relación hidroquímica entre los puntos de muestreo	14
5.1.2 Variación de temperatura y conductividad eléctrica	16
5.2 Modelación hidroquímica a través del programa <i>WATEQF</i>	18
5.3 Diagramas hidroquímicos	19
5.3.1 Diagramas de Piper.....	19
5.3.2 Diagramas de Stiff	19
5.4 Evaluación del contenido en nitratos	23
5.4.1 Evolución espacial del contenido en nitratos	23
5.4.2 Evolución temporal del contenido en nitratos	24
5.4.3 Comparativa con normativa de zonas vulnerables por nitratos	26
5.4.4 Balance de nitratos en el acuífero de Huesca	26
5.5 Calidad de aguas para riego	28
6. Conclusiones.....	29
7. Bibliografía	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Zona de estudio y puntos de muestreo de agua subterránea en la Hoya de Huesca	10
Figura 2 - Proyección de los parámetros químicos determinados. Muestreo de abril 2016.....	15
Figura 3 - Proyección de aguas analizadas sobre los dos componentes. Muestreo de abril 2016.....	15
Figura 4 - Proyección de los parámetros químicos determinados. Muestreo de septiembre 2016 ...	16
Figura 5 - Proyección de aguas analizadas sobre los dos componentes. Muestreo septiembre 2016	16
Figura 6 - Variación espacial de la temperatura durante el período de estudio	17
Figura 7 - Variación temporal de la temperatura durante el período de estudio	17
Figura 8 - Variación espacial de la conductividad eléctrica durante el período de estudio.....	18
Figura 9 - Variación temporal de la conductividad eléctrica durante el período de estudio.....	18
Figura 10 - Diagrama Piper. Muestreo de abril 2016	20
Figura 11 - Diagrama Piper. Muestreo de septiembre 2016	21
Figura 12 - Diagrama Stiff. Muestreo de abril 2016	22
Figura 13 - Diagrama Stiff .Muestreo de septiembre 2016.....	22
Figura 14 - Variación espacial de la concentración de nitratos durante el período de estudio	23
Figura 15 - Mapa Evolución espacial en la concentración media de nitratos. Visor del SIGA.....	24
Figura 16 - Variación temporal de la concentración de nitratos durante el período de estudio.....	25
Figura 17 - Comparativa temporal de valores de concentración de nitratos con estudios anteriores ..	25
Figura 18 - Diagrama de los flujos de nitratos en un acuífero libre	26

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Puntos de agua subterránea muestreados en la Hoya de Huesca	10
Tabla 2 - Métodos analíticos empleados.....	12
Tabla 3 - Valores normales de parámetros físico-químicos en aguas naturales subterráneas	14
Tabla 4 - Clasificación hidroquímica de las aguas. Muestreo de abril 2016	20
Tabla 5 - Clasificación hidroquímica de las aguas. Muestreo de septiembre 2016	21
Tabla 6 - Toneladas de nitrógeno expresado como ion nitrato aportado por fertilización	27
Tabla 7 - Toneladas de N expresado como ion nitrato captado por cereal de invierno	27
Tabla 8 - Resumen del balance simplificado de nitratos en el acuífero de Huesca	27
Tabla 9 - Criterios para evaluar la calidad del agua para riego según FAO	28

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Importancia del agua subterránea

El agua subterránea es un recurso natural muy valioso, componente esencial del Ciclo Hidrológico (Anexo I). Representa el 0,68 % del agua dulce del planeta [1]. Cumple con una función ambiental debido a su contribución a los caudales de ríos, manantiales, lagos, humedales y estuarios. Además tiene un papel importante en muchos procesos geológicos [2]. Esta agua es barata de extraer y fácilmente accesible por lo que es vital para un tercio de los riegos y el abastecimiento de la población [3]. Utilizada desde la antigüedad, desde los últimos decenios del siglo pasado ha aumentado su extracción en forma espectacular. En los países desarrollados la utilización del agua subterránea para usos urbanos es muy importante, superando al 70 % en muchos países de Europa. En España se riegan con ellas un millón de ha, del orden del 20 % del agua aplicada. Pero, las masas de agua subterránea son un recurso limitado y vulnerable, que debe ser gestionado adecuadamente [4].

1.2. Composición química de las aguas subterráneas

Uno de los aspectos más importantes del agua subterránea es su composición química, función de la naturaleza geológica de los acuíferos y de la contaminación. Se define a partir de los análisis de muestras recogidas adecuadamente y se cuantifica por medio de la concentración de cada constituyente analizado. Aunque son más de 60 los constituyentes y propiedades del agua subterránea natural que se cuantifican en análisis químicos, por lo general y en estudios convencionales solo se determinan entre 10 y 20 parámetros fundamentales:

Constituyentes mayoritarios o fundamentales:

- Aniones: $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .
- Cationes: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .
- Otros: CO_2 , O_2 , SiO_4H_6 o SiO_2 .

Constituyentes minoritarios o secundarios

- Aniones: F^- , S^{2-} , SH^- , Br^- , I^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , BO_3^- .
- Cationes: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Sr^{2+} , Zn^{2+} .
- Constituyentes traza: Al^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , etc.

1.3. La problemática de la presencia de nitratos en las aguas subterráneas

Uno de los principales problemas de contaminación de las aguas subterráneas es el aumento general de la concentración de nitratos que, en general, se deriva de procesos de contaminación difusa por lixiviación de fertilizantes nitrogenados y purines ganaderos [5, 6]. Otras fuentes de contaminación son los vertidos puntuales de núcleos urbanos e industriales, directamente al acuífero o, indirectamente a través de aguas superficiales con conexiones río-acuífero. El resultado es un deterioro general agudizado en las últimas décadas como un severo problema ambiental y un grave riesgo para la salud y bienestar de las personas. Los problemas ambientales se derivan fundamentalmente de la eutrofización de las masas de agua por crecimiento desmesurado de la vegetación. Los derivados del uso de agua subterránea se centran en la presencia de nitratos y nitritos. Estos últimos son problemáticos para la salud. El ciclo del nitrógeno, los problemas asociados a la ingesta de agua con contenidos elevados en nitratos y las medidas que se están adoptando por diversos gobiernos se desarrollan en el anexo II.

El problema de la contaminación difusa por nitratos en aguas subterráneas está relacionado con las prácticas agrícolas en el suelo de las zonas de recarga de los acuíferos. Hay numerosos factores, entre ellos están las prácticas agrícolas y las reacciones que se producen en el tránsito del ion nitrato desde la zona radicular de los cultivos hasta el acuífero.

La hidroquímica de los acuíferos aluviales de la Hoya de Huesca ha sido estudiada por diversos autores [7-12]. Son especialmente vulnerables a la contaminación por nitratos relacionados con las actividades agropecuarias, debido a ser acuíferos libres, a la gran permeabilidad de los depósitos aluviales, a la proximidad del nivel freático a la superficie del terreno, a la buena conexión hidráulica entre las aguas superficiales y las subterráneas, y sobre todo a la agricultura cerealista extensiva y el aumento de las granjas de porcino y la consecuente eliminación de purines por vertido en el terreno. Sin embargo, no ha sido estudiada su evolución temporal.

2. OBJETIVOS

Por lo anteriormente expuesto, los objetivos principales del presente trabajo son:

- Caracterizar químicamente las aguas subterráneas en dos momentos a lo largo del año.
- Estudiar la fluctuación mensual de concentración de nitratos en aguas subterráneas en la Hoya de Huesca a lo largo de un año.
- Evaluar el grado de contaminación por nitratos en aguas subterráneas en la Hoya de Huesca.

Como objetivos específicos se señalan:

- Establecer la composición química de las aguas subterráneas que recorren los acuíferos y compararla con los valores normales para aguas naturales subterráneas, en base a los resultados de las determinaciones en los siguientes parámetros: conductividad eléctrica (CE), pH, temperatura (T), HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- Determinar la calidad de las aguas subterráneas para agua de riego, a partir de los resultados de las concentraciones en los parámetros anteriores.
- Estudiar la variabilidad espacial de las muestras aplicando los diagramas hidroquímicos de Stiff y clasificarlas mediante los diagramas de Piper.
- Relacionar las características geológicas de los acuíferos con la composición química de las aguas subterráneas que almacenan.
- Establecer los puntos de muestreo que superando los 50 mg NO_3^-/L se encuentren fuera de las zonas declaradas como vulnerables por nitratos de origen agrícola.

3. ZONA DE ESTUDIO

A partir de los estudios realizados y nombrados anteriormente, se han seleccionado 21 puntos de muestreo. Estos están ubicados en la comarca de la Hoya de Huesca y pertenecen a tres acuíferos distintos, acuífero de la Hoya de Huesca (H), acuífero del Saso Bolea-Ayerbe (BA) y el acuífero de Apiés (A). La tabla 1 presenta los puntos muestreados, su denominación y el acuífero al cual pertenecen, y la figura 1 [13], refleja su ubicación en la zona de estudio. El anexo III, detalla la geografía, climatología y geología de la zona. En el anexo V se adjuntan las fichas completas de cada punto.

Tabla 1. Puntos de agua subterránea muestreados en la Hoya de Huesca

Nº muestra	Punto de muestreo	Nº muestra	Punto de muestreo
1	Pozo EPS Huesca (H)	12	Fte. de 3 Caños (Ayerbe)(BA)
2	Manantial Banariés (H)	13	Fuente Vieja (Bolea) (BA)
3	Fuente de Cillas (H)	14	Fuente de Lierta (H)
4	Fuente Alerre (H)	15	Ibones de Yéqueda (H)
5	Fuente Lupiñén (Dcha) (BA)	16	Fuente de Marcelo (H)
6	Fuente Lupiñén (Izqda) (BA)	17	Fuente de Jara (H)
7	Fuente Ortila (BA)	18	Fuente de Apiés (A)
8	Lavadero Los Corrales (BA)	19	Fuente de Lienas (A)
9	Fuente de Fontellas (BA)	20	Fuente Pilas (Fornillos) (A)
10	Fuente de Los Anglis (BA)	21	Fuente Vieja (Fornillos) (A)
11	Fuente de Biscarrués (BA)		

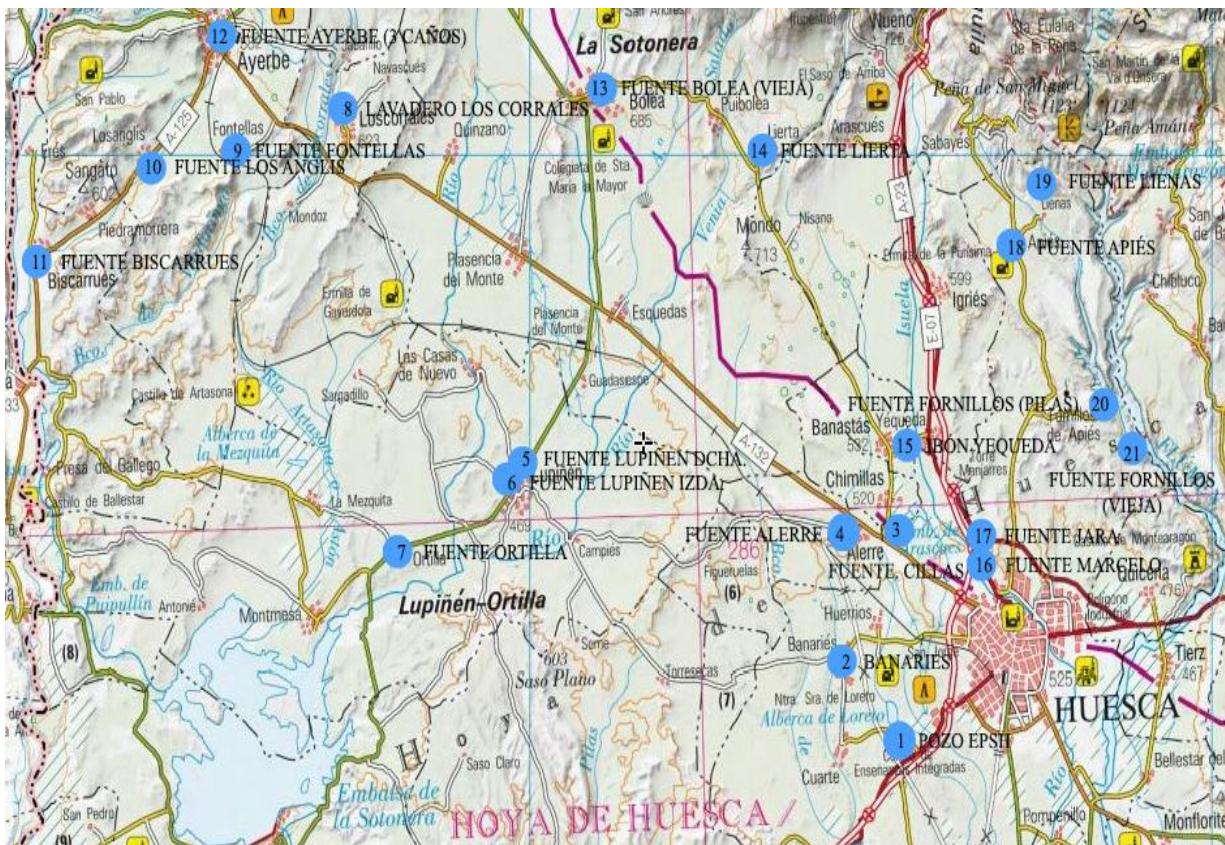


Figura 1. Zona de estudio y puntos de muestreo de agua subterránea en la Hoya de Huesca, base IBERPIX (instituto Geográfico Nacional)

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. Muestreo

4.1.1. Estudio de gabinete previo

Para el diseño del muestreo se recopilaron datos de los estudios anteriores citados [7-12] relacionados con las masas de agua subterránea estudiadas. Se seleccionaron finalmente 21 puntos de muestreo y sobre un mapa base obtenido mediante la aplicación Iberpix, se organizó la ruta para realizar un muestreo eficaz. Se redactó una ficha de campo (Anexo V) y un protocolo de muestreo.

4.1.2. Desarrollo de la campaña de muestreo

La campaña de muestreo se llevó a cabo entre los meses de marzo de 2016 y febrero de 2017. Los 21 puntos de muestreo se realizaron en el mismo día.

Previamente al muestreo, se lava minuciosamente con agua destilada cada una de las botellas y tapones de tereftalato de polietileno (PET) que se iban a utilizar.

Durante el muestro se siguieron los siguientes pasos:

- En primer lugar, se organiza el instrumental y el material a utilizar durante el muestreo: conductímetro, botellas de 2 L de PET.
- Una vez llegado al punto de muestreo, se etiquetan las botellas con el nombre del punto, la fecha y el número de muestra en el tapón.
- *In situ* se calibran los equipos siguiendo las instrucciones de sus respectivos manuales. A continuación, se mide la conductividad junto con la temperatura del agua, anotándose dichos valores en el cuaderno de campo una vez estabilizada la medida del equipo.
- Posteriormente, se homogeneiza tres veces las botellas con el agua de la muestra y se llenan hasta rebosar para evitar que quede cámara de aire en la parte superior que pueda alterar la composición química de la muestra mediante transformaciones aerobias.
- Terminado el muestreo, se transportan las muestras al laboratorio en el día y se depositan todas las botellas en la nevera a una temperatura de 3 ± 2 °C para su posterior análisis.

4.2. Determinaciones analíticas

Los análisis físico-químicos se realizaron en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la EPSH.

Los parámetros físico-químicos determinados son los siguientes: pH, conductividad eléctrica y HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Para cada muestra se realizaron las determinaciones por triplicado.

En el anexo IV se especifican los métodos analíticos empleados en el presente trabajo (tabla 2), que se basan en los métodos oficiales de análisis de aguas potables (Orden de 1 de julio de 1987) y en los métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (*Standard methods for the examination of water and wastewater* 2012). Asimismo se detallan los equipos instrumentales utilizados.

En los 21 puntos muestreados durante los 12 meses se midieron en campo T y CE, y en laboratorio, CE, pH y concentración en nitratos. El resto de variables estudiadas solo se analizaron en los meses de abril y septiembre de 2016. Se tomó esta determinación para conocer la hidroquímica

en dos épocas del año distintas: tras las lluvias de primavera y la sequía estival.

Tabla 2. Métodos analíticos empleados en la determinación de los parámetros físico-químicos en aguas

Parámetros	Método analítico
pH	Método electroquímico. Electrodo de vidrio de pH
Conductividad	Método electroquímico. Conductimetría
Hidrogenocarbonatos	Volumetría ácido-base
Cloruros	Volumetría de precipitación (método de Mohr)
Nitratos	Espectroscopia de absorción molecular en el UV
Sulfatos	Método turbidimétrico-.Espectroscopia de absorción molecular en el visible
Calcio, sodio, potasio y magnesio	Espectroscopia atómica de llama (Absorción/Emisión)

4.3. Métodos estadísticos

A los resultados analíticos del trabajo se les ha aplicado un análisis factorial (análisis de componentes principales) utilizando el programa estadístico SPSS 15.0. Se trata de una técnica de reducción de datos que partiendo de una matriz de correlaciones, se transforman las variables originales de estudio (parámetros físico-químicos) en nuevas variables, llamadas componentes principales. Estas componentes aportan información (expresada como varianza) de los parámetros estudiados y utilizando gráficos bidimensionales permiten observar diferencias o similitudes entre las muestras de agua.

4.4. Métodos hidroquímicos

Un aspecto importante en los estudios de aguas subterráneas, es la compilación y presentación de los datos de composición y características químicas, para obtener una visualización simple y lo más completa posible de las mismas [14]. Son múltiples los diagramas desarrollados con este fin. En nuestro caso van a aplicarse los diagramas de Piper y Stiff, utilizando el programa hidroquímico Diagrammes. En el anexo IV aparecen explicados el funcionamiento de estos diagramas con mayor detalle. En adición, se ha aplicado el programa de modelación hidroquímica *WATEQF*, del *U.S. Geological Survey*. Este permite conocer el índice de saturación de las muestras de agua respecto a distintos minerales que pueden estar presentes en el terreno.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar se presentan los resultados de la caracterización hidroquímica de las aguas subterráneas y posteriormente los resultados de los niveles de concentración de nitratos y su evolución temporal en los diferentes puntos de muestreo de agua.

5.1. Caracterización hidroquímica

Los resultados analíticos de las dos campañas de muestreo y análisis completo, abril y septiembre de 2016, se presentan en el anexo VI, tablas 4 y 5. A continuación se comentan brevemente los resultados obtenidos para cada parámetro y se analiza si estos valores se corresponden con los valores normales para aguas naturales subterráneas (tabla 3). Para completar este estudio, a los datos experimentales se les ha aplicado el análisis de componentes principales.

El valor de la conductividad eléctrica (CE) en laboratorio oscila entre 635 y 1534 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C. El valor más bajo corresponde al Lavadero de Los Corrales en el mes de enero. El valor más alto muestreado corresponde Fuente de Pilas situada en Fornillos, en el mes de mayo.

La temperatura del agua subterránea es, en general, similar a la temperatura media de la zona. Este parámetro varía de 8,5 °C a 25,1 °C. El valor más bajo lo presenta la fuente de Losanglis, en el mes de enero. Es una traída a distancia y por tanto influenciada por la temperatura ambiente. El valor más elevado corresponde a la muestra del Pozo de riego de la Escuela Politécnica Superior de Huesca en el mes de agosto, como consecuencia de las altas temperaturas registradas en este mes.

El pH de las muestras varía de 6,41 a 7,88. Corresponden a típicos valores de aguas relacionadas con carbonato cálcico. El mínimo corresponde al Pozo de riego de la Escuela Politécnica Superior de Huesca en el mes de febrero. El máximo corresponde a la Fuente de Lupiñén Izquierda en el mes de marzo, quizás como consecuencia de la actividad biológica.

Los hidrogenocarbonatos oscilan entre 246,85 y 420,25 mg/L. El mínimo se presenta en la fuente de Ortilla, mientras que el máximo se da en la fuente de Jara, ambos en el muestreo de septiembre. El valor más alto podría estar relacionado con un problema de contaminación del acuífero con materia orgánica.

El intervalo de calcio oscila entre 92,34 y 225,12 mg/L. El valor más bajo pertenece a la fuente de Lienas en el mes de septiembre (podría ser por su litología.) El valor máximo responde a la fuente vieja de Bolea en el mes de abril.

El intervalo de ion magnesio oscila entre 7,16 y 77,32 mg/L. El valor más bajo corresponde al Lavadero de los Corrales en abril que ya ha presentado los menores valores en conductividad eléctrica y en otros aniones y cationes. El más alto se encuentra en la fuente de Lienas, punto del acuífero de Apiés, triplicando prácticamente a los valores de las restantes muestras pertenecientes al acuífero (puntos de muestreo 18, 20 y 21).

Los nitratos tienen un intervalo entre 0,37 y 248,56 mg/L. Siendo el mínimo la fuente de los 3 caños en Bolea en el mes de julio de 2016 y el máximo la fuente Vieja de Fornillos en el mes de febrero de 2017, pudiendo corresponder este alto valor a ser época de abonado en la zona y que la fertilización es de tipo orgánica, por urea, dado el ostentoso olor a amoníaco que se detectó durante su muestreo. Más adelante se estudia en profundidad la variación de los nitratos.

Los sulfatos oscilan entre 25,49 y 357,62 mg/L. El valor más bajo es en el punto del Lavadero de los Corrales en el mes de septiembre (se relaciona con la ausencia de yesos en las calizas por donde fluye el agua de esta fuente). El valor más elevado es la fuente Vieja de Bolea en el mes de abril.

El sodio oscila entre 9,41 y 66,68 mg/L. El valor más bajo corresponde a la fuente de Lierta en el mes de abril. El valor más alto se ha encontrado en la fuente de Jara en el mes de septiembre.

Los cloruros tienen un intervalo entre 17,75 y 91,95 mg/L. El valor mínimo corresponde al Lavadero de los Corrales en septiembre. El máximo se ha encontrado en el punto de la fuente de Jara en el mes de abril.

El potasio tiene un intervalo entre 0,57 y 154,58 mg/L. El valor más bajo aparece en la fuente de Lienas en septiembre que ya ha dado el contenido más bajo en calcio. El más alto aparece en la fuente de Pilas en Fornillos en el mes de abril que ha dado los valores más altos en conductividad y nitratos y que debiera estudiarse con mayor detalle. Parece un problema de contaminación, pero pudiera ser también de tipo natural, por su ubicación hidrogeológica.

Las muestras de agua presentan principalmente valores normales para aguas naturales subterráneas en la gran mayoría de los parámetros estudiados según la tabla 3 [14-16]. Esta es una síntesis bibliográfica sobre los valores de parámetros fisicoquímicos que se consideran normales en aguas subterráneas naturales.

Como valores anormales tendríamos el valor en hidrogenocarbonatos en la fuente de Jara que pudiera deberse a un tema de contaminación de tipo orgánico, los valores superiores en sulfatos en algunos de los puntos de muestreo (puntos de muestreo 4, 12, 13, 16, 17 y 20). Esto puede deberse a la litología, por presencia de evaporitas tipo yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o por contaminación de tipo agrícola, y en potasio solo hay dos puntos que superan los valores, la fuente de Biscarrués y la fuente de Pilas en Fornillos, cuyos resultados podrían ser por contaminación o por geología.

Todos valores de concentración de nitratos se encuentran por encima de los 10 mg/L (excepto fuente de Bolea). La contaminación por nitratos se estudia en adelante con mayor profundidad.

Tabla 3. Valores normales de parámetros físico-químicos en aguas naturales subterráneas

Parámetros	Valores normales en aguas subterráneas naturales
pH	En aguas naturales se mantiene entre 6.5 y 8.
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Valores normales en aguas dulces oscilan entre 100 y 2000.
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Las aguas subterráneas tienen una temperatura poco variable y responden a la media anual de las temperaturas atmosféricas del lugar.
HCO_3^- (mg/L)	Las concentraciones suelen variar entre 50 y 400 mg/L, aunque pueden alcanzar valores de hasta 800.
Ca^{2+} (mg/L)	Concentraciones entre 10 y 250 mg/L son frecuentes en aguas dulces.
Mg^{2+} (mg/L)	En aguas dulces naturales el contenido del ion no suele sobrepasar los 40 mg/L. En terrenos calcáreos pueden rebasarse a veces 100 mg/L, y en terrenos evaporíticos pueden alcanzarse valores de 1000 mg/L.
NO_3^- (mg/L)	Las concentraciones en aguas subterráneas no contaminadas varía ampliamente aunque no suele superar los 10 mg/L.
SO_4^{2-} (mg/L)	La concentración normal de SO_4^{2-} puede variar entre 2 y 150 mg/L.
Na^+ (mg/L)	Raramente sobrepasa los 100 o 150 mg/L en aguas dulces normales.
K^+ (mg/L)	No suele sobrepasar los 10 mg/L, cantidades por encima puede ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales.
Cl^- (mg/L)	Se suele mantener por debajo de los 100 mg/L encontrándose los valores más frecuentes entre 20 y 60 mg/L.

5.1.1 Relación hidroquímica entre los puntos de muestreo

Con el fin de establecer si existen diferencias en la composición química entre los 21 puntos de muestras de agua analizadas y si existe variación de la misma entre los dos momentos del muestreo (abril de 2016 y septiembre de 2016), se ha aplicado un tratamiento estadístico (análisis de componentes principales) a los datos obtenidos.

En el anexo VI se muestran tanto las matrices de correlación (Pearson) de los parámetros analíticos (tablas 6 y 7) como las matrices resultado de aplicar el análisis de componentes principales (tablas 8 y 9).

En las matrices de correlación, en general se observa, como era de esperar correlaciones elevadas con la conductividad eléctrica. Genéricamente las correlaciones no son muy altas, salvo con la conductividad eléctrica. La relación sodio-cloruro tiene el valor más alto, sugiriendo la presencia de NaCl en la geología de la zona. La buena correlación de sulfatos y calcio se debe a la presencia de yesos. La baja correlación entre hidrogenocarbonatos y calcio revela que, además de la disolución de carbonato cálcico, controlado por su producto de solubilidad, hay una segunda fuente de calcio que puede ser la presencia de yeso.

Se han seleccionado las dos primeras componentes para representar en diagramas bidimensionales, por un lado, la proyección de los parámetros analíticos medidos (figuras 2 y 4) y por otro lado, la proyección de las muestras (figuras 3 y 5). La mayoría de las muestras presentan una composición similar, algo normal ya que la Hoya de Huesca presenta una litología bastante uniforme. Como excepción se pueden apreciar los puntos de la fuente de Bolea, que se presenta apartada del resto debido a su baja concentración en nitratos y elevada concentración en sulfatos, las fuentes de Jara, Marcelo y 3 caños de Ayerbe, debido a sus bajas concentraciones en nitratos y la fuente de Pilas en Fornillos que presenta elevadas concentraciones en nitratos además de una

elevada conductividad eléctrica.

Cotejando las figuras 2 y 4 tampoco se observan diferencias o evolución en el tiempo en cuanto a la composición química de las muestras de agua.

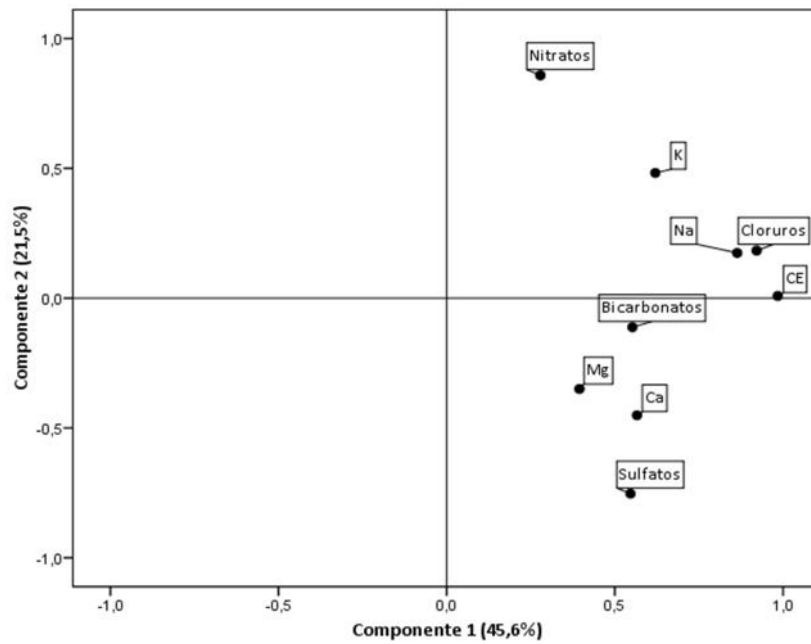


Figura 2. Proyección de los parámetros químicos determinados en las muestras de agua sobre los dos componentes principales extraídos como resultados del análisis factorial. Muestreo de abril 2016

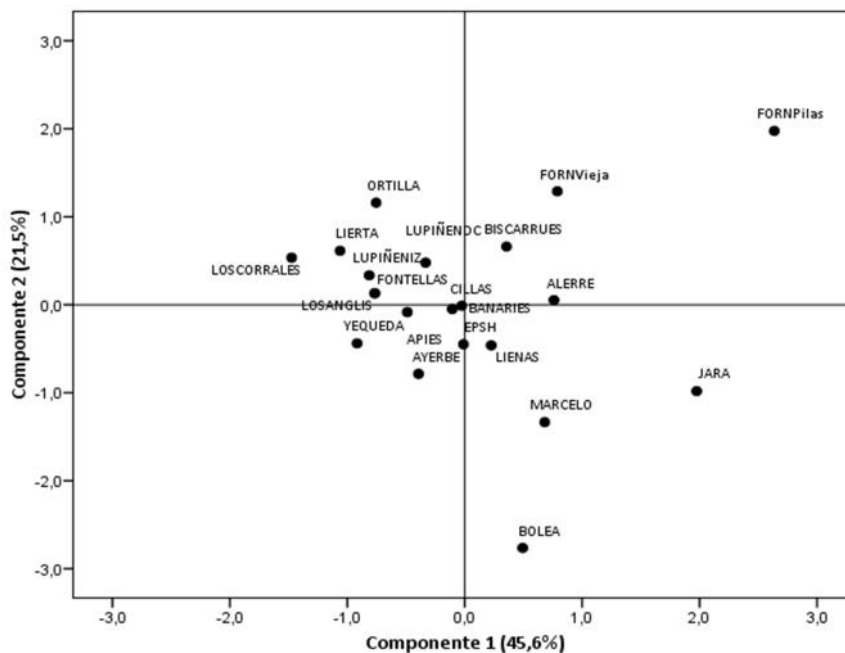


Figura 3. Proyección de las muestras de agua analizadas sobre los dos componentes principales extraídos como resultados del análisis factorial. Muestreo de abril 2016

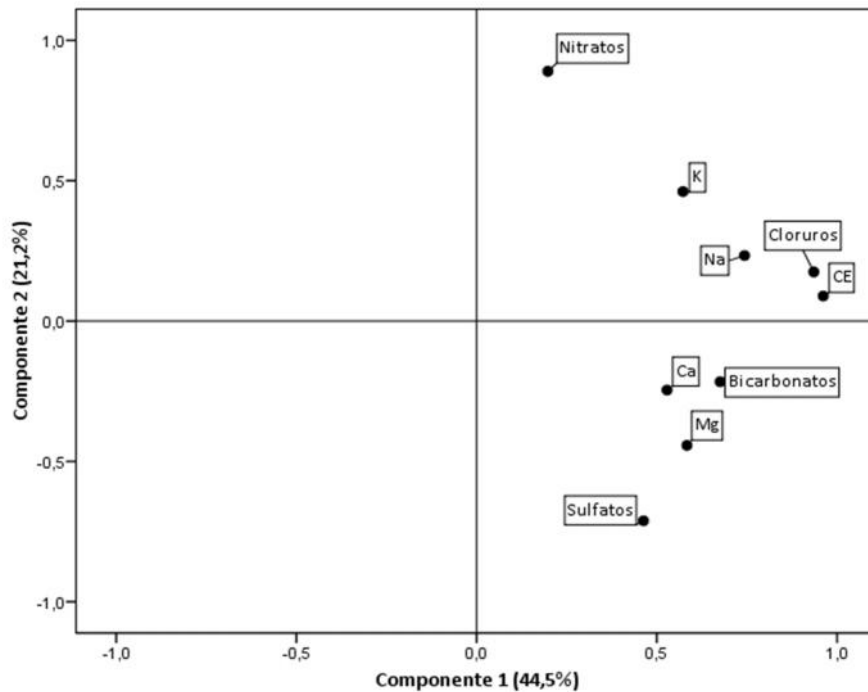


Figura 4. Proyección de los parámetros químicos determinados en las muestras de agua sobre los dos componentes principales extraídos como resultados del análisis factorial. Muestreo de septiembre 2016

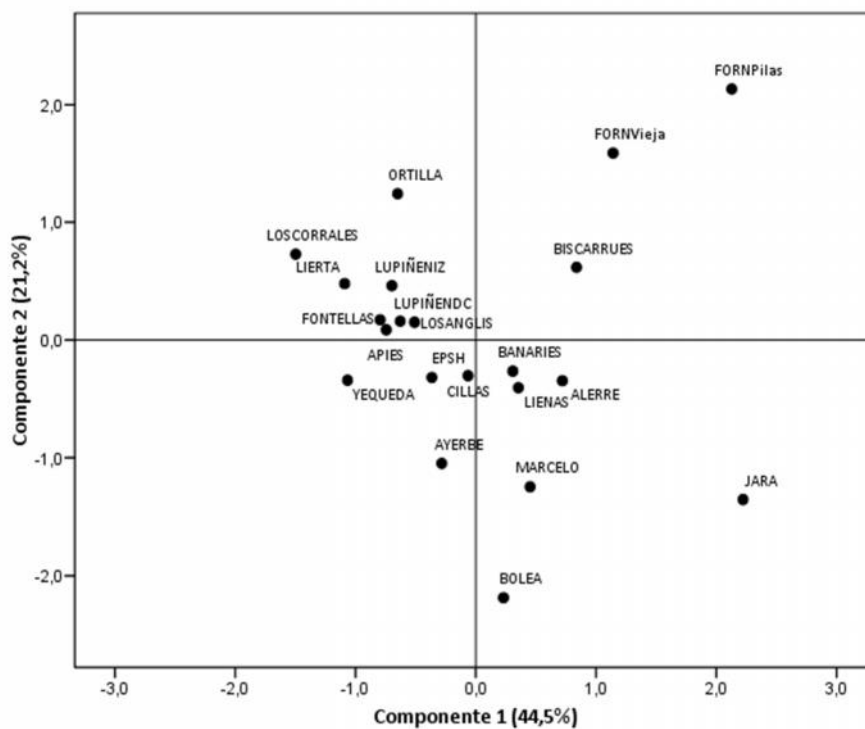


Figura 5. Proyección de las muestras de agua analizadas sobre los dos componentes principales extraídos como resultados del análisis factorial. Muestreo de septiembre 2016

5.1.2. Variación de temperatura y conductividad eléctrica.

Tal y como se ha comentado, para cada punto de muestreo se ha medido mensualmente la temperatura y la conductividad eléctrica. Los resultados se muestran en las fichas de campo en el anexo V.

En las figuras 2 y 4, se representan la variación espacial de temperatura y conductividad

eléctrica. Se ha tomado el valor medio de estos parámetros de los 12 meses y los valores máximo y mínimo respecto de este valor medio. En las figuras 3 y 5 se representan la variación temporal.

En las figuras 3 y 5 se observa que T y CE son coincidentes, y tiene un comportamiento estacional en función de la época del año (climatología, precipitación). Tiene lógica que la CE disminuya en invierno y primavera, épocas de mayores lluvias, por un efecto de dilución, y en verano, época de sequía, aumente la concentración salina.

No existe una relación directa entre estos parámetros y la concentración en nitratos. Dado que el parámetro de temperatura varía en función de la época del año y a que en la conductividad eléctrica lo que se mide son las sales en general y por tanto la composición iónica natural del agua. En la variación de concentración en nitratos (origen antropogénico) no sólo puede estar afectada por las condiciones meteorológicas y los procesos de lixiviación en el suelo y también por las aportaciones por fertilizantes agrícolas.

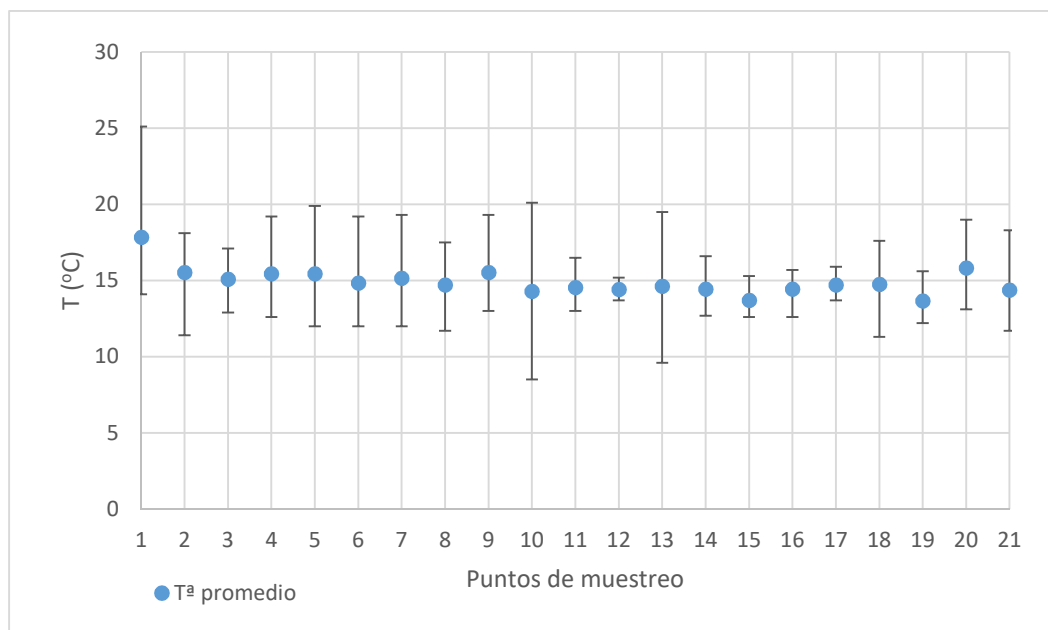


Figura 6. Variación espacial de la temperatura en aguas subterráneas. Valor medio, valor máximo y valor mínimo para cada punto de muestreo

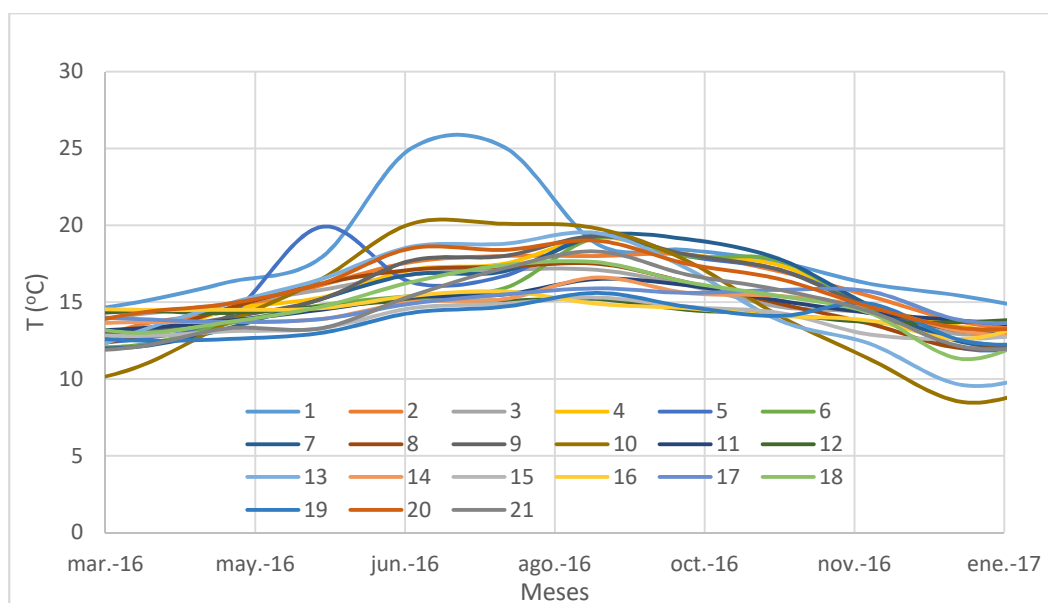


Figura 7. Variación temporal de la temperatura en los 21 puntos de muestreo entre febrero 2016 y marzo 2017

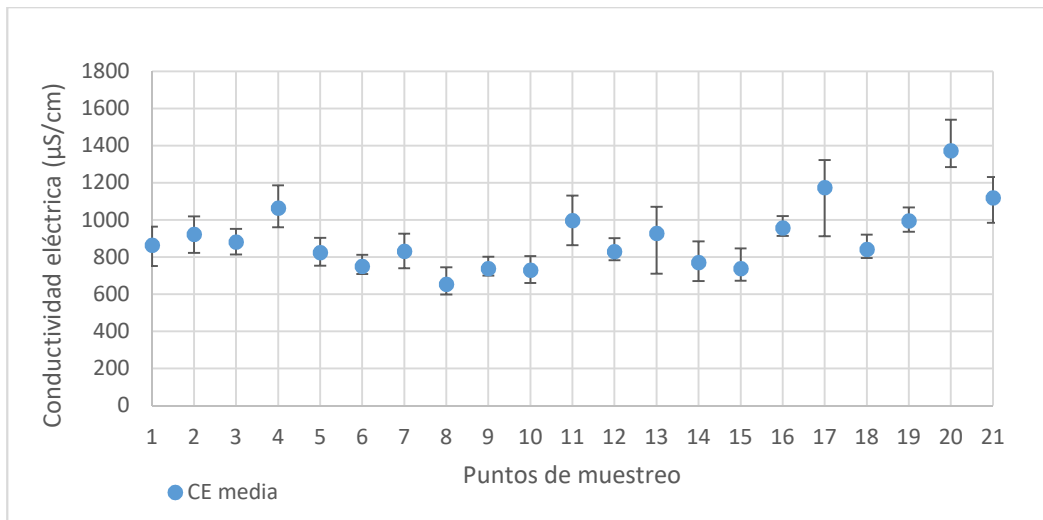


Figura 8. Variación espacial de la conductividad eléctrica en aguas subterráneas. Valor medio, valor máximo y valor mínimo para cada punto de muestreo

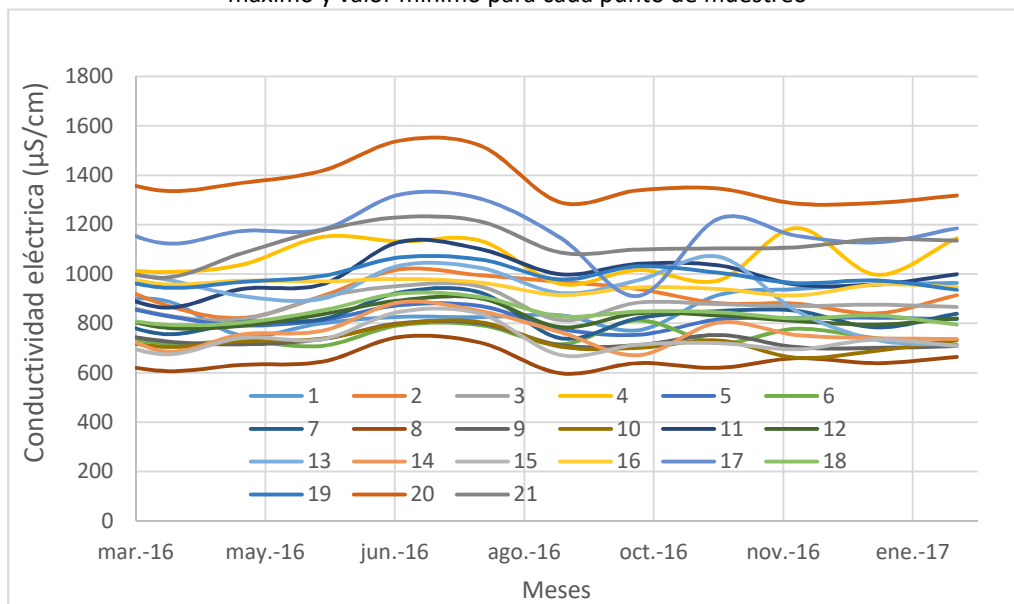


Figura 9. Variación temporal de la conductividad eléctrica en los 21 puntos de muestreo entre febrero 2016 y marzo 2017

5.2. Modelación hidroquímica a través del programa *WATEQF*

Se ha aplicado el programa de modelación hidroquímica *WATEQF*, del *U.S. Geological Survey*. Este permite conocer el índice de saturación de las muestras de agua respecto a distintos minerales que pueden estar presentes en el terreno y que aparecen resumidos en la tabla 10 del anexo VI. También compara los valores de saturación termodinámicos con los valores de las correspondientes actividades. Con dicha comparación y posterior cálculo logarítmico asigna los índices de saturación, que para las aguas estudiadas se presentan en el anexo VI en las tablas 11 y 12, para los meses de abril y septiembre de 2016. Los índices en positivo indican una saturación o sobresaturación del mineral en la respectiva muestra de agua. En negativo indican insaturación del mineral en la muestra correspondiente.

La saturación o insaturación de los minerales en las muestras de agua, depende de la interacción existente entre el agua y los minerales de la roca del acuífero, por tanto, de la litología, y también de la temperatura del agua así como los efectos de evaporación del agua subterránea en las cercanías de la superficie del terreno. En este caso la saturación es igual o mayor que cero en minerales carbonatados cálcicos y/o magnésicos, como el aragonito, calcita, dolomita y magnesita, que podría relacionarse con la litología del terreno debido a la presencia de calizas y conglomerados cementados por carbonato cálcico.

5.3. Diagramas hidroquímicos

5.3.1 Diagramas de Piper

Se han elaborado dos diagramas de Piper (figuras 10 y 11) utilizando Diagrammes. En el primero se muestran los puntos correspondientes a las muestras de agua en el mes de abril de 2016 y en el segundo se muestran los puntos correspondientes a las muestras de agua en el mes de septiembre de 2016. Las muestras se encuentran agrupadas, indicando que son muy similares en química. Hay que notar que en estos diagramas no se consideran los nitratos porque las concentraciones en las que se encuentran distorsionan los resultados. Los resultados resaltan la presencia de magnesio en la fuente de Lienas y las singularidades relativas de las fuentes Vieja de Bolea y Pilas de Fornillos.

Posteriormente se han clasificado las aguas de acuerdo con lo presentado en las figuras 10 y 11. Los resultados se presentan en las tablas 4 y 5. La mayoría de las muestras de agua se encuentran clasificadas aniómicamente como bicarbonatadas y en menores medidas bicarbonatas-cloruradas, bicarbonatadas-sulfatadas, cloruradas-bicarbonatadas o sulfatadas. Catiómicamente, son en su mayoría como cálcicas y en menor medida magnésico-cálcicas, cálcico-magnésicas o cálcico-sódicas. Los resultados anteriores pueden relacionarse con las litologías ya comentadas en los resultados del programa *WATEQF*.

5.3.2. Diagramas Stiff

Los diagramas Stiff elaborados en el presente trabajo, se han presentado sobre dos mapas topográficos uno para el mes de abril y otro para el mes de septiembre de 2016 (figuras 12 y 13), con el fin de apreciar y comparar de manera rápida la distribución/evolución geográfica de la composición química de las aguas, pudiéndose establecer con ello diferentes tipos de agua [17].

Los diagramas de Stiff muestran una cierta similitud en la química de todas las aguas. La forma de la mayoría de los polígonos indica que se trata de aguas bicarbonatadas cálcicas. Lo anterior corrobora la clasificación anteriormente establecida por los diagramas de Piper.

Observando el mapa, se establecen de manera general cierta tendencia espacial debida al aumento en la carga iónica de las muestras de agua, reflejado por el aumento del tamaño de los polígonos, en dirección sur de los acuíferos.

Diagramme de Piper

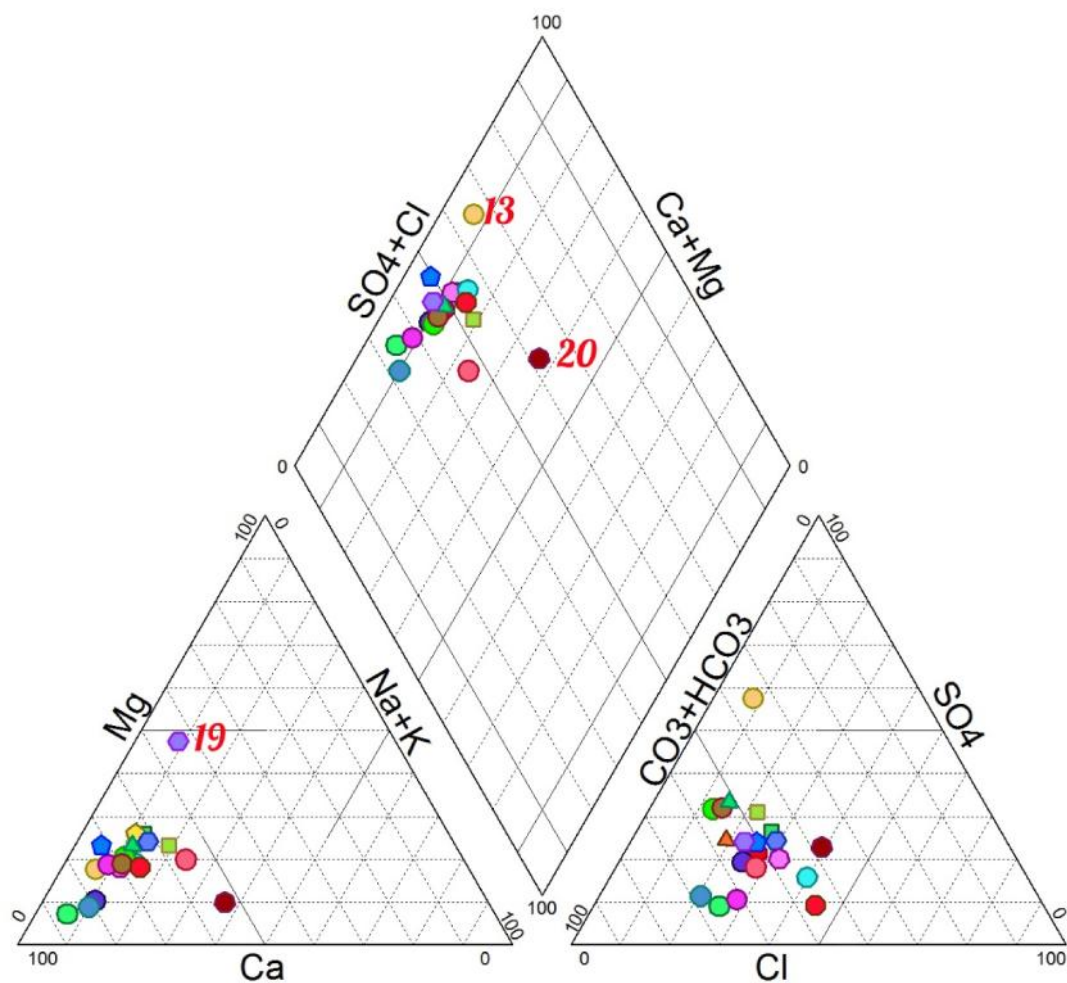


Figura 10. Diagrama Piper. Muestreo de abril 2016

Tabla 4. Clasificación hidroquímica de las aguas. Muestreo de abril 2016

Nº de muestras	Clase Aniónica	Clase Catiónica	Clasificación del agua
1, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 y 18	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
2, 4, 5, 7 y 21	Bicarbonatadas cloruradas	Cálcicas	Bicarbonatadas cloruradas cálcicas
17 (Fuente de Jara)	Bicarbonatada sulfatada	Cálcica	Bicarbonatada sulfatada cálcica
20 (Fuente de Pilas)	Clorurada bicarbonatada	Cálcica	Clorurada bicarbonatada cálcica
13 (Fuente de Bolea)	Sulfatada	Cálcica	Sulfatada cálcica
19 (Fuente de Lienas)	Bicarbonatada	Magnésico cálcica	Bicarbonatada magnésico cálcica

Diagramme de Piper

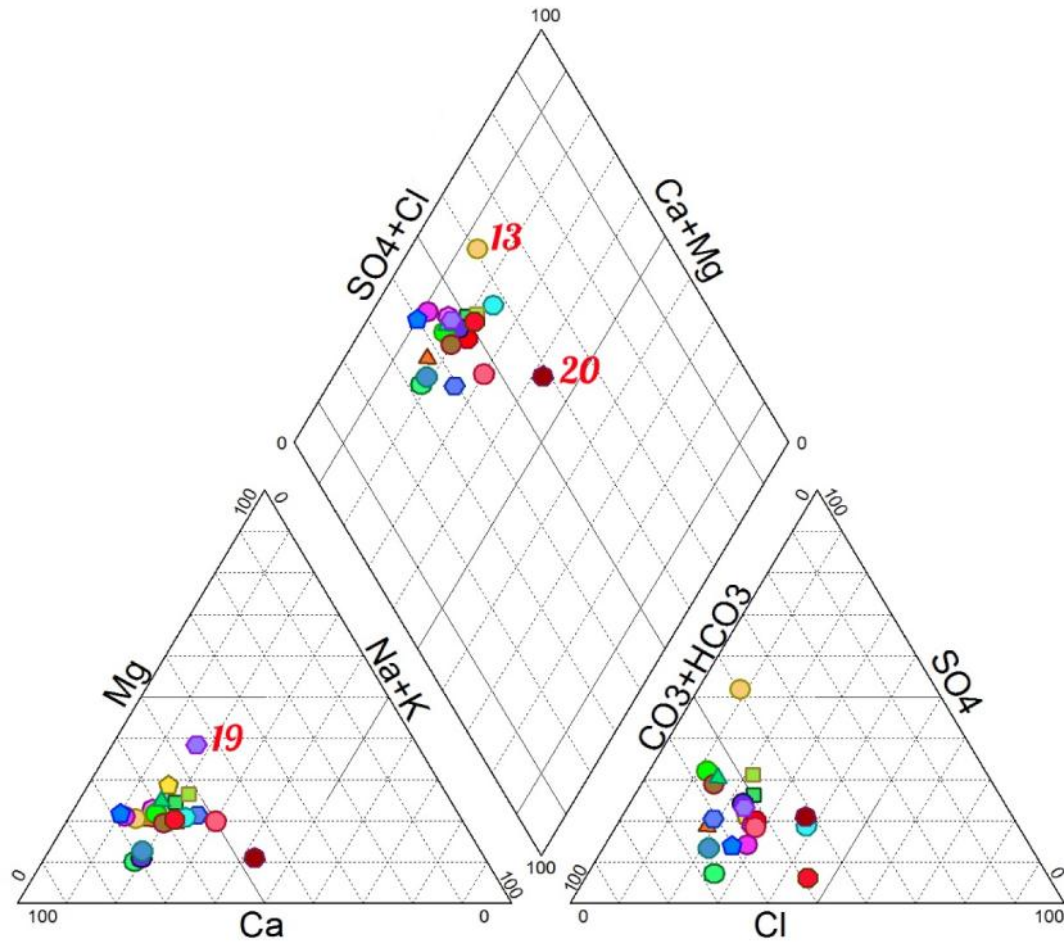


Figura 11. Diagrama Piper. Muestreo de septiembre de 2016

Tabla 5. Clasificación hidroquímica. Muestreo de septiembre de 2016

Nº de muestras	Clase Aniónica	Clase Catiónica	Clasificación del agua
1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16 y 18	Bicarbonatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas cálcicas
7 y 21	Bicarbonatadas cloruradas	Cálcicas	Bicarbonatadas cloruradas cálcicas
2 y 17	Bicarbonatadas sulfatadas	Cálcicas	Bicarbonatadas sulfatadas cálcica
20 (Fuente de Pilas)	Bicarbonatada clorurada	Cálcico sódica	Bicarbonatada clorurada cálcico sódica
13 (Fuente de Bolea)	Sulfatada	Cálcica	Sulfatada cálcica
19 (Fuente de Lienas)	Bicarbonatada clorurada	Cálcico Magnésica	Bicarbonatada clorurada cálcico magnésica

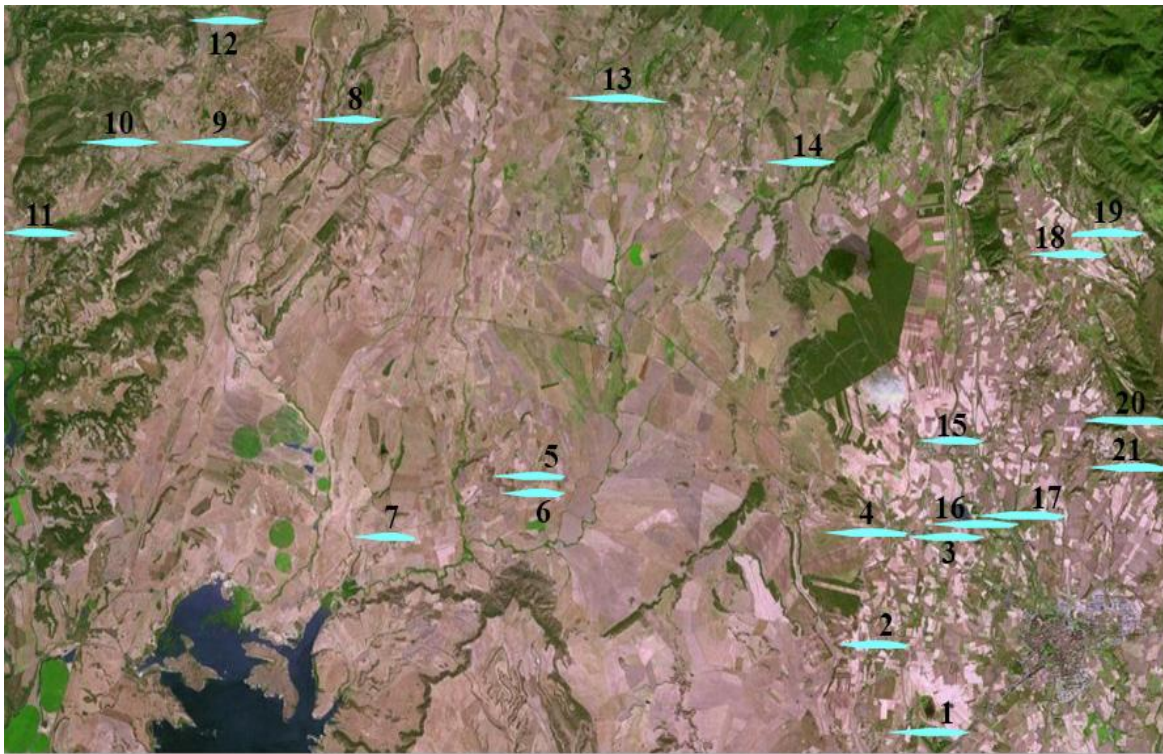


Figura 12. Mapa - Diagramas Stiff. Muestreo de abril 2016



Figura 13. Mapa - Diagramas Stiff. Muestreo de septiembre 2016

5.4 Evaluación del contenido en nitratos

Un objetivo principal del presente trabajo es la evaluación del contenido en nitratos y su fluctuación en el tiempo durante el periodo de estudio en la Hoya de Huesca que, en gran parte, está calificada como Zona Vulnerable a la contaminación por estos. Como ya se ha señalado en los antecedentes, se ha identificado como un problema la presencia de elevados niveles de nitratos en los abastecimientos tradicionales de Alerre, Chimillas, Loscorrales, Lupiñén, Ayerbe y Piedramorrera. Actualmente, los puntos muestreados no son destinados a consumo humano pero testimonian la contaminación de los acuíferos de la zona. Por este motivo se ha estimado conveniente realizar un estudio más específico sobre estos.

5.4.1 Variación espacial del contenido en nitratos

En la tabla 13 del anexo VI se presentan los datos obtenidos para la concentración de nitratos de los 21 puntos muestreados a lo largo de los 12 meses entre febrero de 2016 y marzo de 2017. Estos resultados pueden visualizarse en la figura 14, donde se representan para cada punto de muestreo, el valor medio de concentración de los 12 meses, el valor máximo y valor mínimo.

Hay que destacar que la gran mayoría de los puntos muestreados superan durante la mayoría de los meses del estudio la barrera de los 50 mg/L de concentración en nitratos, en algunos casos superando por mucho esta cantidad, indicando un grave problema de contaminación por nitratos.

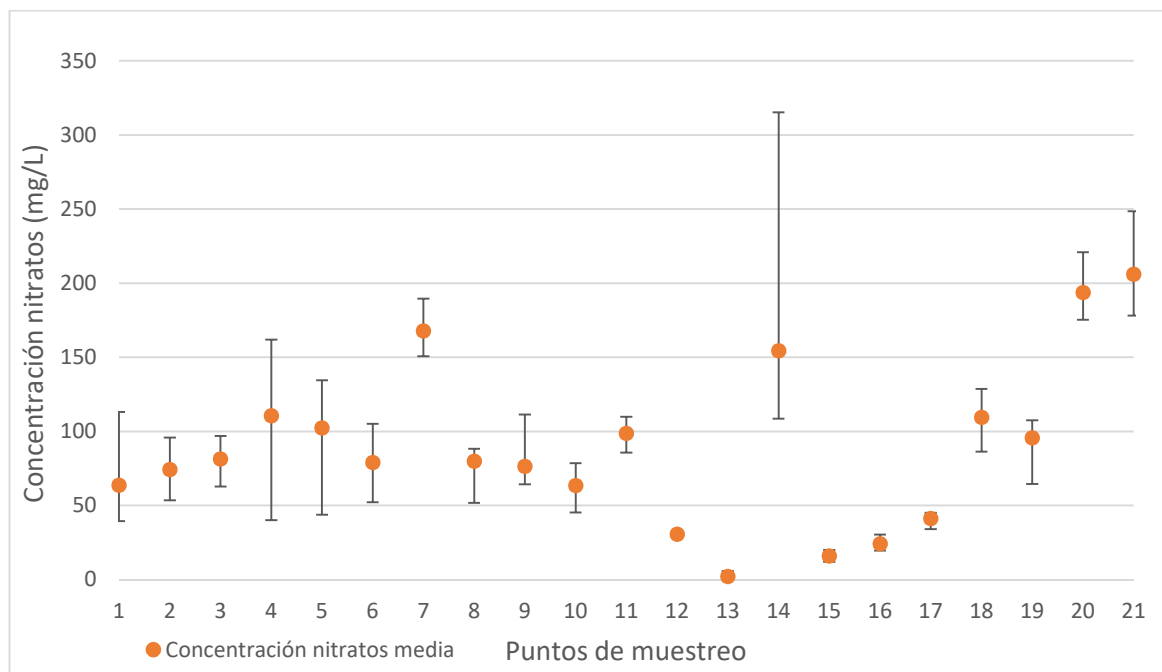


Figura 14. Variación espacial de la concentración de nitratos en aguas subterráneas. Valor medio, valor máximo y valor mínimo para cada punto de muestreo

Con el fin de establecer una posible tendencia espacial en la concentración de nitratos de los puntos muestreados, se ha representado la concentración media de nitratos a lo largo de los 12 meses muestreados sobre un mapa de usos del terreno (figura 15).

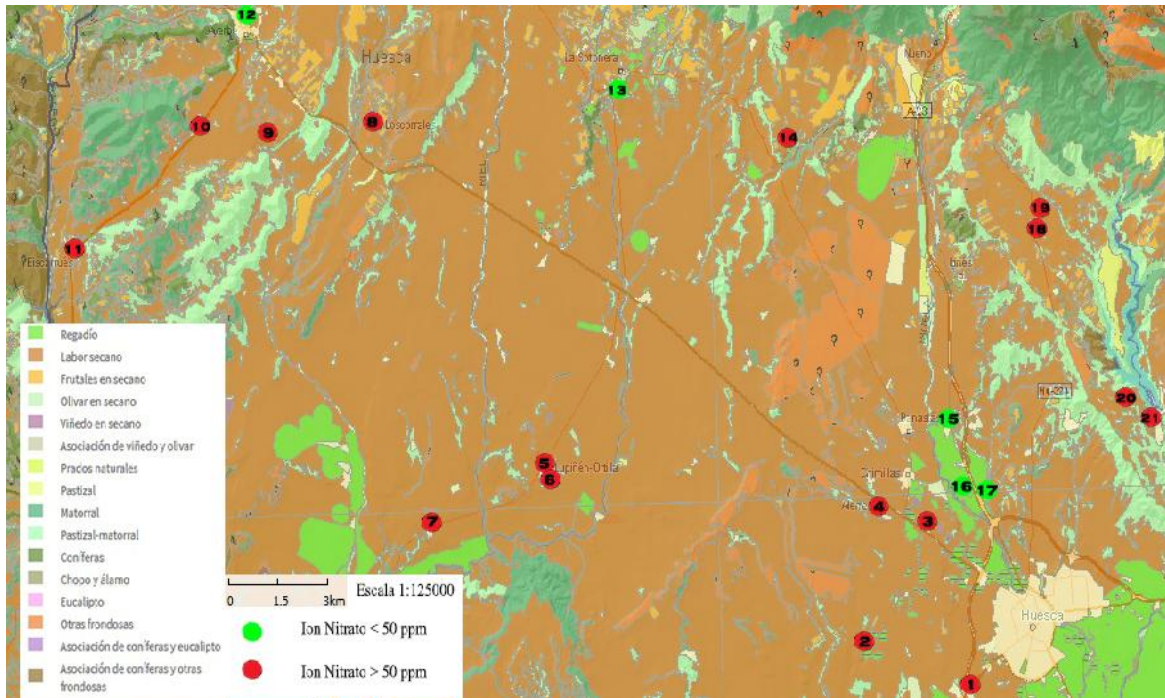


Figura 15. Mapa de evolución espacial en la concentración media de nitratos. Visor del SIGA

En la vertiente norte del mapa se observan las fuentes de Ayerbe y Bolea (12 y 13 en color verde), que corresponden a bajas concentraciones de nitratos, en zonas sin uso agrario. En la vertiente este de la parte central del mapa se observan los puntos 18, 19, 20 y 21 en color rojo pertenecientes al acuífero de Apiés. Sus aguas subterráneas están contaminadas por nitratos de tipo agrícola desde hace ya más de 20 años, como se puede observar en la figura 17 y en los datos del anexo VI, tabla 14.

El uso masivo de fertilizante nitrogenado por la agricultura de cereal de invierno en secano es responsable de los altos valores en el resto de los acuíferos, con un aparente incremento hacia el sur por efecto acumulativo. Sin embargo, al norte de la ciudad de Huesca aparecen Yéqueda y las fuentes de Marcelo y Jara (puntos 15, 16 y 17 en color verde) que están en zona de regadío tradicional con aguas del río Isuela, el cual apenas contiene nitratos y al no usar aguas subterráneas se produce un efecto de dilución.

5.4.2 Evolución temporal del contenido en nitratos

En cuanto a la evolución temporal en el período de tiempo de un año que se ha llevado a cabo en el presente estudio, los datos se presentan en la figura 16. Se observa que hay fluctuaciones a lo largo de los meses pudiendo estar relacionadas con las fases de abonado cuando los fertilizantes agrícolas hacen que aumenten las concentraciones. El efecto de lluvia es importante, al actuar en la recarga del acuífero a través del suelo, lixiviando los abonos de la zona no saturada y recargando los acuíferos con agua y nitratos. Evidentemente hay un desfase entre abonado, lluvia y efecto en las fuentes, distinto en cada una de ellas. En las fichas de muestreo en el anexo V se puede ver estas tendencias.

La mayoría de los puntos muestreados siguen una similar tendencia y tras los meses de abonado de los cultivos de la zona en octubre abonado de fondo y en enero-febrero abonado de cobertera, pasados un par de meses se produce un pico de concentración de nitratos. Tras el abonado de fondo, el pico de alta concentración se da en diciembre y tras el abonado de cobertera el pico se da en mayo.

También se aprecia que los puntos con mayores concentraciones (figura 14) varían significativamente a lo largo del estudio, mientras que los puntos con bajas concentraciones de nitratos permanecen en similares valores a lo largo del tiempo.

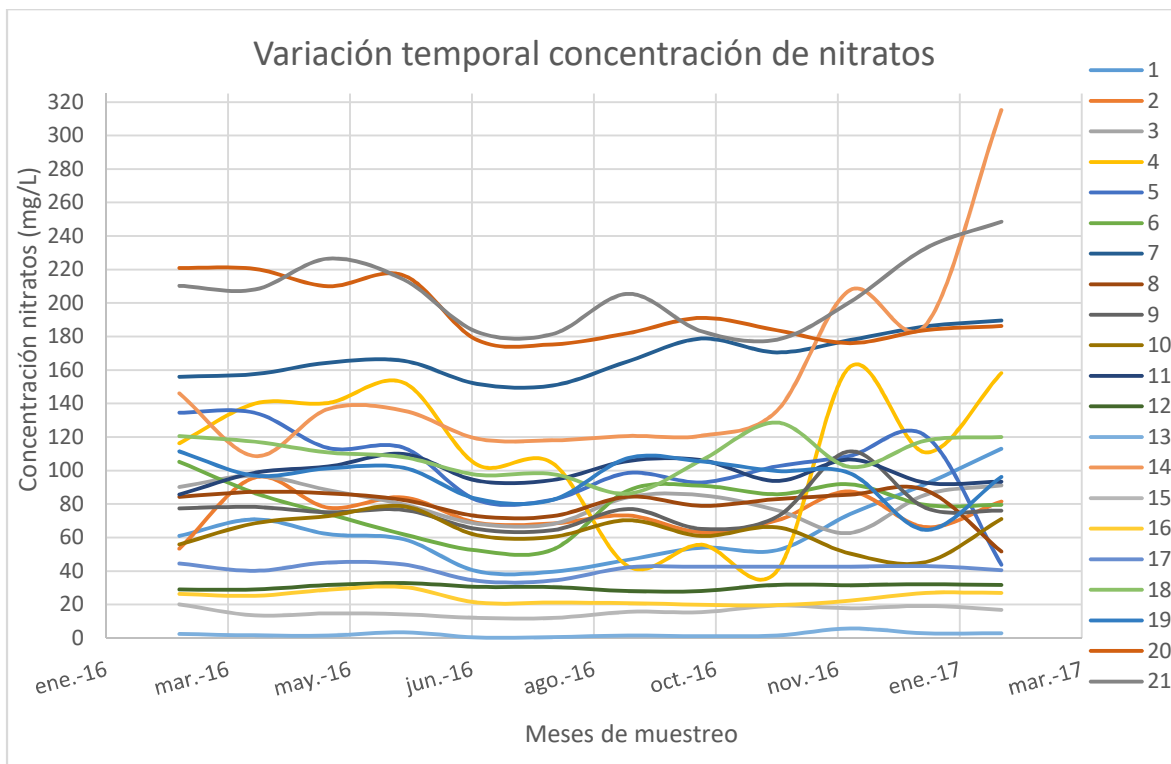


Figura 16. Variación temporal de la concentración de nitratos en los 21 puntos de muestreo entre febrero 2016 y marzo 2017

Llegados a este punto, para tener una idea más amplia de la variación del contenido de nitratos en el tiempo, se ha querido comparar los datos obtenidos en el presente estudio con los aportados en estudios anteriores en algunos de los puntos de muestreo.

Se ha procedido a comparar los datos del presente estudio en el punto 4 la fuente de Alerre, el punto 14 la fuente de Lierta y el punto 19 fuente de Lienas, con los datos del PFC [7], los TFG [10-12]. La comparación (figura 17) se realiza haciendo la media de concentración de nitratos en dicha fuente durante el año de muestreo, puesto que los meses en la realización de los anteriores estudios no son coincidentes. En el anexo VI en la tabla 14 aparecen estos datos.

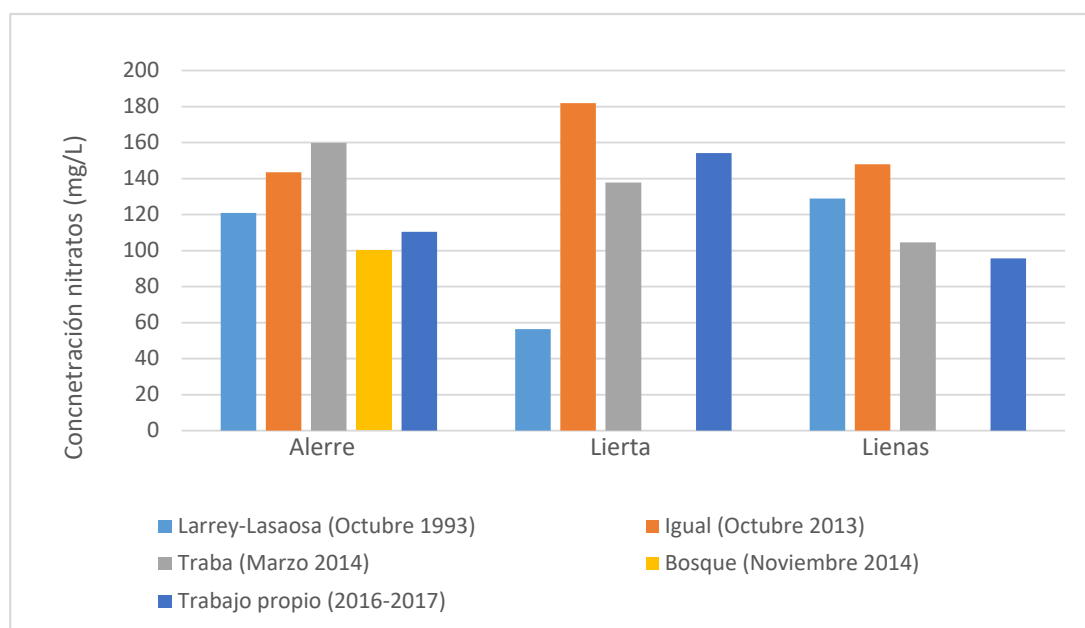


Figura 17. Comparativa temporal de valores de concentración de nitratos con estudios anteriores

Los resultados muestran un problema de contaminación en este acuífero desde hace tiempo, y parece ser que en algunos casos aumenta con el tiempo. Además se observan diferencias dependiendo de la época del año en la que se ha tomado la muestra.

5.4.3 Comparativa con normativa de zonas vulnerables por nitratos

Como se ha indicado en el apartado introductorio del trabajo, la masa de agua subterránea de la Hoya de Huesca está designada como vulnerable a la contaminación por nitratos de origen agrícola, por la Orden de 10 de septiembre de 2013. Es decir, los acuíferos estudiados están enmarcados dentro de una zona vulnerable. En el anexo II en la figura 11, se detallan los acuíferos en un mapa perteneciente a la Cuenca Hidrográfica del Ebro. Se puede observar que tanto el acuífero del Saso de Ayerbe-Bolea (punto 14) como el acuífero de la Hoya de Huesca (punto 15) se encuentran afectados por la contaminación de nitratos. El acuífero de Apiés, al ser una superficie pequeña, está englobado junto al de la Hoya de Huesca. Se constata, pues, que todos los puntos estudiados están dentro de las zonas vulnerables.

5.4.4 Balance de nitratos en el acuífero de Huesca

Se ha realizado un balance preliminar de nitratos para el acuífero de Huesca con el fin de evaluar el efecto de las actividades agropecuarias en la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas.

El acuífero de Huesca es una pequeña masa de agua subterránea de la que se presenta información en el anexo III. En síntesis, tiene una superficie de unos 80 km²; un espesor del orden de 5 m. Se recarga con una precipitación media del orden de 600mm. Descarga al río Isuela, por debajo de Huesca.

Para el balance se ha seguido el esquema de la figura 18, donde los flujos son anuales.

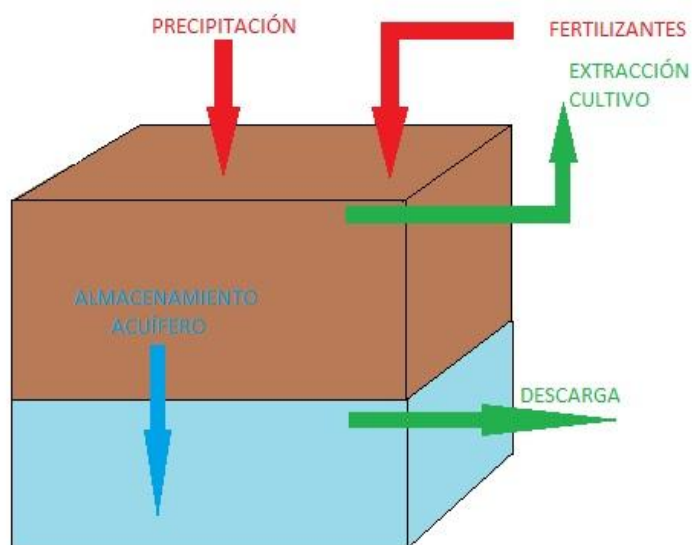


Figura 18. Diagrama de los flujos de nitratos en un acuífero libre.

- Aportaciones. Únicamente se han considerado las aportaciones a través del agua de lluvia y la fertilización agrícola estimada. Puede estimarse una concentración de 2 mg/L de nitratos en el agua de lluvia. Considerando 14 hm³ de recarga [18], debidos únicamente a precipitación, se obtienen 28 Tm de nitratos. Los aportes de nitrógeno, en forma de fertilizantes inorgánicos, proceden de las actividades agropecuarias que se desarrollan sobre el acuífero.

Se considera que la zona ocupada por el cultivo de invierno es del orden del 80% de la superficie de la cuenca, que equivale a 6400 ha. En las consultas a agricultores del entorno de Huesca, éstos manifiestan que como abonado de fondo suelen utilizar 300 kg /ha de complejo 15:15:15. En cobertera, como más habitual, emplean urea del 46% a razón de 180 kg/ha mediante abonadora. Los resultados de la aportación como abono mineral se presentan en la tabla 6.

Aunque sin relevancia para este balance, se mencionó que en la zona de Lierta donde predomina el almendro se utiliza complejo 15:15:15, únicamente en cantidades del orden de 400-600kg/ha. Igualmente se mencionó que en la zona de Lupiñén en los últimos años, sólo se está abonando previamente a la siembra y que en la zona de Apiés se utilizan abonos orgánicos como el estiércol de gallina. También se señaló que la elección del tipo de fertilizante y la cantidad, se realiza, en muchas ocasiones, en función de su precio de mercado. En total se abonarían aproximadamente 3600 Tm de nitrato.

No se han considerado ni los aportes consecuencia de la actividad ganadera ni los debidos a las aguas residuales urbanas.

Tabla 6. Toneladas de nitrógeno expresado como ion nitrato aportado por fertilización.

Fertilización nitrogenada	Cantidad (kg. NO ₃ ⁻ /ha)	Superficie (ha)	Total de Tm de NO ₃ ⁻
Fondo (octubre-noviembre)	200,0	6400	1275,4
Cobertera (febrero-marzo)	366,7	6400	2346,7
			3622,1

- Extracciones. La salida de nitratos se realiza fundamentalmente por la captación de los cultivos y a través de la descarga natural del acuífero, en disolución. Es evidente que hay pérdidas por volatilización, difíciles de medir y sin datos bibliográficos.

Las extracciones debidas a los cultivos se han calculado a partir de los valores de extracción para cebada y trigo de la Guía de Fertilización Nitrogenada de 2006 (Gobierno de Aragón) y de los rendimientos medios indicados, para la comarca de la Hoya de Huesca, en el informe *Análisis de producción de cereales de invierno del Gobierno de Aragón* del año 2013 (tabla 7).

Tabla 7. Toneladas de ion nitrato captado por los cultivos de cereal de invierno.

Extracción media de NO ₃ ⁻ para cebada / trigo	Producción media (período 2000-2016)	Superficie (ha)	Total de Tm de NO ₃ ⁻
121 kg / Tm grano	3014 kg / ha	6400	2334,0

En el análisis anterior, queda claro que el abonado, sin considerar la lluvia, excede de las necesidades de nitrógeno del cultivo.

La descarga del acuífero es desconocida. Se puede considerar que existe una situación de equilibrio en el acuífero. Suponiendo una descarga de 14 hm³ y una concentración media de nitratos de 75mg/L se calcula una extracción natural de 1050 Tm de nitrato.

Es necesario reseñar que el balance de nitratos se ha realizado de forma aproximada. La intención es, simplemente, constatar la existencia de una relación directa entre las prácticas de fertilización nitrogenada y las elevadas concentraciones de nitratos, muy por encima del umbral admitido para abastecimiento humano, en el agua subterránea.

Tabla 8. Resumen del balance simplificado de nitratos en el acuífero de Huesca.

Aportes	Tm NO ₃ ⁻	Extracción	Tm NO ₃ ⁻
Fertilizantes	3622,1	Cultivo	2334,0
Precipitación	28,0	Natural	1050,0

Sobre estos supuestos, se obtiene una diferencial de 266 Tm a favor de las aportaciones. Esto significaría una acumulación progresiva de nitrato en el perfil del suelo y en el agua del acuífero.

5.5 Calidad de las aguas para riego

Como se ha expuesto en la presente memoria los puntos del estudio son aguas subterráneas que se emplean para riego, con lo que se va a evaluar si son aptas para dicho uso siguiendo los criterios de la FAO [19] cuyos parámetros se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Criterios para evaluar la calidad del agua para riego según FAO

Parámetros	Unidades	-Grado de restricción en el uso-		
		Ninguno	Ligero o moderado	Severo
Conductividad	μS/cm	<700	700-3000	>3000
Hidrogenocarbonatos	mg/L	<91,5	91,5-518,5	>518,5
Sodio riego por aspersión	mg/L	<69	>69	
Nitratos	mg/L	<22	22-133	>133
Cloruros riego superficial	mg/L	<142	142-355	>355
Cloruros riego por aspersión	mg/L	<107	>107	
Sulfatos (SO ₄ ²⁻) (Según EFA,nd)	mg/L	Riesgo de corrosión grave 300-400		
pH		Rango normal 6,5-8,4		

Todas las muestras de agua analizadas se encuentran dentro del rango normal de pH para riego a excepción de la muestra del Pozo de riego de la Escuela Politécnica Superior de Huesca en el mes de febrero, que se encuentra en un valor de 6,41 un poco por debajo del rango normal. La conductividad y los hidrogenocarbonatos de las aguas presentan en su mayoría una restricción en el uso del grado ligero-moderado.

En cuanto al sodio para riego por aspersión, y los cloruros para riego tanto superficial como por aspersión todas las muestras de agua no presentan ningún grado de restricción en su uso.

En el caso de los sulfatos, las aguas no presentan riesgo de corrosión grave para riego, a excepción de las muestras de la fuente de Bolea en el mes de abril con un valor de 357 mg/L.

Para los nitratos el 60% de las muestras presentan un grado de restricción ligero-moderado, y un 10% no tiene ninguna restricción para destinarse a riego. Sin embargo, las muestras de agua de los puntos 4 (fuente Alerre), 5 (fuente Lupiñén derecha), 7 (Ortilla), 14 (fuente Lierta), 20 (fuente Pilas Fornillos) y 21 (fuente vieja Fornillos) presentan un grado de restricción severo según los criterios de la FAO.

Consultados los agricultores de la zona, indican que no se han detectado problemas.

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La gran mayoría de los puntos muestreados presentan una concentración de nitratos superior a 50 mg/L durante la mayoría de los meses del ciclo anual estudiado. Esto justifica que las zonas a estudio estén dentro de las consideradas zonas vulnerables por contaminación de nitratos de origen agrícola.
2. Las aguas del acuífero de Apiés están contaminadas por nitratos en su totalidad. En el acuífero de la Hoya de Huesca las únicas no contaminadas son los puntos 15, 16 y 17 (Yéqueda, Fuente Marcelo y Fuente de Jara). Esto se atribuye a que se encuentran en zonas de riego, indicando un proceso de dilución al utilizar aguas del río Isuela, el cual apenas contiene nitratos. En el acuífero del Saso Bolea-Ayerbe, todos los puntos a excepción de la Fuente de los 3 Caños de Ayerbe presentan una concentración creciente de nitratos de Norte hacia el Sur, siguiendo la dirección de flujo del agua subterránea y siendo estos puntos recargados por toda la zona agrícola.
3. De manera general las aguas analizadas en el presente trabajo presentan fluctuaciones en cuanto a la concentración en nitratos a lo largo del ciclo anual. Tras períodos de abonado en las zonas agrícolas, se experimenta incrementos desfasados en el tiempo. Parece lógico relacionar, para la zona de estudio, las elevadas concentraciones en nitratos con las actividades agrícolas en concreto con la fertilización nitrogenada.
4. Comparando los datos actuales con los de otros trabajos, parece que el problema de contaminación es antiguo por lo que se deberán buscar soluciones.
5. De manera general, las aguas muestreadas cumplen con los criterios de calidad para riego, a excepción de un 30% de los puntos muestreados (4, 5, 7, 14, 20 y 21), que debido a que las concentraciones en nitratos sobrepasan los rangos permitidos. No parece ser un problema práctico.
6. De acuerdo con los diagramas de Piper, la mayoría de las muestras de agua se clasifican como bicarbonatado cálcicas. Las aguas que presentan mayor tiempo de residencia difieren y se clasifican como bicarbonatadas sulfatadas cálcicas o bicarbonatadas cloruradas cálcicas.
7. Los diagramas de Stiff muestran similitudes entre las aguas dentro de cada acuífero. Además, se aprecia una tendencia Norte-Sur en las aguas del acuífero de Huesca conforme avanzan siguiendo la dirección de flujo del agua hacia el Sur, presentando una concentración creciente de contenido salino.
8. Un elevado número de muestras presentan sobresaturación en minerales carbonatados como la calcita, también algunas muestras lo presentan para dolomita y el aragonito. Esto coincide con la litología de la zona.
9. Existe muy poca información relevante sobre la contaminación por nitratos de los acuíferos del somontano oscense, de modo que es importante realizar más estudios a escala de comarca para estudiar la influencia de la fertilización nitrogenada en los recursos hídricos, tanto dimensionales como temporales. A diferencia de otros puntos del país, los casos de contaminación de los acuíferos en la Hoya de Huesca se origina en condiciones de agricultura de secano por lo que estas investigaciones son aún más necesarias, si cabe, al ser una situación excepcional.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shiklomanov, I.A. (1998). *World Freshwater Resources*. In Global Water Data CD Rom. UNESCO, París.
- [2] Younger, P.L. (2007). *Groundwater in the environment, an introduction*. Blackwell Publ. Oxford: p 1-317.
- [3] Shauquillo, A. (2009). *La importancia de las aguas subterráneas*. Ed. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Vol. 103, Nº. 1, p 97-114, Universidad Politécnica de Valencia.
- [4] Custodio, E. (2001). Effects of groundwater development on the environment. *Boletín Geológico y Minero*, 111(6): 107-120, Madrid.
- [5] Durán, J.J., Vallejo, M. (1998). Contaminación de las aguas subterráneas con nitratos procedentes de actividades agrícolas. Consecuencias en el abastecimiento urbano: El caso de Villanueva de Tapia (Málaga). *Jornadas sobre la contaminación de las aguas subterráneas: un problema pendiente*. Ed. AIH-GE, p 111-120, Valencia.
- [6] Fernández Ruíz, L. (2007). Los nitratos y las aguas subterráneas en España. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, Vol. 15, Nº 3: 257-265, Madrid.
- [7] Larrey, O., Lasaosa, J. (1994). *Estudio de las características hidroquímicas de las aguas subterráneas en el somontano de Huesca*. Proyecto fin de carrera. Huesca. Escuela Politécnica de Huesca.
- [8] Gimeno, Y. (1995). *Impacto del uso de agroquímicos (nitratos y fitosanitarios) en agricultura de secano. Aplicación al acuífero detrítico de Apiés (Huesca)*. Proyecto fin de carrera. Huesca: Escuela Politécnica de Huesca.
- [9] Larrey, O., Lasaosa, J.C., Díaz, R.C., J.A. Cuchí (1996). Niveles de ion nitrato en aguas subterráneas de la Hoya de Huesca. *Kalium*, (5): 117-127.
- [10] Igual, N. (2014). *Contaminación por nitratos en acuíferos del somontano altoaragonés*. Trabajo Fin de Grado. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.
- [11] Traba, L. (2015). *Caracterización hidroquímica del acuífero de Huesca*. Trabajo Fin de Grado. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.
- [12] Bosque, J. (2015). *Hidroquímica de aguas superficiales y subterráneas del Somontano de Huesca*. Trabajo Fin de Grado. Huesca: Escuela Politécnica Superior de Huesca.
- [13] Instituto Geográfico Nacional. Visor Iberpix (2017)
- [14] Porras, J., Nieto, P., Álvarez, C., Fernández, A., y Gimeno, M.V. (1985a). La composición química de las aguas subterráneas naturales. En: *La calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España*. Eds. IGME & EPTISA. p 17-33, Madrid.
- [15] Cabrera, A., Beltrán, R., Pacheco, P., Frías, J., y Ramírez, J. (2000). *Calidad del agua subterránea en un campo experimental hortícola en el estado de Yucatán*. Universidad Autónoma de Yucatán y Universidad Nacional Autónoma de México.
- [16] Camacho, F. (2003). *Técnicas de producción en cultivos protegidos*. Caja Rural Intermediterránea (Cajamar). Almería. 373 páginas.
- [17] Sánchez, F.J. (n.d.). *Representar diagramas Piper y Stiff*. Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca (España). <http://hidrologia.usal.es/>
- [18] Confederación Hidrográfica del Ebro (2015). Consulta de datos analíticos. En: Calidad de

las aguas subterráneas. <http://www.datossubterraneeas.chebro.es/>

[19] Ayers, R.S. y Westcot, D. W. (1985). *Water quality for agriculture*. FAO, Irrigation and Drainage Paper N 29 rev 1. p 156, Roma (Italia).

[20] Cuchí, J.A. (1998). Esquema general de las unidades hidrogeológicas del Alto Aragón. *Lucas Mallada* 10: 87-105, Huesca.

[21] Fernández Ruíz, L. (2002). *La incidencia de la directiva europea de nitratos en España*. En: Régimen jurídico de las aguas subterráneas. Ed. Mundi-Prensa, p 133-155, Madrid.

[22] Confederación Hidrográfica del Ebro (Ed.) (2008-2011). *Informe sobre la masa de agua subterránea de la Hoya de Huesca (09.55)*. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, Gobierno de España.

[23] Sánchez, J.A. (1988). *Los recursos hídricos de las Sierras de Guara y sus Somontanos*. Colección de Estudios Altoaragoneses, nº 27. Instituto de Estudios Altoaragoneses, Huesca.

[24] Cuchí, J.A. (2004). *Caracterización de las masas de agua subterráneas de la provincia de Huesca: Somontanos*. (Documento sin publicar).

[25] Gimeno, Y., Cuchí, J.A. (1997). Contaminación por nitratos en el acuífero de Apiés (Huesca). *Geológica* 5: 59-71, Huesca