

VARIACION DE ^{13}C EN EL AMBIENTE DE MADRID (ATMOSFERA, AGUAS SUPERFICIALES Y AGUAS SUBTERRANEAS)

F. López Vera *, J. J. Tejado *, E. Fabián *, C. Gómez Artola * y R. Redondo *

RESUMEN

Se analizan el ^{13}C de la atmósfera, ríos y pozos del área de Madrid, al objeto de evaluar su distribución y origen, mediante adaptación y desarrollo de técnicas de muestreo y análisis. Las muestras atmosféricas presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ situados entre $-9,81$ y $-14,64$ ‰, que se corresponden gradualmente con los puntos de menor a mayor grado de polución por aportes principalmente de CO_2 procedente de la quema de combustibles fósiles. Las aguas de los pozos analizados, pertenecientes al acuífero terciario del detrítico, muestran un estrecho margen de variación, entre $\delta^{13}\text{C}$ $-13,92$ y $-15,67$ ‰, relacionado con los procesos geoquímicos naturales. Las aguas de los ríos Jarama, Guadalix y Guadarrama, presentan una amplia variación en su composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ entre $-7,07$ y $-11,85$ ‰) debido a la disolución de carbonatos a su paso por las formaciones de calizas del Mesozoico y, en menor medida, a los aportes de efluentes contaminados.

Palabras clave: ^{13}C , Trazador, Contaminación de aguas y atmósfera, Madrid.

ABSTRACT

Stable isotopes of carbon are studied in atmosphere, freshwater (rivers) and groundwater of the region of Madrid. Sampling and analytical techniques are adapted for the isotopic study of carbon in the environment. The atmosphere samples show $\delta^{13}\text{C}$ values from -13.92 to -15.67 ‰, closely related to the pollution level of air. The water from wells, to the Tertiary detritic aquifer, with $\delta^{13}\text{C}$ among -13.92 and -15.67 ‰. The dissolution of carbonatic rocks and the biologic activity could be the origin of the wide variations $\delta^{13}\text{C}$ from -7.07 to -11.85 ‰ found in the waters from rivers Jarama, Guadalix and Guadarrama.

Key words: ^{13}C , Tracer, Water and atmosphere Pollution, Madrid.

Introducción

Los isótopos se han aplicado con frecuencia como trazadores naturales o artificiales en estudios ambientales, mostrándose útiles tanto con fines de cuantificación de niveles de contaminación como en la identificación de fuentes contaminantes. Los isótopos del carbono revisten un especial interés a causa de la importancia esencial de este elemento en la biosfera. Se reconocen dos depósitos de carbono a nivel global: el depósito oxidado, principalmente en forma de minerales carbonatados, bicarbonato y CO_2 y el depósito reducido en forma de

compuestos orgánicos, combustibles fósiles y el elemento nativo. Existe un intercambio constante y equilibrado entre ambos reservorios, cuyos procesos producen fraccionamiento isotópico. El CO_2 atmosférico es el principal eslabón entre las porciones orgánicas e inorgánicas del ciclo global del carbono, y entre los ecosistemas terrestre y marino (Golubic *et al.*, 1979). El valor medio para el $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 del fondo atmosférico es de $-7,8$ ‰, sufriendo variaciones estacionales, debidas a la actividad fotosintética y actividad antrópica, que en el hemisferio norte llegan a una unidad en delta (Mook, W. G. *et al.*, 1983; Mook, W. G., 1986).

* Depto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049 Madrid

Tabla 3.—Situación geográfica de los puntos de muestreo de los ríos y parámetros fisicoquímicos de las muestras

Río	Fecha	pH	T. ^a	Conduct.
1. Guadarrama P-3 (cruce con la Ctra. A-6).....	Febrero de 1992	—	—	—
2. Guadarrama P-6 (cruce con la C-505).....	Febrero de 1992	5,3	18,8	586 μS
3. Guadalix P-1 (aguas abajo de Pedrezuela).....	Febrero de 1992	8,3	13,1	218 μS
4. Guadalix P-3 (desembocadura en el Jarama).....	Febrero de 1992	7,2	17,0	748 μS
5. Jarama en Talamanca (p.k. 326 de la N-320).....	20/9/93	7,1	20,2	499 μS
6. Jarama en Algete (cruce con la M-100).....	20/9/93	7,5	19,5	812 μS

Tabla 4.—Pozos de muestreados y parámetros fisicoquímicos de las muestras

Pozo	Situación	Fecha	Temp.	Conduc.
1. Fuencarral. FBPD-1.....	Campo Pozos (CP) de Fuencarral.....	16/7/93	20 °C	264 μS
2. Fuencarral. FE-1.....	CP de Fuencarral.....	16/7/93	20 °C	293 μS
3. Móstoles-15. El Polígono.....	CP de Móstoles.....	19/7/93	18 °C	542 μS
4. Valdelamasa.....	CP El Goloso.....	20/7/93	20 °C	310 μS
5. Montealinas.....	CP de Montealinas (Pozuelo).....	21/7/93	25,5 °C	521 μS
6. Batres-P5.....	CP de Batres.....	22/7/93	20,5 °C	254 μS
7. Fuenlabrada.....	CP de Fuenlabrada.....	22/7/93	20 °C	468 μS

actúa como floculante. En todos los casos, el volumen de aire inyectado fue superior a 140 m³.

Muestras de aguas

Las aguas superficiales de la Comunidad de Madrid están integradas por las cuencas de los ríos Jarama (Guadalix, Manzanares, Henares y Tajuña) y Guadarrama, ambos afluentes del Tajo. Todas estas cuencas se encuentran muy reguladas y antropizadas con numerosos vertidos. Como ríos representativos hemos tomado el Guadalix, Guadarrama y Jarama. La calificación de las aguas en los tramos muestreados, representados en la figura 1, es según Cubillo (1986) potable previo tratamiento físico y desinfección el río Guadalix y no potabilizable el Guadarrama y Jarama, aunque sí aptos para riego. Entre estas calificaciones se encuentran las restantes cuencas de la Comunidad. La tabla 3 indica algunos parámetros fisicoquímicos en los puntos de muestreo, que nos orientan en la interpretación de los resultados isotópicos.

Las aguas subterráneas están presentes en los acuíferos del Terciario detrítico, las calizas Cretácicas del borde de la sierra, los aluviales asociados a los ríos y las calizas de los páramos. Su explotación es moderada, no sufriendo contaminación generalizada más que los aluviales de los ríos. En nuestro estudio se han muestreado siete pozos correspondientes todos al acuífero detrítico, por ser el más extenso e importante. La figura 1, muestra la localización geográfica de los pozos y en la tabla 4 se indican las fechas de muestreo y parámetros físicos. El flujo principal del acuífero se produce desde las zonas de recarga en los interfluvios al fondo de los cauces, que corresponden a zonas de descarga (López-Vera, 1984). Las aguas son potables y de excelente calidad. El quimismo varía con el flujo y la litología, pero en general pasa de facies bicarbonatadas cálcicas en las zonas de recarga a sulfatadas magnésicas y cloruradas en las zonas de descarga (López-Vera, 1977).

La técnica de muestreo es la convencionalmente empleada para la medida de carbono-14, mediante precipitación del carbono como BaCO₃. En algunos casos se sustituyó el floculante FeSO₄ por Ca(OH)₂ para preservar la composición natural de los sulfatos, que también precipitan en forma de BaSO₄, con la intención de efectuar posteriores análisis isotópicos del azufre. En la obtención de carbonatos de aguas superficiales se utiliza-

ron dos bidones de 30 l y en los pozos, bidones plásticos de 120 l de capacidad.

Técnicas analíticas

El carbono, transformado en BaCO₃, se analizó isotópicamente en un IRMS (Espectrómetro de masas de relaciones de isótopos) VG PRISM-II en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid. Las muestras se gasificaron a CO₂ en un sistema ISOCARB (VG) mediante reacción con H₃PO₄ al 103 % y 90° C. La reacción ácida se aprecia más lenta que para el CaCO₃. Para verificar su cuantificación algunas muestras también se gasificaron a través de un analizador elemental Carlo Erba 1108 por combustión a 1.800° C, con unos resultados idénticos a los obtenidos vía reacción ácida. Todas las muestras se analizaron por duplicado, con una reproductibilidad (1 σ) en $\delta^{13}\text{C}$ dentro de 0,2 ‰. Los valores deltas van referidos al patrón internacional de referencia PDB.

Discusión de resultados

En la tabla 5 se presentan los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ respecto al PDB obtenidos en los análisis de las muestras analizadas.

Los trabajos más detallados sitúan el valor de fondo atmosférico del hemisferio norte en verano en -8,4 ‰ (Mook *et al.*, 1983) el valor de -9,81 ‰ obtenido en Lozoya (Sierra de Madrid) es consistente considerando la gran masa vegetal asentada en el lugar, bosques de coníferas, en rápido desarrollo —con fuerte actividad fotosintética— durante las fechas veraniegas del muestreo y el absoluto predominio de plantas tipo C-3 (Ciclo de Calvin-Benson). Estas tienden a asimilar CO₂ muy ligero, con

Tabla 5.—Resultado de los análisis de ^{13}C

Muestras atmosféricas	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$	Pozos	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$	Ríos	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{‰}$
Lozoya	-9,81	Batres	-13,92	Jarama en Talamanca	-11,85
Estrecho	-11,16	Fuenlabrada.....	-13,98	Jarama en Algete.....	-7,07
Arganda.....	-11,54	Móstoles.....	-14,11	Guadalix P-1	-10,42
Moratalaz	-12,05	Montealinas.....	-14,54	Guadalix P-3	-10,10
Ciudad Universitaria.....	-12,21	Goloso.....	-14,55	Guadarrama P-3	-8,35
Móstoles.....	-13,06	Fuencarral. FE-1	-15,13	Guadarrama P-6	-9,03
Alameda de Osuna.....	-13,17	Fuencarral. FPD-1.....	-15,67		
Carabanchel	-14,06				
Avenida de América	-14,25				
Tres Cantos	-14,55				
Aluche.....	-14,64				

un $\delta^{13}\text{C}$ en torno al -27‰ , y producen un CO_2 disuelto en el suelo de aproximadamente -22‰ . La proximidad de la trampa al suelo puede potenciar esta ligera distorsión (Lerman, J. C., 1972).

La Academia de Ciencias de Estados Unidos estima que el 59,9 % del CO_2 que impurifica antrópicamente el aire tienen su origen en los medios de transporte, el 18,7 % en procesos de fabricación, el 12,5 % la producción eléctrica, el 6,3 % calefacciones y el 2,6 % la deposición de basuras como se sintetiza en la tabla 1. En cualquier caso la quema de combustibles fósiles, con un $\delta^{13}\text{C}$ medio de -26‰ es con seguridad la fuente contaminante principal en el área de Madrid.

Las muestras recogidas en las trampas situadas en las zonas de Estrecho, Moratalaz y Ciudad Universitaria poseen valores moderados ($\delta^{13}\text{C}$ de $-11,16$ a $-12,21 \text{‰}$) probablemente a causa del efecto diluyente producido por la proximidad de extensas zonas verdes. En ese rango de valores se encuentra también las muestras de la atmósfera de Arganda del Rey. Algo más elevado es el valor de las muestras de Móstoles ($-13,06 \text{‰}$) y Alameda de Osuna, en las proximidades a la carretera N-II ($-13,17 \text{‰}$). Carabanchel ($-14,06 \text{‰}$), avenida de América ($-14,25 \text{‰}$), Tres Cantos ($-14,55 \text{‰}$) y Aluche en las cercanías de la N-V ($-14,64 \text{‰}$) presentan los valores que denotan mayor contaminación atmosférica. El valor de Tres Cantos, un pueblo a unos 25 km al N de Madrid, podría deberse a una creciente población y actividad industrial o quizás al arrastre de la contaminación de Madrid capital por vientos del SW, que son los predominantes. Por otra parte se observa que fue muestreado en solitario al menos una semana antes que los demás. En futuros trabajos se cuantificará el CO_2 atrapado con objeto de establecer la correlación entre su concentración en el aire y la relación isotópica del carbono.

Con respecto a los ríos, las relaciones isotópicas obtenidas en los dos puntos muestreados señalan

diferencias significativas. En ambos casos parecen determinadas por la disolución de calizas mesozoicas, que se localizan de forma discontinua en el borde del acuífero detrítico. Estas calizas son de origen marino (Wright *et al.*, 1991) con valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos al cero, que por fraccionamiento isotópico durante el proceso de disolución produce deltas semejantes a los obtenidos ($-9,03$ y $-10,42 \text{‰}$). En el Jarama se estudió un tramo de mayor longitud y se observó un cambio brusco en la relación de $\delta^{13}\text{C}$ para los puntos muestreados ($-7,07$ y $-11,85 \text{‰}$). Probablemente estos resultados están afectados por la presencia de carbonatos generados por la actividad biológica ($\delta^{13}\text{C}$ de -15 a -30‰) que se ve favorecida debido a los numerosos aportes de efluentes ricos en materia orgánica.

Los siete pozos analizados pertenecientes al acuífero del Terciario detrítico, presentan un estrecho margen de variación con valores $\delta^{13}\text{C}$ entre $-13,92$ y $-15,67 \text{‰}$. Estos valores están determinados por el flujo del agua subterránea y se relacionan con sus facies hidroquímicas. Nuestros datos guardan relación con datos anteriores (López-Vera *et al.*, 1981) los valores medios de $\delta^{13}\text{C}$ en las zonas de recarga son de $-16,0 \text{‰}$ en el interfluvio Guadarrama-Manzanares y de $-16,2 \text{‰}$ en el interfluvio Jarama-Henares, mientras que los valores medios en las zonas de descarga, son para el fondo del valle del río Manzanares de $-11,8 \text{‰}$ y en el Jarama de $-7,8 \text{‰}$. La tendencia general es pues de hacerse menos negativos desde las zonas de recarga a las de descarga. Lógicamente en la zona de recarga el contenido en $\delta^{13}\text{C}$ procede del CO_2 biogénico del suelo, con plantas de tipo CAM por las condiciones semiáridas de la región. Este CO_2 tiene un valor medio de -18‰ $\delta^{13}\text{C}$ pero la presencia de costras carbonatadas edáficas diluyen este valor a -16‰ . En su recorrido por el acuífero el agua va diluyendo carbonatos de la formación con valores menos negativos, al tiempo que se producen intercambios

químicos e isotópicos con las arcillas del medio (López-Vera, 1977). Los pozos muestreados presentan valores coherentes con este modelo y reflejan su proximidad a las áreas de recarga. Por tanto, en el caso de las aguas subterráneas del acuífero del Terciario detrítico de Madrid, las variaciones en $\delta^{13}\text{C}$ no reflejan procesos de contaminación, sino procesos geoquímicos naturales.

Conclusiones

De este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

— Es posible el análisis de ^{13}C mediante la captura de CO_2 atmosférico mediante trampas acuosas en medio básico pasándolo a $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- y CO_3^{2-} y precipitándolo con floculantes comunes (sulfato de hierro). El IRMS ha discriminado diversas relaciones isotópicas de ^{13}C en el rango de delta $-9,03$ a $-15,67$ ‰ PDB para el carbono atmosférico y de delta $-13,92$ a $-15,67$ ‰ PDB para el ^{13}C de los carbonatos disueltos en aguas subterráneas. Para aguas superficiales el rango se encuentra entre valores de $\delta -7,07$ y $-11,85$ ‰ PDB de ^{13}C .

— Se ha discriminado isotópicamente el contenido de CO_2 atmosférico de la combustión de combustibles fósiles (originados por el tráfico y calefacciones) en zonas de fuerte contaminación como Aluche ($\delta^{13}\text{C} = -14,64$ ‰), de zonas de contaminación media como Moratalaz ($-12,05$ ‰) o zonas hipotéticamente poco contaminadas como Lozoya del Valle, en la Sierra madrileña ($-9,81$ ‰). El fondo atmosférico es de $\delta^{13}\text{C} = -7$ ‰.

Estas desviaciones negativas en el contenido del ^{13}C no pueden ser íntegramente atribuidas a la quema de combustibles fósiles, pues la respiración de la vegetación se ha estimado que contribuye al menos en un -1 ‰ a estos valores.

— En las aguas subterráneas del acuífero del Terciario detrítico, las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ están en relación con el sistema de flujo y la permanencia del agua en el acuífero, los valores menos negativos (Batres, Fuenlabrada), corresponden a zonas próximas de recarga y presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ de $-13,92$ y $-13,98$ ‰. Mientras los pozos más profundos o próximos a las zonas de descarga, presentan valores de $-15,67$ ‰. Todos estos valores están relacionados con los procesos geoquímicos y la relación del agua y el suelo a lo largo del flujo.

— El contenido de ^{13}C en las aguas subterráneas está condicionado por la mezcla de carbonatos inorgánicos de la formación, con valores de delta próximos a cero y valores más negativos de ^{13}C del car-

bono presente en el suelo incorporando agua durante su infiltración.

— En las aguas superficiales, el valor de $\delta^{13}\text{C}$ varía con el aporte de efluentes por lo que no parece una técnica adecuada para estudios específicos de contaminación, a no ser que sea como complemento de otros indicadores como ^{15}N y ^{18}O o problemas muy puntuales.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo forma parte de la Tesis de Licenciatura del segundo de los firmantes y ha sido financiado por el Proy. PB88-0172 de la DGICYT.

Referencias

- Cubillo, F. (1986). Situación actual de la calidad de las aguas en los ríos de la Comunidad de Madrid. Ed. Consej. O.P. y Transportes de CAM. PIAM, tomo 9, 339 págs.
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. and Stauffer, B. (1986). Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature* (London) 324, 237-238.
- Golubic, S., Krumbein, W. E. and Scheneider, J. (1979). The carbon cycle. In: *Biochemical Cycling of Mineral - Forming Elements* (P.A. Trudinger and D. J. Swaine, eds.), págs. 29-45. Elsevier Scientific Publishing Co., New York.
- Hoefs, J. C. (1980). *Stable Isotope Geochemistry*. Springer Verlag. N.Y. 208 págs.
- Lerman, J. C. (1972). Soil- CO_2 and groundwater: carbon isotope composition. In: T. A. Reafter and T. Grand-Taylor (Editors). Prof. 8th Int. Conf. on Radiocarbon dating. R.S. N.Z. Washington. D93-D105.
- Lerman, J. C. (1974). Discussion on stable isotopes in groundwaters. In: *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*. OEIA. Vienne, 224-258.
- López Vera, F., Lerman, J. C. and Müller, A. (1981). A preliminary isotopic reconnaissance of the Madrid basin aquifer. *Journal of Hydrology* 54, 151-166.
- López Vera, F. (1984). Las aguas subterráneas en la Comunidad de Madrid. Ed. Consej. O.P. y Transportes de CAM. PIAM, tomo 7, 198 págs.
- Mook, W. G., Koopmans, M., Carter, A. F. and Keeling, C. D. (1983). Seasonal, latitudinal, and secular variations in the abundance and isotopic ratios of atmospheric carbon dioxide. 1. Results from land stations. *J. Geophys. Res.* 88, 10915-10933.
- Mook, W. G. (1986). ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Netherlands J. Sea Res.* 20, 211-223.
- Wright, V. P. and Alonso Zarza, A. M. (1991). Significado de la composición isotópica (^{13}C y ^{18}O) en paleosuelos carbonatados. Mioceno de la Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, 11.

Recibido el 3 de noviembre de 1994

Aceptado el 6 de junio de 1995