

LA PIRITA COMO CATALIZADORA DE LOS PROCESOS DE ATENUACIÓN NATURAL DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATOS EN OSONA (BARCELONA)

A. SOLER ⁽¹⁾, N. OTERO ⁽²⁾, A. MENCIO ⁽³⁾, J. MAS-PLA ⁽⁴⁾ Y C. TORRENTO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient; Departament de Cristal·lografia, Mineralogia y Dipòsits Minerals, Fac. Geologia. Univ. Barcelona. C/ Marti i Franqués s/n, 08028 Barcelona, albertsolergil@ub.edu

⁽²⁾ Unitat de Hidrogeologia, Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC. notero@ub.edu

⁽³⁾ Area de Geodinàmica. Dept. Ciències Ambientals. Universitat de Girona. Anna.Mencio@uab.es

⁽⁴⁾ Unitat de Geodinàmica Externa i Hidrogeologia, Departament de Geologia; i Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals; Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra, josep.mas.pla@uab.es

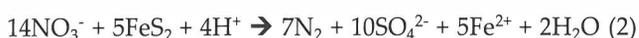
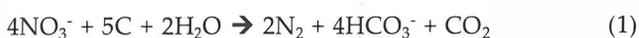
RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de un estudio en el cual se caracteriza la distribución y la evolución de la concentración de nitratos en las aguas subterráneas de Osona (provincia de Barcelona), con el objetivo de determinar la presencia de procesos de atenuación natural, el alcance de estos y el papel que juegan en estos procesos las piratas diseminadas en los sedimentos y su distribución espacial.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por nitratos es uno de los problemas más importantes, desde el punto de vista de la afección a la calidad de las aguas subterráneas en nuestro país, como consecuencia al uso intensivo de fertilizantes sintéticos y orgánicos, vertidos de residuos ganaderos, pérdidas de pozos negros y redes de saneamiento en mal estado. La concentración máxima de nitratos permitida por la directiva 80/778/CEE en aguas destinadas al consumo humano es de 50 mg/L, sin embargo, a menudo las aguas de los acuíferos de nuestro país presentan concentraciones más elevadas llegando hasta valores 10 veces superiores a esta cantidad. Estas aguas tienen que ser depuradas antes de su consumo ya que la ingestión de altas concentraciones de nitratos puede provocar la enfermedad metahemoglobina en niños y bebés, mientras que algunas observaciones sugieren también que los compuestos nitrogenados actúan como iniciadores de cánceres en humanos (Magee and Barnes, 1956).

La presencia de determinadas bacterias (*Pseudomonas*, *Thyobacillus*, etc...), puede dar lugar a procesos de desnitrificación y por tanto a una bioremediación natural del acuífero. Estos procesos, tienen lugar bajo condiciones reductoras, que si existen, suelen darse en la zona saturada. Las reacciones de desnitrificación dan lugar a una disminución de la concentración en nitratos a la vez que aumentan sus composiciones en $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con una relación de 2:1 (Amberger and Schmidt, 1987; Böttcher et al. 1990, entre otros). Los procesos de desnitrificación pueden estar relacionados con la oxidación de materia orgánica (reacción 1) o de piratas (reacción 2).



Determinar la existencia de estos procesos de desnitrificación, es de vital importancia para predecir y evaluar el estado de las reservas futuras de agua de boca. Los análisis clásicos de agua sólo permiten conocer el grado de contaminación por nitratos de ésta, pero no permiten discriminar su origen, ni si tiene lugar algún proceso de atenuación natural.

La comarca de Osona es una de las zonas clasificadas como *vulnerables por contaminación de nitratos por fuentes agrarias* por la directiva 91/767 de la Unión Europea. En esta zona de 1263,8 km² existen más de 1000 granjas de cerdos, la mayor parte situadas en una área reducida, con un número de cabezas de ganado de cerca de 1.000.000 cerdos, 100.000 vacas y 60.000 ovejas. Esta intensa actividad ganadera produce grandes cantidades de residuos orgánicos, principalmente purines procedentes de las granjas de cerdos. Una pequeña parte de éstos es procesada en plantas de tratamiento, y el resto es utilizado en agricultura como fertilizante orgánico.

Hidrogeológicamente la zona estudiada está constituida por una serie de acuíferos desarrollados en niveles de carbonatos y de areniscas carbonatadas, donde la porosidad está principalmente desarrollada con la presencia de una importante red de fracturación. En este sistema, los niveles acuíferos profundos se encuentran parcialmente aislados por niveles de marga que actúan como acuitardos. Los niveles aluviales también constituyen acuíferos explotables, siendo éstos los principales receptores de la aplicación de fertilizantes, y desde los cuales tiene lugar su lixiviación inducida por el bombeo a niveles inferiores.

Vitòria (2004); Vitòria et al., (2003) pusieron de manifiesto, a partir de datos de isótopos estables, la existencia de procesos de desnitrificación en una pequeña área situada entre las poblaciones de Manlleu y Torelló (fig. 1), en el sector norte del área de estudio. Estos autores, a partir de la composición isotópica de azufre y oxígeno del sulfato disuelto observaron la existencia de piratas en los materiales terciarios del acuífero, así como el papel preponderante que jugaba la oxidación de estos sulfuros en los procesos de atenuación natural de la contaminación por nitratos. El objetivo de este trabajo es determinar el grado de alcance regional de los procesos de desnitrificación, el papel que juegan las piratas, así como determinar la distribución de estas en los materiales terciarios de la región con la finalidad de predecir su potencial descontaminante.

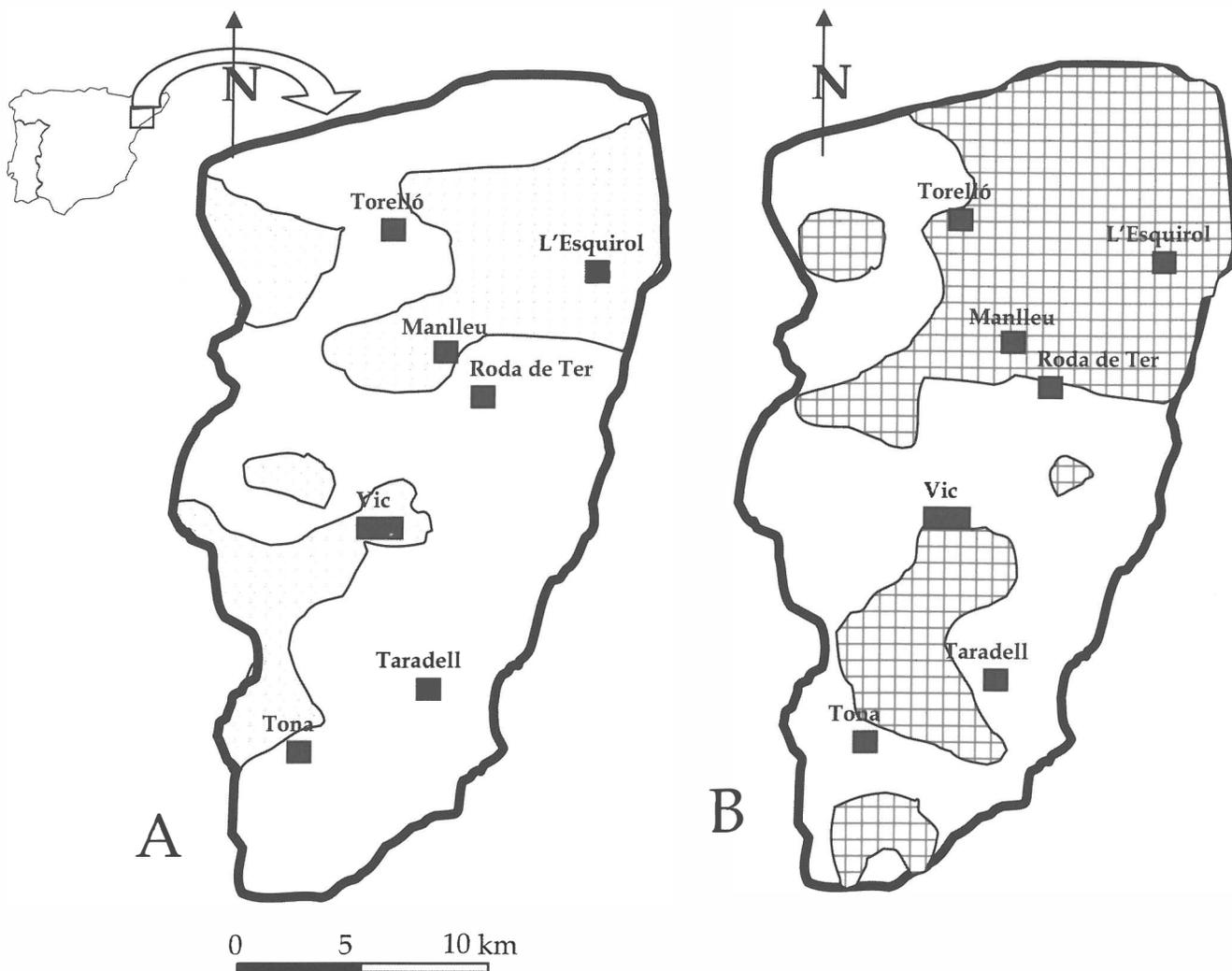


Figura 1: A) mapa de distribución de valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ superiores a +15‰ en el área de estudio, indicando aquellas zonas donde tiene lugar una atenuación de la contaminación significativa. B) mapa de la distribución de valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ inferiores a -5‰ que indican la existencia de piritas diseminadas.

METODOLOGÍA

Se ha realizado a lo largo de un año un seguimiento mensual de la concentración de nitrato en 60 pozos, y con un carácter semestral un muestreo exhaustivo químico (cationes, aniones y trazas) e isotópico. La metodología utilizada se ha basado en los resultados de los trabajos de Vitória (2004) y Vitoria et al., (2003) que recomiendan, junto con las analíticas hidroquímicas clásicas, realizar un estudio multi-isotópico ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\text{T}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) para determinar la existencia de desnitrificación y de los procesos que la controlan.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de las muestras estudiadas oscilan de +5 a +35‰, los valores comprendidos entre +8 y 15‰ corresponden a nitratos procedentes de la nitrificación del amonio de los purines, y una única muestra con un valor de +5‰ corresponde a nitrato procedente de fertilizantes sintéticos. Las muestras con los nitratos de valores isotópicos más altos ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ mayor a +15.5‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mayor a +7.8‰), corresponden a aquellas que han sido afectadas por procesos de desnitrificación, disminuyendo la concentración de nitra-

tos. Esta reacción describe un proceso de destilación Raleigh donde el factor de enriquecimiento isotópico depende de los materiales y características del acuífero. A partir de los factores de enriquecimiento extremos encontrados por Pauwels et al. (2000) y Aravena y Robertson (1998) de -4‰ i -22‰, respectivamente, se ha determinado que la atenuación natural varía entre 60-95%, ó entre 10-40%, respectivamente. Se ha puesto de manifiesto que las muestras con un grado de desnitrificación más elevado corresponden al sector norte y al sector suroeste del área de estudio (Fig. 1).

Debido a la mineralogía carbonatada del acuífero, que provoca grandes concentraciones en bicarbonatos que taponan su composición isotópica, la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica no se ha podido evaluar ni descartar mediante la composición isotópica del Carbono Inorgánico Disuelto en las aguas (CID).

Para comprobar el papel de la oxidación de sulfuros en la desnitrificación (reacción 2) se ha determinado la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas. En la mayor parte de las muestras con un grado de desnitrificación importante, la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ presenta valores negativos (Fig. 2), coherentes con los valores de las piritas diseminadas en los materiales del acuífero ($\delta^{34}\text{S}$ entre -11 y -17‰, Viñals et al., 2002), mientras que algunas de las muestras cuyos valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ indican que no han

sufrido desnitrificación presentan valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ positivos correspondientes al sulfato de los propios purines (Vitoria, 2004). El resto de muestras que no han sufrido desnitrificación, presentan valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ negativos coherentes con los valores de las piritas, poniendo de manifiesto la oxidación de estas en la zona no saturada. Además, la composición isotópica del oxígeno del sulfato de las muestras desnitrificadas proyecta en el campo experimental, definido por Van Stempvoort y Krouse (1994), de oxidación abiótica o bacteriológica de piritas, en un diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$.

Para conocer la distribución de las piritas en los materiales terciarios, se ha utilizado indirectamente la composición isotópica del sulfato disuelto en el agua. Así en la figura 2, se ha representado la distribución de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en el sector estudiado, destacando las zonas donde la composición isotópica presenta valores inferiores a -5‰, indicando una mayor influencia de sulfato procedente de oxidación de piritas. Se observan dos zonas principales con valores negativos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, una al norte y la otra en el centro de la zona de estudio. Si se compara este mapa con la distribución de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (Fig. 1), donde se han destacado con una trama las zonas con una $\delta^{15}\text{N}$ superior a +15‰, que implica valores más desnitrificados, se comprueba que en la zona norte estas áreas coinciden, pero que en la zona sur el sector con muestras más desnitrificadas está situado más al oeste y no presenta valores tan negativos de $\delta^{34}\text{S}$. Este hecho se explica por la presencia de yesos en este área. Aunque la presencia de piritas parece ser generalizada en buena parte de la zona estudiada, como indican los datos isotópicos de sulfato, no se detecta una atenuación natural en toda el área. Este proceso depende de otros factores, como 1) las condiciones redox, 2) la cantidad de piritas existente en los materiales terciarios, 3) la cinética de oxidación de este mineral, 4) de las aplicaciones de purines y 4) de las bacterias

presentes, entre otros. En este sentido, es importante estudiar en detalle el proceso de desnitrificación por oxidación de piritas.

CONCLUSIONES.

La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ ha permitido determinar que la contaminación de las aguas subterráneas en el área de estudio es debida, principalmente, a las grandes cantidades de purines utilizados como fertilizantes orgánicos. La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, junto con la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, ha sido una herramienta útil para identificar la existencia de procesos de desnitrificación, que afectan las aguas subterráneas de la zona, y determinar que la atenuación natural del acuífero alcanza valores del 60-95% ó 10-40%, según el factor de enriquecimiento utilizado. El uso de otros isótopos estables ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ o $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$) ha permitido la valoración de las causas de la atenuación por desnitrificación, en este caso, asociada a la oxidación de piritas que se encuentran diseminadas en los materiales del acuífero. Debido a la litología carbonatada del acuífero que tampona $\delta^{13}\text{C}$, la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica no se ha podido evaluar ni descartar. Se ha puesto de manifiesto el control que ejerce la presencia de piritas en la atenuación natural de la contaminación (desnitrificación). Los resultados isotópicos han permitido representar sobre un mapa del territorio el grado de atenuación natural y la presencia de piritas, poniendo de manifiesto que esta funciona de manera significativa en los sectores norte y oeste a partir de la oxidación de piritas. Para poder realizar predicciones futuras de la evolución de la contaminación son necesarios estudios de detalle sobre la cantidad de piritas y su cinética de oxidación. El papel puesto de manifiesto en este estudio de la piritas como catalizadora de la descontaminación natural de aguas contaminadas por nitratos, abre nuevas

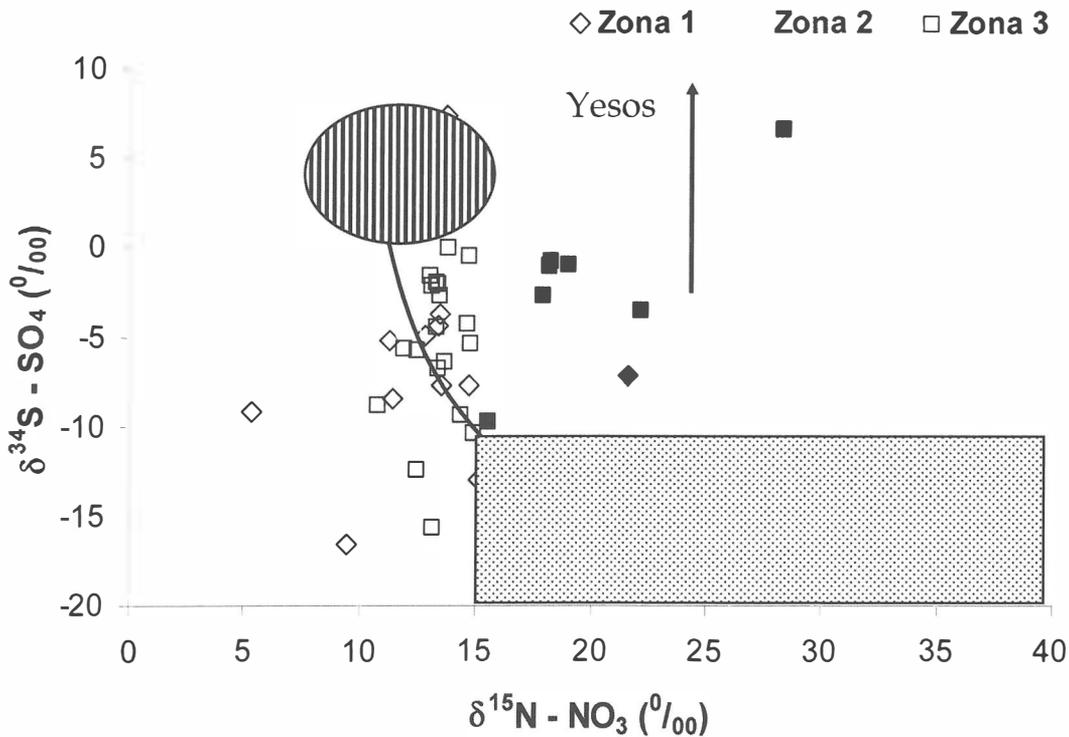


Figura 2: Diagrama $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato versus $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato. Se han representado con el símbolo sólido las muestras con un grado de desnitrificación más elevado. La zona 1 corresponde al sector norte, la zona 2 al sector sureste y la zona 3 al sector suroeste.

perspectivas en cuanto a su uso en barreras permeables reactivas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CICYT 08019-C04-01 y 02 del Gobierno Español y un contrato con el Consell Comarcal d'Osona, la Agència Catalana de l'Aigua y de la empresa Assaporc, y parcialmente por el proyecto SGR2005-00933 de la Generalitat de Catalunya. Queremos agradecer la colaboración de los Serveis Científics Tècnics (Universidad de Barcelona).

REFERENCIAS

- Amberger, A y Schmidt, H.L. (1987).. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2699-2705.
- Aravena, R. y Robertson, W.D. (1998). *Ground Water*, 36 (6), 975-981.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. y Schmidt, H-L. (1990). *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Magee, P.N. y Barnes, J.M. (1956) *British Journal of Cancer*, 10, 114-122.
- Pauwels, H., Foucher, J-C. y Kloppmann, W. (2000). *Chemical Geology*, 168, 307-324.
- Van Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994). Controls of ^{18}O in sulphate. In: *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxydation* (Eds. Apers y Bowles), 446-480.
- Viñals, E.; Canals, A.; Soler, A.; Teixidor, P. (2002).- VI Isotope workshop. *European Society of Isotope Research. Abstracts* p. 122-123
- Vitòria, L (2004).- Los isótopos de nitrógeno y oxígeno del nitrato disuelto como trazadores de los procesos de atenuación natural y del origen de la contaminación. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona.
- Vitòria, L.; Soler, A. y Canals, A. (2003).- Uso de los isótopos ambientales (N,S,C,O) en la valoración de procesos de re-mediación natural de aguas contaminadas por nitratos; ejemplo de Osona (NE España). In: *El agua y la Ciudad Sostenible. Instituto Geológico y Minero de España, serie: Hidrogeología y Aguas Subterráneas*, v. 11, p.335- 341.