

# Potencial de Atenuación Natural del Nitrato en las Aguas Subterráneas de la Cuenca de Pétrola: Ensayos en Microcosmos

/RAÚL CARREY LABARTA (1,\*), NEUS OTERO PÉREZ (1), ALBERT SOLER i GIL (1), CARLOS AYORA IBAÑEZ (2), JUAN JOSE GÓMEZ ALDAY (3)

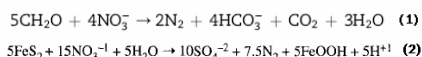
(1) Grupo de Mineralogía Aplicada i Medi Ambient. Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia, Universidad de Barcelona, Martí i Franquès s/n, 08028, Barcelona, España.

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua, IDAEA-CSIC, C/Jordi Girona, 18, 08028 Barcelona, España.

(3) Grupo de Teledetección y SIG. Instituto de Desarrollo Regional. Universidad de Castilla-La Mancha, Campus de Albacete 02071 Albacete, España.

## INTRODUCCIÓN.

El nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es uno de los principales contaminantes de las aguas subterráneas. Su presencia es consecuencia del uso intensivo de fertilizantes sintéticos y orgánicos, vertidos de residuos ganaderos, pérdidas de pozos negros y redes de saneamiento en mal estado. Diversas zonas de España presentan concentraciones en  $\text{NO}_3^-$  muy por encima del límite establecido (50 mg  $\text{NO}_3^-/\text{l}$ ) para el agua de consumo humano. La desnitrificación, que es el paso de  $\text{NO}_3^-$  a nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ) en su ciclo completo, es el proceso más eficiente de atenuación natural que existe. Este proceso se produce bajo condiciones anaerobias donde las bacterias utilizan el  $\text{NO}_3^-$  como medio oxidante. Las bacterias obtienen energía a través de la oxidación de materia orgánica (1) o de compuestos inorgánicos como sulfuros (2) (Rivett et al., 2008).



El estudio de la atenuación natural es importante para el control de la calidad de las aguas subterráneas y su posible uso y explotación. En este sentido, los estudios multi-isotópicos han demostrado ser la mejor herramienta para evaluar y describir este proceso (Kendall et al., 2007). El fraccionamiento asociado al proceso de desnitrificación produce el enriquecimiento en el  $\text{NO}_3^-$  residual de los isótopos pesados  $^{18}\text{O}$  y  $^{15}\text{N}$  siguiendo una pendiente 1:2. (Böttcher et al., 1990). Asimismo, el análisis de la composición isotópica de los solutos que intervienen en las reacciones de

desnitrificación ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) pueden dar una información útil sobre qué reacción predomina (Aravena y Robertson, 1998).

## CONTEXTO GEOLÓGICO Y GEOGRÁFICO.

La cuenca endorreica de la Laguna de Pétrola se sitúa al SE de la Península Ibérica, en la provincia de Albacete. La geología de la cuenca presenta una cobertera mesozoica fracturada y deformada por suaves pliegues. Estas estructuras tienen una dirección NO-SE típica orientación bética. El nivel ARMO está formado fundamentalmente por arenas y lutitas ricas en materia orgánica y sulfuros (pirita) de edad Barreniense-Aptiense (Gómez-Alday et al., 2004). Hidrogeológicamente la cuenca está formada por dos acuíferos superpuestos; un acuífero confinado Jurásico, carbonatado, y un acuífero libre Cretácico de naturaleza siliciclástica.

En la cuenca existe actividad agrícola (regadío) y ganadera, y las aguas residuales de la localidad de Pétrola se vierten sin depurar en el vaso lagunar. Las aguas del acuífero Cretácico presentan una contaminación por  $\text{NO}_3^-$  que alcanza un valor medio próximo a 39 mg/l. A pesar de ello, existen diversas surgencias de agua que no presentan dicha contaminación. Una de las hipótesis para explicar estas diferencias es la capacidad de atenuación natural del  $\text{NO}_3^-$  del nivel ARMO.

## OBJETIVOS.

El objetivo general del proyecto es la determinación a escala de laboratorio del potencial natural de desnitrificación

del nivel ARMO, a través del estudio de la cinética de reducción de  $\text{NO}_3^-$  y el cálculo de los factores de fraccionamiento isotópico asociados a dicha reacción.

## METODOLOGÍA.

Para la consecución de este objetivo se plantean dos tipos de experimentos, en los cuales se ha utilizado la fracción sólida obtenida en el sondeo S3 realizado durante la campaña de 2008. Este material fue conservado en el campo con  $\text{CO}_2$  sólido y congelado a  $-19^\circ\text{C}$  en laboratorio. El agua utilizada, posee un contenido en  $\text{NO}_3^-$  de 50 mg/l, y procede del sondeo 2581 que explota el acuífero Cretácico. Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos:

1) Microcosmos en sistema cerrado. Se han realizado 9 experimentos idénticos en ambiente estanco para poder obtener el valor de  $\delta^{15}\text{N}$  del  $\text{NO}_3^-$  disuelto y, al mismo tiempo, del  $\text{N}_2(\text{g})$  y  $\text{NO}_2^-$  formados. Los experimentos se han preparado en una cámara anaerobia con atmósfera de argón para evitar la presencia de oxígeno. Los microcosmos se han realizado en frascos ISO de 500 ml con septum de liofilización (Wheaton®) y tapón GL 45. En cada microcosmos se han mezclado 75g de sedimento del nivel ARMO con 375 ml de agua procedente del sondeo 2581, previamente desgasificada.

2) Microcosmos con flujo continuo (ensayo en columna). Se ha construido una simulación del medio acuífero a escala mediante una columna de vidrio rellena con material del nivel ARMO (sondeo S-3). Este material se ha mezclado en una proporción de 1 a 3 (p/p) con arena de mar lavada

**palabras clave:** Desnitrificación, ARMO, Microcosmos, Fraccionamiento isotópico

**key words:** Denitrification, ARMO, Microcosms, Isotope fractionation

(Panreac®), a fin de aumentar la permeabilidad de la columna. El montaje y el desarrollo del experimento se han realizado dentro de una cámara anaerobia en atmósfera de argón, manteniendo los niveles de O<sub>2</sub> por debajo del 0,3%. El flujo continuo varió entre 0,05 y 0,1 ml/min.

En ambos ensayos se ha determinado la concentración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, carbono inorgánico disuelto (DIC), carbono orgánico disuelto (DOC), aniones (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). En los sistemas cerrados se han obtenido además los contenidos en cationes mayoritarios y trazas. Los isótopos analizados en la fracción sólida y líquida son: δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>, δ<sup>34</sup>S y δ<sup>18</sup>O del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, δ<sup>15</sup>N y δ<sup>18</sup>O del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Únicamente en los sistemas cerrados se ha llevado a cabo la determinación de δ<sup>15</sup>N del N<sub>2</sub>(g).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los experimentos en sistemas cerrados muestran una evolución de la concentración en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> muy irregular, desde prácticamente invariable en unas muestras hasta llegar a valores por debajo del límite de detección en otras. En estos experimentos el NO<sub>2</sub><sup>-</sup> no alcanza niveles elevados debido a que la reacción de desnitrificación se produce hasta su estadio final pasando todo el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> disuelto a N<sub>2</sub>(g) (Fig. 1).

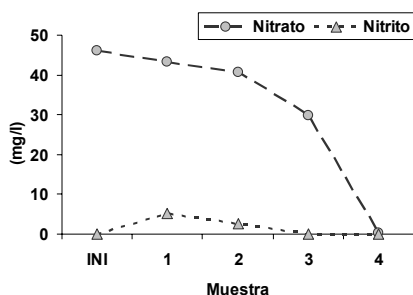


fig. 1. Valores de la concentración (mg/l) de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> determinados en los sistemas estancos.

La evolución de la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el experimento de flujo continuo sugiere la presencia de procesos de atenuación de la contaminación (Fig. 2a). Durante las primeras 250 horas se fijó un flujo continuo de 0,1 ml/min. En este lapso de tiempo la disminución del contenido en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> va acompañada de un aumento en la concentración en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Fig. 2a). Tras esta primera etapa de desnitrificación, el agua muestreada recupera su concentración inicial (300

horas). Al cabo de 1000 horas se ha disminuido el flujo a la mitad, con el objetivo de aumentar el tiempo de residencia del agua en el sedimento hasta 8 días. En esta etapa se observa una disminución de la concentración en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> desde valores de 55 mg/l a 36 mg/l (Fig. 2a). Este experimento sigue realizándose, con una velocidad de flujo menor a fin de comprobar si el tiempo de residencia es un factor limitante en la desnitrificación y poder calcular la cinética de la reacción.

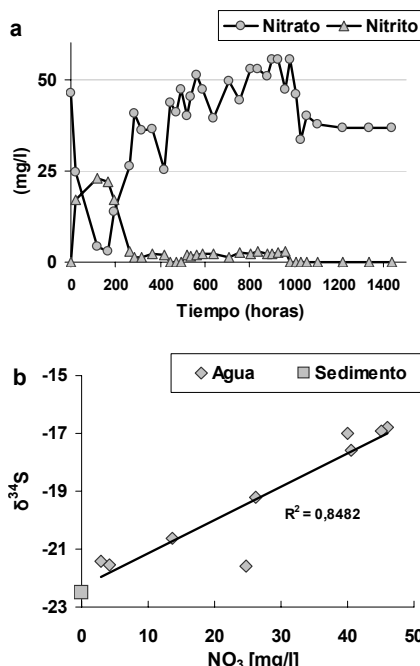


fig. 2. a) Evolución en la concentración (mg/l) de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en el experimento en flujo continuo. b) Valores de δ<sup>34</sup>S del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> respecto a la concentración (mg/l) en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. El cuadrado representa el valor δ<sup>34</sup>S del sedimento.

Cuando se comparan los valores de δ<sup>34</sup>S en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> frente a la cantidad de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> disuelto obtenido en los ensayos, se observa que la disminución de la concentración en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es paralela a una disminución de la δ<sup>34</sup>S del SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> desde valores de -16,8‰ (valor del agua inicial empleada en el ensayo), hasta -21,6‰ que es un valor similar al obtenido en el sedimento -22,5‰ (Fig. 2b). Este comportamiento demuestra que la oxidación de sulfuros presentes en el sedimento ejerce un papel importante en las primeras 250 horas del proceso desnitrificación (Fig. 2b). Actualmente se están determinando los valores de δ<sup>15</sup>N y δ<sup>18</sup>O del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que aportarán los datos necesarios para calcular el fraccionamiento producido. Igualmente

los valores δ<sup>13</sup>C en el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> permitirán conocer la influencia que la materia orgánica tiene en este proceso.

## CONCLUSIONES.

Los resultados indican que el nivel ARMO muestra un potencial desnitrificador capaz de eliminar la mayor parte del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente en el agua subterránea. Sin embargo, su comportamiento varía drásticamente de unas muestras a otras. La cinética de la reacción en un sistema abierto (columnas) ha demostrado ser lenta y sensible al tiempo de residencia. Los primeros análisis isotópicos sugieren que la pirita puede actuar como donador de electrones al menos en los primeros estadios del proceso. Los análisis de δ<sup>15</sup>N y δ<sup>18</sup>O del NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y δ<sup>13</sup>C del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aportarán los datos necesarios para conocer con más precisión este proceso y cuantificar la importancia que tiene cada reacción (1,2) en la desnitrificación.

## AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CICYT CGL-2008-06373-C03-01 del Gobierno Español y PAC08-0187-6481 de la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha.

## REFERENCIAS.

- Aravena, R., Robertson, W.D. (1998): Use of Multiple Isotope Tracers to Evaluate Denitrification in Ground Water: Study of Nitrate from a Large-Flux Septic System Plume. *Ground Water*, **36**, n°6, 975-982.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.-L., (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *J. Hydrol.* **114**, 413-424.
- Gómez-Alday J.J., Castaño S., y Sanz D. (2004): Origen geológico del los contaminantes (sulfatos) presentes en las aguas subterráneas de la Laguna de Pérola. (Albacete, España). *Resultados preliminares. Geogaceta*, **35**, 167-170.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D., (2007): Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd edition, Blackwell Publishing, 375-449.
- Rivett M.O., Buss S.R., Morgan P., Smith J., Bemment C. (2008): Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*, **42**, 4215-4232.