

Uso de los Isótopos Ambientales (N, S, C, O) en la Determinación del Papel de las Piritas como Catalizadoras de Procesos de Atenuación Natural de Aguas Contaminadas por Nitratos: Ejemplo de Osona (NE España)

L. Vitoria, A. Soler y A. Canals

Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals
Universitat de Barcelona
C/Martí i Franquès s/n. , 08028 Barcelona

Resumen

Los valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ de las aguas subterráneas se utilizan para evaluar los procesos de atenuación natural (desnitrificación) de un acuífero de la comarca de Osona (NE España) contaminado por nitratos procedentes principalmente de los purines vertidos en los campos como abono orgánico. La aplicación multiisotópica ha permitido poner de manifiesto que la desnitrificación tiene lugar a partir de la oxidación de piritas, si bien no se ha podido evaluar el papel que juega la oxidación de la materia orgánica en la desnitrificación.

Introducción

Las aguas subterráneas son uno de los mejores recursos de agua de boca debido a su calidad. No obstante su contaminación por nitratos es cada día mayor, 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 ppm, sin embargo, a menudo las aguas de los acuíferos de nuestro país presentan concentraciones más elevadas llegando a 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, además algunas observaciones sugieren que los compuestos nitrogenados actúan como iniciadores de los cánceres humanos (Magee y Barnes, 1956).

En determinadas condiciones, la presencia de bacterias características (*Pseudomonas*, *Thyobacillus*, etc.), puede dar lugar a procesos de desnitrificación y por tanto a una atenuación natural del acuífero. Determinar la existencia de estos procesos de desnitrificación, es de vital importancia para predecir y evaluar el estado de las reservas futuras de agua potable. Los análisis clásicos de agua sólo permiten

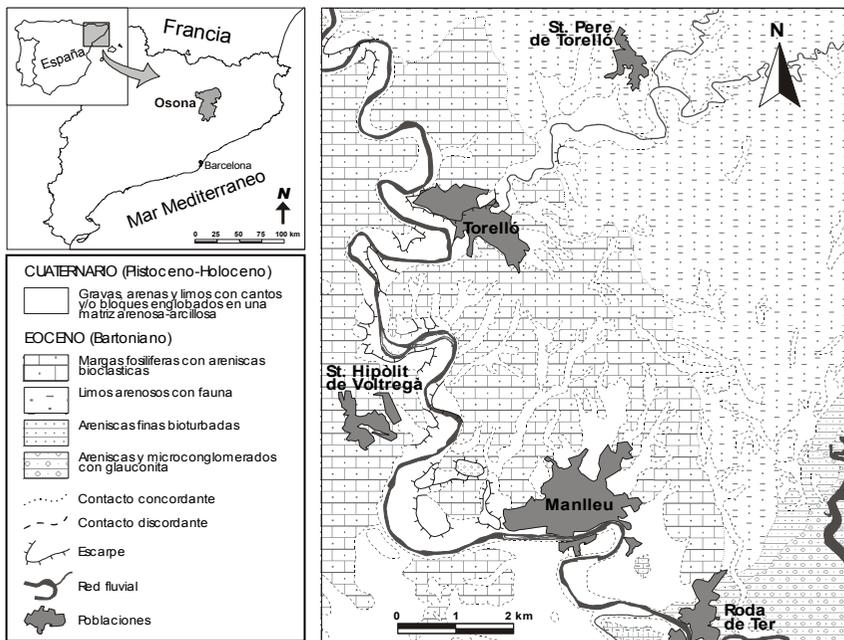


Figura 1.- Situación del área de estudio y mapa geológico de la zona.

conocer el grado de contaminación de ésta por nitratos pero no permiten discriminar su origen, ni si tiene lugar algún proceso de atenuación natural. En este estudio se pretende determinar mediante el uso de isótopos estables (^{15}N , ^{34}S , ^{13}C , ^{18}O) si existen procesos de desnitrificación en una área de la comarca de Osona (NE España), afectada por contaminación de nitratos debida principalmente a partir de purines.

Zona de estudio

La comarca de Osona (NE España) está situada al norte de Barcelona (Figura 1), en la zona este de la Depresión del Ebro, entre el Montseny y los pre-Pirineos. Está constituida por margas azuladas, areniscas finas y calizas de edad Eocena, materiales que forman un acuífero multicapa con aguas ricas en calcio y bicarbonato. Los depósitos de fondo de valle y las terrazas de cauces fluviales están constituidos por gravas, arenas y limos holocenos. Los acuíferos estan sobreexplotados para su uso agrícola y ganadero.

La comarca de Osona es una de las zonas clasificadas como *vulnerables por contaminación de nitratos por fuentes agrarias* por la directiva 91/676 de la Unión Europea. En esta comarca de 1263,8 km² existen más de 1000 granjas de cerdos, la mayor parte situadas en una área reducida, con una población animal 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, tres veces al año, se autoriza su vertido en los campos como fertilizante orgánico. Desgraciadamente, el exceso de vertidos y su mala gestión provoca que a menudo sean vertidos de manera incontrolada. Esta mala práctica agraria da lugar a una contaminación difusa por nitratos en los acuíferos de la comarca. Además el uso adicional de fertilizantes sintéticos, también contribuye a la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas. La zona de estudio, de 38 km² comprende los municipios de Manlleu y Torelló, y en ella se alcanzan concentraciones de hasta 366 mg/L de nitrato en las aguas.

Muestreo y análisis

Se muestrearon, en Octubre del 2001, 38 puntos de agua correspondientes a 32 pozos y 6 fuentes naturales, para estudiar la hidrodinámica de las aguas, caracterizar la contaminación por nitratos, e identificar la existencia o no de procesos de atenuación natural.

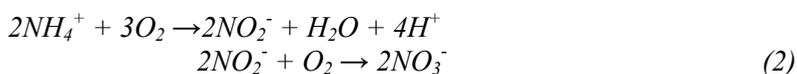
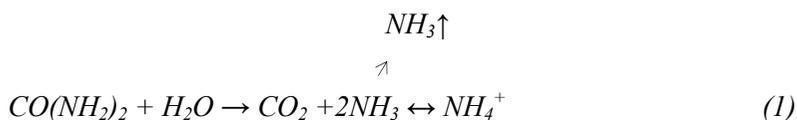
Con estos objetivos se midieron los niveles piezométricos, los parámetros de conductividad, temperatura y pH del agua en campo, y en el laboratorio se analizó la química de elementos mayoritarios y los valores isotópicos $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$. Dichos análisis se realizaron mediante técnicas convencionales en los laboratorios del grupo de Mineralogía Aplicada y Medioambiente y en los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona (SCT). Los estándares de referencia utilizados para los resultados isotópicos son el AIR, el VCTD, el PDB y el VSMOW para la $\delta^{15}\text{N}$, la $\delta^{34}\text{S}$, la $\delta^{13}\text{C}$ y la $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, respectivamente. La reproducibilidad de los valores isotópicos, calculada a partir de estándares analizados sistemáticamente entre las muestras, es de $\pm 0.3\%$ para la $\delta^{15}\text{N}$, $\pm 0.4\%$ para la $\delta^{34}\text{S}$, $\pm 0.2\%$ para la $\delta^{13}\text{C}$, $\pm 0.5\%$ para las $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, y $\pm 0.8\%$ para la $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Resultados y discusión

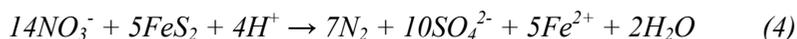
La superficie piezométrica del área estudiada muestra un flujo regional de norte a oeste y sur (Figura 2A). Un mapa de isoconcentraciones de nitratos (Figura 2B) muestra que las aguas tienen concentraciones entre no detectables y 366 mg/L, con valores promedio de 90 mg/L. Esta contaminación difusa se incrementa también de norte al centro del área, a oeste, a sur y a sudeste, con zonas puntuales de máximas concentraciones que corresponden a puntos de mayores vertidos.

La composición isotópica del nitrato disuelto en las aguas varía entre +2.2 a +21.0‰ para la $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y +4.6 a +9.7‰ para la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Figura 3A). La mayor parte de las muestras presentan valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ superiores al +8‰, indicando un origen de los nitratos a partir de la contaminación de purines ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ entre +8 y +15‰; Vitoria et al., 2003). Solo tres muestras presentan valores inferiores que han sido interpretados como correspondientes a aguas contaminadas por fertilizantes sintéticos dado que los fertilizantes tienen una $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ntotal}}$ cercana al 0‰ (Maritotti y Létolle, 1977; Vitoria et al., 2004) o a una mezcla entre ambas fuentes.

Para interpretar estos valores y evaluar si existen procesos de atenuación natural, desnitrificación del acuífero, hay que tener en cuenta las reacciones que tienen lugar en el medio. Cuando los purines o los fertilizantes sintéticos amoniacales son aplicados a los campos, se producen dos reacciones que hacen variar la composición isotópica del amonio residual hacia valores más elevados: la hidrólisis de la urea y la volatilización del amonio (reacción 1) (Heaton, 1986). En la zona no saturada, el amonio residual es nitrificado a nitrato por completo (reacción 2), por lo que generalmente no se observa ninguna variación en la $\delta^{15}\text{N}$.



Posteriormente, bajo condiciones reductoras, que si existen suelen darse en la zona saturada, pueden producirse las reacciones de desnitrificación produciendo una disminución de la concentración en nitratos a la vez que aumentan las composiciones isotópicas $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en una relación de 2:1 (Amberger y Schmidt, 1987; Böttcher et al. 1990, entre otros). Los procesos de desnitrificación pueden estar relacionados con la oxidación de materia orgánica (reacción 3) o de piritas (reacción 4).



En las muestras de esta zona no existe una relación clara entre la concentración de nitratos y su composición isotópica $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$. Al tratarse de una zona con contaminación difusa, con un sistema acuífero multicapa de hidrodinámica compleja y de pozos de brocal, donde se mezclan todos los distintos niveles acuíferos, no se pueden utilizar las concentraciones de nitratos ya que la cantidad inicial en el área de recarga es diferente para cada pozo.

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‰), son interpretadas como aquellas que han sido afectadas por procesos de desnitrificación (Fig. 3A) y por tanto, están afectadas por una atenuación natural, disminuyendo la concentración de nitratos. Esta reacción sigue un proceso de destilación Raleigh (reacción 5) donde ϵ es el factor de enriquecimiento isotópico que depende de los materiales y características del acuífero. A partir de los factores de enriquecimiento extremos encontrados por Pauwels et al. (2000) y Aravena and Robertson (1998), se ha determinado que la atenuación natural varía entre 60-90% o entre 10-35% para ϵ de -4‰ y -22‰, respectivamente.

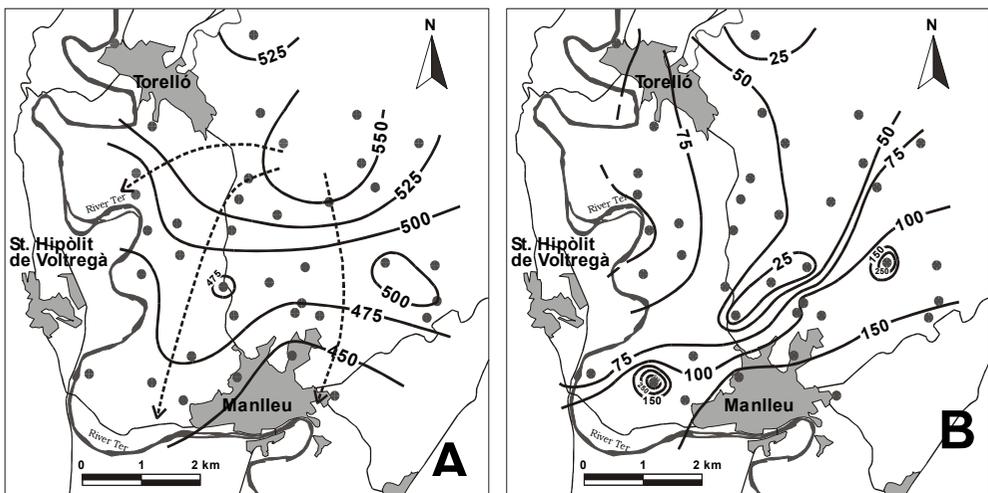


Figura 2.- Los puntos en los mapas A y B representan los puntos de muestreo. A) Superficie piezométrica en msnm; B) Isoconcentraciones de nitratos en mg/L.

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

Una vez establecida y valorada la atenuación natural, conocer las reacciones que controlan el proceso de desnitrificación permitirá predecir el comportamiento futuro de la contaminación. Estas reacciones pueden ser puestas de manifiesto a partir de la combinación de estudios multisotópicos de los solutos involucrados en las reacciones 3 y 4 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$).

En el caso de la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica no se ha podido determinar el papel que pueda jugar esta reacción en la remediación natural del acuífero (Fig. 3B). Las muestras presentan una $\delta^{13}\text{C}$ del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) controlada por el CO_2 disuelto en el suelo y por la disolución de la calcita (CaCO_3) de las margas. Según Clark and Fritz (1997) de acuerdo con el pH de las aguas, el CID de las mismas debería tener una composición entre -14 y -16‰ . Las composiciones más pesadas están afectadas por el aporte de bicarbonato procedente de los carbonatos que forman el acuífero con composiciones cercanas al 0‰ . La cantidad de carbono procedente de estas dos fuentes es tan grande que tampona cualquier contribución isotópica que pudiera proceder de la oxidación de materia orgánica. Esta materia orgánica tendría su origen en los materiales del acuífero o ser los propios

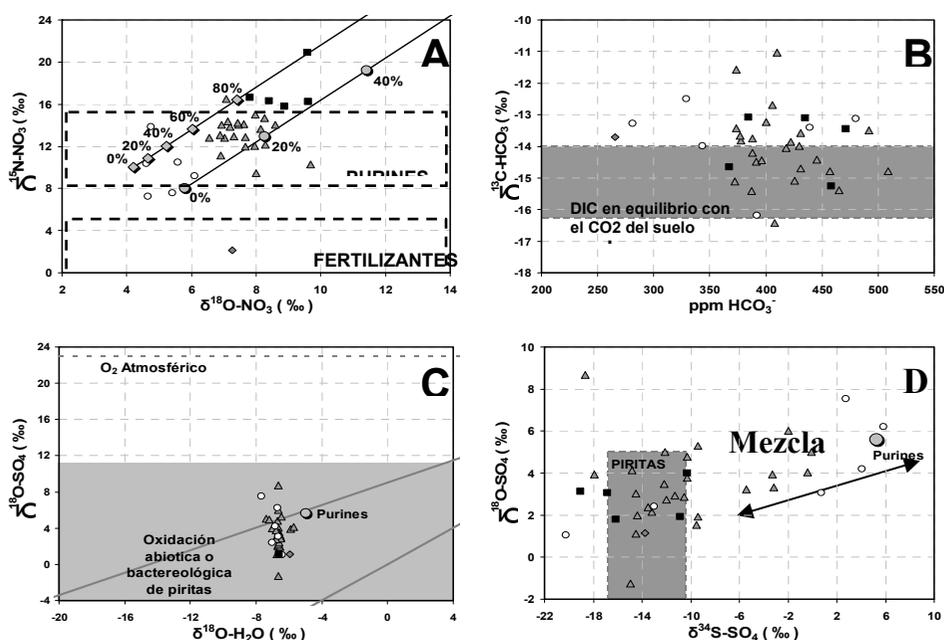


Figura 3.- Relaciones químicas e isotópicas de las muestras de agua separadas en tres grupos. Cuadrados: muestras afectadas por una mayor desnitrificación; círculos: muestras no desnitrificadas procedentes de la contaminación de purines o de mezcla con contaminación por fertilizantes sintéticos; triángulos: muestras afectadas por una desnitrificación intermedia; rombo: única muestra claramente contaminada por el uso de fertilizantes sintéticos. En el gráfico A se representan las rectas de enriquecimiento de los valores isotópicos de los nitratos a partir de dos factores de enriquecimiento extremos: los rombos corresponden a $\epsilon = -4\text{‰}$ y los círculos a $\epsilon = -22\text{‰}$.

procedentes directamente de los purines (Fig. 3D). Las muestras menos afectadas por la desnitrificación son además las que presentan composiciones más cercanas a los purines y las más desnitrificadas los valores más ligeros de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, poniendo de manifiesto el papel de las piritas en la disminución del contenido en nitratos de las aguas.

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 en la agricultura. 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 60-90% o 10-35% 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 servido para valorar 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. Así se ha puesto de manifiesto el control que ejerce la presencia de pirita en la atenuación natural de la contaminación (desnitrificación). El hecho de encontrarnos con una litología de acuífero carbonatada que tampona la composición isotópica de los compuestos de carbono en las aguas, la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica no se ha podido evaluar ni descartar. Para poder realizar predicciones futuras de la evolución de la contaminación son necesarios estudios de detalle sobre la cantidad de pirita y su cinética de oxidación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado mediante los proyectos REN2002-04288-CO2-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y el proyecto SGR01-00073 de la Generalitat de Catalunya. Los autores agradecen a la Agència Catalana del Aigua de la Generalitat de Catalunya (A. Ginebreda, J. Fraile, entre otros) la colaboración logística prestada.

Referencias bibliográficas

- Amberger, A y Schmidt, H.L. (1987) Natürliche Isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2699-2705
- Aravena, R. y Robertson, W.D. (1998) Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground-water: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*, 36 (6), 975-981.
- Böttcher, J., Strelbel, O., Voerkelius, S. y Schmidt, H-L. (1990) Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Clark, I.D. y Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, 328pp.
- Heaton, T.H.E. (1986) Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 59, 87-102.

- Magee, P.N. y Barnes, J.M. (1956) The production of malignant hepatic tumor in the rat by feeding dimethyl-nitrosamine. *British Journal of Cancer*, 10, 114-122.
- Mariotti, A. y Létolle, R. (1977) Application de l'étude isotopique de l'azote en hydrologie et hydrogéologie – Analyse des résultats obtenus sur un exemple précis: le Bassin de Mélarchez (Seine-et-Marne, France). *Journal of Hydrology*, 33, 157-172.
- Pauwels, H., Foucher, J-C. y Kloppmann, W. (2000) Denitrification and mixing in a schist aquifer: Influence on water chemistry isotopes. *Chemical Geology*, 168, 307-324.
- Van Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994) Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in sulphate. En: C. N. Alpers y D. W. Blowes (Editores) *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation*, 446-480.
- Viñals, E., Canals, A. Soler, A. y Teixidor, P. (2002) Influence of oil dump remediation on $\delta^{34}\text{S}$ of dissolved sulfate in a Llobregat creek (Catalonia, NE Spain), VI Isotope workshop. *European Society of Isotope Research. Abstracts* p. 122-123.
- Vitoria, L., Soler, A. y Grandia, F. (2003). Evolution of the chemical (NH_4) and isotopic ($\delta^{15}\text{N-NH}_4$) composition of pig manure in an experimental pit. *Proceedings del 40 International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*.
- Vitoria, L., Otero, N., Canals, A. y Soler, A. (2004). Tracers of fertiliser pollution in soils and waters, part II: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science and Technology*, submitted.
- Wassenaar, L.I. (1995) Evaluation of the origin and fate of nitrate in Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Applied Geochemistry*, 10, 391-405.
- Referencia de este artículo:
- Vitoria, L., Soler, A. y Canals, A. (2004): Uso de los Isótopos Ambientales (N, S, C, O) en la Determinación del Papel de las Piritas como Catalizadoras de Procesos de Atenuación Natural de Aguas Contaminadas por Nitratos: Ejemplo de Osona (NE España). En: L. Barbero y M.P. Mata (Eds.). *Geoquímica Isotópica Aplicada al Medioambiente, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía (ISSN: 1698-5478)*, 1, 55-62.