

Estudio multi-isotópico de la atenuación natural de la contaminación por nitratos en un sistema acuífero regional: Plana de Vic (Osona, NE España)

Multi-isotopic methods applied to monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system: Plana de Vic (Osona, NE Spain)

N. Otero ^(1,3), A. Menció ⁽²⁾, C. Torrentó ⁽¹⁾, A. Soler ⁽³⁾ y J. Mas-Pla ^(2,4)

⁽¹⁾ Grup de Hidrogequímica, Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC.C/ Lluís Solé i Sabarís s/n, 08028, Barcelona, notero@ub.edu, torrento@ija.csic.es

⁽²⁾ Àrea de Geodinàmica, Dept. Ciències Ambientals, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, 17071, Girona Anna.Mencio@uab.es

⁽³⁾ Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient; Dept. de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Fac. Geologia, Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, albertsolergil@ub.edu

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

ABSTRACT

The presence of nitrate in groundwater of the Osona area is derived from the intensive cattle raising. Even though local administration regulates and controls the present use and distribution of manure as fertilizer, according to legal application rates, nitrate pollution in Osona shows the effect of decades of uncontrolled manure application. Vitòria (2004) using stable isotopes determined the presence of denitrification processes (natural attenuation of nitrate pollution) in a small area located in the Osona province. The main goal of this still on-going research (2005-2006) is to determine the extent of denitrification at a regional scale, and the processes that control natural attenuation, using multi-isotopic methods (δD , $\delta^{18}O$, $\delta^{34}S$, $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$). Results show that denitrification is active in two areas, and that this process is linked to pyrite oxidation. In the studied area, data do not allow to identify the role of organic matter oxidation in denitrification. The observed denitrification processes reveal optional strategies for nitrogen attenuation.

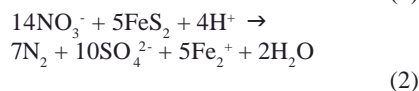
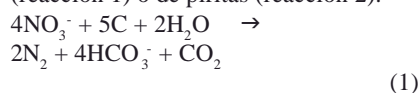
Key words: nitrate pollution, denitrification, multi-isotopic, groundwater.

Geogaceta, 41 (2007), 151-154
ISSN: 0213683X

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 del 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 diez 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 meta-hemoglobina en niños y bebés (Magee y Barnes, 1956), y algunos autores también sugieren que los compuestos nitrogenados pueden actuar como iniciadores de cánceres en humanos (Ward *et al.*, 2005, Wolkmer *et al.*, 2005).

La presencia de determinadas bacterias 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. Los procesos de desnitrificación pueden estar relacionados con la oxidación de materia orgánica (reacción 1) o de piritas (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. Vitòria (2004) y Vitòria *et al.* (2003), pusieron de manifiesto la existencia de procesos de desnitrificación en una pequeña área situada en el sector norte del área de estudio. Estos autores, a partir de datos multi-isotópicos, observaron la existencia de piritas 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 la desnitrificación, así como identificar, los procesos que la controlan, utilizando técnicas isotópicas (δD_{H_2O} , $\delta^{18}O_{H_2O}$, $\delta^{34}S_{SO_4}$, $\delta^{18}O_{SO_4}$, $\delta^{15}N_{NO_3}$, $\delta^{18}O_{NO_3}$ y $\delta^{13}C_{DIC}$).

Zona de Estudio

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 porcino, la mayor parte situadas en un área reducida, con un número de cabezas de ganado de cerca de 1.000.000 de porcino, 100.000 de bovino y 60.000 de ovino. Esta intensa actividad ganadera produce grandes cantidades de residuos orgánicos, principalmente purines. Una pequeña parte de éstos es

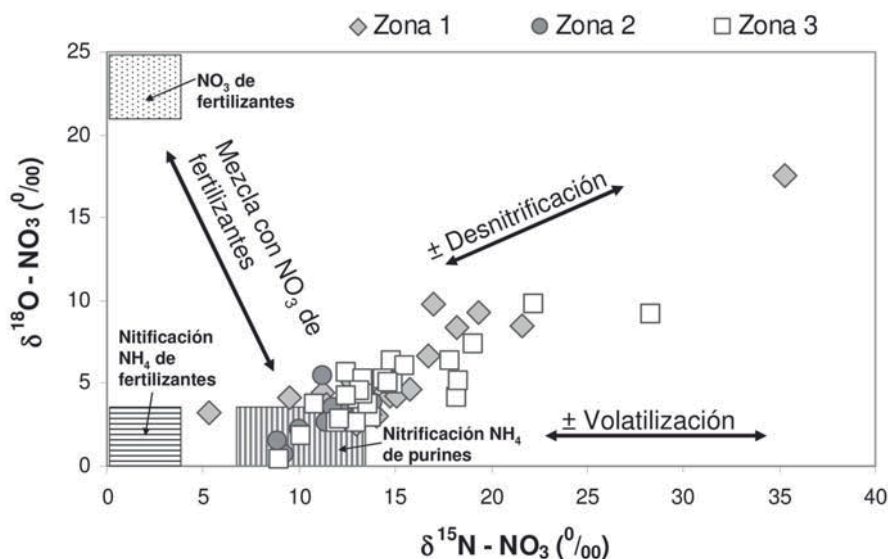


Fig. 1.- Diagrama $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras estudiadas. Las cajas representan las composiciones isotópicas del nitrato de fertilizantes y del nitrato procedente de la nitrificación de NH_4^+ de los fertilizantes sintéticos y de los purines (según Vitòria et al., 2004a, b).

Fig. 1.- $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ diagram of the studied samples. Boxes represent the isotopic composition of nitrate from fertilizer and nitrate from the nitrification of NH_4^+ from synthetic fertilizers and pig manure (following Vitòria et al., 2004a, b).

procesada en plantas de tratamiento, y el resto es utilizado en los campos como fertilizante orgánico. En la parte central de Osona (Plana de Vic) la contaminación por nitratos es generalizada, con concentraciones que a menudo se sitúan muy por encima de los 50 mg/l (Menció et al. 2006).

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 se encuentran parcialmente aislados por niveles de marga que actúan como acuitardos. Menció et al. (2006) han identificado dos sistemas de flujo, uno superficial, correspondiente a los acuíferos libres, que reciben las aplicaciones de purines, y uno profundo, semiconfinado, con una menor exposición a la infiltración de nitrógeno en condiciones naturales, pero donde el efecto de las captaciones, y la construcción de los pozos, no entubados, puede generar una infiltración forzada desde los acuíferos superiores, con una elevada concentración en nitratos. La dinámica hidrogeológica ha permitido determinar tres zonas o sectores en la Plana, que se distinguirán en este estudio isotópico. La zona 1 comprende el sector situado al norte del río Ter. La zona 2 comprende el margen oriental de la Plana al sur del Ter, y la zona 3, la forman el centro de la Pla-

na de Vic y los relieves occidentales al sur del río Ter. La tipología hidroquímica de las aguas es, básicamente, del tipo bicarbonatada-cálcica con un contenido variable en sulfato (hasta un 30%) en las zonas 1 y 2. La zona 3 muestra una tipología similar pero con una mayor presencia de cloruro (Menció et al., 2006). La relación positiva entre cloruro y nitrato en la zona 3 indica que la presencia de cloruro es atribuible a la aplicación de purines, tal como ya indicaba Vitòria (2004).

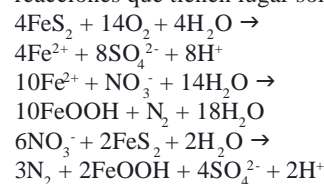
Resultados y discusión

La aplicación de la metodología multi-isotópica en los casos de contaminación por nitrato presenta la ventaja de permitir discernir la procedencia del nitrógeno, así como los diferentes procesos geoquímicos del ciclo del nitrógeno que se dan en los acuíferos. La Figura 1 muestra la composición isotópica del nitrato ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) de las muestras de la Plana de Vic, así como los valores correspondientes a los fertilizantes y purines (Kendall, 1998; Vitòria et al., 2004 a,b). 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. En las muestras se observa un incremento progresivo de las

dotaciones de ambos isótopos, con una relación 2:1, reflejando la existencia de procesos de desnitrificación (Amberger y Schmidt, 1987; Böttcher et al. 1990, entre otros) los cuales son especialmente evidentes en las muestras de las zonas 1 y 3 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ mayor a +15.5‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mayor a +7.8‰). Este proceso se ha detectado sólo en los pozos profundos. A partir de los factores de enriquecimiento isotópico extremos bibliográficos, $\delta^{15}\text{N}$ = -4‰ y -22‰ (Pawels et al. 2000, Aravena y Robertson, 1998, respectivamente), se puede aproximar para las muestras de la Plana una atenuación natural que varía entre el 60-95% y 10-40%, para cada valor de $\delta^{15}\text{N}$, respectivamente.

El estudio de la composición isotópica de los solutos implicados en las reacciones de desnitrificación permite determinar qué procesos controlan la atenuación natural del nitrato. La mineralogía carbonatada del acuífero da lugar a una elevada concentración de bicarbonatos (hasta 500 mg/l), que tampona su composición isotópica, impidiendo ver posibles cambios de la $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ asociados al aporte de CO_2 de la materia orgánica. Por tanto, no se puede confirmar, ni descartar, que la materia orgánica juegue un papel relevante en la atenuación del nitrato, si bien éste fue descrito por Vitòria (2004) en el seguimiento hidroquímico mensual de fuentes del sector Manlleu-Torelló.

El proceso de desnitrificación también puede estar relacionado con la oxidación de la piritita en medio anaeróbico. En el caso de un acuífero carbonatado las reacciones que tienen lugar son:



reacciones que pueden identificarse a partir de las relaciones isotópicas del sulfato y nitrato. La Figura 2 muestra la distribución isotópica de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ en la molécula de sulfato, se observa que las muestras siguen la línea de mezcla teórica entre la composición isotópica derivada de la oxidación de piritita y la composición isotópica del sulfato del purín; mientras que la participación de sulfato derivado de las rocas evaporíticas es poco significativa. 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 pirititas,

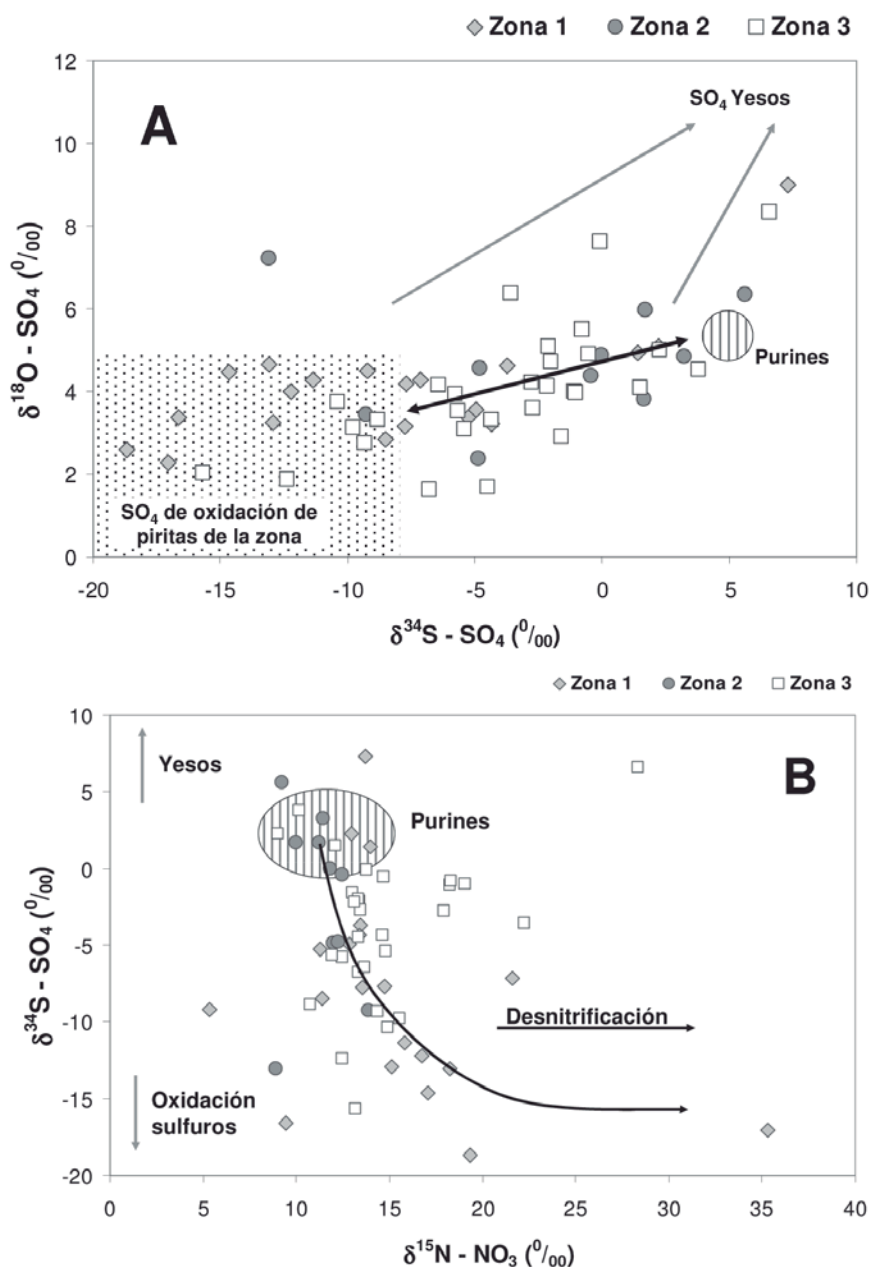


Fig. 2.- Diagrama (A) $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ del sulfato disuelto y (B) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$. Las muestras con un mayor grado de desnitrificación se han representado con el símbolo sólido.

Fig. 2.- (A) $\delta^{34}\text{S}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulphate and (B) $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ diagrams. Samples with higher denitrification degree are represented with a solid symbol.

en un diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$. Por otro lado, en el gráfico $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ se observa que para la mayor parte de las muestras con un grado de desnitrificación importante ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} > 15\%$), la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ presenta valores negativos (Figura 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), confirmando el papel de este mineral en el proceso de desnitrificación. 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 (Vitòria, 2004). Un grupo 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.

Para conocer la distribución de las piritas en los sedimentos terciarios, se ha utilizado indirectamente la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas. Así en la Figura 3a, se ha representado la distribución de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ en el sector es-

tudiado, 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 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (Figura 3b), 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 esta área. Aunque la presencia de pirita, 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 la zona. Este proceso depende de otros factores, como 1) las condiciones redox 2) la cantidad de pirita 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, en 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 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$) ha permitido la valoración de los procesos de atenuación natural. Debido a la litología carbonatada del acuífero, que tampona la $\delta^{13}\text{C}$, 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 pirita en la atenuación natural de la contaminación. 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

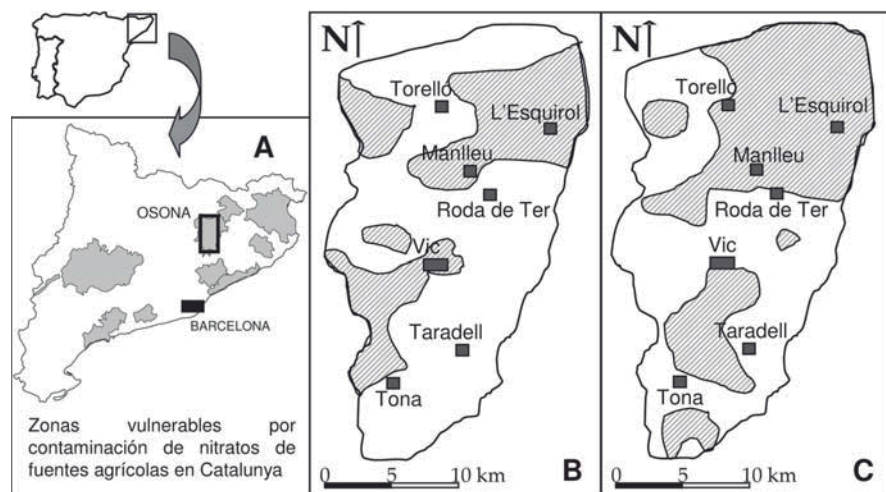


Fig. 3.- (A) Mapa de zonas vulnerables y situación del área de estudio (B) Mapa de distribución de valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ superiores a +15‰, indicadores de desnitrificación significativa, (C) mapa de la distribución de valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ inferiores a -5‰ que indican la existencia de pirritas diseminadas.

Fig. 3.- (A) Map of vulnerable areas and location of studied area. (B) The shaded area represents $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ values higher than +15‰, indicating denitrification; (C) the shaded area represents $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values lower than -5‰, indicating the presence of disseminated pyrite.

significativa en los sectores norte y oeste a partir de la oxidación de pirritas. Para poder realizar predicciones futuras de la evolución de la contaminación son necesarios estudios de detalle sobre la cantidad de pirrita y su cinética de oxidación. El papel puesto de manifiesto en este estudio de la pirrita como catalizadora de la descontaminación natural de aguas contaminadas por nitratos, abre nuevas perspectivas en cuanto a su uso en barreras permeables reactivas.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CICYT CGL-08019-C04-01 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, y un contrato I3P de la U.E. 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., Strelbel, O., Voerkelius, S. y Schmidt, H-L. (1990). *Journal of Hydrology*, 114, 413-424.
- Kendall, C. (1998). En: *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. (Eds. Kendall, C. y McDonnell, J.J.), Elsevier

Science, 519-576.

- 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.
- Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Soler, A. y Folch, A. (2006). *Dinámica de la contaminación por nitrato en el sistema acuífero de la Plana de Vic (Osona, Barcelona)* Geogaceta, este volumen.
- Van Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994). En: *Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation* (Eds. Alpers, C. y Bowles, D.), American Chemical Society, 446-480.
- Viñals, E., Canals, A., Soler, A. y Teixidor, P. (2002) *VI Isotope workshop, European Society of Isotope Research. Abstracts* p. 122-123
- Vitòria, L. (2004). *Estudi Multi-isotòpic ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD i $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) de les aigües subterrànies contaminades per nitrats d'origen agrícola i ramader.* Tesis doctoral. Univ. de Barcelona, 188 p.
- Vitòria, L., Grandia, F. y Soler, A. (2004a) *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management. Conference & Symposium Papers*, IAEA, Vienna, 260-261.
- Vitòria, L., Otero, N., Canals, A. y Soler, A. (2004b). *Environmental Science & Technology*, 38, (12), 3254-3262.
- Vitòria, L., Soler, A. y Canals, A. (2003). *IGME. Hidrogeología y Aguas Subterráneas*, V. 11, 335- 341.
- Volkmer, B. G., Ernst, B., Simon, J., Kuefer, R., Bartsch G. Jr., Bach, D. y Gschwend J. E. (2005) *British Journal of Urology International*, 95, (7), 972.
- Ward, M. H., deKok, T. M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B. T. y VanDerslice, J. (2005) *Environmental Health Perspectives*, 113, (11), 1607-1614.