

## ISÓTOPOS DE NITRÓGENO Y COMPUESTOS DERIVADOS

Soler, A.; Otero, N; Rosell, M.; Carrey, R.; Domènech, C.

Grup de Mineralogia Aplicada i Geoquímica de Fluids

Dep. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona

El nitrógeno es un elemento activo biológicamente que participa en multitud de reacciones vitales para la vida, y que afectan a la calidad de las aguas. Si bien la destrucción de la materia orgánica libera N que es oxidado a nitratos, la problemática de contaminación por nitratos está relacionada principalmente con las pérdidas de redes de saneamiento, lixiviados de vertederos urbanos, con el uso de fertilizantes sintéticos y con residuos ganaderos.

El nitrógeno presenta dos isótopos estables:  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$ . El estado de valencia del nitrógeno varía de +5 ( $\text{NO}_3^-$ ) a -3 ( $\text{NH}_4^+$ ), dando como resultado una amplia variación natural de composiciones isotópicas. El contenido en  $^{15}\text{N}$  de una sustancia se expresa como su desviación isotópica,  $\delta^{15}\text{N}$ , respecto al estándar del aire atmosférico (AIR).

El reservorio de nitrógeno atmosférico, corresponde al estándar de referencia, por tanto su valor será de 0 ‰, (Fig. 4.1). Al fabricarse los fertilizantes agrícolas a partir del nitrógeno atmosférico, y presentar este proceso un fraccionamiento muy bajo, el valor isotópico del nitrógeno de éstos se encuentra comprendido alrededor del valor del N del aire (entre +5‰ a -5‰). De manera similar, el valor del oxígeno del nitrato de los fertilizantes suele estar comprendido alrededor del 20‰, valor correspondiente al oxígeno del aire. En el caso del fertilizante natural “Nitrato de Chile”, al corresponder a nitratos formados a partir de oxígeno atmosférico presenta valores más enriquecidos ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} \sim 50\text{‰}$ ). El nitrógeno procedente de efluentes ganaderos o de fosas sépticas o redes de alcantarillado, al proceder de amonio el cual ha sufrido procesos de volatilización importantes, tiene valores de  $\delta^{15}\text{N}$  isotópicamente más pesados, con valores comprendidos entre 10 y 20‰ y la  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato, suele presentar valores inferiores (0 a 7‰) al de los fertilizantes, ya que generalmente procede de la nitrificación de los compuestos amoniacales nitrificados a partir del oxígeno del agua y atmosférico en la zona no saturada. (Fig. 4.2).

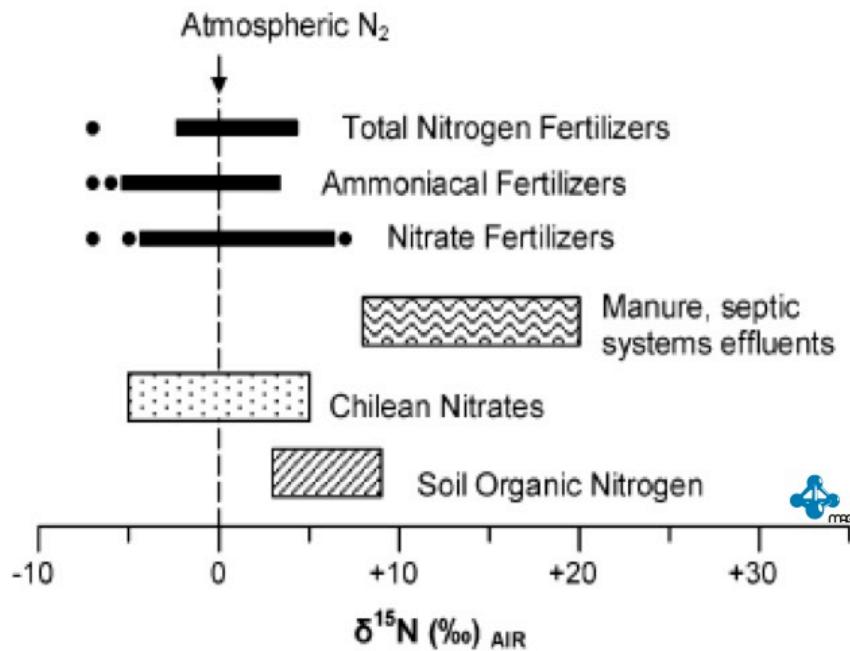


Figura 4.1. Variaciones en la  $\delta^{15}\text{N}$  de los compuestos de nitrógeno en diferentes materiales naturales y compuestos antrópicos. Las cajas corresponden a las composiciones predominantes, los puntos a datos aislados. Según Vitòria et al., (2004).

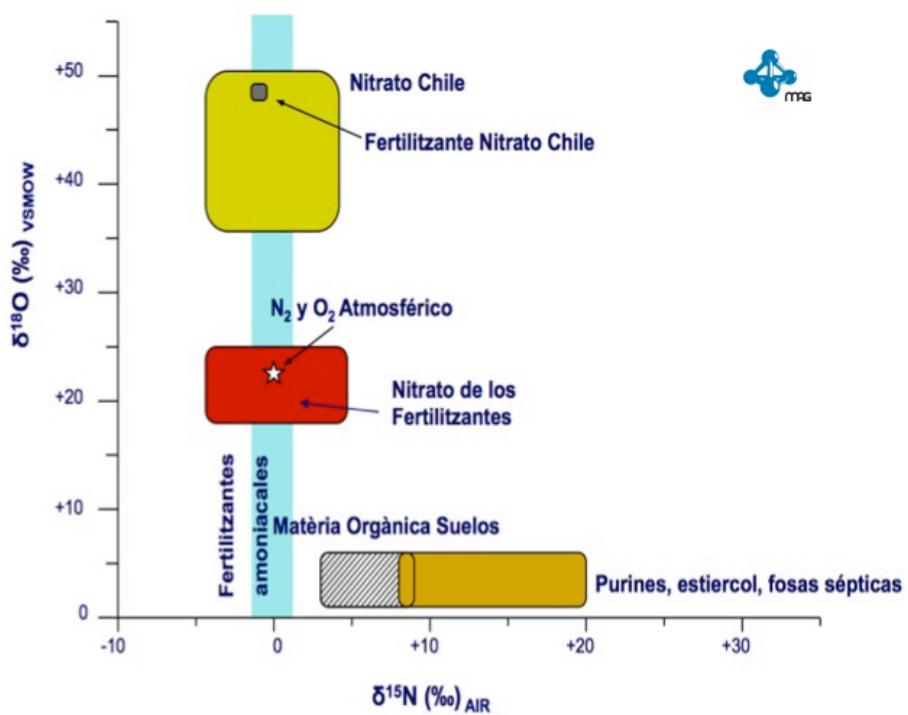
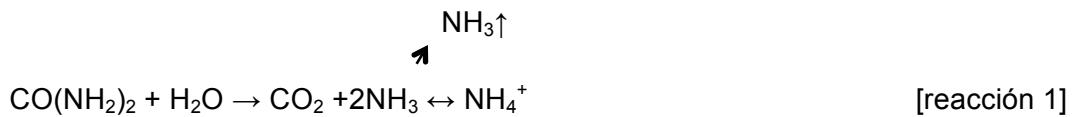


Figura 4.2. Composiciones isotópicas de diversos compuestos de nitrato, y del N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> atmosféricos. Según Vitòria et al., (2004).

Cuando los purines o los fertilizantes sintéticos amoniacales son aplicados a los campos, tienen lugar dos reacciones que hacen variar la composición isotópica del amonio residual hacia valores más altos: 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 suele ser en la zona saturada, pueden producirse las reacciones de desnitrificación que producen una disminución de la concentración en nitratos a la vez que aumentan sus composiciones isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en una relación de 2:1 (Amberger and Schmidt, 1987; Böttcher et al. 1990, entre otros). En la Figura 4.3 puede observarse las trayectorias típicas de enriquecimiento isotópico asociadas a la existencia de procesos de desnitrificación. En la Figura 4.4. se muestra la representación de un caso real desnitrificación natural en un acuífero de Catalunya. Los procesos de desnitrificación pueden estar relacionados con la oxidación de materia orgánica (reacción 3) o de piritas (reacción 4).

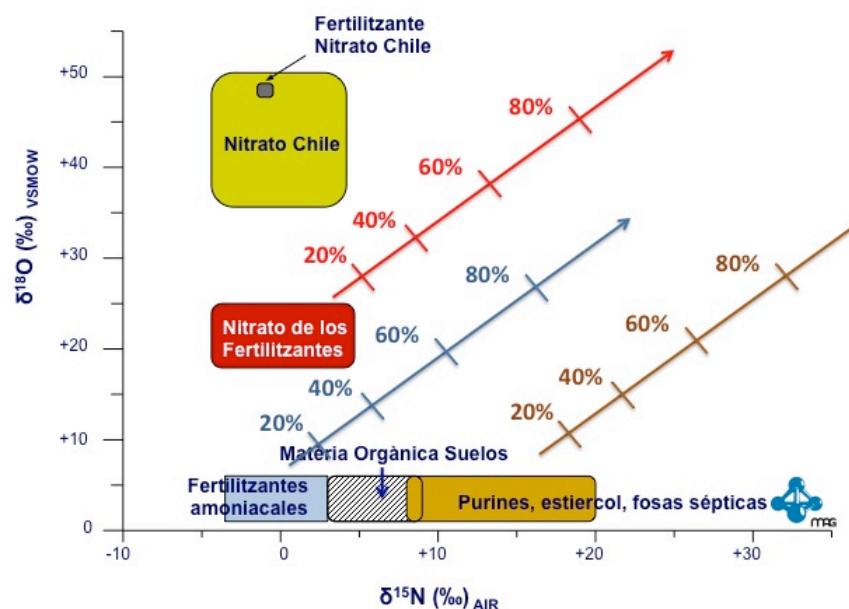
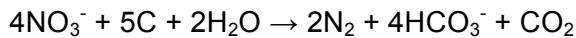
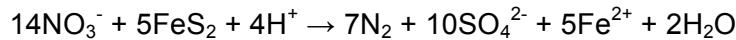


Figura 4.3. Trayectorias de evolución del nitrato residual durante un proceso de desnitrificación en función de la fuente de contaminación. Al ser la reacción de desnitrificación más rápida para el  $^{14}\text{N}$  y  $^{16}\text{O}$ , el nitrato residual se enriquece en  $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$  según un proceso de destilación tipo Raleigh.



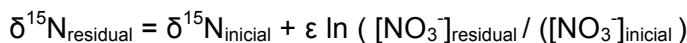
[reacción 3]



[reacción 4]

Generalmente, no se observa una relación clara entre la concentración de nitratos y su composición isotópica  $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ , ya que para ello es necesario realizar estudios a través de una línea de flujo.

En el caso de existir procesos de desnitrificación, las muestras desnitrificadas presentarán los nitratos con valores isotópicos más altos, ya que esta reacción describe un proceso de destilación Raleigh (reacción 5) donde  $\varepsilon$  es el factor de enriquecimiento isotópico. Este factor depende de las bacterias involucradas y de los materiales y características del acuífero. Pauwels et al. (2000) y Aravena and Robertson (1998), determinan factores de enriquecimiento isotópico extremos para la desnitrificación de -4‰ y -22‰, respectivamente.



[reacción 5]

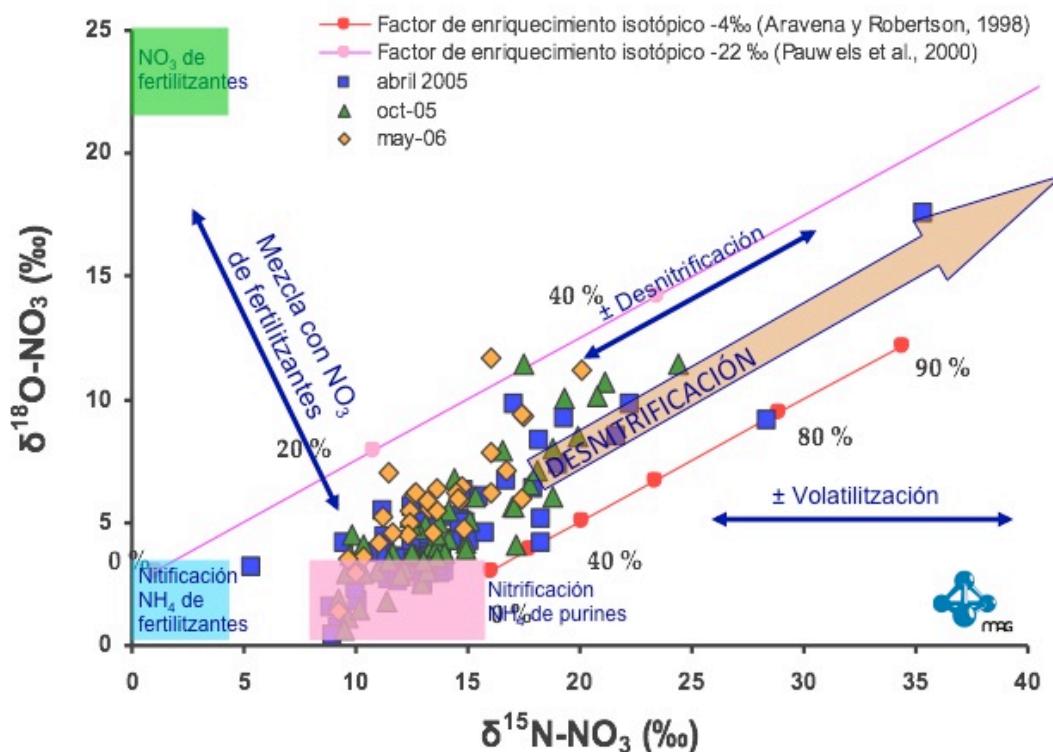


Figura 4.4. Caso real de acuífero afectado por procesos de atenuación natural por desnitrificación. Datos de Otero et al. (2009)

Conocer las reacciones que controlan el proceso de desnitrificación permitirá predecir el comportamiento futuro de la contaminación. Tal y como se muestra en la Figura 4.5. pueden ser puestas de manifiesto a partir de la composición isotópica de los solutos involucrados en las reacciones ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ).

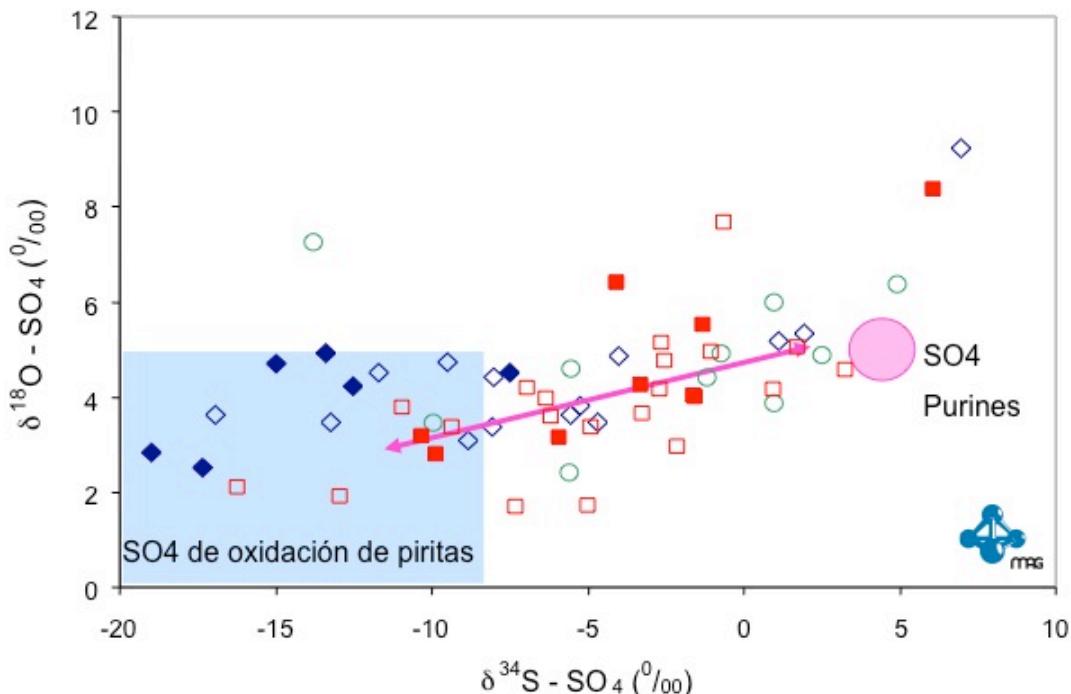


Figura 4.5. La composición isotópica del sulfato disuelto en el agua del acuífero contaminado por nitratos de Osona (Catalunya), muestra composiciones coherente con una mezcla de sulfato procedente de los propios purines y sulfato formado por oxidación de piritas durante la desnitrificación. Datos de Otero et al. (2009)

En el caso de la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica las muestras deberían presentar una  $\delta^{13}\text{C}$  del Carbono Inorgánico Disuelto (CID) controlada por el  $\text{CO}_2$  formado por oxidación de la materia orgánica. En el caso de procesos de desnitrificación asociados a la oxidación de sulfuros la  $\delta^{34}\text{S}$  y la  $\delta^{18}\text{O}$  del sulfato disuelto deberían corresponder al azufre de los sulfuros, y a un oxígeno equilibrado con el oxígeno del agua (Vitòria et al., 2003, 2005; 2008).

Los procesos de atenuación natural de aguas contaminadas por nitratos suelen estar controlados por la dispersión, dilución, degradación y sorción de los contaminantes. De éstos, únicamente la degradación conlleva la destrucción de la masa de contaminante, motivo por el cual es uno de los procesos más importantes. Todos los procesos producen una disminución de la concentración del contaminante, y por tanto es difícil diferenciar si la atenuación es debida a la destrucción de éste por procesos de degradación o, por el contrario, es debida a la dispersión, dilución o sorción del contaminante. Solo la isotopía del  $^{15}\text{N}$  y  $^{18}\text{O}$  del nitrato disuelto en las aguas subterráneas permite poner de manifiesto la existencia de procesos

degradativos (desnitrificación) y la cuantificación de la masa destruida de contaminante (Vitòria et al., 2003, 2008).

En el caso del  $^{15}\text{N}$ , este isótopo junto con el  $^{18}\text{O}$  en las especies oxidadas de nitrógeno, es útil para discriminar entre fuentes de contaminación agrarias, ganaderas y de redes de saneamiento urbano. Así mismo, el uso de isótopos de nitrógeno, es cada vez más utilizado para monitorizar emplazamientos mediante Atenuación Natural Monitorizada, o para cuantificar procesos inducidos de atenuación de la contaminación, como bioestimulación, barreras reactivas permeables 'BRP-, estratos reactivos permeables ERP en recarga artificial, etc  
([http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema2\\_Link4A\\_nitrato\\_utilidad.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/Tema2_Link4A_nitrato_utilidad.pdf)).

Más información en Clark y Fritz (1997); Otero et al. (2009) y  
<http://wwwrcamnl.wr.usgs.gov/isoig/isopubs/itchch16.html>

Ver citas bibliográficas en:

[http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA\\_Tema\\_2.pdf](http://www.ub.edu/minegeo/images/IL3/BIBLIOGRAFIA_Tema_2.pdf)