

# INVESTIGAÇÃO DA ORIGEM E DOS PROCESSOS DO NITRATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE BUENA USANDO OS ISÓTOPOS $^{15}\text{N}$ E $^{18}\text{O}$ .

Lauria D.C.<sup>1</sup>; Hermes F.<sup>2</sup>; Almeida R.M.<sup>3</sup>. & Luna A.<sup>2</sup>

## ABSTRACT

The shallow groundwater of the coastal area of Buena have low pH values, are contaminated by nitrate and its concentrations of iron, aluminum and radium radioisotope are higher than the recommended levels for tap water. As in the Buena region there is an intensive use of chemical fertilizer for farming purpose and there is also the possibility of the contamination of groundwater by human wastes, this research aims to investigate the origin of the nitrate in the water and the processes in which the anion is involved. Patterns of dissolved oxygen concentrations and redox potential were not coincident with the nitrate pattern in the water, indicating that denitrification was not an important process to nitrate removal and water acidity in the area. The range of the observed ratio of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $^{14}\text{N}$  (9,55 e 26, 46 ‰) are within the range recognized for organic pollution (sewers and manure) and the isotope fractionation is compatible with that one caused by nitrification process. Once the denitrification process could not be confirmed in the water, the contamination of water by chemical fertilizer seems not be important to the water contamination.

## RESUMO

As águas subterrâneas rasas da área costeira de Buena têm baixos valores de pH, são contaminadas com nitrato e apresentam concentrações de isótopos radioativos de rádio, ferro e alumínio superiores aos valores recomendados para água potável. Como na região há o uso intenso de fertilizantes sintéticos e há a possibilidade de contaminação por fossas sépticas, o objetivo desta pesquisa foi investigar as fontes de contaminação por nitrato e os processos em que o nitrato está envolvido e que poderiam justificar os baixos valores de pH, utilizando como uma das ferramentas a relação entre  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  no nitrato. Os resultados das concentrações de nitrato relacionados aos parâmetros físico-químicos não indicam a existência de denitrificação nas águas dos poços estudadas. Por outro lado, os valores das relações isotópicas entre  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$  (9,55 e 26, 46 ‰) estão dentro da faixa de valores reportada na literatura para a nitrificação de matéria orgânica proveniente de despejos sanitários e de resíduos animais utilizados na agricultura. Uma vez que as reações de denitrificação não puderam ser confirmadas, a influência do fertilizante sintético para a contaminação das águas não parece ser significativa.

<sup>1</sup>Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), Rio de Janeiro, RJ, Brasil; dejanira@ird.gov.br

<sup>2</sup>Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brazil

## INTRODUÇÃO

Uma investigação da fonte de contaminação de rádio das águas superficiais da região de Buena, estado do Rio de Janeiro, apontou águas surgentes, de baixo pH e contendo altas concentrações dos isótopos radioativos  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , como responsáveis pelas elevadas concentrações destes isótopos nas águas do brejo Buena (Lauria e Godoy, 2002). Um levantamento mais amplo das águas dos poços individuais que abastecem a população da área rural circunvizinhos às fontes que alimentam o brejo Buena mostrou que as águas subterrâneas pouco profundas desta região costeira apresentavam níveis de nitrato superiores aos valores máximos permissíveis para água potável; níveis de radioatividade superiores ao padrão referência e níveis de ferro e alumínio superiores ao padrão de aceitação para consumo humano preconizados pelo ministério de saúde (Ministério da Saúde, 2005). A avaliação por estatística multivariada (componentes principais-SPSS 12.0) agrupou as principais substâncias e parâmetros físico-químicos das águas em três fatores mais relevantes para a qualidade da água: o conjunto composto por Fe, Mn, Al e isótopos de rádio, que podem indicar o intemperismo químico causado pelo baixo pH (que lixiviaria os isótopos da fase sólida), um grupo composto por  $\text{SO}_4$ , K, Na, Cl que podem ser oriundos da influência marinha, pelo aerossol marinho, e um fator que agregando Ca, K,  $\text{NO}_3^-$  e Ra poderia estar relacionado à fertilização do solo com fertilizantes químicos. Contudo, a presença de altas concentrações de nitrato nas águas, poderia também estar relacionada aos dejetos humanos liberados em fossas sépticas, ao uso de estrume como adubo ou mesmo à decomposição de plantas na superfície do solo.

O resultado da avaliação estatística por análise de aglomerados “cluster analysis” (SPSS 12.0) indicou ainda que a região de descarga de água subterrânea e de plantação de cana de açúcar, na circunvizinhança do brejo Buena, sofre grande influência das atividades agrícolas na contaminação das águas com os isótopos de Ra e nitrato (Lauria et al., 2007).

Valores de pH da ordem de 3,7 foram observados na região. Esta elevada acidez da água poderia ser resultante de processos tais como: oxidação da pirita e a nitrificação e/ou denitrificação de amônio. Contudo, a diversidade das fontes que pode ser responsável pela contaminação por nitrato, não permite apontar a fonte poluidora das águas. Este artigo relata os principais resultados dos estudos realizados utilizando-se isótopos ambientais para através da relação  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  no nitrato averiguar as fontes de nitrato para as águas subterrâneas e os fatores influenciando o comportamento do anion, bem como sua relação com a acidez elevada das águas.

## A região de Buena

A região de estudo está localizada no município de São Francisco de Itabapoana, no norte fluminense, distando aproximadamente 60 km de Campos e a cerca de 15 km da divisa dos estados do Rio de Janeiro e do Espírito Santo. Os poços de água amostrados estão majoritariamente situados na região dos sedimentos que compõem o aquífero sedimentar da Formação Barreiras. Os depósitos quaternários que ocorrem na área são compostos por sedimentos paludais (os quais contêm alto conteúdo de matéria orgânica e podem ser formados pelos depósitos de pântanos ou brejos, caracterizados por turfa), por sedimentos litorâneos (que são constituídos de areias quartzosas litorâneas, e podem ocorrer associados á grãos de feldspato, mica e minerais pesados (Monazita, Zi, Ti)) e por sedimentos fluviais (que são compostos por argilas, argilas-sílticas e siltes, grãos de feldspato, mica e minerais máficos (anfíbólio e/ou piroxênio) (Reis et al., 1982). A região contém depósitos de minerais pesados provenientes da erosão de falésias. Parte destes depósitos encontram-se hoje submersos em águas rasas, sendo uma fonte de extração de minerais pesados (ilmenita, rutilo, monazita e zirconita) (Schobbenhaus, 1984). Os aquíferos são livres, rasos e pouco produtivos, com vazões máximas da ordem de 2 m<sup>3</sup>/h e capacidade específica média de 0,33 m<sup>3</sup>/h. O fluxo é bastante condicionado pela topografia local, os morrotes podem ser considerados como área de recarga local, por possuírem maiores cargas hidráulicas, enquanto que as lagoas funcionam com áreas de descarga dos aquíferos superficiais. O gradiente hidráulico tem baixa variação espacial, 0,003 e 0,007 resultando num baixo fluxo. As maiores variações do gradiente são encontradas nas proximidades das áreas de descarga, próximas ao brejo Buena.

Em toda a região fossas sépticas precárias e próximas aos poços de abastecimento de água podem contaminar diretamente o lençol freático. Além disto, na região é realizada a cultura intensiva da cana de açúcar que utiliza fertilizantes químicos em grandes quantidades. A queima realizada para o corte da cana deixa sob o solo uma quantidade razoável de restos de folhas e resíduos das plantas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Vinte oito águas de poços da região de Buena foram amostradas para análises dos parâmetros físico-químicos, cátions maiores, metais e ânions.

As amostras de água foram coletadas utilizando-se uma bomba de sucção e a água era bombeada do poço, fluindo através de uma célula de fluxo onde uma sonda multiparamétrica monitorava os principais parâmetros físico-químicos. A amostra era coletada quando os parâmetros pH e Eh estabilizavam. Os parâmetros: pH, condutividade, temperatura e potencial redox foram medidos no campo durante a coleta das amostras utilizando-se a sonda YSI.

Para análise de cátions maiores e metais, duas alíquotas de 50 ml de cada amostra era imediatamente filtrada utilizando-se uma seringa acoplada a um sistema de filtração, o qual continha membranas de celulose 0,45 µm, as amostras eram então acidificadas a pH <2 com ácido nítrico supra-puro. Para análise de ânions, 0,5 l da amostra era imediatamente guardada sobre refrigeração. Além disto, duas alíquotas adicionais de 0,5 l das amostras foram também guardadas sob refrigeração, como amostras testemunhos. As amostras eram encaminhadas o mais rapidamente possível para o laboratório. Para análises dos isótopos de rádio, dois litros de cada amostra foram coletados.

As análises de cátions maiores e alguns metais (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al) foram realizados no laboratório da química da UERJ por ICPOES. As determinações de ânions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Cl) foram realizadas no laboratório do IRD/CNEN por espectrofotometria e argentometria. Os metais constituintes de menores concentrações foram determinados por ICPMS no laboratório do departamento de química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pelo método TotalQuant®. As determinações de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  foram realizadas por contagem alfa e beta total, segundo o protocolo de análise rotineiramente realizado nos laboratórios do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) (DEPRA, 1996).

Os resultados das análises balizaram, juntamente com a localização do poço na área, a escolha de dez destas amostras para serem enviadas para a universidade de Waterloo-Canadá para a análise das relações isotópicas  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  no nitrato e no sulfato. A localização das 25 amostras analisadas e dos 10 pontos escolhidos para análise isotópica é mostrada na figura 1.

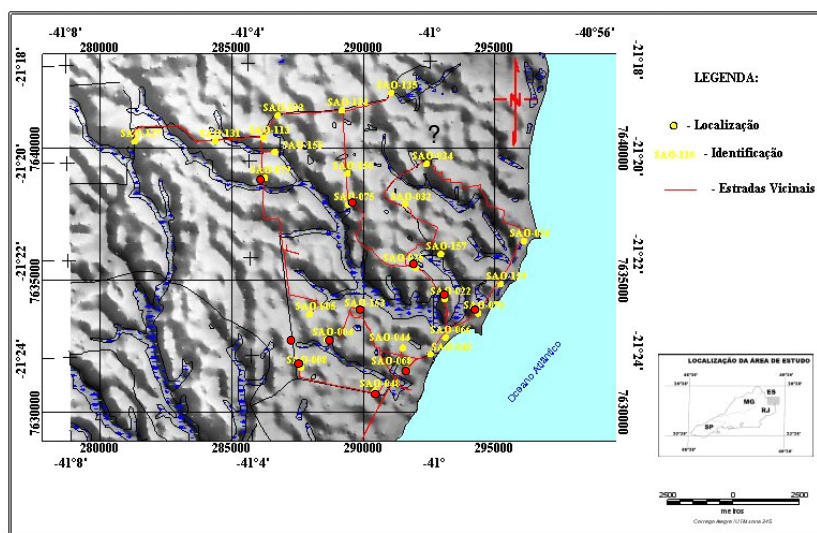


Figura 1. Localização dos pontos de amostragem de água subterrânea em Buena.

Os dados isotópicos foram obtidos no laboratório de isótopos ambientais da Universidade de Waterloo, por análise por espectrometria de massa, tendo como referência para  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  o nitrogênio atmosférico, e para  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  o padrão de água do oceano médio (Standard Mean Ocean Water (SMOW)). Os métodos de análise estão detalhados por Cey et al. (1999).

As razões isotópicas X ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) são expressas em  $\delta$  unidades em parte por mil.

$$\delta X = \frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \times 1000$$

As análises de enxofre também estão sendo realizadas na Universidade de Waterloo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao pH, nitrato e sulfato as amostras analisadas apresentaram uma grande amplitude de valores, pH (entre 3,92 e 7,41) e nitrato (entre 0,4 e 36,4 mg/l) (tabela 1).

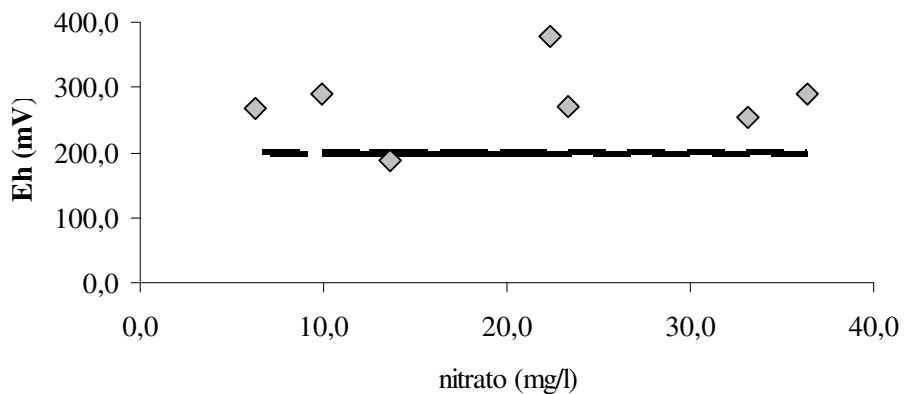
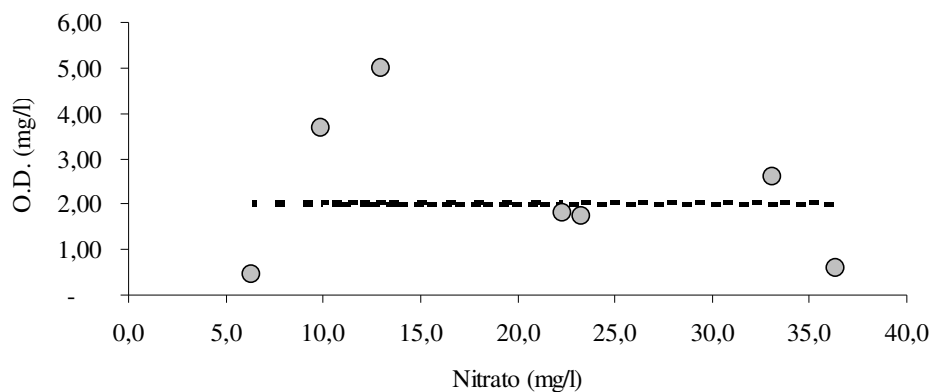
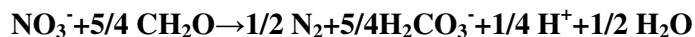
Tabela 1. Valores do pH, concentrações de nitrato, e  $\delta$  ‰ de  $^{15}\text{N}$  e  $^{18}\text{O}$  em nitrato.

LOCAL	pH	nitrato (mg/l)	$^{15}\text{N}$ $\delta$ ‰	$^{18}\text{O}$ -nitrato $\delta$ ‰
SAO-153	6,65	13,6	26,49	16,61
SAO-068	4,26	23,3	14,99	10,64
SAO-048	4,55	33,1	14,48	8,61
SAO-008	5,09	36,4	16,80	9,25
SAO-004	4,28	9,9	14,12	13,86
SAO-079	5,49	14,0	9,55	9,03
SAO-075	3,92	6,3	12,45	13,14
SAO-022	4,02	22,3	11,16	6,57
SAO-025	4,08	13,0	14,13	12,24
SAO-076	5,23	11,8	15,13	1,70

\*não medida

As águas são empobrecidas em oxigênio dissolvido (valores encontrados entre 0,5 e 4,0, valor da mediana igual á 1,2 mg/l) e os valores de potencial de oxi-redução encontrava-se entre -45 e 287 mV, mediana igual á 201 mV). Cey et al. (1999) cita artigos que preconizam que as condições para a ocorrência de denitrificação encontram-se em ambientes cujos valores de potencial de oxidação são inferiores a 250 e 300 mSv. Além disto, ambientes ricos em matéria orgânica e pobre em oxigênio dissolvido seriam precondições para a denitrificação (Marriot et al., 1988). Nesse caso, as águas de Buena com seus baixos valores de O.D. e valores Eh majoritariamente inferiores á 300 mV são sérias candidatas á ocorrência do processo.

No entanto, a associação da concentração de nitrato com o oxigênio dissolvido e o Eh não está de acordo com o comportamento termodinâmico esperado para denitrificação. Baixas concentrações de nitrato deveriam ser encontradas em águas de baixa concentração de O.D. e valores inferiores á 300 mV de Eh. No entanto, águas com concentrações baixas de oxigênio dissolvido apresentaram altas concentrações de nitrato, e água com valor de Eh inferior á 200 mV apresentou valor elevado de nitrato (figuras 2 e 3). No processo de denitrificação é esperado que águas com concentrações de O.D. menores que 2 mg/l, como também águas de Eh inferiores á 200 mV, tenham baixa concentração de nitrato. Denitrificação:



Figuras 3 e 4 . Associação entre as concentrações de nitrato e as concentrações de oxigênio dissolvido e entre nitrato e Eh.

Uma vez que as variações na composição isotópica dependem da origem do nitrato, a assinatura de  $^{15}\text{N}$  no nitrato presente em água subterrânea tem sido usada para distinguir as fontes de nitrogênio (Aravena et al., 1993).

Em todas as amostras analisadas as razões isotópicas foram positivas, mostrando que os nitratos estão enriquecidos no isótopo  $^{15}\text{N}$  em relação ao padrão. Os valores  $\delta$  da relação  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  variaram entre 9,55 e 26,46 ‰.

De acordo com o esquema de mineralização da matéria orgânica, o processo da nitrificação ocorre segundo a seguinte reação: matéria orgânica  $\rightarrow\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

A volatilização do amônio que acompanha este processo resulta no fracionamento dos isótopos de nitrogênio, e num enriquecimento intenso da amônia residual em  $^{15}\text{N}$ . Marriot (1988) cita valores de  $^{15}\text{N}$   $\delta$ ‰ resultante da nitrificação de esgotos domésticos e excrementos de animais utilizados em agricultura variando entre +9 e +24 ‰. Por outro lado, valores reportados na literatura preconizam que os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  encontrados em fertilizantes inorgânicos variam entre -1 e 4 ‰, enquanto que os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  de resíduos de planta no solo situam-se entre +4 e +9 ‰ (Heaton, 1986; Komor e Anderson, 1993). Portanto, numa primeira aproximação, baseado nos dados reportados na literatura, pode-se inferir que os valores encontrados nesta pesquisa indicam como fonte de contaminação excreta humana e animal e o processo de nitrificação corroborando para a acidificação das águas. No entanto, se reações de denitrificação ocorrerem, esta afirmação pode não está correta, visto que o nitrato residual oriundo de fertilizantes sintéticos poderiam estar enriquecidos em  $^{15}\text{N}$ . Mariotti et al. (1988) reportam que durante a denitrificação o nitrato que é o substrato da reação torna-se progressivamente enriquecido em  $^{15}\text{N}$ , enquanto que, o produto gasoso o  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$  fica deprimido em  $^{15}\text{N}$ .

A relação  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  no nitrato é utilizada para auxiliar na discriminação da origem do nitrato em águas. Clark e Fritz (1999) reportam que em nitratos formados biologicamente apenas um dos oxigênios é proveniente do oxigênio atmosférico; os outros dois são oriundos da água, a qual é consideravelmente deprimida em  $^{18}\text{O}$ . Esta composição contrasta com a relação isotópica encontrada em fertilizantes sintéticos nos quais o oxigênio é procedente principalmente do ar ( $^{18}\delta \approx +20$ ‰ relativo ao VSMOW-água) (Mook, 2000). Assim, os materiais biológicos teriam uma relação entre os dois isótopos de oxigênio inferior aos fertilizantes sintéticos. A figura 4 mostra o relacionamento entre os valores  $\delta$  de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  obtidos neste trabalho contrapostos as relações entre os isótopos oriundos de fontes de nitrato normalmente encontrados na literatura (Clark e Fritz, 1999).

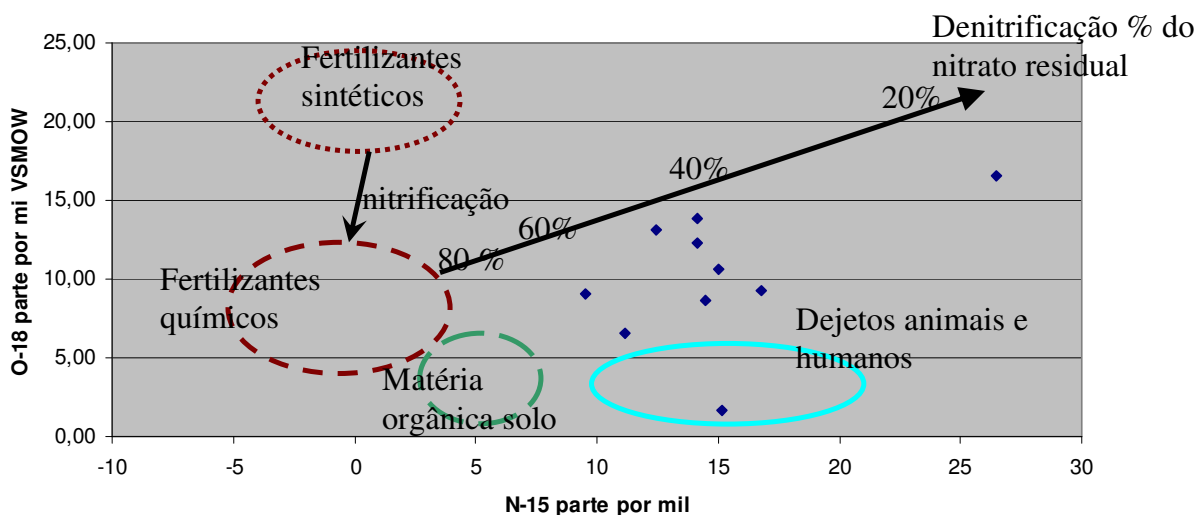


Figura 4. Valores  $\delta$  de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  obtidos neste trabalhos contrapostos as relações entre os isótopos encontrados na literatura.

Assim, uma vez que os valores de  $\delta\%$  de  $^{15}\text{N}$  variam entre 9,5 e 25,5 ‰, os dados indicam que a fonte de contaminação por nitrato das águas subterrâneas poderia ser os dejetos humanos e animais. No entanto, em apenas uma das amostras SAO076 a relação isotópica do oxigênio no nitrato correspondeu á faixa de valores da relação entre os isótopos correspondentes ao material proveniente de dejetos, reportado na literatura (figura 4). Em todas as demais amostras as relações isotópicas  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  tem valor  $\delta$  entre 6,6 e 16,6 ‰, superior portanto a faixa correspondente aos dejetos animais e humanos. Os parâmetros hidroquímicos, no entanto, não indicam a existência de denitrificação nos poços estudados, o que poderia ser um indicativo da contaminação por fertilizantes sintéticos, mais enriquecido em  $^{18}\text{O}$ , e que seria enriquecido em  $^{15}\text{N}$  no nitrato residual durante o processo.

## CONCLUSÃO

A confrontação entre os valores das concentrações de nitrato e os valores de concentração de oxigênio dissolvido, como também os valores de Eh, não indicam a existência de denitrificação nas águas dos poços estudadas, embora as condições hidroquímicas sejam propícias para a existência da reação. Os valores das relações isotópicas entre  $^{15}\text{N}$  e  $^{14}\text{N}$  encontradas nas águas estão dentro da faixa de valores reportada na literatura para a nitrificação de matéria orgânica proveniente de despejos sanitários e de resíduos animais utilizados na agricultura. As razões entre  $^{18}\text{O}$  e  $^{16}\text{O}$  no nitrato são mais elevadas do que as reportadas para o nitrato proveniente de esgotos domésticos e estrume



animal. No entanto, uma vez que as reações de desnitrificação não puderam ser confirmadas, a influência do fertilizante sintético para a contaminação das águas não parece ser significativa.

Outros processos podem estar influenciando na relação isotópica do oxigênio observada, como por exemplo, a relação natural entre os oxigênios nas águas de recarga e da água de chuva na região. Estas relações deverão ser investigadas na continuação desta pesquisa. Além do mais, com a finalidade de compreender a razão dos baixos valores de pH encontrados, que poderiam também ser causados pela oxidação da pirita, as relações isotópicas entre  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  e os oxigênios no sulfato estão também sendo investigados.

### **Agradecimentos**

Os autores são extremamente gratos ao CNPq pelo suporte financeiro dado através do Projeto CNPq número 482004/2004-05 que cobriu uma parte deste estudo. À Ramon Aravena pelas produtivas discussões e sugestões que ajudaram a focalizar este estudo e por facilitar o acesso ao laboratório de isótopos da Universidade de Waterloo. À Laércio Lara de Carvalho pelo apoio laboratorial efetivo e indispensável.

### **REFERÊNCIAS**

- Aravena, R., Evans, M.L., Cherry, J.A., 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water* 31, 180–186.
- Cey E.E. Rudolph D.L., Aravena R., e Parkin G., 1999, Role of the Riparian zone in Controlling the Distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontário, *Journal of Contaminant Hydrology*, 37, 45-67.
- Clack I. e Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrology*, Lewis Publishers, 1997, USA., 312 p.
- Lauria D.C. and Godoy J.M., "Abnormal high natural radium concentration in surface waters", *J. Environ. Rad.*, **61**, pp.159-168 (2002).
- Lauria D.C., Herms F., Almeida R.M. R E Luna A., 2007, Hidroquímica Das Águas Subterrâneas De Buena- Investigando Fontes De Contaminação, in *Proceedings of Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Atibaia, São Paulo, 4p.
- Mariotti, A., Landreau, A., Simon, B., 1988.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1869–1878.
- Mook W.G., 2000. *Environmental isotopes in the hydrological cycle, Principle and Application*, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, No.39, UNESCO/ IAEA Series, Paris, Vol.1, 280 p.

Morais, R.M.O, *Estudo Faciológico da Formação Barreiras na região entre maricá e Barra de Itabapoana, estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 113p. (Dissertação de Mestrado, Depto. Geologia - IGEO/UFRJ) (2001).

Reis, A.P.; Castro, H.O.; Dalcolmo, M.T.; Ferrari, A.L.; Melo, E.F.; Neves, L.F.L; Vaz, M.A.A.; Silva, V.P e Nassar, W.M.. "Geologia das folhas Morro do Coco, Barra Sêca, Itabapoana, Travessão, São João da Barra, Campo, Muçurepe, Lagoa Feia e Farol de São Tomé - RJ", *Proceeding of Congr. Bras. Geol.*, 32, Salvador, Bahia. Vol 1, pp.75-85 (1982).