

USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS E GASES PARA AVALIAÇÃO DE DESNITRIFICAÇÃO NA ZONA NÃO-SATURADA DO AQUÍFERO ADAMANTINA (URÂNIA, SP)

Claudia Varnier¹; Ricardo Hirata² & Ramon Aravena³

Resumo – Uma estação experimental, constituída de um poço cacimba com 11,2m de profundidade, permitiu o monitoramento das zonas não-saturada e saturada do Aquífero Adamantina (Urânia, SP) através de 12 tensiômetros, 12 lisímetros de sucção, 12 pontos de coleta de gases e um poço de monitoramento no fundo da mesma. As análises químicas da água dos lisímetros de sucção e do poço de monitoramento apontaram altas concentrações de nitrato ao longo de todo o perfil (até 2.028,94mg/L NO₃⁻). Os perfis de concentração de gases, isótopos e série nitrogenada indicam variações sazonais e em profundidade, com picos de concentrações a 2,0; 4,0 e 6,0m, condicionados pelas zonas de menor permeabilidade do solo, restringindo o acesso de águas ricas em oxigênio e de gases, bem como a coexistência de zonas redutoras em meio a zonas oxidantes (microcosmos). Este monitoramento identificou os seguintes processos hidrogeoquímicos: i) oxidação da matéria orgânica, ii) amonificação, iii) nitrificação, iv) metanogênese e v) desnitrificação. Salienta-se também a simultaneidade entre os mecanismos de nitrificação e desnitrificação, exemplificada pelas seguintes relações: i) ¹⁵N_{N2O} e ¹⁸O_{N2O}; ii) ¹⁵N_{N2O} e ¹⁵N_{NO3}; iii) ¹⁸O_{NO3} e ¹⁵N_{NO3} e iv) δ¹⁵N_{N2O} e δ¹⁸O_{O2}.

Abstract – A monitoring station, constituted by a 11.2m deep dug well, was used to examine the unsaturated and saturated zones of the Adamantina Aquifer (Urânia, SP). 12 tensiometers, 12 suction lysimeters and 12 points for gas sampling were installed from the surface down to the saturated zone. Additionally, one monitoring well was installed at the bottom of this station. The chemical analyses from the suction lysimeters and the monitoring well indicated high nitrate concentration along the entire unsaturated zone (up to 2,028.94mg.l⁻¹ NO₃⁻). Gases, isotopes and nitrogen species show peaks of concentration at 2.0; 4.0 and 6.0m depth. This behavior is a consequence of the less permeable materials occurring at these depths, which can restrict the flow of oxygen- and gases-rich waters along the unsaturated zone and allow the coexistence of reducing zones among oxidizing ones (microcosms). This monitoring established the following hydrogeochemical processes: i) oxidation of organic matter, ii) ammonification, iii) nitrification, iv) methanogenesis and v) denitrification. A remarkable conclusion of the work is that nitrification and

¹ Instituto Geológico, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, Brasil. Av. Miguel Stéfano, 3900, CEP 043301-903. São Paulo (SP), Brasil. Fone (55 11) 5073-5511 (r. 2046), FAX (55 11) 5077-2219. E-mail: claudia.varnier@igeologico.sp.gov.br

² Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil. Rua do Lago, 562, CEP 05508-080. Cidade Universitária, São Paulo (SP), Brasil. Fone (55 11) 3091-4230, FAX (55 11) 3091-4207. E-mail: thirata@usp.br

³ Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Canada. 200 University Avenue West, N2L3G1. Waterloo, Ontario, Canada. Fone (1 519) 888-4567 (r. 5062), FAX (1 519) 746-7484. E-mail: roaraven@sciborg.uwaterloo.ca

denitrification occur simultaneously. This can be demonstrated by the following relationships: i) $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ and $^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$; ii) $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ and $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$; iii) $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ and $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ and iv) $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$.

Palavras-Chave – Nitrato, Zona Não-Saturada, Isótopos Estáveis

1. INTRODUÇÃO

O nitrato tem preocupado administradores de recursos hídricos subterrâneos em diversos países, dado que este é o contaminante de mais ampla ocorrência mundial. Em concentrações superiores a 10mg/L NO_3^- -N pode causar doenças como metahemoglobinemia e alguns tipos de câncer (USEPA, 1995; WHO, 2003). Uma das fontes potenciais deste contaminante nas águas subterrâneas corresponde aos sistemas de saneamento *in situ* (fossas sépticas e negras), muito comuns em áreas desprovidas de esgotamento sanitário e motivo de preocupação principalmente em países pobres.

Altas concentrações de nitrato, muitas vezes excedendo os valores de potabilidade, foram detectadas em poços tubulares pouco profundos e cacimbas no município de Urânia (SP) (Cagnon e Hirata, 2004; Gutierrez e Hirata, 2004). Este contaminante foi também encontrado, acima dos padrões de potabilidade, na zona não-saturada, conforme apontado por Bertolo et al. (2006) e Varnier et al. (2007).

A contaminação de aquíferos por nitrato não se restringe apenas à Urânia. Várias cidades do Estado de São Paulo estão convivendo com o mesmo problema, incluindo grandes centros como São José do Rio Preto, Bauru, Marília, Presidente Prudente, Jaú, Ribeirão Preto, entre outros. Nos últimos 50 anos, muitas dessas áreas sofreram um forte processo de urbanização, inicialmente sem instalação de rede de esgoto, lançando o efluente *in natura* no solo. Embora a rede de esgoto tenha sido construída em quase todas as cidades nas décadas posteriores, o nitrogênio remanescente no solo continua em grande volume nas zonas não-saturada e saturada. A persistência do nitrato está fazendo com que o problema evolua e, dependendo de sua intensidade, atinja porções mais profundas do aquífero.

Vários estudos trataram de plumas contaminantes geradas pelos sistemas de saneamento *in situ* (Walker et al., 1973; Robertson et al., 1991; Harman et al., 1996; Ptacek, 1998; Cagnon e Hirata, 2004; Varnier e Hirata, 2005; Varnier et al., 2007). Muitos deles têm sido utilizados para documentar e avaliar a ocorrência de nitrificação e de desnitrificação incluindo medições de pares redox, análises de compostos nitrogenados (N_2 , N_{org} , NH_4^+ , NO_3^-), doadores de elétrons (COD, Fe, S), isótopos estáveis ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$) e gases (O_2 , CO_2 , CH_4), bem como análises biológicas.

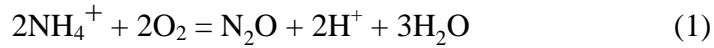
Segundo Kendall (1998), a determinação da relação entre as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas e a quantidade deste contaminante introduzido a partir de uma determinada fonte é complicada, devido aos seguintes fatores: i) ocorrência de múltiplas fontes de nitrato em várias áreas; ii) presença de pontos de sobreposição (“*overlapping points*”) e fontes não pontuais, e iii) coexistência de inúmeros processos biogeoquímicos que alteram as concentrações de nitrato e de outros parâmetros químicos.

Estudos sobre contaminação de nitrato por efluentes domésticos têm sido normalmente reportados em locais com condições não favoráveis à desnitrificação heterotrófica. A reação é inibida pelo oxigênio molecular (O_2) em aquíferos aeróbios e em ambientes anaeróbios onde o baixo conteúdo de carbono orgânico disponível é, em muitas situações, um fator limitante às taxas de desnitrificação (Wilhelm et al., 1994; DeSimone e Howes, 1998). Simulações numéricas também corroboram estas observações. MacQuarrie et al. (2001) mostraram que quando a nitrificação ($NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$) ocorre na zona não-saturada, abaixo de drenos das fossas sépticas, o carbono orgânico disponível (COD) é completamente oxidado, não sendo suficiente para o processo de desnitrificação posterior.

Sabe-se que a desnitrificação, em sua forma mais peculiar, requer quantidades apreciáveis de carbono orgânico como doador de elétrons e NO_3^- ou NO_2^- como receptores. Uma variedade de compostos intermediários, incluindo NO e N_2O , é produzida como receptores terminais de elétrons. O consumo destes gases cria uma série de mudanças no ciclo da desnitrificação. Nitrito, NO, e N_2O podem servir melhor como receptores finais de elétrons do que como intermediários, podendo substituir o N_2 como produto final.

Os processos de nitrificação e desnitrificação podem ocorrer juntos dentro de um mesmo ambiente. Casos onde a nitrificação e a desnitrificação ocorram juntas (*coupled nitrification-denitrification*) estas requerem aporte de NH_4^+ , carbono orgânico, condições aeróbias e anaeróbias. Isto envolve três populações distintas de microorganismos, algumas dos quais são heterotróficas e outras, autotróficas. Como resultado, o controle do processo é mais complexo e as proporções relativas de NO_3^- , NO, N_2O , e N_2 , como produtos finais, variam amplamente com as condições ambientais.

Vários fatores podem promover uma redução incompleta do NO_3^- a N_2 , resultando em reservatório (*pools*) de NO e N_2O . Os *pools* podem se originar por um excesso de NO_3^- em relação ao carbono orgânico, ou mesmo por um desequilíbrio na cinética da reação. Estas condições favorecem a produção de N_2O , pois a nitrificação e a desnitrificação podem, simultaneamente, produzir este gás (Firestone e Davidson, 1989, Stevens et al., 1997). Durante a nitrificação, o NH_4^+ é oxidado a NO_3^- e produz, como produtos intermediários, N_2O e o NO_2^- , conforme ilustrado pelas reações 1 a 3:



Segundo Goody et al. (2002), a detecção de N_2O deveria, no entanto, constituir em bom indicador de desnitrificação. Contudo, este gás pode ser produzido sob condições aeróbias, como produto intermediário durante a oxidação do amônio (NH_4^+) nos processos de nitrificação, conforme apontado pelas reações 1 a 3. Desta forma, a detecção de N_2O , por si só, não pode garantir seguramente que a desnitrificação esteja acontecendo no local.

Atualmente, os isótopos estáveis e gases têm-se mostrado importantes ferramentas em estudos hidrogeológicos, para identificar a proveniência da água subterrânea, transporte de contaminantes nas zonas não-saturada, além de auxiliarem na determinação das fontes de contaminação e processos hidrogeoquímicos associados (Mariotti et al., 1988; Aravena et al., 1993; Exner e Spalding, 1994; Wassenaar, 1995; Rivers et al., 1996; Hill et al., 2000; Landon et al., 2000; Varnier et al., 2005; Varnier et al., 2007).

Diante deste cenário, o presente trabalho propõe avaliar os comportamentos químico e isotópico do nitrogênio, através do uso de isótopos estáveis ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$, $^{18}\text{O}_{\text{NO}_2}$, $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$, $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) e de gases (O_2 , CO_2 , CH_4 e N_2O). A análise conjunta destas informações com as apresentadas por Varnier et al. (2007) elucidaram a ocorrência simultânea de nitrificação e desnitrificação ao longo das zonas saturada e não-saturada do Aquífero Adamantina (Urânia, São Paulo), considerando como fonte contaminante uma fossa negra desativada desde 2002.

2. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Urânia, região noroeste do Estado de São Paulo (Figura 1). O aquífero mais raso e intensamente utilizado pelo usuário privado é o Adamantina. Ele é do tipo livre, de porosidade primária, lateralmente homogêneo e isotrópico, com espessura entre 60 a 160m. As zonas não-saturada e saturada deste aquífero no local têm sido extensivamente estudadas e monitoradas por outros autores (Almodovar, 2000; Cagnon e Hirata, 2004; Gutierrez e Hirata, 2004; Varnier et al., 2005; Bertolo et al., 2006; Varnier et al., 2007). A recarga ocorre em toda a área de exposição dos sedimentos, muito embora o perímetro urbano seja considerado como área de recarga diferenciada, devido aos efeitos de impermeabilização e de infiltração induzida, provocados pela ocupação humana (fuga das redes de água e esgoto, irrigação de jardins e áreas verdes).



Figura 1. Localização da área.

Segundo Varnier (2007), a zona não-saturada na área de estudo apresenta natureza arenosa fina a média, com pequenas modificações a partir de 7,0m de profundidade, e queda na porcentagem de argila e ligeiro aumento na fração areia (desde muito fina a grossa). Ela é heterogênea, com valores médios de condutividade hidráulica, obtidos em amostras de solo indeformado, variando de $3,1 \times 10^{-6}$ a $1,4 \times 10^{-5}$ m/s. O monitoramento dos tensiômetros, através de medidas diárias de tensão capilar, apontou a ocorrência de variações laterais e em profundidade, cuja origem está relacionada às heterogeneidades do material geológico bem como à ação de micro-raízes, nas porções mais rasas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 *Estação de Monitoramento*

Foi instalada, em março de 2003, uma estação de monitoramento distante 1,0m de uma fossa negra desativada desde 2002 (Figura 2). Ela recebia todo o efluente advindo dos banheiros e da cozinha da casa de uma família composta por quatro adultos desde sua construção (1996) até sua desativação. O furo era provido de uma tampa de concreto, mas seu interior não era revestido. Problemas de desmoronamento levaram à desativação dessa fossa e à construção de outra, a 3,5m de distância da anterior.

A estação consiste de um poço escavado de 11,2m de profundidade e 1,8m de diâmetro, revestido com 28 anéis de concreto reforçado, de 1,6m externo de diâmetro e munidos de escada com guarda corpo, conforme descrito por Varnier (2007). No interior da estação, foram instalados 12 lisímetros de sucção e 12 tensiômetros, metro a metro, de modo a permitir a coleta da água na zona não-saturada e leituras dos potenciais matriciais do solo, respectivamente.

Adicionalmente, um poço de monitoramento foi perfurado em seu interior de modo a coletar amostras de água da zona saturada. Este poço é composto por um tubo de PVC de 3/4" de diâmetro, 2,5m de comprimento e 0,5m de seção filtrante, encoberta com tela de bidim.

3.2 *Amostragem de Água das Zonas Não-Saturada e Saturada*

Cinquenta amostras de água (47 da zona não-saturada e três da zona saturada) foram coletadas através de quatro campanhas de amostragem, sendo três no período de chuva (janeiro/2004, abril/2004 e novembro/2005) e uma durante a estiagem (agosto/2004). O método de amostragem de água nos lisímetros de sucção consistiu na aplicação de uma sucção de -650mmHg em série, num único sistema de mangueiras, através de uma bomba a vácuo de bancada, operada por energia elétrica.

A sucção aplicada nestes foi monitorada com auxílio de um vacuômetro. O tempo em que cada lisímetro foi submetido à sucção era função da disponibilidade de água do solo, checada através das leituras de potencial matricial dos tensiômetros. O tempo de sucção dos lisímetros variou de 14 a 88 horas. As amostras de água armazenadas nos lisímetros foram coletadas em garrafas de âmbar de 500mL.

A coleta de água do poço de monitoramento foi executada por uma bomba peristáltica da marca Geopump II. Anterior à mesma, efetuou-se a limpeza do poço de monitoramento com o seu esgotamento, através de bombeamento intensivo, de modo que fosse extraído o equivalente a três volumes de poço.

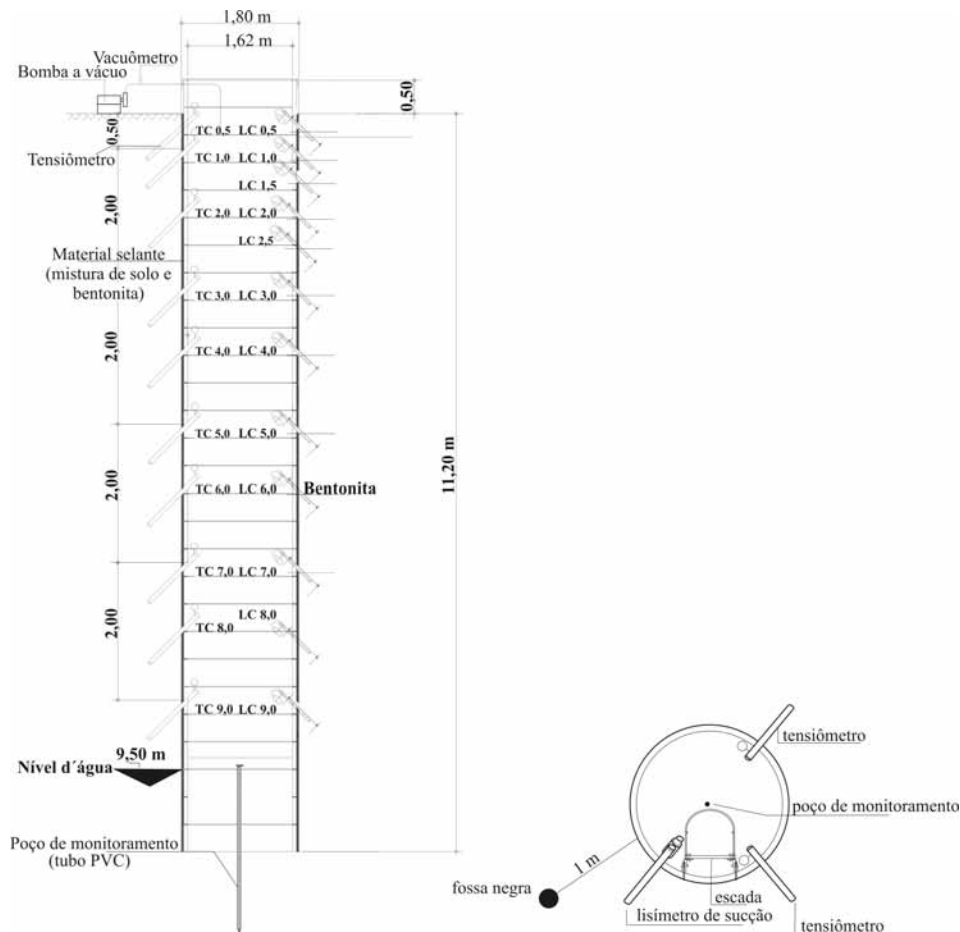


Figura 2. Perfil esquemático da estação experimental na área de estudo.

As amostras de água foram filtradas em membranas de acetato celulose ($0,45\mu\text{m}$), com o auxílio de bomba a vácuo manual. Estas foram acondicionadas em frascos de polietileno, conservadas em geladeira a 4°C e encaminhadas ao laboratório para análise química.

Os parâmetros analisados incluíram os compostos nitrogenados (N_{total} , N_{org} , NH_4^+ e NO_3^-), cátions e ânions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}), COD e isótopos estáveis ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$). Os procedimentos de preservação de amostra, bem como as metodologias analíticas, obedeceram aos critérios adotados pela APHA (1998) e USEPA (2001). Além dessas espécies químicas, foram determinados, *in situ*, pH, Eh, condutividade elétrica, temperatura da água e alcalinidade, através de equipamentos portáteis.

3.3 Amostragem de Gases

A amostragem de gases foi executada a partir da cravação completa de 12 tubos ociosos de aço inox na parede da estação, voltada à fossa desativada, nas profundidades de 0,5 a 9,0m da superfície. Estes possuem 1,5m de comprimento e 6,0mm de diâmetro externo com uma ponteira acoplada em uma de suas extremidades (Varnier, 2007).

Anterior à coleta, procedeu-se a purga dos amostradores, sendo extraída uma quantidade de gás equivalente a três ou quatro vezes o volume interno do tubo. As amostras foram transferidas para frascos de vidro, previamente esvaziados, preenchidos com hélio, selados com septo de borracha de butilo e cravados com anéis de alumínio.

Foram coletadas, no total, 24 amostras de gases, correspondentes às campanhas de agosto e novembro/2005 para as análises de O₂, CO₂, CH₄, N₂O, ¹⁵N_{N2O}, ¹⁸O_{NO2}, ¹⁸O_{O2} e ¹³C_{CO2}. Estas análises foram processadas no Environmental Isotope Laboratory (EIL, Canadá).

4. RESULTADOS

4.1 *Composição Química da Água*

A partir das análises dos parâmetros físico-químicos das amostras de água dos lisímetros de sucção e do poço de monitoramento, se distinguiram os tipos hidroquímicos predominantes na área de estudo: águas nitradas, variando desde cálcicas a sódicas. Neste domínio, os cátions predominantes são cálcio, sódio, potássio e, secundariamente, magnésio, sendo o nitrato e o cloreto, os ânions (Varnier et al., 2007). Segundo os autores, esse tipo hidroquímico apresenta diferenças na composição química da água, desde as profundidades acima até aquelas abaixo da fossa.

A Figura 3 apresenta o comportamento da série nitrogenada e de alguns parâmetros (COD, condutividade elétrica, pH e cloreto) em função da profundidade de amostragem e ao longo do tempo.

O nitrogênio orgânico nas amostras de água, de um modo geral, ocorre em baixas concentrações, justificadas pela intensa oxidação sofrida por este parâmetro (nitrogênio amoniacal e nitrato). Este mecanismo é responsável por mudanças consideráveis nas concentrações de COD, quando este parâmetro é lançado na zona não-saturada até atingir o aquífero. Adicionalmente, identificaram os seguintes processos que ocorrem no interior da fossa e ao longo do perfil da zona não-saturada: i) oxidação da matéria orgânica, ii) amonificação, iii) nitrificação e iv) a possibilidade de desnitrificação, evidenciada pelas concentrações de N₂O detectadas no local.

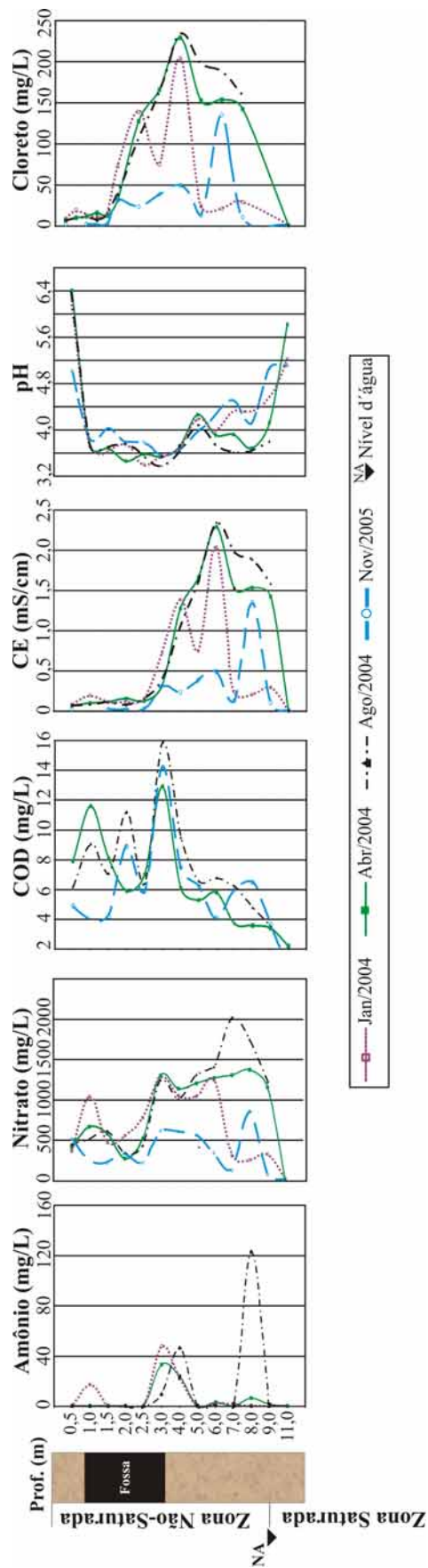


Figura 3. Variações em profundidade na composição química da água (série nitrogenada) nas zonas não-saturada e saturada.

4.1.1 $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$

Os valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ variaram entre +6,80 a +30,09‰ (estação úmida) e +9,54 a +23,25‰ (estação seca). Tais resultados nas amostras de água coletadas nos lisímetros de sucção estão dentro do intervalo reportado para o nitrato, proveniente de dejetos humanos (Aravena et al., 1993; Fukada et al., 2004), apesar de existirem pontos onde há maior enriquecimento deste isótopo.

Significativamente, destacam-se valores mais enriquecidos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ dentro da fossa (de 2,0 a 3,0m de profundidade) e profundidades imediatamente abaixo dela (até 6,0m de profundidade). Isto pode ser verificado na Figura 4 onde é apresentado o comportamento deste isótopo ao longo do perfil do solo. Os valores mais empobrecidos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, para ambos os períodos, foram constatados próximo à superfície (até 1,0m de profundidade).

Vale também destacar os efeitos da sazonalidade nos resultados desse isótopo, observados também na Figura 4. A partir da análise conjunta dos perfis de concentração de diversos parâmetros físico-químicos (p.e. cloreto, nitrato) e gases e da hidráulica da área, nota-se a existência de picos de altas concentrações para esses parâmetros, em geral, a 2,0, 4,0 e 6,0m de profundidade, indicando que esta variação seria motivada pela existência de áreas de menor permeabilidade nestes locais. Isto restringiria o acesso de águas ricas em oxigênio e de gases ao longo da zona não-saturada (áreas denominadas microcosmos). Dada à menor condutividade, estes pontos seriam mais dificilmente lixiviados pelo fluxo de água com diferentes concentrações, durante o período de chuvas.

Os dados de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ também corroboram esta interpretação. Os resultados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, por sua vez, variaram de -3,60 a 4,50‰. Similarmente ao que ocorre com $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ na campanha de novembro/2005, os dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ mostram que valores mais enriquecidos localizam-se a 2,0; 4,0 e 6,0m de profundidade.

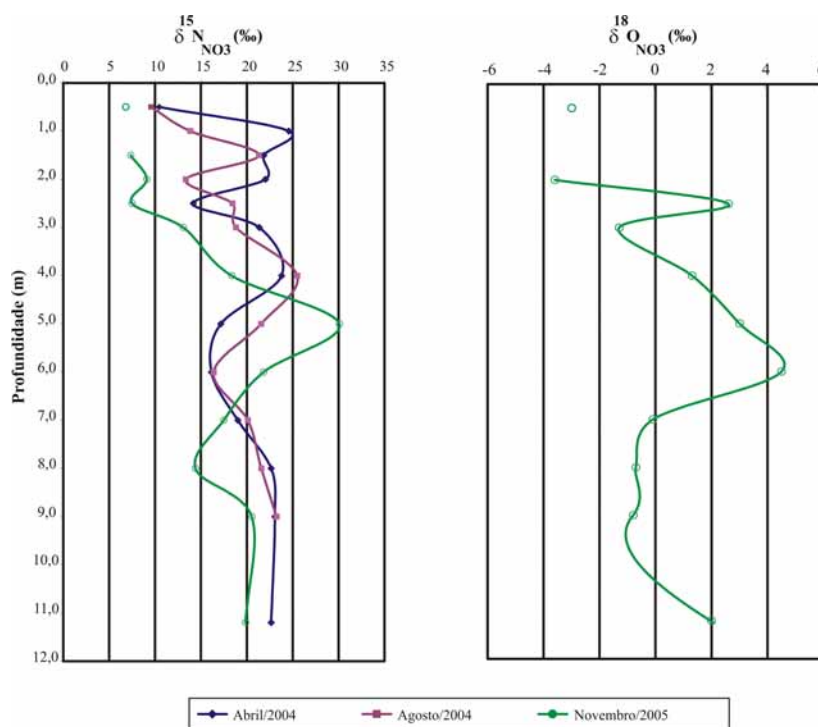


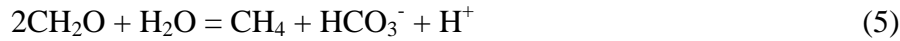
Figura 4. Perfis de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ para as três campanhas de amostragem.

4.1.2 Outros isótopos

Os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ variaram de +22,89 a +23,75‰. A correlação entre este parâmetro e O_2 mostra uma tendência geral de decréscimo nas concentrações de oxigênio e um aumento nos dados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ com a profundidade. A ausência de uma tendência melhor definida em relação à profundidade pode ser explicada pelas variações espaciais no consumo de oxigênio, como indicado pela mudança nas concentrações deste gás ao longo do perfil (Figura 5). De acordo com a Figura 5, notou-se que o aumento nos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ ocorre no intervalo de 2,0-3,0m e também a 6,0m de profundidade, o mesmo observado e discutido para os isótopos de nitrogênio e oxigênio em nitrato.

As variações em profundidade foram também identificadas para os isótopos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$, com valores mais enriquecidos entre 3,0-4,0m e 6,0-7,0m. Os resultados destes isótopos indicam a existência de outro processo na zona não-saturada, a desnitrificação, simultânea à nitrificação. Os valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$, na campanha de novembro/2005, variaram entre -16,16 a -11,94‰ e +28,05 a +30,69‰, compatíveis aos intervalos apresentados por Bol et al. (2003), para a desnitrificação.

Em relação ao CO_2 , CH_4 , O_2 , $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$, uma comparação entre estes parâmetros indica a ocorrência de um outro processo ao longo da zona não-saturada, complementado aos já apontados por Varnier et al. (2007), que é a metanogênese (reações 4 e 5):



A presença destas reações é reforçada pelos resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ e as concentrações de CO_2 e CH_4 , conforme apresentadas na Figura 5. Os resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ainda ilustraram que, além da metanogênese, um outro fator seria também responsável pelos valores muito enriquecidos deste isótopo no perfil, entre -17,49 a -10,99‰. O que poderia explicar resultados tão altos é uma mescla de processos distintos: a metanogênese e a dissolução de carbonatos, de origem antrópica proveniente do lançamento de entulhos, na ocasião da desativação da fossa negra. Esta afirmação é justificada pelas seguintes constatações: i) ausência de minerais carbonáticos na matriz dos sedimentos que compõe a Formação Adamantina; ii) valores muito enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ no solo, comparados aos apresentados em literatura, mesmo considerando a participação da difusão (-23‰, Aravena et al., 1992); iii) existência de metano ao longo do perfil da zona não-saturada; e iv) detecção de fragmentos de carvão, encontrados em algumas porções do perfil durante a construção da estação experimental.

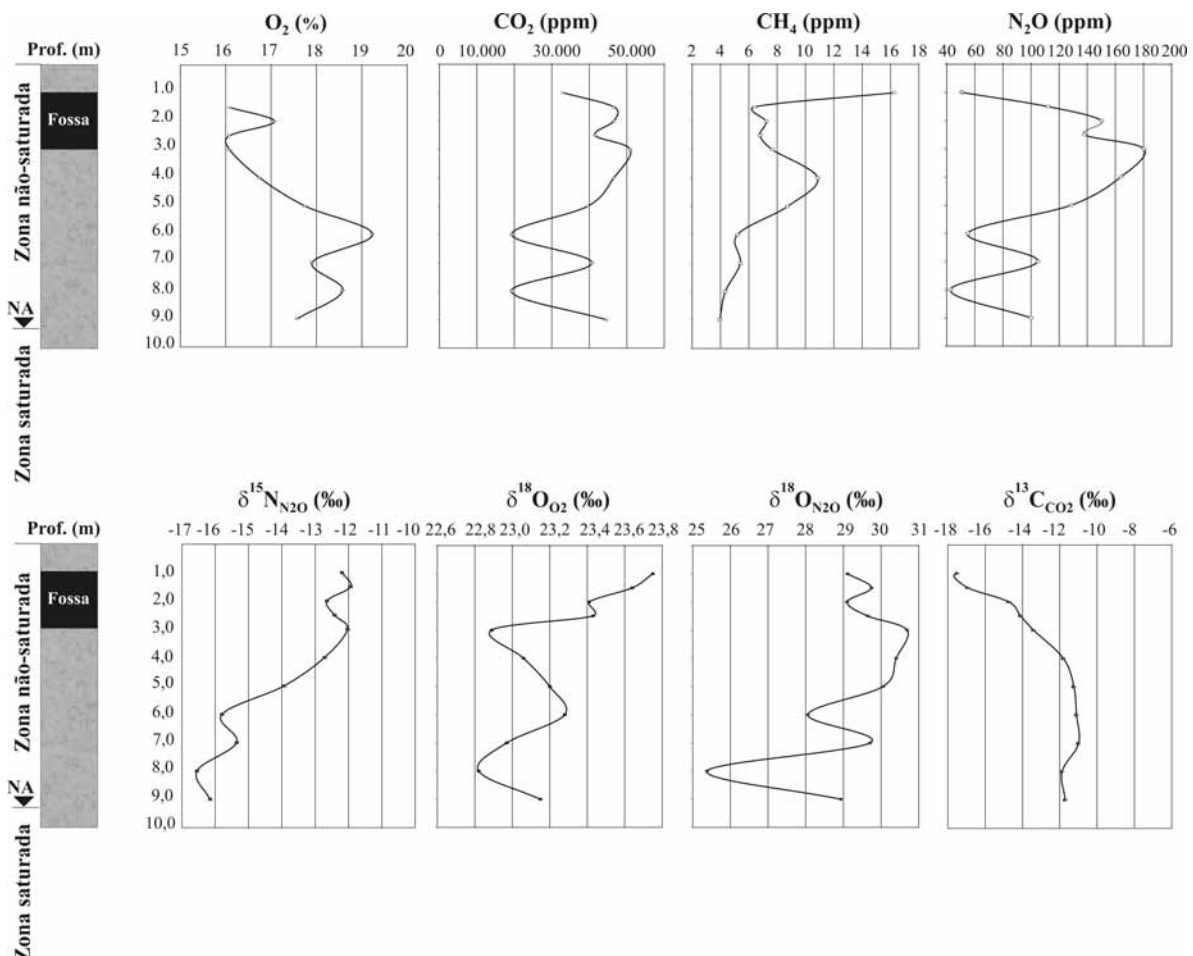
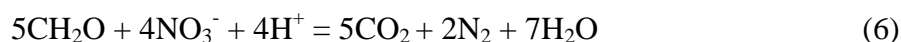


Figura 5. Perfis de concentrações de gases e isotópicas ao longo da zona não-saturada.

4.2 Discussão

O seguinte tópico aborda a utilização de isótopos e gases na determinação da nitrificação e a desnitrificação do nitrato na área de estudo. O processo de desnitrificação envolve um doador de elétrons, neste caso o carbono, conforme descrito pela reação 6:



Segundo Aravena e Robertson (1998), durante a desnitrificação, o nitrato residual torna-se enriquecido em isótopos pesados ($^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$), se comparado ao nitrato inicial. O aumento dos valores destes dois isótopos em profundidade poderia ser explicado por um aumento da carga contaminante proveniente da fossa negra. Em geral, as condições anóxicas combinadas com um doador de elétrons disponível, como o carbono orgânico, criam condições favoráveis para esse fenômeno.

Embora o N_2 seja o produto final da desnitrificação, o processo pode ser interrompido em algum dos estágios intermediários podendo ser gerados, embora em pequenas parcelas, N_2O e NO , emitidos para a atmosfera através da decomposição do nitrito (Figura 6). Inúmeros são os fatores que podem afetar a desnitrificação dos quais se destacam (Brady e Weil, 2002): concentrações intermediárias ou variáveis de oxigênio, altas concentrações de nitrato e ambiente fortemente ácido ($\text{pH} < 5$).

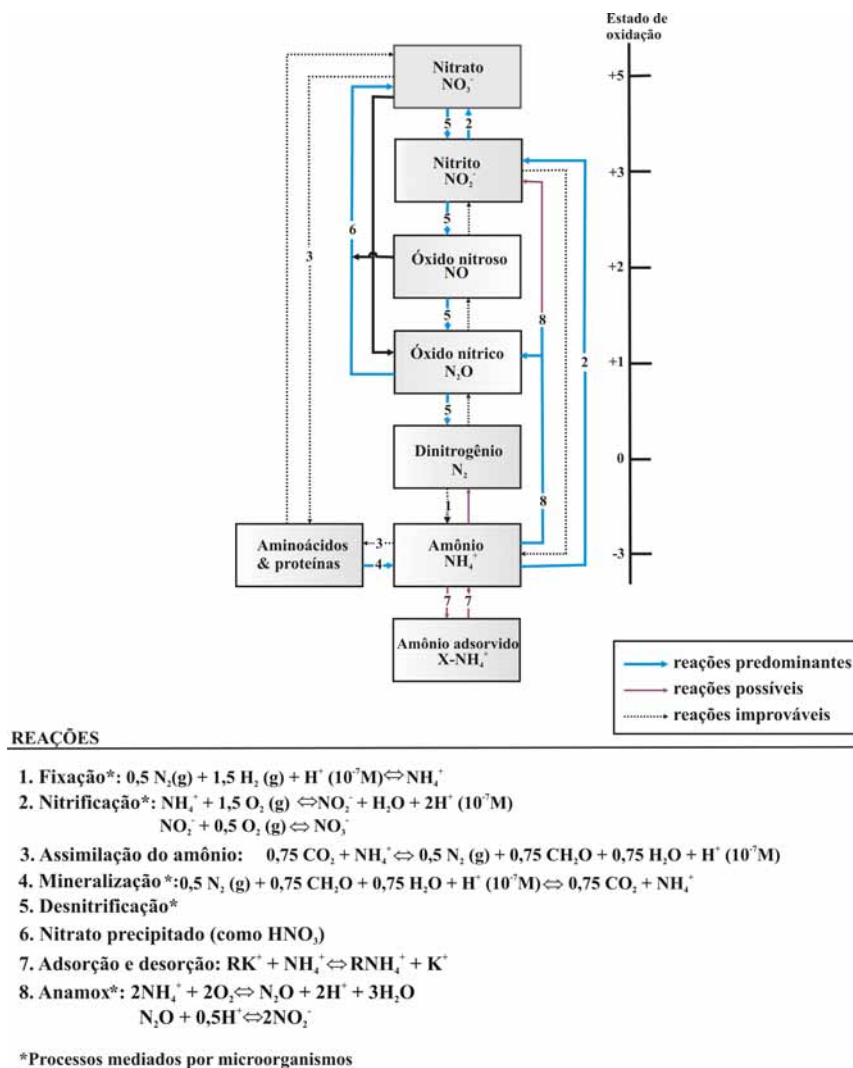


Figura 6. Espécies químicas no ciclo do nitrogênio na área (modificado de O`Neil, 1985).

Os resultados de $\delta^{18}O_{O_2}$ e $\delta^{15}N_{N_2O}$ também são indicativos de desnitrificação. Tais dados foram plotados na Figura 7 e comparados às assinaturas isotópicas, obtidas em outros trabalhos, considerando diferentes fontes de nitrogênio no meio. De acordo com a Figura 7, nota-se que os resultados plotados no gráfico caem dentro do campo onde há a ocorrência de desnitrificação indicando que o N_2O detectado na área, seria produzido por esse processo. Contudo, cabe salientar que o uso de isótopos de $^{18}O_{O_2}$ e $^{15}N_{N_2O}$ constitui-se ainda em técnica muito recente em estudos hidrogeológicos, carecendo de trabalhos que estabeleçam as assinaturas isotópicas para os processos de nitrificação e desnitrificação para as diferentes fontes de contaminação de nitrato.

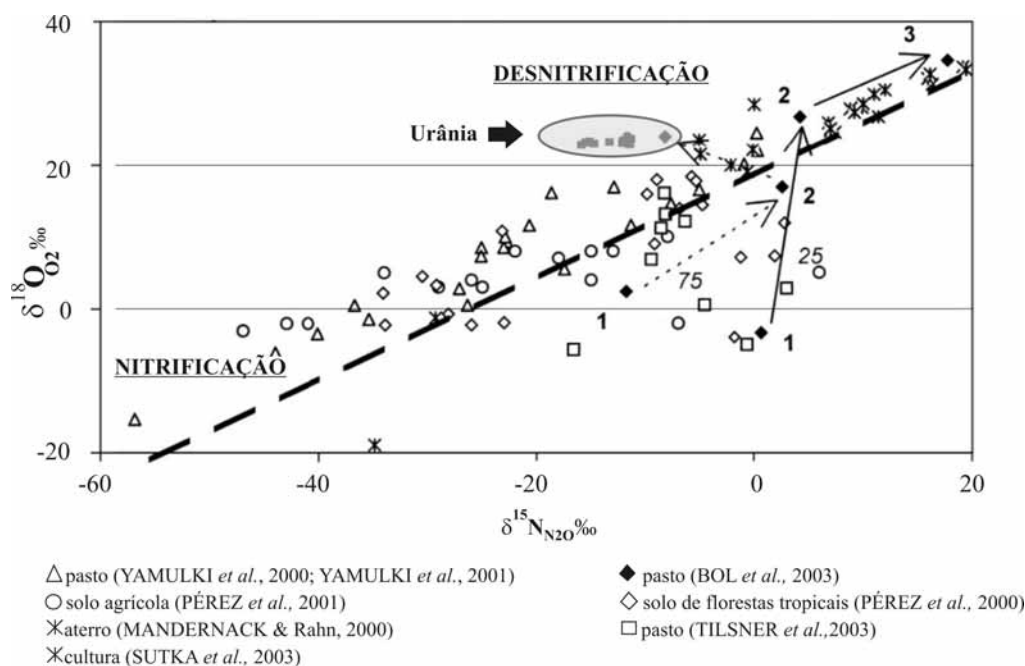


Figura 7. Comparação entre os valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ com outros disponíveis em literatura (Bol et al., 2003).

A presença de CH_4 e N_2O também são indicativos de desnitrificação. Os perfis de concentração apresentados na Figura 5 indicam que, de forma geral, estes gases apresentam picos de maiores concentrações a 2,0; 4,0 e 6,0m. Varnier et al. (2007) descreveram que este comportamento seria condicionado pelas características texturais do material geológico, o que leva a considerar a possibilidade de existência de áreas de menor permeabilidade nestes pontos, restringindo o acesso de águas ricas em oxigênio e de gases ao longo da zona não-saturada e coexistência de zonas redutoras em meio a zonas oxidantes (microcosmos).

A existência de microcosmos, também foi constatada por Koba et al. (1997) onde a desnitrificação pode ocorrer em “bolsões” anaeróbios dentro de sedimentos bastante aerados ou corpos d’água. Comparando-se as concentrações desses gases com as da série nitrogenada (Figura 3) notam-se fortes evidências de que o N_2O seria gerado pelo processo de desnitrificação. As maiores concentrações de COD (Figura 3) e os mais baixos valores de O_2 constatados nestes intervalos (Figura 5) demonstraram que estas regiões são anaeróbias e os dados dos gases indicam que a desnitrificação ocorre acima destes intervalos de profundidade.

Diante do cenário apresentado acima, verifica-se a simultaneidade entre os mecanismos da nitrificação e da desnitrificação na zona não-saturada. Várias foram as constatações que reforçam esta hipótese, sobretudo pela ação conjugada dos isótopos e gases, e que podem ser exemplificadas pelas seguintes relações: i) $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ e $^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$; ii) $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ e $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e iii) $^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ e $^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ e iv) $^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ e $^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, verificou-se uma zona de significativa atenuação de nitrato que ocorre na zona não-saturada impactada por uma fossa negra, ocasionado pelo mecanismo de desnitrificação. Este mecanismo ocorre dentro de micro-ambientes anaeróbios formados nos poros, dentro de sedimentos de granulação fina e situados dentro de meio aeróbio.

O uso combinado de isótopos estáveis, gases e os parâmetros físico-químicos comprova que a nitrificação e a desnitrificação são processos simultâneos, observado sobretudo pelos dados de N_2O , $\delta^{18}O_{NO_2}$, $\delta^{15}N_{NO_3}$ e $\delta^{15}N_{N_2O}$. A coexistência dos dois processos supracitados também é reforçada pela relação entre os dados de $\delta^{15}N_{NO_3}$ e $\delta^{18}O_{NO_3}$ obtidos neste trabalho e os calculados por diversos autores em outros estudos. Adicionalmente, este estudo tem demonstrado a eficácia do uso múltiplo de isótopos estáveis e gases auxiliando na identificação dos processos controladores das concentrações de nitrato e identificação das possíveis reações envolvidas. É importante assinalar que o uso combinado destes parâmetros com os geológicos, hidrogeológicos e geoquímicos podem criar melhores condições para entender os processos que controlam o nitrogênio no solo e águas subterrâneas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de expressar seus agradecimentos à FAPESP (n^os 01/13931-5, 01/10345-5 e 04/15394-5) e CAPES (n^o BEX 2650/03-7) pelo auxílio financeiro, bem como à Prefeitura do Município de Urânia, funcionários da SABESP/Urânia e moradores locais por toda ajuda e suporte técnico nas etapas de campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMODOVAR, M.L.N. 2000. *A origem natural da poluição por cromo no Aquífero Adamantina, município de Urânia (SP)*. São Paulo, 199p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19^a ed. Washington DC, American Water Works Association and Water Environment Federation. 1268p.

ARAVENA, R., Schiff, S.L., Trumbore, S.E., Dillon, P.J. e Elgood, R. 1992. Evaluating dissolved inorganic carbon cycling in a forested lake watershed using carbon isotopes. *Radiocarbon*, n. 34, p. 1-10.

- ARAVENA, R., Evans, M.L. e Cherry, J.A. 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water*, vol. 31, n. 2, p. 180-186.
- ARAVENA, R. e Robertson, W.D. 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*, vol. 36, n. 6, p. 975-982.
- BERTOLO, R.A., Hirata, R. e Sracek, O. 2006. Geochemistry and geochemical modeling of unsaturated zone in a tropical region in Urânia, São Paulo State, Brazil. *Journal of Hydrology*, vol. 329, p. 49-62.
- BOL, R., Toyoda, S., Yamulki, S., Hawkins, J.M.B., Cardenas, L.M. e Yoshida, N. 2003. Dual isotope and isotopomer ratios of N₂O emitted from a temperate grassland soil after fertiliser application. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, vol. 17, p. 2550-2556.
- BRADY, N.C. e Weil, R.R. 2002. *The Nature and Properties of Soils*, 13^a ed. New Jersey, Prentice Hall.
- CAGNON, F. e Hirata, R. 2004. Source of nitrate in the groundwater of Adamantina Aquifer in Urânia, SP – Brazil. In: XXXIII INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS (IAH) CONGRESS, Zacatecas, 2004. *Anais*. Zacatecas, IAH. (CD-ROM).
- DESIMONE, L.A., Howes, B.L. 1998. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach. *Water Resources Research*, vol. 34: p. 271-285.
- EXNER, M.E. e Spalding R.F. 1994. N-15 identification of nonpoint sources of nitrate contamination beneath cropland in the Nebraska Panhandle: two case studies. *Applied Geochemistry*, vol. 9, p. 73-81.
- FIRESTONE, M.K. e Davidson, E.A. 1989. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil. In: ANDREAE, M.O. & SCHIMMEL, D.S. (eds) – *Exchange of Trace Gases Between Ecosystems and the Atmosphere*. Chichester, John Wiley and Sons, p. 7-21.
- FUKADA, T., Hiscock, K.M. e Dennis, P.F. 2004. A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer. *Applied Geochemistry*, vol. 19, p. 709-719.
- GOODY, D.C., Clay, J.W., Bottrell, S.H. 2002. Redox-driven changes in pore water chemistry in the unsaturated zone of the chalk aquifer beneath unlined cattle slurry lagoons. *Applied Geochemistry* vol. 17, p. 903-921.
- GUTIERREZ, A. e Hirata, R. 2004. Modelo hidrogeoquímico do Aquífero Adamantina em Urânia (São Paulo), Brasil. In: XXXIII INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROGEOLOGISTS (IAH) CONGRESS, Zacatecas, 2004. *Anais*. Zacatecas, IAH. (CD-ROM).
- HARMAN, J., Robertson, W.D., Cherry, J.A. e Zanini, L. 1996. Impacts on a sand aquifer from an old septic system: nitrate, and phosphate. *Ground Water*, vol. 34, p. 1105-1114.

- HILL, A.R., Devito, K.J. e Campagnolo, K. 2000. Subsurface denitrification in a forest riparian zone: Interactions between hydrology and supplies of nitrate and organic carbon. *Biogeochemistry*, vol. 51, p. 193-223.
- KENDALL, C. (1998). Tracing sources and cycling of nitrogen in catchments. In: KENDALL, C. e McDonnell, J.J. (eds) – *Isotopes Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam, Elsevier Science, p. 519-576.
- KOBA, K.N., Tokuchi, E., Wada, T., Nakajima, I. 1997. Intermittent denitrification: The application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, n. 23, p. 5043-5050.
- LANDON, M.K., Delin, G.N., Komor, S.C. e Regan, C.P. 2000. Relation of pathways and transit times of recharge water to nitrate concentrations using stable isotopes. *Ground Water*, vol. 38, n. 3, p. 381-395.
- MACQUARRIE, K.T.B., Sudicky E.A. e Robertson, W.D. 2001. Multicomponent simulation of wastewater-derived nitrogen and carbon in shallow unconfined aquifers II. Model application to a field site. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 47, p. 85-104.
- MARIOTTI, A., Landreau, A. e Simon, B. 1988. ^{15}N isotope biochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochimica Cosmochimica Acta*, vol. 52, p. 549-555.
- O'NEILL, P. (1985). *Environmental Chemistry*. 2^a ed. London, Chapman Hall.
- PTACEK, C. (1998). Geochemistry of septic-system plume in a coastal barrier bar, Point Pelee, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 33, p. 293-312.
- RIVERS, C.N., Barrett, M.H., Hiscock, K.M., Dennis, P.F., Feast, N.A. e Lerner, D.N. 1996. Use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of the Sherwood Sandstone Aquifer beneath the city of Nottingham, United Kingdom. *Hydrogeology Journal*, vol. 4, n. 1, p. 90-102.
- ROBERTSON, W.D., Cherry, J.A. e Sudicky, E.A. 1991. Groundwater contamination from two small septic systems on sand aquifers. *Ground Water*, vol. 29, p. 82-92.
- STEVENS R.J., Laughlin, R.J.B.L.C., Arah, J.R.M. e HOOD, R.C. 1997. Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil. *Soil Biology Biochemistry*, vol. 29, 139–151.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1995). Drinking water regulations and health advisors. URL <http://www.epa.gov>.
- UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. (2001). Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods. URL <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846>.

- VARNIER, C. e Hirata, R. 2005. Nitrogen impacts from a septic system in an unconfined aquifer in São Paulo, Brazil. In: BOCANEGRA, E.M., Hernández, M.A. e Usunoff, E. (eds) - *Groundwater and Human Development*, 1^a ed. London, AA Balkema Publishers, p. 87-99.
- VARNIER, C., Hirata, R. e Aravena, R. 2005. Chemical and isotopic study of nitrate in a single inactive cesspit in the unsaturated and saturated zones of the Adamantina Aquifer in Urânia (São Paulo, Brazil). In: 6th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLIED ISOTOPE GEOCHEMISTRY, Praga, 2005. *Anais*. Praga, AIG, (CD ROM).
- VARNIER, C. 2007. *Avaliação da Contaminação de uma Fossa Negra Desativada na Zona Não-Saturada do Aquífero Adamantina em Urânia (SP)*. São Paulo, 144p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- VARNIER, C., Hirata, R. e Aravena, R. 2007. Use of stable isotopes and chemical data to evaluate the fate of nitrate in an inactive cesspit in the unsaturated zone of the Adamantina Aquifer (Urânia, Brazil). In: XXXV IAH CONGRESS – GROUNDWATER AND ECOSYSTEMS, Lisboa, 2007. *Anais*. Lisboa, IAH, (CD ROM).
- WALKER, W.G., Bouma, J., Keeney, D.R., e Mgdorff, F.R. 1973. Nitrogen transformations during subsurface disposal of septic tank effluent in sands, I. Soil transformations. *Journal of Environmental Quality*, vol. 2, p. 475-480.
- WASSENAAR, L.I. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ¹⁵N and ¹⁸O in NO₃⁻. *Applied Geochemistry*, vol. 10, p. 391-405.
- WILHELM, S., Schiff, S. e Cherry, J. (1994). Biogeochemical evolution of domestic waste in septic systems: Conceptual Model. *Ground Water*, vol. 32, n. 6, p. 905-916.
- WORLD HEALTH ORGANISATION (2003). Environmental health information. URL <http://www.who.org>.