

DEFINICIÓN DE ÁREAS DE RIESGO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS POR APLICACIÓN DE NITRÓGENO

INFORME FINAL

CAPÍTULO 7 – ESTUDIO ISOTÓPICO

CONTENIDOS	Página
1 INTRODUCCIÓN _____	227
2 CONOCIMIENTOS PREVIOS _____	226
3 ZONA DE ESTUDIO _____	226
4 MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS _____	228
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____	231
5.1 RESULTADOS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS _____	231
5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS _____	235
6 CONCLUSIONES _____	242

1 INTRODUCCIÓN

Las aguas subterráneas son uno de los mejores recursos de agua de bebida debido a su calidad. No obstante la acumulación de nitratos puede ser cada día mayor, 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 máxima concentración de **nitrógeno** permitida por la NCh 409/1 para las aguas de consumo humano es de 50 mg/L, sin embargo, muchos acuíferos con actividad antrópica en su superficie presentan concentraciones superiores a esta cantidad. El problema reside en que estas aguas tienen que ser depuradas antes de su consumo ya que la ingestión de altas concentraciones de nitratos puede provocar la enfermedad metahemoglobina en niños y bebés, y algunas observaciones sugieren también que los compuestos nitrogenados actúan como iniciadores de los cánceres humanos (Cantor, 1997).

Existen cada vez más, en distintos países, normativas y leyes en el ámbito del medio ambiente que buscan implementar el concepto de “quien contamina paga” como por ejemplo, el Tratado de la Unión Europea (CE, 1997). De este modo, puesto que los análisis clásicos de agua sólo permiten conocer el contenido de nitratos, pero no permiten discriminar su origen, se hace necesario el uso de nuevas herramientas, como puede ser el uso de los isótopos estables, para identificar y/o cuantificar el origen de dicho compuesto.

De aquí, que numerosas investigaciones se estén realizando desde hace más de 20 años para intentar diferenciar isotópicamente las distintas fuentes de contaminación antrópica, y entender y evaluar los procesos de fraccionamiento que afectan a los contaminantes (Heaton, 1986; Böttcher et al., 1990; Postma et al., 1991; Böhlke and Denver, 1995; Wassenaar, 1995; Aravena and Robertson, 1998; Kendall and Mc Donnell, 1998; Pauwels et al., 2000; Widory et al., 2004, entre otros).

Efectivamente las herramientas isotópicas permiten estudiar los procesos que afectan a la contaminación, y por lo tanto también, determinar si tiene lugar algún proceso de atenuación natural de la misma (desnitrificación), lo cual es de vital importancia para predecir y evaluar el estado de las reservas futuras de agua potable.

En este estudio se pretende caracterizar química e isotópicamente ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) las aguas subterráneas de un área de la región de Valparaíso, con contenidos de nitratos debido al uso de fertilizantes orgánicos e inorgánicos en la agricultura. Se quiere además determinar su origen y evaluar si existen procesos de desnitrificación que estén afectando a las aguas. Para ello, se realizaron dos campañas de muestreo, una primera que proporcionó una caracterización química del área y una segunda en que se realizaron análisis químicos e isotópicos. En ambas campañas se muestrearon las aguas subterráneas de 10 pozos de uso agrícola en una área de aproximadamente 300 km² en el valle del río Aconcagua, entre las comunas de Quillota, Olmué y La Cruz, en la Región de Valparaíso.

2 CONOCIMIENTOS PREVIOS

Las abundancias isotópicas de los elementos ligeros y estables de un compuesto químico se miden o expresan a partir del valor de la *delta* (‰). Este parámetro es función de la relación isotópica entre los dos isótopos del mismo elemento medidos en el compuesto en comparación con la del estándar internacional de referencia. Por ejemplo para las composiciones isotópicas de los nitratos los valores de la *delta* vienen definidos cómo:

$$\delta^{15}\text{N} \text{ ó } \delta^{18}\text{O} = (R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}} - 1) \times 1000 \text{ (‰)}$$

donde la R_{muestra} y la $R_{\text{estándar}}$ son las relaciones isotópicas $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ o $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de la muestra y del estándar internacional de referencia, respectivamente. Los estándares internacionales que se utilizan son el nitrógeno atmosférico para la composición de la $\delta^{15}\text{N}$ y el Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) para la $\delta^{18}\text{O}$.

En un gráfico de Kendall (1998) (Figura 2.1) donde se representa la $\delta^{15}\text{N}$ versus la $\delta^{18}\text{O}$ de las diferentes fuentes nitrogenadas antrópicas y naturales, se puede observar que los fertilizantes nitrogenados y amoniacales y los residuos orgánicos pecuarios o aguas fecales, tienen composiciones isotópicas diferentes, pudiendo por lo tanto utilizar las herramientas isotópicas para diferenciar el origen del contaminante.

Sin embargo, al ser aplicados en los campos agrícolas, dependiendo de las condiciones del medio (pH, oxígeno disuelto, contenido en bacterias...) estos compuestos nitrogenados son afectados por procesos y reacciones que pueden cambiar la composición isotópica tanto del nitrógeno como del oxígeno de estos nitratos.

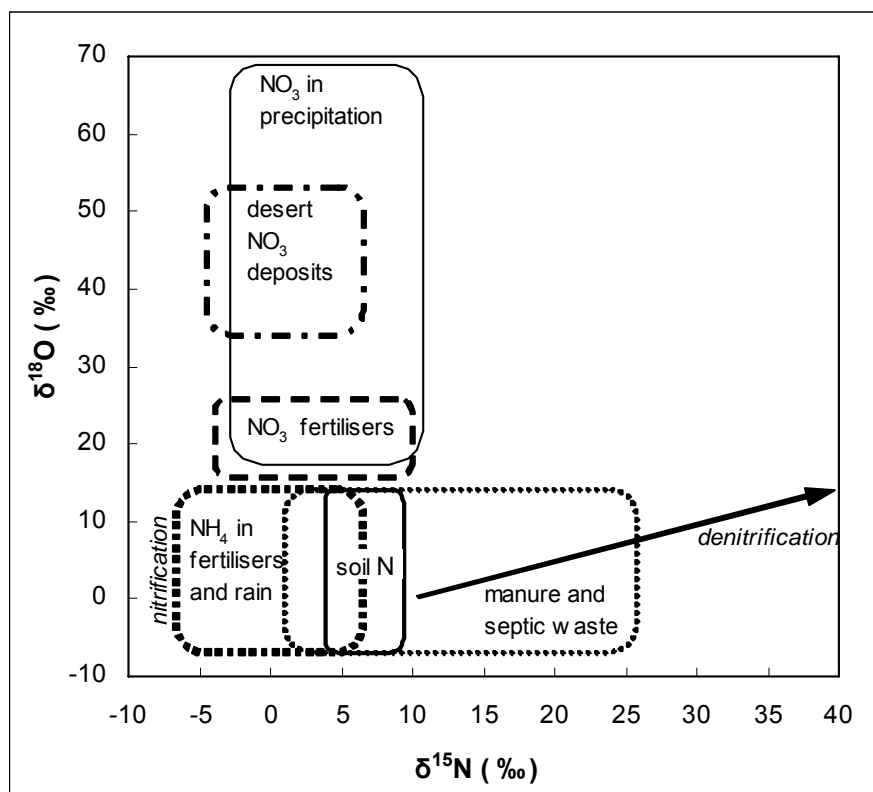
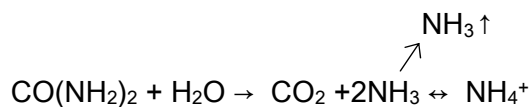


Figura 2.1. Rangos aproximados de las composiciones isotópicas de la $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de los nitratos de las principales fuentes naturales y antropogénicas. De Kendall (1998).

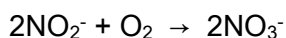
Los principales procesos que pueden ocurrir y que producen cambios en las composiciones isotópicas son:

- la hidrólisis de la urea y volatilización del amonio



donde el amonio residual de las aguas se enriquece con el isótopo ^{15}N adquiriendo composiciones más elevadas de $\delta^{15}\text{N}$. Por el contrario, la composición isotópica del amoníaco generado se enriquece en ^{14}N y presenta menores composiciones de $\delta^{15}\text{N}$.

- la nitrificación del amonio



en condiciones aeróbicas, el amonio residual que no ha sido todavía volatilizado reacciona con el oxígeno disuelto transformándose en nitrito y agua. Los nitritos son rápidamente oxidados a nitratos, razón por la cual no se suelen encontrar generalmente concentraciones importantes de nitritos en aguas subterráneas.

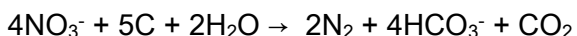
Según los experimentos en laboratorio que realizaron Kumar et al. (1983), Andersson and Hooper (1983) y Hollocher (1984) durante el proceso de la nitrificación se cumple que:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 2/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3 \delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$$

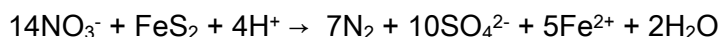
es decir, que en la formación de la molécula de nitratos, dos oxígenos procederían de la molécula de agua, cuya composición isotópica es medible en el laboratorio, y uno del oxígeno disuelto que presenta una composición como la del oxígeno atmosférico de +23,5‰ (Horibe et al. 1973).

Sin embargo existen algunos autores (Mayer et al., 2001) que plantean que esta reacción se produce solamente durante la nitrificación quimiolitotrófica, pero que en sistemas con un contenido en amonio limitado y con una tasa de nitrificación baja, donde se produce la nitrificación heterotrófica, menos de dos tercios del oxígeno provendrían del agua. De tal forma, la composición de los nitratos formados por el proceso de la nitrificación adquirirían otra composición de la que puede calcularse con la fórmula anterior. Mayer et al. (2001) mencionan también que la respiración bacteriana puede enriquecer la composición del O_2 del suelo, con un factor de fraccionamiento del 1.015 (Lane and Dole, 1956; Guy et al. 1993), mientras que los trabajos de Gat (1996), Hsieh et al. (1998) entre otros, plantean que el agua retenida en el suelo como humedad o capacidad de campo puede estar afectada por el proceso de fraccionamiento por evaporación, cambiando su composición antes de producirse la nitrificación.

- la desnitrificación



o bien



en zonas anaeróbicas donde no hay oxígeno disuelto en las aguas, los nitratos son reducidos a nitrógeno gas (N_2) u óxidos nitrosos (N_2O), siendo este proceso catalizado por diversas bacterias como *Pseudomonas* o *Bacillus*. Esta reducción puede darse por la oxidación de materia orgánica (primera reacción presentada) o por la oxidación de sulfuros, como por ejemplo las piritas (segunda reacción presentada). Durante este proceso se puede observar un enriquecimiento de los valores de $\delta^{15}N$ y $\delta^{18}O$ de los nitratos residuales. Este enriquecimiento, según los estudios realizados por Amberger and Schmidt (1987), Böttcher et al. (1990) entre otros, se produciría en una relación de 2 a 1, respectivamente.

3 ZONA DE ESTUDIO

El área de estudio está situada en la Cordillera de la Costa, en la Región de Valparaíso, abarcando una superficie de aproximadamente 300 km² entre las comunas de Quillota, Olmué y La Cruz, circunscrito en la cuenca del río Aconcagua, en su tramo bajo, y está constituida por secuencias sedimentarias marinas y volcánicas de edad Jurásica en los macizos rocosos de la cordillera, y en depósitos de relleno aluvial y terrazas de cauces fluviales constituidos por gravas, arenas y limos holocenos en el fondo del valle del río Aconcagua, donde se sitúan la mayoría de los campos agrícolas del entorno (Figura 3.1) y los pozos muestreados.

Efectivamente el área estudiada es eminentemente agrícola, con producción de frutales (paltos y cítricos), productos hortícolas y floricultura. En cuanto a los rubros pecuarios, los datos del último censo agropecuario de 1997 indican la existencia de algunos productores de ganado bovino y porcino.

La vulnerabilidad intrínseca de los acuíferos otorgada por los mapas de vulnerabilidad realizados por el Sernageomin, determinan el área desde baja a nula en los cerros de la Cordillera de la Costa, a alta a muy alta en los depósitos fluviales de fondo de valle. Del mismo modo, los mapas de riesgo a la acumulación de nitratos en las aguas subterráneas obtenidos con la metodología diseñada en el presente proyecto otorgan al área de estudio riesgos igualmente muy altos en el valle agrícola, decreciendo en sus márgenes y con riesgos bajos en los macizos colindantes.

Las aguas del área en estudio, presentan conductividades entre los 500 y 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y concentraciones de nitratos entre los 11 mg/L, que podrían considerarse como casi naturales y un máximo de 200 mg/L que muestra claramente un origen antrópico en el lugar.

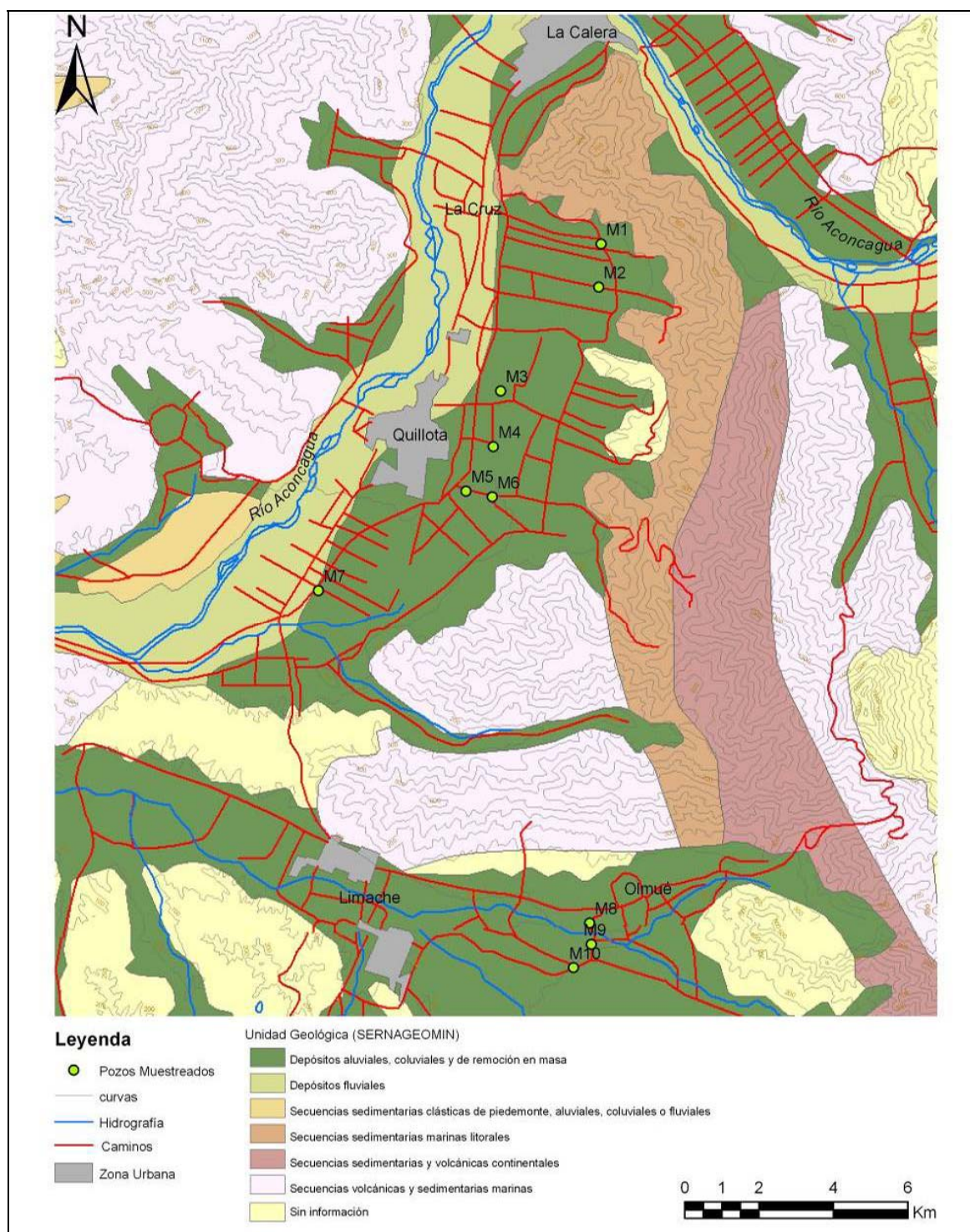


Figura 3.1. Mapa geológico de la Provincia de Quillota y de ubicación de los pozos muestreados en el área de estudio.

4 MUESTREO Y ANÁLISIS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS

En el área de estudio se contempló el muestreo de 10 pozos cuyas concentraciones de nitratos fueran superiores a los 25 mg/L con el objetivo de tener una concentración suficiente de nitratos en la muestra para realizar los análisis isotópicos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$.

Se realizó un primer muestreo los días 17 y 18 en octubre de 2007. Se visitaron un total de 19 pozos en el área y en cada uno de ellos se midieron los nitratos *in situ* con un kit de varillas de terreno con el objetivo de conocer el rango aproximado de nitratos en las aguas.

En 10 pozos se obtuvieron concentraciones de nitratos aparentemente superiores a los 25 mg/L y se procedió a la toma de muestra. El muestreo se realizó a partir del bombeo con las bombas ya instaladas en los pozos y en alguna ocasión con un tomamuestras manual. In situ se midieron los parámetros de conductividad, temperatura y pH, aunque esta última medición dió valores erróneos que no se han incluido en las tablas de resultados.

Se tomaron también las coordenadas geográficas mediante un GPS (con las coordenadas UTM del datum sudamericano 1956) y se obtuvo una fotografía del punto de muestreo y captación.

Para cada punto de muestreo se tomaron un total de 8 envases de distinto tamaño. El primero, de 500 mL, para realizar los análisis de pH, conductividad, nitratos y nitritos; el segundo, de 1000 mL para el análisis de amonio en el cual se adicionan 2 mL de H_2SO_4 concentrado; otro de 250 mL, destinado al análisis de oxígeno disuelto, el cual fue fijado en terreno con la adición de distintos reactivos en solución (MnSO_4 , $\text{AzidaNa} + \text{KI} + \text{NaOH}$ y H_2SO_4); otro, de 2000 mL, para los análisis químicos de elementos mayoritarios y minoritarios, excepto los cationes, para los cuales se tomó un quinto envase de 500 mL al cual se le añadió 1 mL de HNO_3 concentrado para acidificar la muestra. Y los últimos dos envases de 1000 y 2000 mL para los análisis isotópicos.

Dichas muestras fueron enviadas a los laboratorios del DICTUC y la CCHEN para los análisis químicos e isotópicos ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$), respectivamente. En el laboratorio químico se analizaron las concentraciones de las especies nitrogenadas (NH_4 , NO_2 y NO_3) como total (sin filtrar la muestra), los valores de pH, y conductividad en laboratorio, la concentración de

oxígeno disuelto, y de las concentraciones de los iones mayoritarios totales de SO_4 , Cl , Na , K , Ca , Mg , y de los bicarbonatos disueltos (HCO_3).

Los análisis isotópicos no pudieron analizarse por problemas de causa mayor en el laboratorio de la CCHEN, por lo que en enero del 2008 se procedió a realizar un nuevo muestreo de aguas subterráneas en los mismos 10 puntos muestreados anteriormente.

Este muestreo se realizó el día 17 de enero del 2008 y se procedió de la misma forma que en el muestreo anterior, recolectando el mismo número de envases por punto, pero sin realizar las mediciones in situ de pH, conductividad y temperatura.

En esta ocasión, en el laboratorio del DICTUC se analizaron también todos los elementos mayoritarios como disueltos (a partir de muestra filtrada a $0,45\ \mu\text{m}$ en laboratorio) con el objetivo de poder trabajar con estos datos desde una aproximación hidrogeológica que trabaja generalmente con las concentraciones de iones disueltas y no de totales.

En esta ocasión también, las muestras para los análisis isotópicos ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) se enviaron al laboratorio ISOTECH laboratories Inc., de California, EUA. dónde el método de preparación y análisis de muestras fue el siguiente:

Las muestras de agua se trataron con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y se filtraron para eliminar los carbonatos y sulfatos del agua precipitados como $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$ y BaSO_4 , respectivamente. Las muestras se pasaron después por columnas de intercambio catiónico Bio Rad Ag 50W-X2 100-200 mesh resin y los nitratos disueltos fueron extraídos posteriormente pasando la muestra por columnas de intercambio aniónico Bio Rad 1-X8 200-400 mesh resin. Para eluir los nitratos se utilizó HBr y posteriormente se precipitaron como AgNO_3 con un tratamiento de Ag_2O .

El volumen de muestra se redujo hasta 10 mL o menos en un horno a $80\text{-}90^\circ\text{C}$ antes de liofilizarlo para obtener los cristales de AgNO_3 . Este compuesto se pesó e introdujo en cápsulas de plata de $3,5\ \text{mm} \times 5,5\ \text{mm}$, las que deben cerrarse y presionarse hasta obtener un “pellet” de 2 mm de diámetro que se introduce en el espectrómetro de masas. El equipo utilizado para los análisis fue un analizador elemental de alta temperatura Finnigan TCEA acoplado en flujo continuo a un espectrómetro de masas de razón isotópica Thermo Finnigan Delta V Plus (IRMS).

El analizador elemental (TCEA) quema las muestras a 1450°C, obteniendo los gases de CO y N₂, que son separados mediante una columna cromatográfica de gases incluida en el TCEA que se encuentra a 70°C. Cada muestra fue analizada dos veces, una para analizar la razón isotópica ¹⁵N/¹⁴N del gas N₂ en el IRMS, y una segunda vez para analizar la razón del ¹⁸O/¹⁶O del gas CO, también en el IRMS. Los resultados tienen una precisión de ±0,5‰, para ambas determinaciones.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Resultados químicos e isotópicos

Los resultados químicos obtenidos en la campaña de octubre 2007 se presentan en la Tabla 5.1, y los resultados químicos e isotópicos de la campaña de enero 2008 se presentan en la Tabla 5.2.

Las aguas muestreadas en ambos muestreos son aguas dulces, con conductividades de laboratorio entre los 480 y 1616 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con promedios de 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores medidos en laboratorio de pH son neutros a ligeramente básicos, con valores promedio entorno 7,5.

Con los datos del muestreo de enero 2008, a partir de las concentraciones de los elementos mayoritarios disueltos se ha determinado que las aguas son sulfatadas-bicarbonatadas o bicarbonatadas-sulfatadas cálcicas (Figura 5.1). Cinco de las diez muestras presentan concentraciones de nitratos disueltos que superan los 50 mg/L fijados por la norma chilena Nch409/1 para las aguas de consumo humano. La concentración promedio es de 64 mg/L y el valor máximo encontrado es de 197 mg/L. Las muestras con concentraciones inferiores a los 50 mg/L, presentan concentraciones por encima los 10 mg/L que demuestra que están igualmente afectadas por una aporte antrópico.

La Figura 5.2 muestra que la conductividad de los puntos de muestreo es ligeramente más alta en el mes de enero 2008 que no en octubre 2007 (excepto las muestras M-7 y M-9). Esto podría indicar que se está produciendo una concentración de los elementos disueltos de las aguas por la ausencia de lluvias en el período de verano.

La concentración de nitratos muestra una cierta correlación con la conductividad (excepto también la muestra M-7 que presenta la más baja concentración de nitratos y una de las más altas conductividades), sobretodo observándolo desde el punto de vista de los pozos agrupados en distintos sectores. Esto demuestra que la concentración en el área, está correlacionada con los nitratos y por lo tanto relacionada en este caso con las actividades agrícolas y ganaderas.

Todos los pozos presentan concentraciones por debajo o muy cerca de los límites de detección de amonio y nitritos (0,05 mg/L para ambos análisis), ya que estas especies reaccionan rápidamente transformándose en nitratos.

Las composiciones isotópicas de los nitratos disueltos obtenidos de las muestras de enero 2008 varían entre +4,4‰ y +14,7‰ para la $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y entre +2,9‰ y +19,6‰ para la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Tabla 5.2) con valores promedio de +8,5‰ y +7,9‰, respectivamente.

Tabla 5.1. Tabla de resultados químicos del muestreo realizado en octubre 2007 en la Región de Valparaíso.

Pozo		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Prof. captación	m	-	-	-	4	-	5	-	14	9	-
Diám. Capt.	m	0,6	1	1,2	1,5	1,2	1,7	1	2	2	4
Día Muestreo		2/10/07	2/10/07	2/10/07	2/10/07	3/10/07	3/10/07	3/10/07	3/10/07	3/10/07	3/10/07
Nivel freático	msnm	182,1	162,3	134,28	126,5	120,5	120,5	98,8	136,11	132,5	124,26
Muestreo		bomba	bomba	beiler	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba
Cond. in situ		735	879	926	885	1412	1700	1505	916	596	577
TDS in situ		358	441	454	433	708	848	738	449	289	280
Tª in situ	°C	18,3	17,5	16	18,3	18	18	22,4	20,4	21,4	19,2
pH lab	U,pH	8,00	8,24	7,99	8,17	7,12	7,19	7,25	7,06	6,89	6,96
Cond. lab	µS/cm	597	720	742	719	1271	1506	1333	819	541	519
O ₂ disuelto	mg/L	6,6	7,3	4,4	3,3	1,5	2,0	2,9	9,3	6,1	8,0
HCO ₃ dis.	mg/L	129,3	155,2	174,6	252,1	257,5	221,5	319,3	207,4	207,6	188,3
NH ₄ total	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,063	0,052	0,074
NO ₂ total	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,32	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cl total	mg/L	27,7	31,3	38,4	35,7	92,9	89,3	88,4	55,4	29,0	26,4
SO ₄ total	mg/L	166,6	181,7	190,6	146,3	255,6	313,3	290,6	93,9	80,7	63,4
NO ₃ total	mg/L	32,7	66,4	77,9	19,8	67,3	185,8	19,5	43,9	39,5	30,9
Na total	mg/L	28,4	31,6	33,5	27,5	77,3	70,0	95,4	45,4	27,9	25,4
K total	mg/L	1,5	0,7	2,7	2,3	<0,01	0,3	<0,01	2,9	1,9	4,3
Mg total	mg/L	22,7	33,1	21,7	19,1	57,9	85,1	37,6	33,1	21,2	23,8
Ca total	mg/L	79,6	82,9	117,0	103,0	90,6	91,2	195,0	99,6	67,8	56,3

Tabla 5.2. Tabla de resultados químicos e isotópicos del muestreo realizado en enero 2008 en la Región de Valparaíso. (*) No había concentración suficiente de nitratos para el análisis isotópico.

Pozo		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10
Fecha muestreo		17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08	17/1/08
Nivel freático	msnm	182,3	162,9	133,8	126,8	120,2	119,5	98,5	134,7	132,0	119,0
Muestreo		beiler	beiler	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba	bomba
pH lab	U,pH	7,17	8	8,1	7,2	7,73	7,79	7,82	7,03	7,95	7,87
Cond. lab	μS/cm	644	768	824	769	1363	1616	1141	815	481	517
O ₂ disuelto	mg/L	6,3	6,7	3,2	2,3	2,8	5	2	6,3	6,7	6,8
HCO ₃ disuelto	mg/L	129,9	190,2	184,9	205,0	267,9	253,2	315,5	200,9	137,3	124,5
Cl disuelto	mg/L	33,1	31,0	32,2	46,7	67,7	84,0	48,0	52,6	19,5	35,0
SO ₄ disuelto	mg/L	130,0	149,0	159,0	150,6	363,0	366,0	284,0	172,0	84,4	92,3
NO ₃ disuelto	mg/L	32,6	59,1	84,5	24,4	94,8	197,9	11,0	55,3	48,4	34,7
Na disuelto	mg/L	17,0	19,7	24,0	20,5	40,4	62,8	55,5	31,0	17,1	14,0
K disuelto	mg/L	0,9	1,0	2,1	0,5	1,1	2,7	0,7	3,8	1,3	1,1
Mg disuelto	mg/L	21,1	31,2	19,9	18,8	37,1	57,3	29,5	32,3	18,6	24,4
Ca disuelto	mg/L	69,8	75,2	100,2	99,6	177,3	211,4	133,8	83,0	49,3	48,2
suma aniones	meq/L	6,3	8,1	8,6	8,2	15,4	17,3	12,6	9,3	5,3	5,5
suma cationes	meq/L	6,0	7,2	7,7	7,4	13,7	18,1	11,6	8,3	4,8	5,0
error de balance	%	-5,0	-11,0	-10,7	-9,9	-11,6	4,2	-8,8	-11,4	-11,3	-8,8
NH ₄ total	mg/L	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
NO ₂ total	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cl total	mg/L	21,3	23,5	27,9	31,6	57,9	76,3	43,3	39,6	15,4	17,6
SO ₄ total	mg/L	151,5	237,9	224,3	255,2	454,8	510,8	382,8	250,7	99,2	170,2
NO ₃ total	mg/L	32,9	55,4	91,5	35,5	80,4	251,8	11,0	50,4	36,5	32,4
Na total	mg/L	21,1	25,1	25,0	25,1	42,3	51,9	56,7	29,9	17,0	18,5
K total	mg/L	1,5	1,4	2,6	0,8	1,6	2,8	1,0	4,0	1,7	1,3
Mg total	mg/L	19,6	29,7	19,0	17,5	34,2	51,9	26,9	28,6	16,3	21,6
Ca total	mg/L	67,2	74,8	98,2	96,7	181,0	178,6	130,1	76,8	45,4	44,6
δ ¹⁵ N _{NO3}	‰	5,6	4,4	8,0	6,1	11,2	14,7	*	9,8	10,7	6,2
δ ¹⁸ O _{NO3}	‰	3,5	12,6	2,9	19,6	9,3	4,5	*	5,0	8,7	5,3

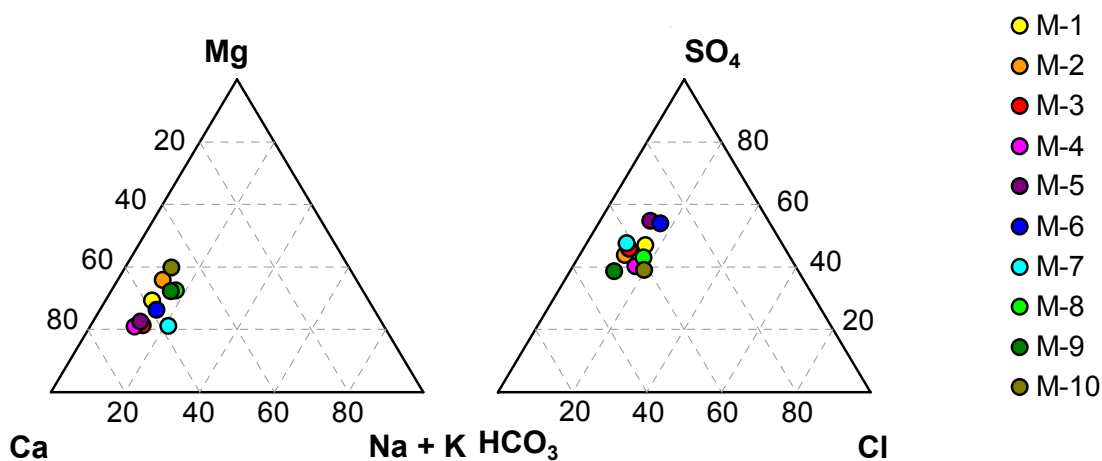


Figura 5.1. Diagrama de Piper que muestra la composición química sulfatada-bicarbonatada y bicarbonatada-sulfatada cálcica de las aguas muestreadas en enero 2008 en la Región de Valparaíso.

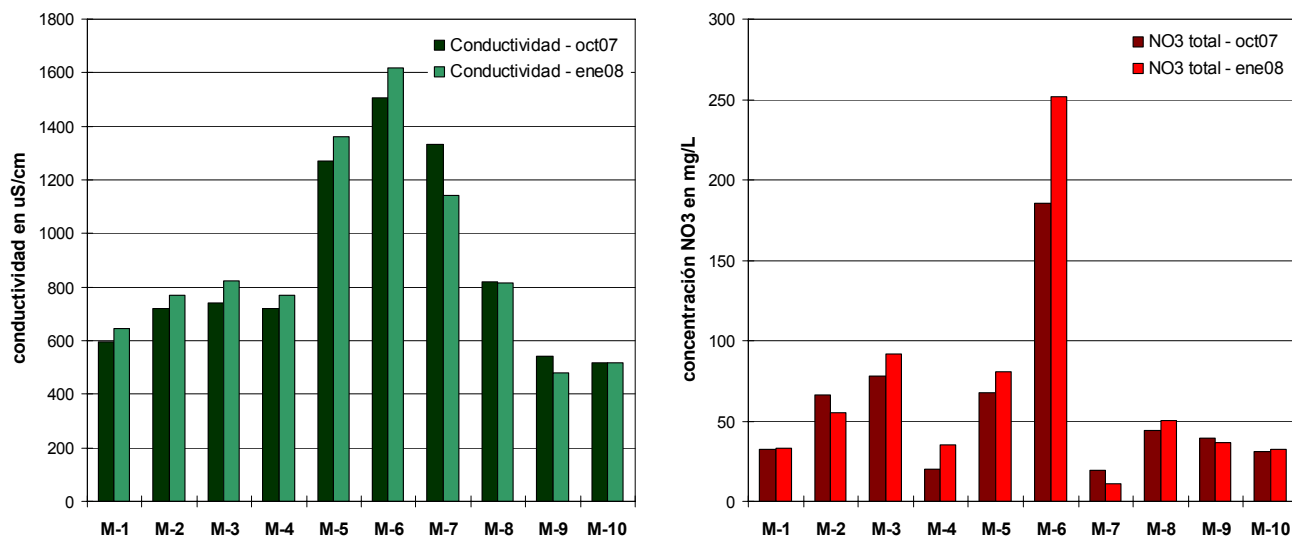


Figura 5.2. Variación de Conductividad (en µS/cm) y concentraciones de nitratos totales (en mg/L) en los dos períodos muestreados de octubre 2007 y enero 2008.

5.2 Análisis de Resultados

Las composiciones isotópicas ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) han sido representadas en el gráfico de la Figura 5.3A, dónde además se muestran dos recuadros que corresponden, el rosado, a las composiciones isotópicas que adquieren los nitratos formados a partir de la nitrificación de los purines, teniendo en cuenta que durante su manejo en las granjas se produce una cierta volatilización de los compuestos nitrogenados y por lo tanto, un enriquecimiento de la composición isotópica del nitrógeno residual que es posteriormente aplicado en los cultivos (Krapac et al., 2002, Kellman and Hillaire-Marcel, 1998 y Karr et al., 2001); y el recuadro azul, que muestra las composiciones isotópicas que adquieren los nitratos procedentes de la disolución de los fertilizantes sintéticos nitrogenados o de la nitrificación de los fertilizantes sintéticos amoniacales (Vitoria et al. 2004a, Vitoria et al., 2004b, entre otros).

Así, a partir de este gráfico puede determinarse que las muestras M1, M2, M4 y M10, que presentan composiciones dentro el rango del recuadro azul, están contaminadas con nitratos procedentes de la aplicación de fertilizantes sintéticos en los campos. Las demás muestras, M3, M5, M6, M8 y M9, que caen dentro el rango de composiciones de los nitratos procedentes de las excretas animales (recuadro rosado), pueden corresponder también a nitratos afectados por el proceso de la desnitrificación procedentes del aporte proveniente de fertilizantes sintéticos.

Para discriminar entre ambos orígenes es necesario evaluar las composiciones isotópicas de las muestras junto con los análisis químicos, las anotaciones de terreno y los datos censales o mapas generados en el desarrollo de la metodología diseñada por este proyecto.

Los mapas locales de carga pecuaria y de carga agrícola, potencialmente lixiviables, se han representado en la Figura 5.4a y la Figura 5.4b, mostrando grandes diferencias entre los distritos agrocensales del área. Respecto la carga pecuaria, el área estudiada presenta una carga potencialmente lixiviable muy baja en toda el área, excepto en dos polígonos donde se encuentran las muestras M7 y M8 con cargas muy altas y altas, respectivamente.

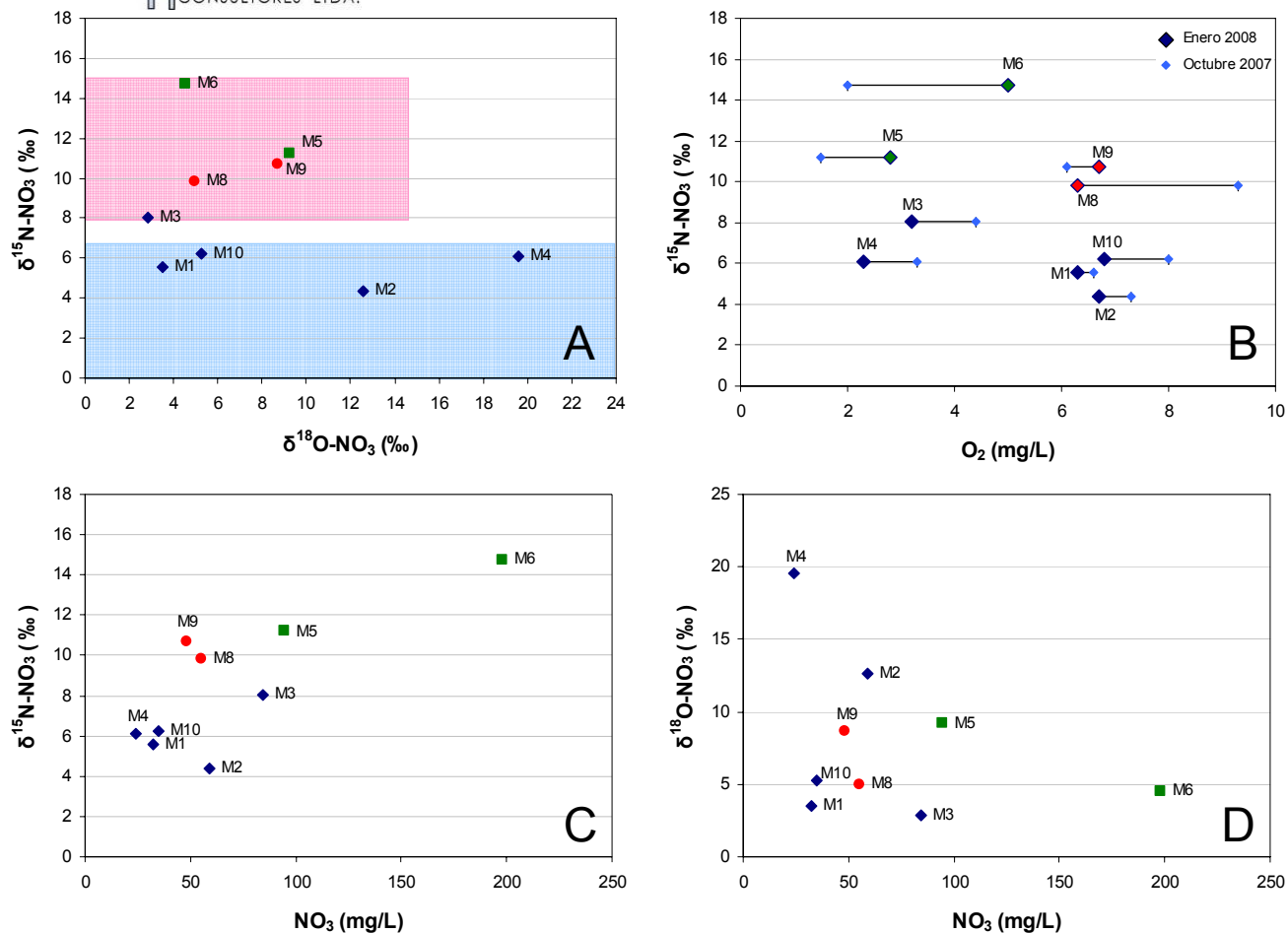


Figura 5.3. Gráficos que muestran: A) composiciones isotópicas de los nitratos disueltos, $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$; el recuadro rosado muestra las composiciones típicas de los nitratos disueltos en las aguas procedentes de purines y el recuadro azul, de de los que proceden de los fertilizantes sintéticos, en ambos casos no afectados por procesos posteriores de desnitrificación. B) Composición isotópica $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ versus concentración de oxígeno disuelto. C) Composición isotópica $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ versus concentración de nitratos disueltos. D) Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ versus nitratos disueltos. En rojo, muestras afectadas por aporte de estiércol y/o purines; en azul, muestras contaminadas por fertilizantes sintéticos; en verde, muestras afectadas por la desnitrificación (o remediación natural del acuífero).

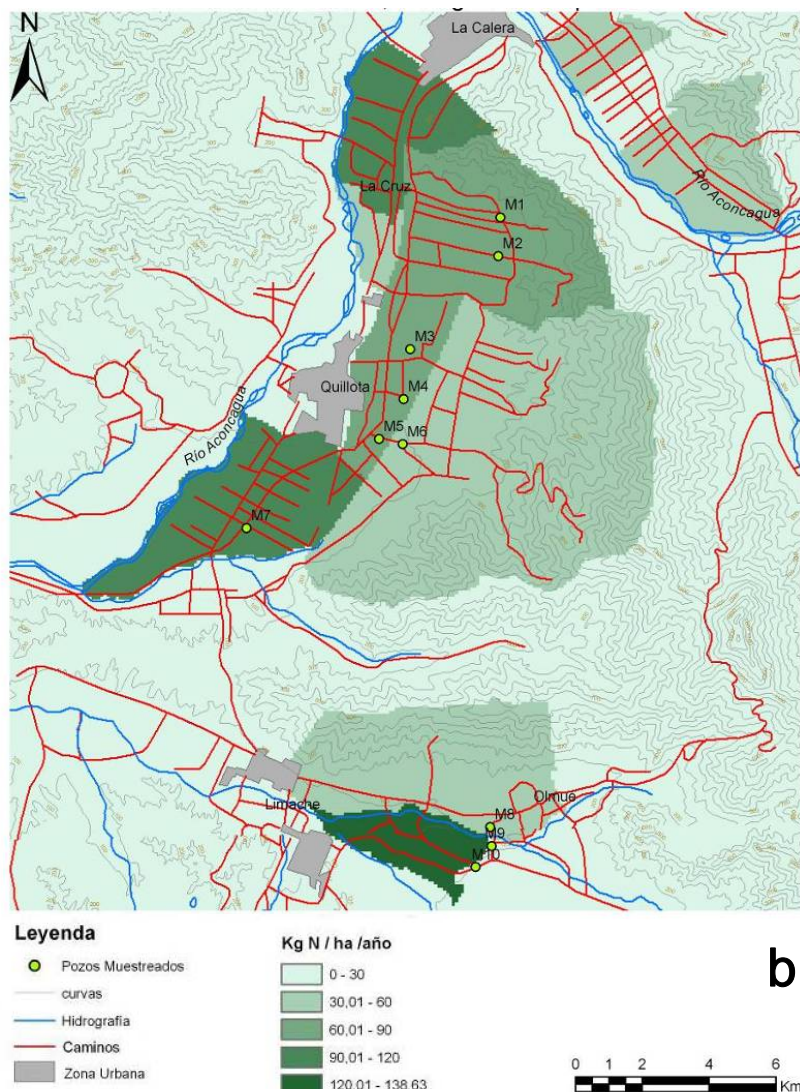
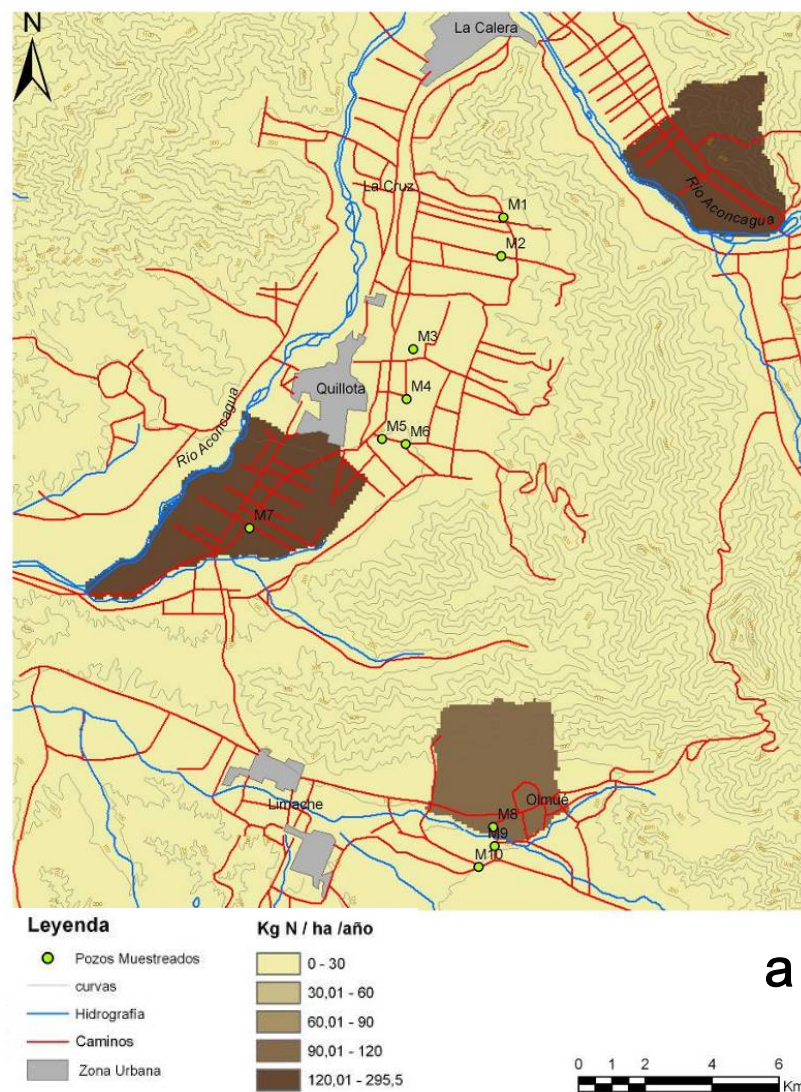


Figura 5.4. Mapas de Presión de Carga del área estudiada: a) Pecuaria (PCP); y b) Agrícola (PCAR).

Es importante mencionar que la muestra M9, se encuentra en el límite con el polígono de carga alta y es el único punto que en terreno se indicó la existencia de ganado bovino cerca, correspondiente a un pequeño productor o productor de subsistencia. Las aguas del pozo muestreado se utilizaban para el abastecimiento del ganado y para el riego de cultivos de horticultura y de unos invernaderos más alejados.

Respecto a las cargas agrícolas, los pozos M9, M10 y M8, están en áreas de carga muy baja y baja respectivamente pero en el límite con un distrito de carga muy alta. La muestra M6, está en un distrito de carga baja muy cerca del distrito de carga media donde se encuentran las muestras M1, M2, M3, M4 y M5; y la muestra M7 es la única que se encuentra en un área de carga alta.

Cabe recordar en este punto también, que estos mapas han sido generados con los datos del último censo agropecuario de 1997, por lo que las actividades y rubros agropecuarios del lugar pueden haber variado substancialmente desde esa fecha hasta el momento.

El mapa de la Figura 5.5a muestra la piezometría de la zona de estudio elaborada con los niveles medidos en enero 2008, con un flujo subterráneo de dirección NNE-SSW siguiendo el curso del río. La Figura 5.5b muestra el mapa de riesgo final al aumento de concentración de nitratos junto con las concentraciones de los nitratos disueltos encontradas en enero 2008. Se muestra una presencia generalizada en el área pero con variaciones importantes entre los distintos pozos indicando afecciones distintas en los diferentes predios.

Con esta información de terreno y de mapas obtenidos, se han analizado los datos químicos e isotópicos de la muestra M9. Ésta presenta un valor de la $\delta^{15}\text{N}$, de +10,7‰, que efectivamente puede corresponder a un aporte por residuos orgánicos ganaderos; además las concentraciones de los compuestos químicos de sulfatos y bicarbonatos (los que aumentan cuando se produce la desnitrificación) son bajos (Figura 5.6b y Figura 5.6d); también la concentración de oxígeno disuelto es de las más altas (Figura 5.3b), indicando una condición aerobia de las aguas que no favorece el proceso de remediación natural. Por todas estas razones, se ha definido que la muestra del pozo M9 presenta un aporte de nitratos de origen pecuario, o predominantemente pecuaria.

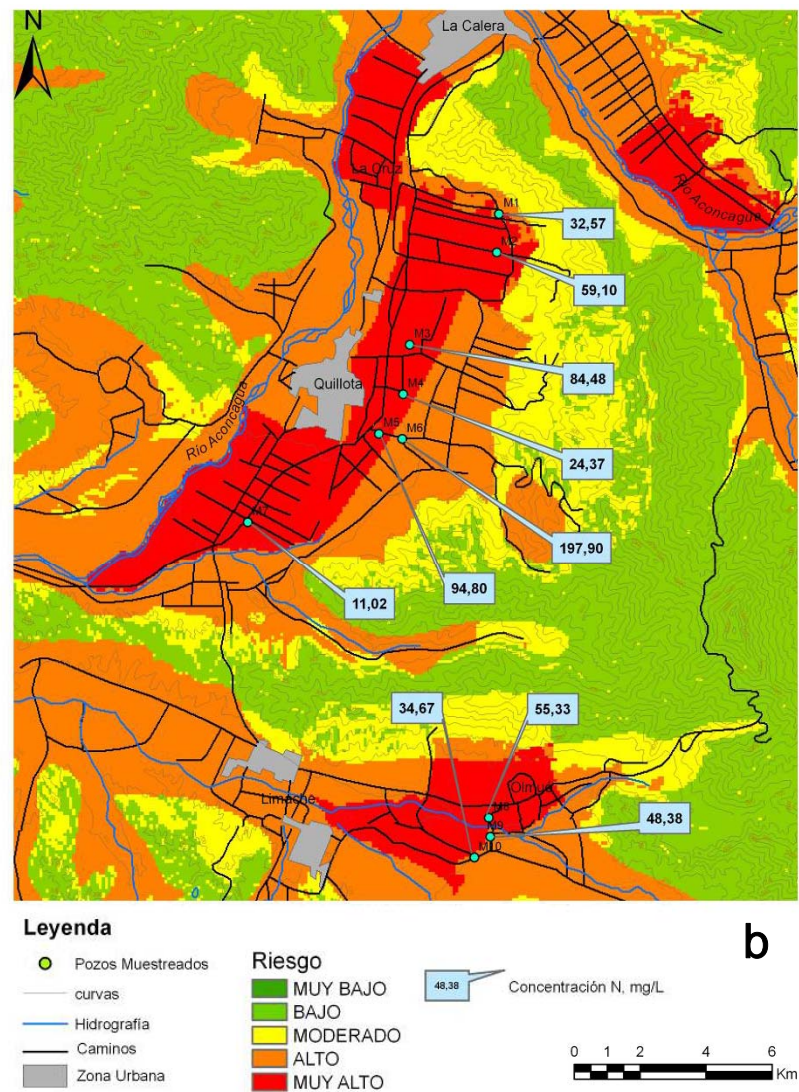
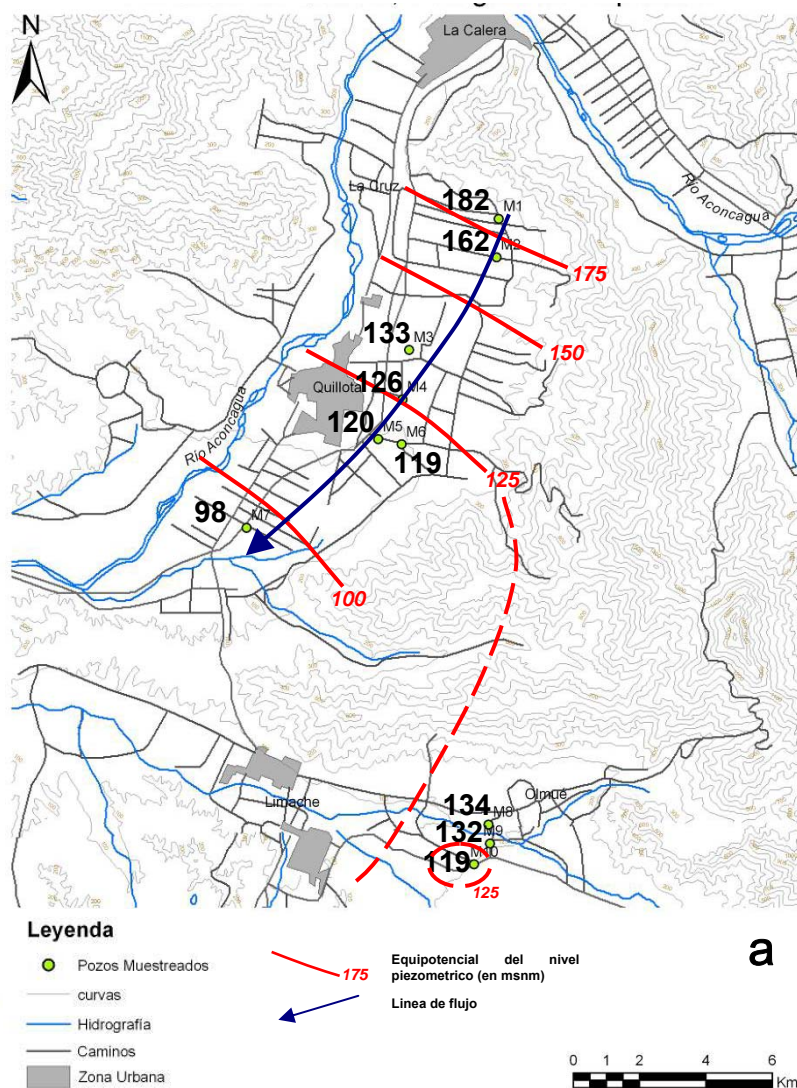


Figura 5.5. Mapas del área: a) mapa piezométrico; b) Mapa de riesgo final y concentración de nitratos disueltos en las aguas.

y que están siendo afectados por el proceso de desnitrificación o remediación natural del acuífero. Las distintas evidencias que llevan a esta conclusión son: por un lado, que no se identificó la presencia en terreno de ganado pecuario en el sector, mientras los mapas generados con los datos del censo agropecuario tampoco indican la presencia de cargas pecuarias en el área (Figura 5.4a); por otro, las composiciones altas de $\delta^{15}\text{N}$ a la vez que se tienen bajas concentraciones de oxígeno disuelto, en ambos muestreos en el caso del pozo M5 y sobretodo en octubre 2007 el pozo M6; y finalmente también estas son las dos muestras con las mayores concentraciones de sulfatos y bicarbonatos, los que podrían proceder en gran parte de la desnitrificación por oxidación de sulfuros y por la oxidación de materia orgánica. No obstante, este proceso de desnitrificación es moderado, pues en casos de gran afección los valores de $\delta^{15}\text{N}$ alcanzan valores mucho más elevados, de más +50‰ (Clark y Fritz, 1997).

Es importante mencionar que los pozos M5 y M6 son además los que presentan las más altas concentraciones de nitratos, lo que indica que la concentración en el área, si no estuviera afectada por este proceso moderado de remediación natural sería todavía más alta.

Las muestras M3 y M4, que presentan también bajas concentraciones de oxígeno disuelto, junto con una composición intermedia de $\delta^{15}\text{N}$, el pozo M3, y la más alta de $\delta^{18}\text{O}$ el pozo M4, podrían encontrarse en una situación de inicio del proceso de desnitrificación. La muestra M3, por su ubicación en el área de estudio y su similitud química con las demás muestras identificadas con un aporte por fertilizantes sintéticos, se ha definido también como afectada por esta misma fuente de nitratos.

La muestra M7, es la que presenta la menor concentración de nitratos (11 mg/L), por lo que no se ha podido determinar su composición isotópica. Sin embargo, es la que presenta una de las mayores concentraciones de sulfatos y la más alta en bicarbonatos, lo que podría indicar que esta área ha sido o está afectada por el proceso de la desnitrificación, que como se ha , aumenta la concentración de estos dos compuestos en las aguas. No obstante, esta afirmación deberá ser corroborada con el análisis de nuevos análisis isotópicos.

6 CONCLUSIONES

El estudio químico e isotópico ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) realizado a partir del muestreo de 10 pozos de una área de la región de Valparaíso de aproximadamente 300 km² entre las comunas de Quillota, Olmué y La Cruz, ha permitido determinar el origen de nitratos en las aguas subterráneas e identificar los puntos en que existe una remediación natural del acuífero.

Esta caracterización se ha realizado a partir de la evaluación de los datos químicos e isotópicos en conjunto, de las observaciones de terreno y del análisis de los mapas de cargas potencialmente lixiviables generados por la metodología diseñada en este proyecto.

De todo este análisis se ha determinado que las muestras M1, M2, M3, M4, M5, M6 y M10 están contaminadas con nitratos procedentes de la aplicación de fertilizantes sintéticos en los campos. Además las muestras de los pozos M5 y M6, que presentan las más altas composiciones isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ están afectadas por un proceso moderado de desnitrificación o remediación natural del acuífero. De este modo, las concentraciones de nitratos en estos puntos serían todavía más altas si no estuvieran afectadas por este proceso.

La muestra M7, que no dispone de resultados de las composiciones isotópicas ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$), pero presenta las menores concentraciones de nitratos y de las más altas en sulfatos y bicarbonatos, podría estar afectada también por el proceso de la desnitrificación. El origen de los nitratos podría ser agrícola o pecuario considerando los mapas de cargas generados con los datos del censo agropecuario de 1997. De todas formas estas afirmaciones deben ser corroboradas a partir de nuevos análisis isotópicos.

Los pozos M8 y M9, presentan presencia de nitratos predominantemente de origen pecuario y que no está afectada por el proceso de la desnitrificación.