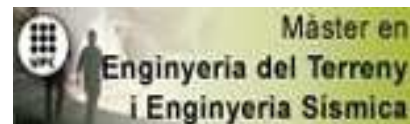


TREBALL FINAL DE MÀSTER



TÍTOL

**ATENUACIÓ DE LA CONTAMINACIÓ PER NITRATS EN
AIGUA SUBTERRÀNIA.**

AUTOR

Alba Grau Martínez

TUTOR

Dr. Albert Folch

Dra. Clara Torrentó

ESPECIALITAT

Hidrogeologia

DATA

Desembre 2012



**Dept. d'Enginyeria del Terreny, Cartogràfica i Geofísica
E.T.S. Enginyers de Camins, Canals i Ports**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA



1. Resum

El present treball pretén estudiar la desnitrificació en dos emplaçaments de Catalunya, un mitjançant atenuació natural, i l'altre per bio-estimulació. Un dels emplaçaments es localitza a la Catalunya Central (Fonollosa) i l'altre es localitza a la part més distal del delta del Llobregat, concretament a les basses pilot de recàrrega artificial de Sant Vicenç dels Horts.

A l'emplaçament de la Fonollosa s'ha avaluat si es donen processos d'atenuació natural de la contaminació de nitrat. Amb aquesta finalitat, s'han realitzat tres campanyes de camp mostrejant els piezòmetres disponibles. En canvi a la bassa de Sant Vicenç, s'ha dissenyat un assaig de bio-estimulació amb una font de carboni (etanol) per tal de estimular els bacteris desnitrificants presents a l'aqüífer. Conjuntament amb la injecció d'etanol, també s'han injectat una sèrie de traçadors conservatius (bromur i rodamina) per tal de conèixer la hidrodinàmica de l'aqüífer.

La metodologia utilitzada per tal d'avaluar el grau de desnitrificació en ambdós emplaçaments han estat les tècniques isotòpiques ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ i el $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) combinades amb la hidrogeoquímica.

La contaminació per nitrat de l'emplaçament de la Fonollosa té el seu origen en l'ús de fertilitzants, tant sintètics amoniacals com orgànics, a la parcel·la i rodalies. La composició isotòpica del nitrat ha permès confirmar que estan tenint lloc processos d'atenuació natural a l'aqüífer. Així mateix la composició isotòpica del sulfat dissolt a les aigües indica que aquest procedeix dels fertilitzants sintètics usats a la zona. Per altre banda els isòtops del sulfat dissolt suggereixen que s'estan donant processos de sulfatoreducció al aquífer.

Al emplaçament de Sant Vicenç dels Horts els resultats isotòpics indiquen que a l'aqüífer esta tenint lloc desnitrificació, probablement relacionada amb la capa de compost vegetal instal·lada en el llit de la bassa d'infiltració. Encara que la injecció d'etanol com a font de carboni no ha induït una desnitrificació significativa en comparació amb l'atenuació de nitrat induïda pel compost, els resultats de les últimes mostres de l'assaig suggereixen que la realització de

proves pilot de biostimulació amb etanol de major durada poden ser eficients per la remediació del nitrat.

La composició isotòpica del sulfat de la majoria de mostres de Sant Vicenç suggereixen que el sulfat té un origen en els fertilitzants sintètics, exceptuant algunes mostres que presenten un $\delta^{34}\text{S}$ més pesada, fet que indicaria que provenen de la dissolució de guixos i/o de la contaminació de l'aigua del Llobregat per sulfat de mineria.

Abstract

The present work aims to study both natural and induced nitrate attenuation in two locations in Catalonia.. One of the study sites is located in the central part of Catalonia (Fonollosa) and the other is located in the distal part of the Llobregat delta, particularly in the pilot ponds of artificial recharge in Sant Vicenç dels Horts

In the Fonollosa site, the occurrence of natural denitrification processes was evaluated. Three field campaigns were carried out taking samples from the available piezometers. However, in the Sant Vicenç site a pilot biostimulation test with a carbon source (ethanol) to stimulate the autochthonous denitrifying bacteria was designed. Together with the injection of ethanol, conservative tracers (bromide and rhodamine) were also injected to know hydrodynamics of the aquifer.

To evaluate the degree of denitrification in both sites isotopic techniques ($\delta^{15}N_{NO_3}$, $\delta^{18}O_{NO_3}$, $\delta^{34}S_{SO_4}$, $\delta^{18}O_{SO_4}$ and $\delta^{13}C$) coupled with hydrogeochemistry data were used.

The origin of the nitrate contamination in the Fonollosa site is related with the use of ammonium fertilizers, both organic and synthetic, in the plot and its surroundings. The use of the stable isotopic tools allowed us to confirm that natural denitrification is occurring in the aquifer in the aquifer. The isotopic composition of dissolved sulfate indicates that sulfate comes from synthetic fertilizers used in the area. On the other hand, the S and O isotopes of dissolved sulfate suggest that sulfate reduction processes are also taking place in aquifer.

In the Sant Vicenç site, the isotopic results indicate that nitrate attenuation, mostly related to the oxidation of the layer of compost inserted at the bottom of the infiltration pond, is in fact taking place in the aquifer. Although the injection of ethanol as carbon source has not induced significant denitrification in comparison with the compost-induced nitrate attenuation, the results of the last sampling events suggest that longer-term pilot tests could be effective for the remediation of nitrate. The isotopic composition of sulfate suggests that most sulfate comes from fertilizers. Nevertheless, in some samples sulfate has higher $\delta^{34}S$ values, indicating an origin related with the dissolution of gypsum and / or the contamination of the Llobregat river water by sulfate from mining effluents.

Agraïments

En primer lloc vull agrair als meus directors de tesi de Màster, el Dr. Albert Folch i la Dra. Clara Torrentó, per compartir els seus coneixements, consells i temps dedicat, a més de rebre suport, confiança de part d'ells.

Al Dr. Albert Soler de la Universitat de Barcelona pel seus coneixements, la seva confiança en el projecte i pels ànims transmesos per la realització de la tesi de Màster.

A l'Agència Catalana de l'Aigua, a l'empresa NABLA, i al servei de producció agrícola del Departament d'Agricultura, Ramaderia, Pesca, Alimentació i Medi Natural per col·laborar en el projecte aportant informació i ajudant en les tasques de camp. En particular a l'Elena Floria i el Jordi Tugues.

Al Dr. Carlos Ayora i a la Cristina Valhondo del CSIC per tota la informació de les basses, l'ajuda al camp durant l'assaig a la bassa de Sant Vicenç i per tots aquells consells hidrogeoquímics rebuts.

Als tècnics de la CUADLL Enric Queralt, Vinyet Solà i Jordi Massana per tota l'ajuda rebuda i en especial als dos últims per compartir grans moments al meu costat.

Als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona, en especial a la unitat de medi ambient.

Al Stable Isotope Facility de la University of California Davis.

Al Laboratorio de Aguas del Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga (CEHIUMA).

Vull agrair també la col·laboració i l'ajuda de tots els membres del grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient de la Universitat de Barcelona per tota l'ajuda rebuda al llarg d'aquests últims mesos fent el projecte.

Finalment voldria agrair a la família i amics més pròxims tots els ànims rebuts i la compressió tot aquest temps.

Gràcies Joan per tot el teu suport moral.

Índex

1. Resum	3
Abstract.....	5
Agraïments.....	6
2. Introducció.....	8
3. Objectius	11
4. Fonollosa - Atenuació natural de nitrat	13
4.1. Zona d'estudi	13
4.2. Dinàmica del nitrat a la parcel·la d'estudi.....	16
4.3. Metodologia d'anàlisis	17
4.4. Metodologia de mostreig	18
4.5. Caracterització hidrogeoquímica	20
4.6. Resultats i discussió	29
4.7. Conclusions de l'estudi de Fonollosa.....	38
4.8. Propostes de millora del estudi de la atenuació natural a Fonollosa.	39
5.1. Introducció.....	40
5.2 Zona d'estudi	41
5.4. Metodologia	42
5.4.1 Instrumentació.....	42
5.4.3 Assajos.....	45
5.4.2 Mostreig	48
5.5. Resultats i discussions.....	49
5.5.1. Característiques hidroquímiques	49
5.5.2. Assaig Rodamina.....	55
5.5.3. Assaig de bio-estimulació.....	56
5.6. Conclusions de l'estudi Sant Vicenç	65
5.7. Propostes de millora	66
6. Conclusions Finals.....	67
7. Bibliografia.....	68
8. Annex	75

2. Introducció

La contaminació de les aigües subterrànies per nitrat es un dels problemes que afecten a la qualitat de les aigües subterrànies a la majoria de països. Concretament a Catalunya, és un dels principals problemes mediambientals; de fet, els decrets 283/1998 i 476/2004 estableixen una relació d'àrees declarades vulnerables per la contaminació per nitrat de origen ramader (ACA, Vitòria et al., 2008; Otero et al., 2009).

La contaminació per nitrat a les aigües subterrànies de Catalunya ve originat per varis factors, alguns dels quals són: l'ús intensiu de fertilitzants tan sintètics com orgànics als camps de conreu, abocaments de residus ramaders, pèrdues de pous negres i xarxes de sanejament en mal estat.

El principal problema que comporta la contaminació de les aigües per nitrat és la baixa qualitat per el consum humà i la pèrdua de recursos hídrics. La concentració màxima de nitrat permesa per la directiva 80/778/CEE en aigües destinades al consum humà és de 50 mg/L. Cal dir que algunes zones de Catalunya, sobretot a la Catalunya central s'han arribat a detectar valors deu vegades més elevats que aquest límit (Otero et al., 2007). Per tant, aquestes aigües han de ser depurades abans del seu consum, ja que la ingesta d'altres concentració de nitrat pot donar pas a malalties importants, com ara la metahemoglobina o el càncer d'estómac (Fan i Steinberg, 1996, Sandor et al., 2001, Cantor, 1997).

El principal procés d'atenuació natural del nitrat a l'aigua subterrània és la desnitrificació, que consisteix en la reducció química del nitrat dissolt a nitrogen gas passant per diferents etapes, amb la formació de nitrit, òxid nítric o òxid nítrós. La desnitrificació és un procés redox que actua sota condicions anaeròbies on les bacteries obtenen l'energia a partir de la reducció del nitrat oxidant matèria orgànica o compostos inorgànics com el sulfurs (Rivett et al., 2008). Així, es pot parlar de desnitrificació heteròtrofa (reducció del nitrat per bacteris heteròtrofs que utilitzen compostos orgànics com a font d'electrons) i de desnitrificació autòtrofa (reducció del nitrat per bacteris autòtrofs que utilitzen compostos inorgànics com a font d'electrons). Aquesta atenuació natural pot tenir lloc quan es donin les següents condicions: presència de bacteris desnitrificants, absència d'oxigen o baixa concentració (inferior a 2 mg/L), condicions

ambientals favorables (pH, temperatura, altres nutrients, etc.) i disponibilitat de donadors d'electrons.

De cara a obtenir una qualitat d'aigua òptima per al consum i/o a nivell ambiental, la remediació del nitrat en les aigües subterrànies es pot donar de forma natural (atenuació natural) o induïda (bio-estimulació). L'atenuació natural es produeix en aquelles zones on s'hi donen les condicions necessàries perquè els bacteris desnitrificants autòctons puguin degradar el nitrat. Quan no s'hi donen aquestes condicions favorables, s'han de generar artificialment (atenuació induïda) com per exemple amb la addició d'algun compost orgànic que faciliti la font d'energia als bacteris desnitrificants autòctons. En el cas de que a l'emplaçament no hi hagi població microbiana desnitrificant, s'han d'aplicar processos de bio-aumentació amb l'inoculació de bacteris desnitrificants (Vogel, 1996).

En el present treball s'han avaluat dos escenaris: d'un costat la possible existència d'atenuació natural de nitrat en una parcel·la experimental del poble de Fonollosa; i per altre banda s'ha avaluat la possible implementació d'una estratègia d'atenuació induïda a unes basses de recàrrega artificial de Sant Vicenç dels Horts.

A l'emplaçament de Fonollosa (Bages) ha estat escollit ja que estudis previs realitzats per l'Agència Catalana de l'Aigua i l'empresa NABLA l'any 2009, suggerien l'existència de processos de desnitrificació a la parcel·la basant-se en la disminució de la concentració de nitrat de forma natural i l'augment de la concentració de nitrits (NABLA, 2010). Fent ús, exclusivament, de la concentració química dels soluts no es pot confirmar, ni descartar, que hi hagi desnitrificació, ja que la concentració del nitrat es veu afectada pels processos de dilució per aigües prístines durant la recarrega, barreja amb altres aigües amb més nitrat, dispersió per transport, etc. En aquest sentit, les eines isotòpiques són molt útils per confirmar l'ocurrència de processos de desnitrificació (Kendall et al., 2007; Vitòria et al., 2008; Otero et al., 2009). En aquest context, es planteja el primer objectiu d'aquest treball, que és avaluar si a la parcel·la esmentada es produeix atenuació natural del nitrat i avaluar el seu possible ús com a parcel·la experimental d'atenuació natural monitoritzada per estudis futurs.

D'altra banda, a les basses pilot de recàrrega artificial del municipi de Sant Vicenç dels Horts (Barcelona), on la concentració de nitrat és molt poc significativa, entre 3-5 mg/L (Cetaqua, 2012) es proposa una estratègia de desnitrificació induïda, en la qual s'utilitza una font de carboni per tal bio-estimular l'activitat bacteriana i augmentar el procés de desnitrificació. Les eines isotòpiques és poden usar no només per evidenciar si la desnitrificació induïda té lloc, sinó a més per quantificar la eficiència dels processos de remediació que s'apliquin (Kendall et al., 2007; Vitòria et al., 2008; Otero et al., 2009). En concret s'ha escollit un cas de recàrrega artificial, ja que aquest tipus d'actuació es realitza per incrementar els recursos hídrics, però si a més l'aigua recarregada es de qualitat, el valor d'aquestes mesures es més important. Per tant, el segon objectiu d'aquet treball és validar el possible ús d'aquesta basa de recarrega artificial per estudiar una estratègia de bio-estimulació i l'ús de la geoquímica isotòpica, per avaluar la eficiència d'aquesta actuació de remediació.

L'aplicació de la metodologia multi-isotòpica en els casos de contaminació per nitrat presenta l'avantatge de permetre discernir l'origen de la contaminació, així com els diferents processos geoquímics del cicle del nitrogen que tenen lloc a l'aquífer. El procés de desnitrificació, tan natural com induïda, comporta fraccionament isotòpic, de manera que es produeix un enriquiment en els isòtops pesats $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ del NO_3^- residual. Segons els diferents autors que han estudiat aquestes reaccions, la relació entre els enriquiments de ^{15}N i ^{18}O del nitrat residual presenta una relació que va des de 1,3 (Fukada et al., 2003) a 2,1 (Böttcher et al., 1990). Són diversos els estudis que posen de manifest la utilitat de la composició isotòpica del nitrat dissolt per avaluar l'existència de la desnitrificació en aigües subterrànies (Böttcher et al., 1990; Smith et al., 1991; Aravena i Robertson, 1998; Fukada et al., 2004, entre d'altres). Així, el fraccionament isotòpic permet quantificar el grau d'atenuació que s'està produint i per tant l'eficiència de la remediació ja sigui natural o induïda (Carrey et al., 2011, Vidal-Gavilán et al., 2012).

3. Objectius

El objectiu principal d'aquest treball, es cercar parcel·les experimentals on estudiar els processos de desnitrificació que puguin ser interessants per a millorar la qualitat química de les aigües subterrànies. En aquest sentit, s'han escollit dos emplaçaments, molt diferents: la parcel·la de Fonollosa que correspon a un camp de conreu que l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) que ha monitoritzat els darrers anys, i la basa de recarrega artificial de Sant Vicenç dels Horts, que ha estat construïda per la ACA i estudiada pel grup de Hidrogeologia Subterrània de la UPC i que actualment es gestionada per la CUALL. La parcel·la de Fonollosa s'ha escollit, pensant en un emplaçament on poder fer Atenuació Natural Monitoritzada, i en el cas de les bases de Sant Vicenç dels Horts, per tal d'avaluar el seu potencial com a futur emplaçament per estudiar processos d'atenuació induïda en casos de recarrega artificial.

Així, a la parcel·la de Fonollosa, el principal objectiu que es planteja és verificar un dels punts de les conclusions dels treballs realitzat per l'Agència Catalana de l'Aigua conjuntament amb l'empresa NABLA, on es diu que *"l'aquífer presenta atenuació natural de nitrat"*. Per tal d'assolir aquest objectiu, s'estudiarà la hidroquímica de l'aigua juntament amb composició isotòpica del nitrat dissolt. Alhora, per tal de conèixer quines reaccions biogeoquímiques controlen la desnitrificació, en el cas de que aquesta realment estigui tenint lloc, també es determinarà la composició isotòpica del sulfat i el carboni dissolts a les aigües subterrànies.

Per altre banda, l'objectiu principal a les basses de Sant Vicenç es dissenyar e implementar un assaig de desnitrificació induïda, en aquest cas mitjançant la bio-estimulació dels bacteris per tal de que puguin degradar el nitrat present a l'aquífer tot i tractar-se d'una zona on els valors de nitrat són baixos. Com a font de carboni, s'ha escollit l'etanol entre altres possibles fonts, ja que a diferència d'altres té una baixa cinètica, donant lloc a una baixa producció de nitrats (Borden et al., 2012; Vidal-Gavilan, et al. In press).

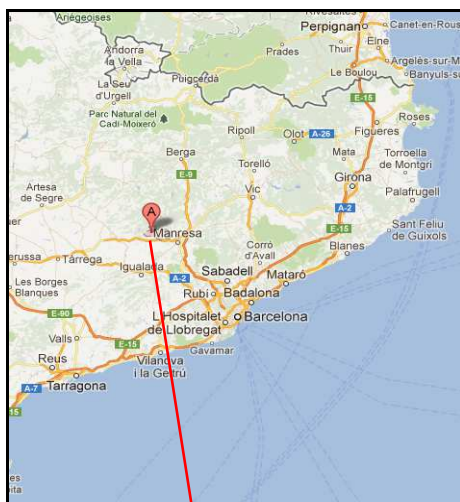
Complementàriament, s'ha valorat si les condicions reductores generades durant la desnitrificació induïda per l'adició d'etanol afavoreixen la degradació dels contaminants emergents (es considera contaminants emergents o micro-contaminants als compostos no

legislats que són presents de manera freqüent al medi ambient, com poden ser productes farmacèutics, additius dels plàstics, drogues il·legals o productes cosmètics i de perfumeria) presents en l'aigua del aqüífer. Tal i com s'ha pogut demostrar en varis estudis (Christensen et al., 2001; Barbieri et al., 2012) els processos que es donen entre el sòl i l'aqüífer i determinades condicions redox dominants durant un episodi de recàrrega artificial poden induir a l'atenuació de diversos micro-contaminants.

4. Fonollosa - Atenuació natural de nitrat

4.1. Zona d'estudi

La parcel·la d'investigació està situada al terme municipal de Fonollosa (Bages, Catalunya central), en el paratge conegut com el Balç. Té una extensió de 3360 m² i forma triangular (Figures 1 i 2). Limita al sud amb un cingle boscos, al nord amb el Torrent de la Vall i a l'est amb una carretera local que discorre per diferents masos, connectant els quilòmetres 14 i 20 de la carretera BV-3008.



LLEGENDA	
● Piezòmetres	● Estació Meteo
● Font	● Pou
● Piezòmetre no existent	
○ Parcel·la	
▨ Talús	
→ Torrent	

Figura.1 Situació geogràfica de la parcel·la de Fonollosa i situació dels punts de control

En aquesta parcel·la es conreen cereals d'hivern, mitjançant l'ús de fertilitzants orgànics i sintètics depenent de l'estació de l'any. La parcel·la té les particularitats de trobar-se habitualment a l'ombra i disposar d'un nivell freàtic somer, fet que la fa idònia per a monitoritzar l'evolució de la contaminació.



Figura.2 Vista general de la parcel·la de Fonollosa.

Geològicament, la parcel·la està situada sobre un sòl format per sediments al·luvials Quaternaris del Torrent de la Vall. Aquests materials tenen una potència d'uns 2.5 metres, són de textura amb abundància de llim i un alt contingut de matèria orgànica. Aquests materials es disposen discordantment sobre una alternança de limolites, gresos i conglomerats en diferents estat d'oxidació de la Formació Limolites d'Artès d'edat Eocè Superior. Cal destacar la presència de petites capes amb alt contingut de matèria orgànica com limolites negres, que podrien ser les causants de l'elevada concentració de matèria orgànica a les aigües subterrànies de la zona, tal i com veurem més endavant. També cal destacar la presència d'alguns filons puntuals de guixos.

Els materials Quaternaris tenen una transmissivitat estimada de 3-6 m²/dia, mentre que per els materials Eocens s'estima una transmissivitat inferior (rang 0.01-0.15 m²/dia). El talús boscos suposa la principal àrea de recàrrega de la Font del Balç, que com a característica cal destacar el seu baix cabal i que s'asseca molt eventualment. La recàrrega del bosc integra dues entrades, la infiltració directa de la pluja i la infiltració que es produeix als camps situats topogràficament més elevats i que per les alternances de materials més fins i més grollers s'afavoreix el flux horitzontal cap al talús (NABLA, 2009) (Figura 3).

Els nivells piezomètrics mesurats fan palesa una petita diferència constant entre el nivell piezomètric observat en les aigües subterrànies presents en els sediments del Quaternari i el nivell de les limolites Terciàries. Aquesta diferència comporta dues implicacions importants (NABLA, 2009):

- Existeix una certa desconexió hidràulica entre els dos nivells aqüífer que minimitza la barreja de les aigües
- El flux d'aigua, de produir-se, ha de ser sub-paral·lel o en tot cas de aqüífer Quaternari cap a l'aqüífer Terciari.

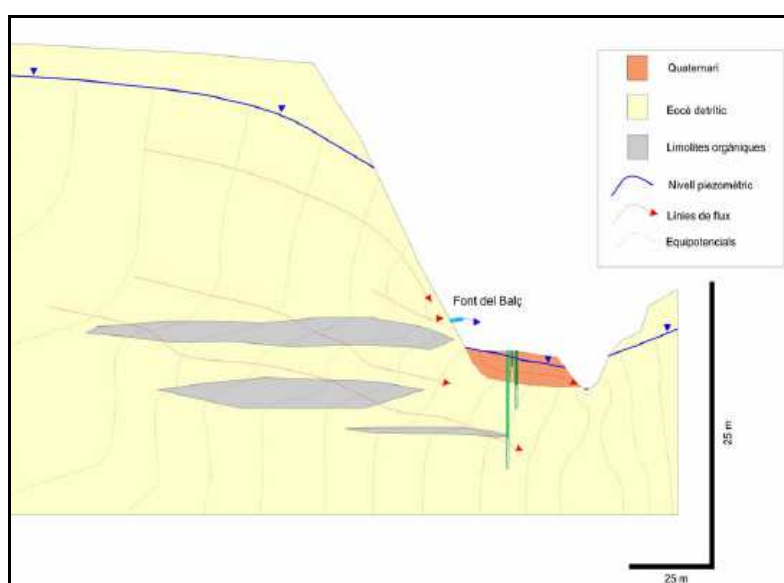


Figura.3 Tall del model hidrogeològic conceptual de Fonollosa (NABLA, 2009). El talús actua com una vora impermeable a on es produeix una recàrrega difosa derivada de la descàrrega de la font i probablement a través del propi talús. Puntualment la recàrrega associada a l'escorrentia superficial a través del bosc podria ser important.

A la Figura.4 es mostra l'esquema del funcionament hidràulic de la parcel·la i la situació dels piezòmetres estudiats. La disposició dels nivells piezomètrics, sembla indicar que com a mínim a la part est de la parcel·la, el Quaternari descarrega al Torrent de la Vall. La relació entre les limolites i el torrent és més difícil d'establir, però s'assumeix que en gran part de l'any aquesta relació també és de descàrrega vers el torrent.

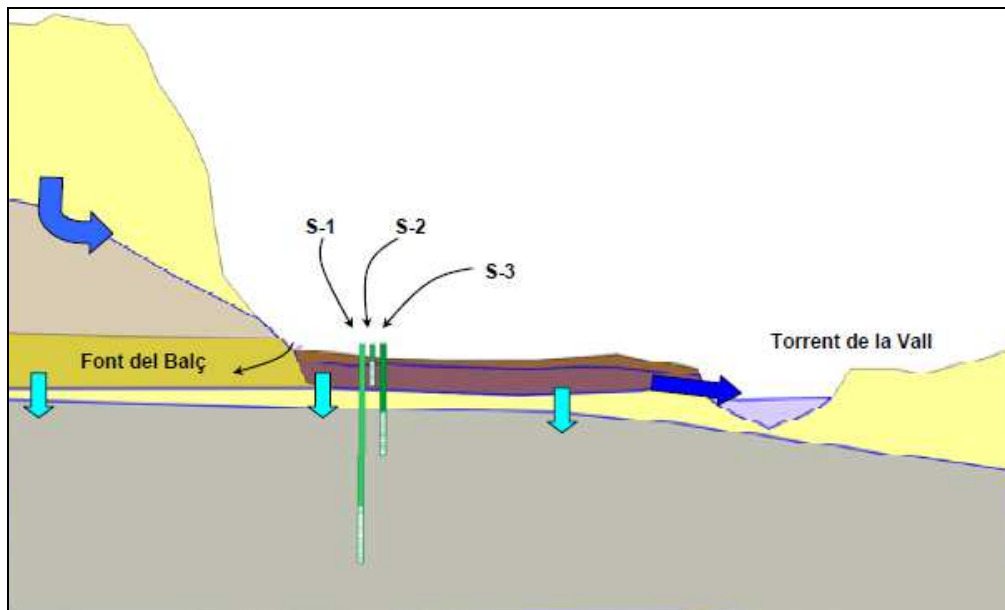


Figura.4 Esquemes transversal sintètic del funcionament hidràulic de la parcel·la (Informe NABLA, 2009).

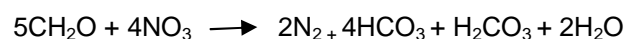
4.2. Dinàmica del nitrat a la parcel·la d'estudi

L'entrada de nitrat a l'aqüífer es produeix fonamentalment a partir dels episodis de recàrrega per rentat del sòl. La concentració promig de nitrat que assoleix l'aigua d'infiltració durant el seu trànsit pel sòl, depèn directament de l'equilibri de diferents variables com són:

- La presència de nitrat al sòl, que depèn de les quantitats de fertilitzant aplicat en superfície i dels factors que condicionen l'activitat bacteriana nitrificadora, que principalment són la temperatura i el grau d'humitat del sòl.
- L'existència d'episodis de recàrrega efectiva amb infiltració d'aigua cap a l'aqüífer.
- La magnitud dels episodis de pluja que dilueixen el nitrat nitrificat al sòl.
- La magnitud del nitrogen assimilat per les plantes en els cultius.

Diferents relacions químiques, com ara la presència en forma de traces de compostos intermedis en la reacció de desnitrificació (especialment el nitrit), es poden utilitzar com evidències de que la desnitrificació està tenint lloc.

L'estequiometria de la reacció simplificada de desnitrificació heteròtrofa és:

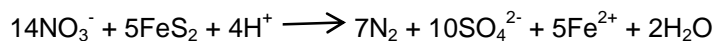


Per tant, si a la parcel·la de Fonollosa hi ha desnitrificació heteròtrofa caldria esperar:

- Disminució de la concentració de nitrat
- Presència de petites quantitats de nitrits
- Increment de la concentració de bicarbonats

Cal destacar que el carboni orgànic no és l'únic donador d'electrons disponible per a la reducció del nitrat. També es pot produir la reducció del nitrat per la presència de Fe^{2+} , H_2S i CH_4 o sulfurs de ferro, com pirita (FeS_2).

L'estequiometria de la reacció de desnitrificació autòtrofa per oxidació de pirita és:



En línies generals si té lloc una reducció de nitrat per la oxidació de pirita cal esperar:

- Disminució de la concentració de nitrat
- Presència de petites quantitats de nitrits
- Increment de la presència de sulfats i/o Fe^{2+}

Cal tenir en compte, però, que per a determinar la possible existència de processos de desnitrificació caldrà utilitzar sempre les dades isotòpiques, ja que aquestes no son afectades pels processos de mescla o dilució d'aigües. Durant la desnitrificació, a mesura que és va consumint el nitrat, el fraccionament isotòpic produeix un enriquiment isotòpic en ^{15}N i ^{18}O del nitrat residual. Aquest enriquiment isotòpic del nitrat residual presenta una relació $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ que oscil·la entre 1,3 (Fukada et al., 2003) i 2,1 (Böttcher et al., 1990).

4.3. Metodologia d'anàlisis

Els isòtops d'un element són àtoms amb igual número atòmic però diferent massa atòmica. La composició isotòpica s'expressa com a desviació isotòpica. Aquesta és calcula com la relació entre l'isòtop menys abundant respecte el més abundant de la mostra, respecte a la mateixa relació en un estàndard internacional, tot expressat en tant per mil. En el cas de la composició isotòpica del nitrogen i el sofre, la desviació isotòpica s'expressa com $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{34}\text{S}$ utilitzant per cadascun d'ells el seu estàndard de referència, el nitrogen atmosfèric i el Vienna Canyon

Diablo Troilite (VCDT), respectivament. En el cas de l'hidrogen i l'oxigen ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$), l'estàndard de referència es el Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW).

Al laboratori es va analitzar la concentració de carbonats i bicarbonats amb tritació (METROHM 702 SM Tritino dels Centres Científics i Tecnològics de la UB) amb un error de 0,2%. Els principals anions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) han estat mesurats per cromatografia líquida d'alt rendiment (HPLC, als Centres Científics i Tecnològics de la UB) amb errors del 5% per el nitrat i del 10% per sulfats i clorurs. I els cations principals mitjançant espectrometria d'emissió plasma-òptic acoblat inductivament (ICP-OES als Centres Científics i Tecnològics de la UB) amb un 5% d'error.

La $\delta^2\text{H}$ i la $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua han estat analitzades utilitzant un espectròmetre Wavelength Scanned Cavity Ringdown (WS-CRDS) (Picarro® L1102) a la Universitat de Màlaga, amb un error de 0,1%.

La $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ha estat analitzada a l'analitzador Carlo Erba Elemental (EA), acoblat a flux continuu al Finnigan Delta C IRMS, amb un error de mesura de 0,2% i la $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ha estat analitzada per duplicat amb un ThermoQuest TC/EA acoblat a un Finnigan Matt Delta C IRMS, amb un error de mesura de 0,5% als Centres Científics i Tecnològics de la UB.

La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ s'han mesurat mitjançant el mètode de desnitrificació usat un espectròmetre de masses de relació isotòpica Thermo Scientific V Delta Plus connectat a un ThermoFinnigan GasBench i PreCon al Stable Isotope Facility de la University of California Davis. El error es de 0,2% per $\delta^{15}\text{N}$ i del 0,5% per $\delta^{18}\text{O}$.

4.4. Metodologia de mostreig

A la parcel·la hi ha instal·lats de forma permanent tres piezòmetres de control (S1, S2 i S3), la font del Balç i un pou. A més, es van instal·lar tres piezòmetres de nova construcció establerts de forma no permanent (S4, S5 i S6).

Per dur a terme el seguiment hidrogeoquímic de la parcel·la es van fer tres campanyes de camp (1C, 2C i 3C) repartides al llarg de l'any, les quals varen ser la primera a finals de gener, la segona a principis de juny i la tercera a principis d'octubre de 2012 (Taula1).

Campanyes	S1	S2	S3	S4	S5	S6	Font	Pou
1C 31/01/2012		X	X				X	X
2C 06/06/2012	X	X	X	X	X	X	X	
3C 01/10/2012	X	X	X				X	X

Taula.1 Punts de control mostrejats a cada campanya.

La Taula.2 resumeix les principals característiques de cada un dels piezòmetre de la parcel·la.

Nom	Coordenada X	Coordenada Y	Cota	Fondària (m)	Inici reixeta (m)	Final reixeta (m)	Formació
S1	389019	4624185	499.03	10	8	10	Limolites de Formació Artès
S2	389017	4624187	498.70	3	2	3	Al·luvial del Torrent de la Vall
S3	389015	4624189	497.58	5	4	5	Limolites de la Formació Artès
S4	389007	4624195	495	2.30	Tot reixeta	-	Limolites de la Formació Artès
S5	389016	4624172	497	1.50	Tot reixeta	-	Limolites de la Formació Artès
S6	389002	4624165	497	1.80	Tot reixeta	-	Limolites de la Formació Artès

Taula.2: Principals característiques dels piezòmetres de la parcel·la

Tots els mostrejos es varen fer amb bailers buidant tres cops el volum d'aigua del piezòmetre abans de realitzar el mostreig.

A cada un dels mostrejos es va seguir el següent protocol de mostreig (*Taula.3*).

	NH ₄ ⁺	DIC	DOC	Anions	Cations	δ ¹⁵ N i δ ¹⁸ O NO ₃	δ ³⁴ S i δ ¹⁸ O SO ₄	Bromur	Reserva
Volum (ml)	6	PLE	PLE	4	10	10 (aprox.)	PLE	20 (aprox)	100
Recipient	Tub de plàstic de 7	Ampolla de vidre de 25 ml	Ampolla 25 mL muflada	Vacutainer 10 mL (vidre)	Vacutainer 10 mL vidre, netejat amb 1% HNO ₃	Vacutainer 10 ml, posar cinta al tap	Tub de 50 ml (plàstic)	Tub 30 mL (plàstic)	Pot 100 mL plàstic
Filtrar	0,2	0,45	0,45	0,2	0,2	0,2	0,45	No	No
Preservar	-	-	HCl fins pH 3	50ul HgCl ₂ 100mM	Acidificar amb un 1% de HNO ₃	Basificar a pH > 14 amb una solució de KOH (aprox 0,5 ml de la solució preparada)	-	-	-
Enmagatzemar	Congelador	Nevera							

Taula.3 Protocol de mostreig i emmagatzematge de mostres

4.5. Caracterització hidrogeoquímica

S'ha estudiat la hidrogeoquímica de les aigües subterrànies amb el programa EasyQuim (Vázquez, 2002), el qual proporciona la caracterització, classificació i representació gràfica de les aigües en funció de la seva composició. S'han caracteritzat les mostres recollides a les tres campanyes de camp per verificar si la composició de les aigües varia amb el temps.

Tenint amb compte l'error admissible en funció del valor de la conductivitat elèctrica de les mostres (Custodio i Llamas, 1983), s'ha comprovat que, l'error de la majoria de mostres és acceptable, ja que presenten errors entre el 4-8% tenint en compte que la conductivitat elèctrica de Fonollosa està al voltant dels 1500 µS/cm. Només quatre mostres (S3 i Font de la 1C i S2 i S3 de la 3C) presenten un error superior al 8%.

Les Figures.5, 6, 7 ,8, 9 i 10 mostren els diagrames de Piper i de Schoeller – Berkloff de les mostres recollides durant les tres campanyes. És pot observar que, per una banda, existeix un

sistema més superficial conformat per la Font del Balç, els piezòmetres S2, S4, S5, S6 i el Pou; i per l'altre, un sistema més profund representat pels piezòmetres S1 i S3. S'ha de tenir en compte que aquest últim piezòmetre no es va poder mostrejar a la primera campanya de camp per qüestions tècniques.

Les aigües del primer grup més superficial són de tipus sulfatades càlciques, mentre que les aigües del segon grup són de tipus sulfatades sòdiques. La composició dels piezòmetres profunds (S1 i S3) mostren una concentració de sodi i sulfat més elevada que la resta de piezòmetres.

La diferència més significativa de totes les campanyes realitzades, es la proporció relativa de sodi a les mostres dels piezòmetres S1 i S3 respecte els altres cations i una major concentració de sulfat que oscil·la entre 10 i 30 meq/l.

DIAGRAMA DE PIPER

1er Campanya Fonollosa (31/01/2012)

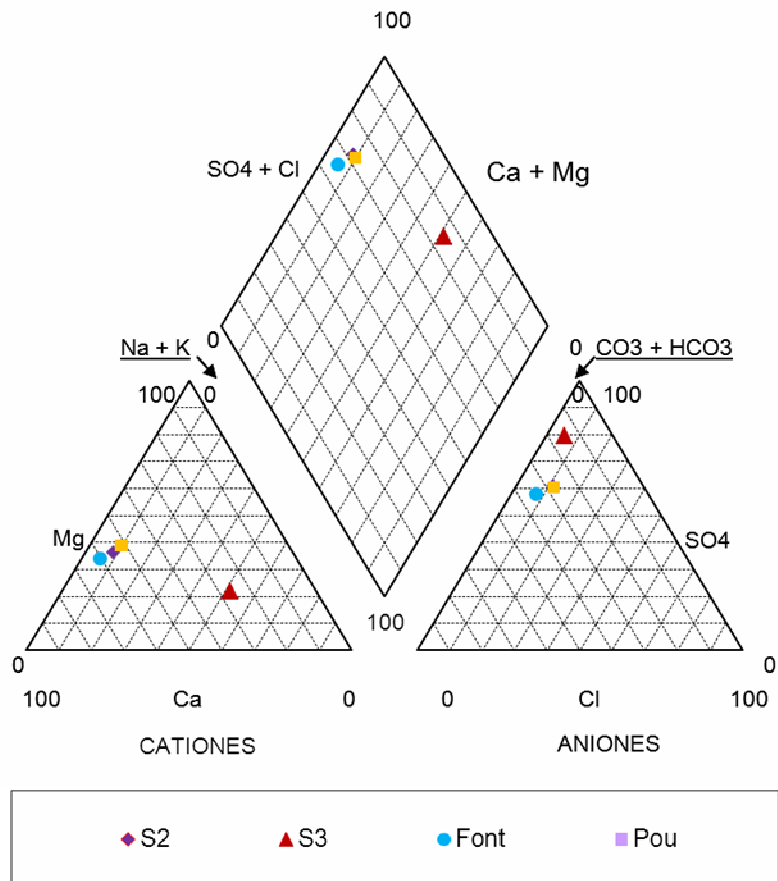


Figura.5 Diagrama de Piper de les mostres de la 1 Campanya de Fonollosa.

DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

1er Campanya Fonollosa (31/01/2012)

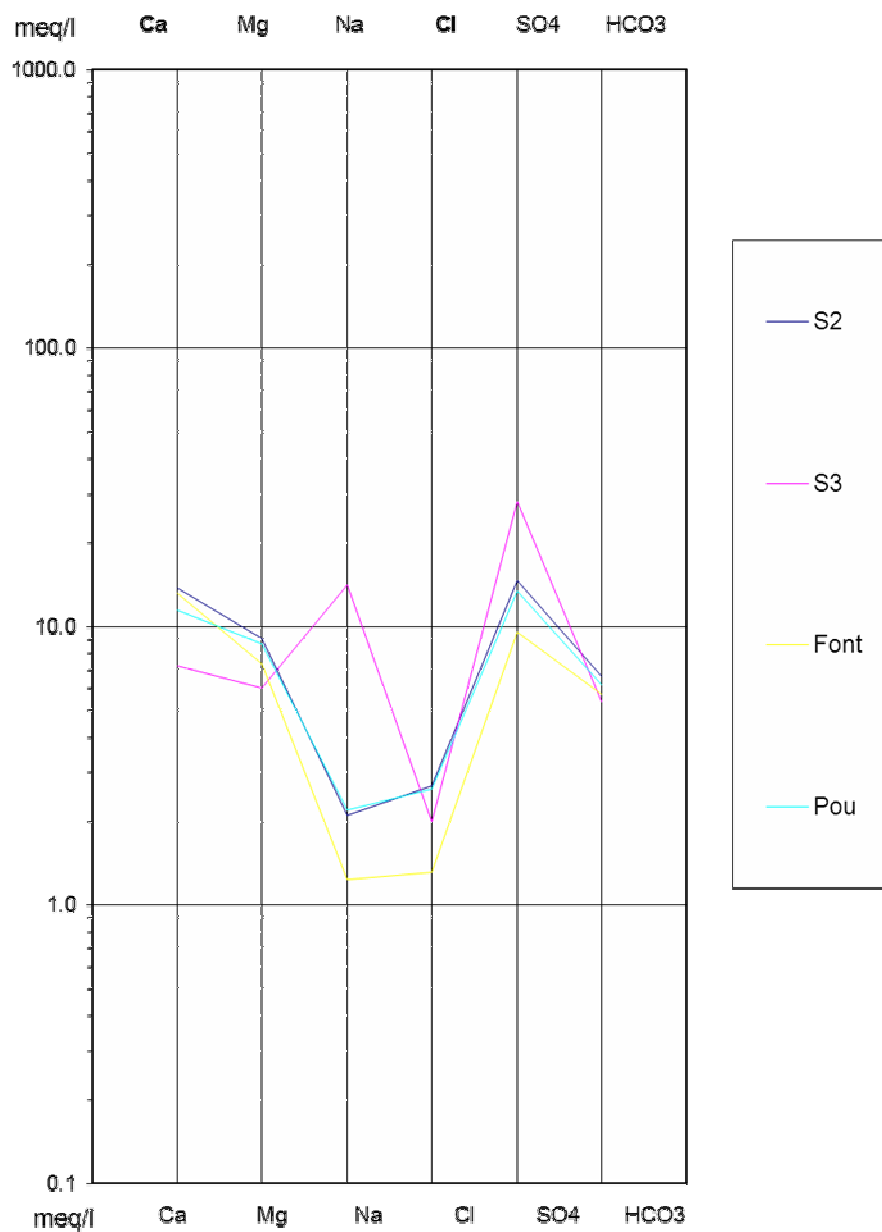


Figura.6 Diagrama de Schoeller de les mostres de la 1^{er} Campanya de Fonollosa.

DIAGRAMA DE PIPER

2 Campanya de Fonollosa (6 de juny 2012)

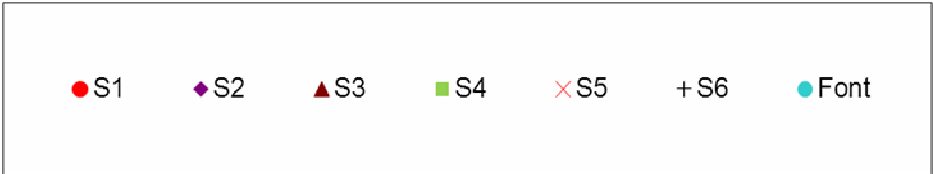
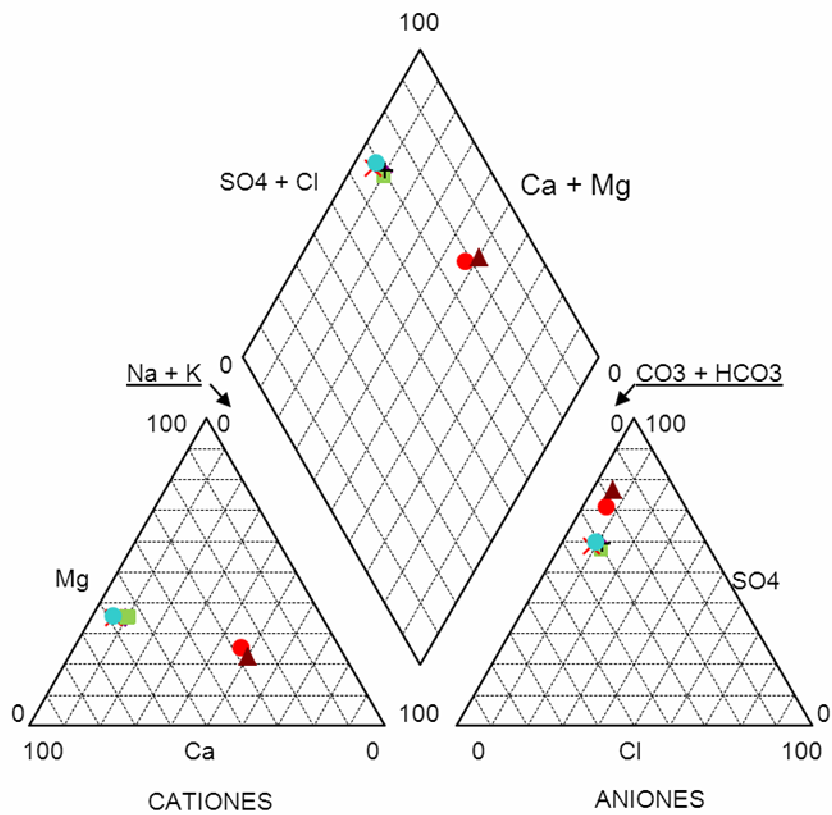


Figura.7 Diagrama de Piper de la 2ª Campanya de Fonollosa.

DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

1er Campanya Fonollosa (31/01/2012)

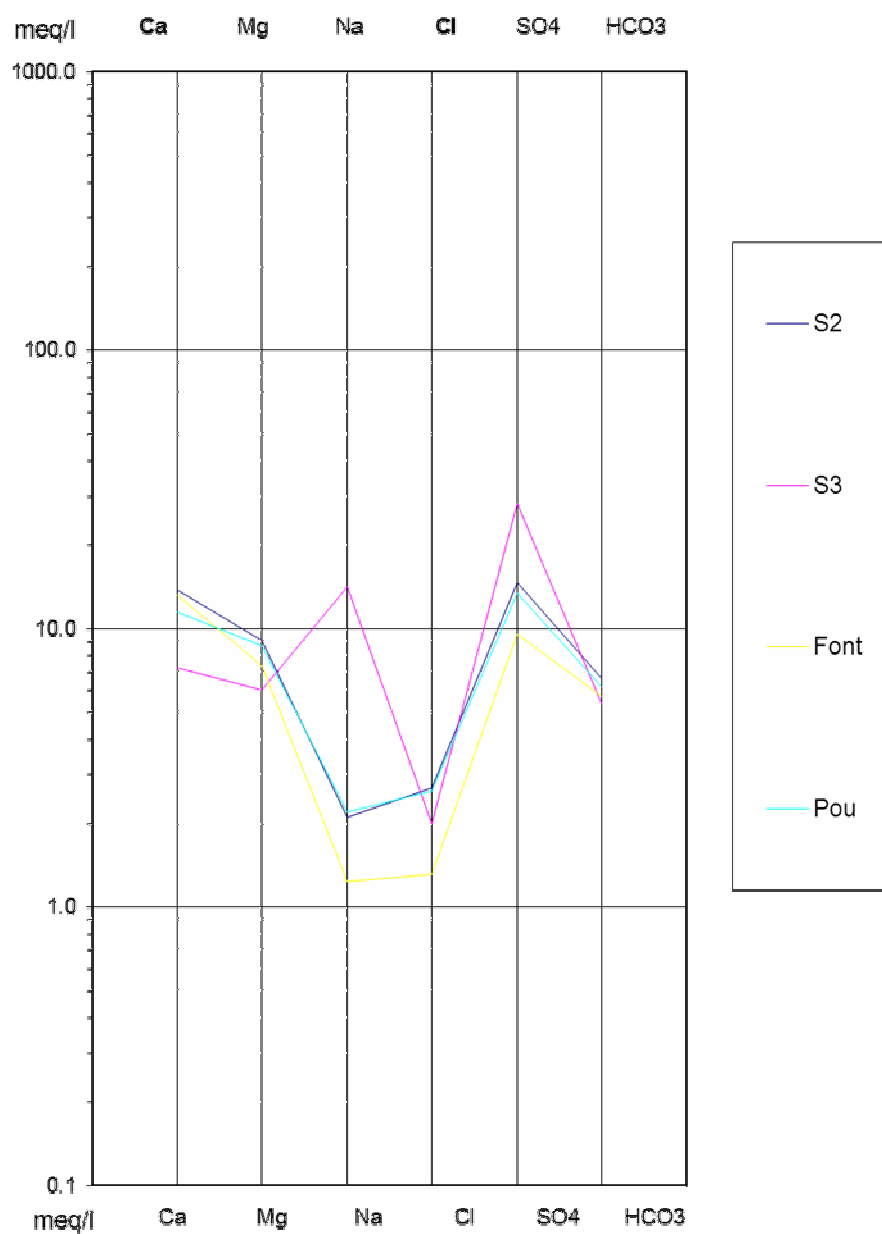


Figura.8 Diagrama de Schoeller de la 2ª Campanya de Fonollosa

DIAGRAMA DE PIPER

3 CAMPANYA DE FONOLLOSA (01/10/2012)

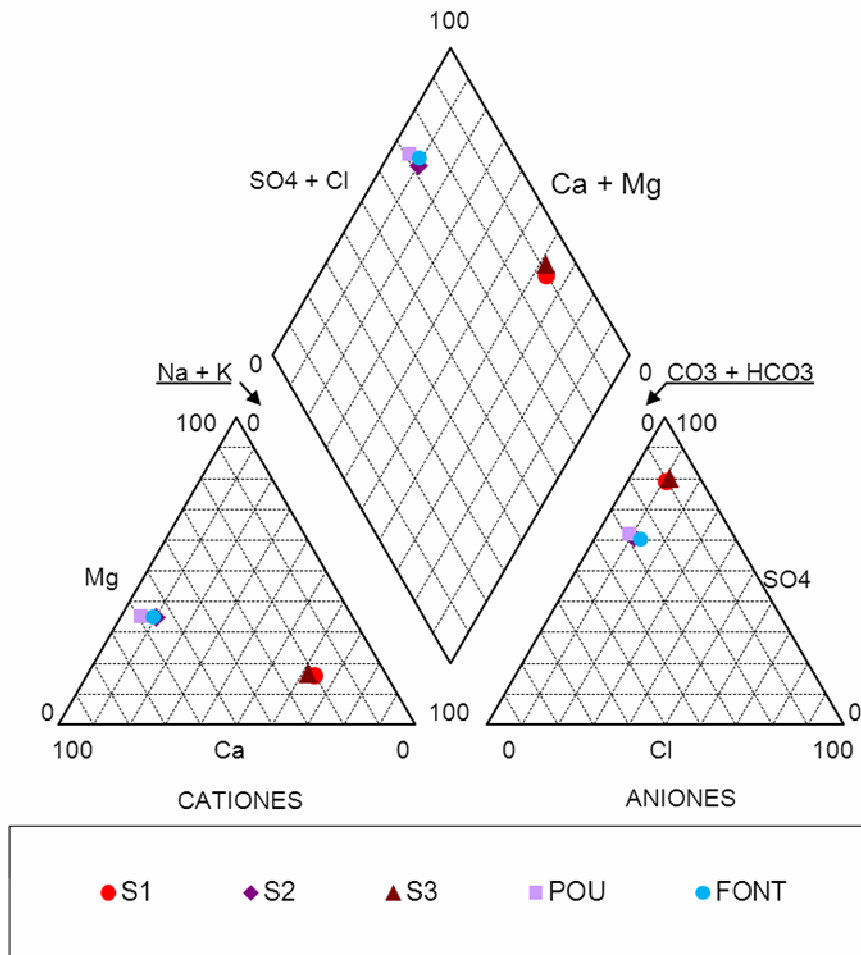


Figura.9 Diagrama de Piper de la 3^{era} Campaña de Fonollosa

DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

3 CAMPANYA FONOLLOSA (01/10/2012)

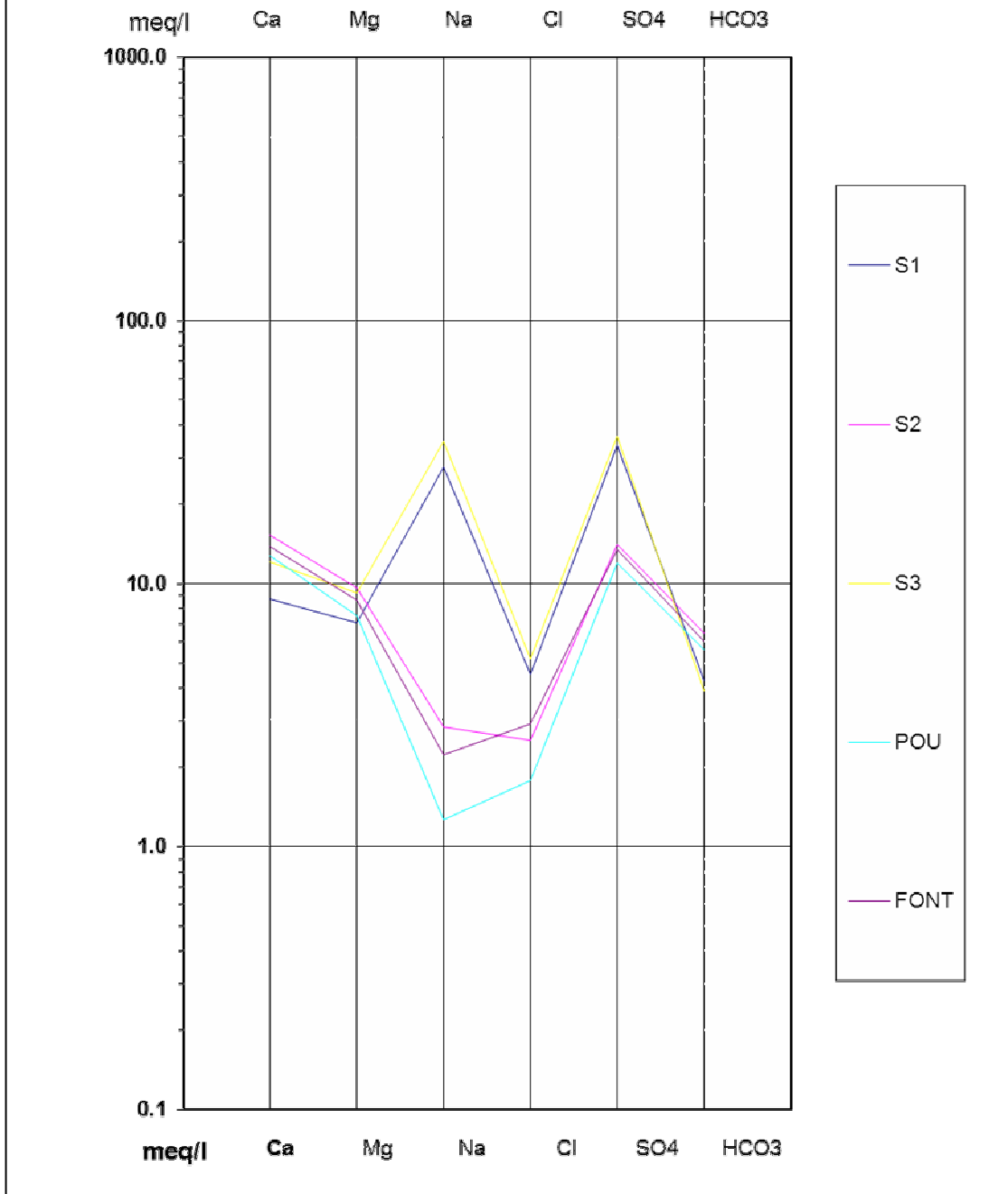


Figura.10 Diagrama de Schoeller de la 3^{era} Campanya de Fonollosa

Segons el model hidrogeològic conceptual de la zona (Figura 3), les aigües dels piezòmetres S1 i S3 i l'aigua de la font haurien de presentar una química bastant semblant, ja que tindrien el mateix origen. No obstant, s'hi observen algunes diferències com una major concentració de sulfat, una menor concentració de nitrat i una conductivitat elèctrica més alta en els piezòmetres S1 i S3 que en la font. Per explicar aquestes diferències químiques es plantegen tres hipòtesis:

- 1) L'alta concentració de sulfat pot ser deguda a la dissolució de filons de guix (Terciari) presents a l'aqüífer. El fet que en la majoria de les mostres no hi hagi una correlació positiva entre el sulfat i el calci dissolts suggereix que el sulfat no procedeix dels guixos (Figura.11). No obstant no es pot descartar que el sulfat d'algunes mostres procedeixi de la dissolució de filons de guix, ja que projecten sobre la recta de pendent 1 corresponen a la dissolució de guix.

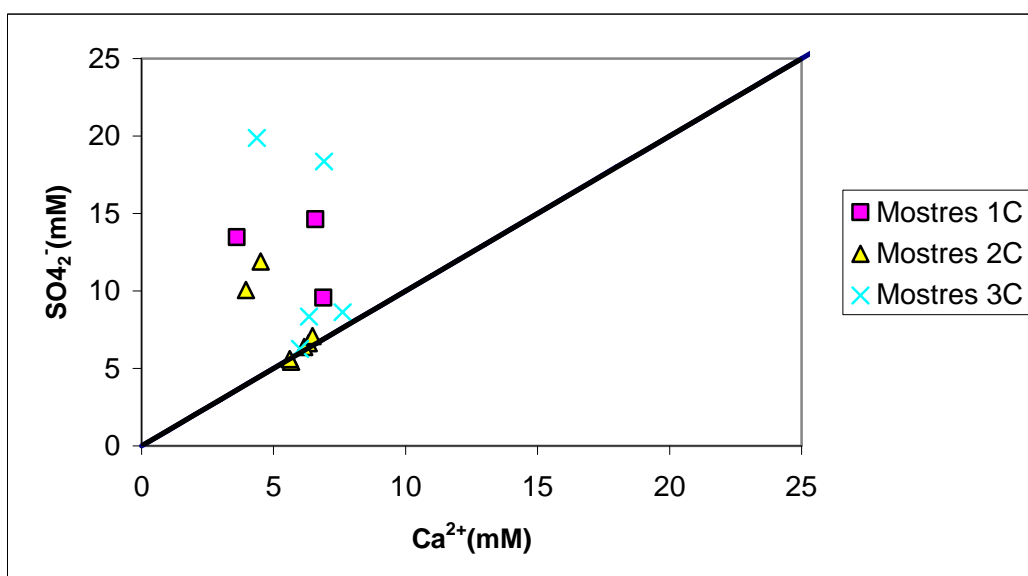


Figura.11 Relació entre el calci i el sulfat de les mostres de Fonollosa.

- 2) Els baixos continguts de nitrat i els alts continguts de sulfat als piezòmetres S1 i S3 en comparació a la font, podrien ser deguts a la presència de pirita en els materials de l'aqüífer. Aquesta podria oxidar-se durant els processos de desnitrificació (Kölle et al., 1983; Böttcher et al., 1990; Postma et al., 1991; Engesgaard and Kipp, 1992; Robertson et al., 1996; Cravotta, 1998; Pauwels et al., 1998; Schwientek et al., 2008, Otero et al., 2009).

3) El sulfat pot provenir dels fertilitzants sintètics que s'utilitzen en els camps de conreu situats sobre el talús.

Per tal de validar aquestes diferents hipòtesis s'ha realitzat l'anàlisi de la composició isotòpica del sulfat, que permetrà determinar l'origen del sulfat (Otero et al., 2008) i caracteritzar els processos biogeoquímics en què pugui estar involucrat aquest

4.6. Resultats i discussió

A la taula 4 es presenten els resultats isotòpics ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) de les mostres d'aigua mostrejades a les tres campanyes de camp:

Mostra	$\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (‰)
Primera campanya				
S1	-	-	-	-
S2	12,59	6,00	9,34	11,69
S3	14,40	-1,0	11,13	14,14
FONT	8,85	3,40	10,33	12,60
POU	11,15	4,90	9,60	12,12
Segona campanya				
S1	8,63	-0,98	10,60	13,34
S2	11,49	4,77	9,40	12,36
S3	15,70	0,83	11,10	13,81
S4	12,2,97	6,62	7,60	11,56
S5	9,77	2,22	10,40	12,33
S6	14,95	7,09	8,10	11,97
FONT	9,03	1,77	10,50	13,34
Tercera campanya				
S1	4,75	4,60	9,81	13,80
S2	18,32	8,61	9,08	12,40
S3	7,04	0,86	11,23	13,70
FONT	8,79	2,07	10,64	12,30
POU	13,24	5,53	9,61	12,00

Taula4. Isòtops estudiats a les campanyes de Fonollosa

La composició isotòpica del nitrat de les mostres de la parcel·la de Fonollosa (Figura 12) indica un origen del nitrat principalment procedent de la nitrificació de l'amoni de purins. Les dues mostres de la campanya C3 amb valors de $\delta^{15}\text{N}$ de 4,8 i 7 ‰ (cercle color negre), es poden interpretar com nitrogen natural del sòl, d'acord amb la baixa concentració de nitrat (< 2ppm) de aquestes mostres. Malgrat tot, no es pot descartar que també puguin correspondre a nitrat procedent de fertilitzants amoniacals volatilitzats. Per altre banda les dues mostres amb valors de $\delta^{15}\text{N} >14\text{‰}$ i valors de $\delta^{18}\text{O} < 2\text{‰}$ es poden interpretar com a nitrat procedent de la nitrificació de fertilitzants sintètics amoniacals, els quals han patit volatilització abans de la nitrificació (Vitòria et al., 2008). Els valors de $\delta^{18}\text{O}$ del nitrat procedent de la nitrificació de l'amoni contingut en els residus ramaders i en els fertilitzants amoniacals, s'han calculat segons l'equació d'Anderson i Hooper (1983) usant el rang de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ del aigua de l'àrea d'estudi analitzat en aquest treball.

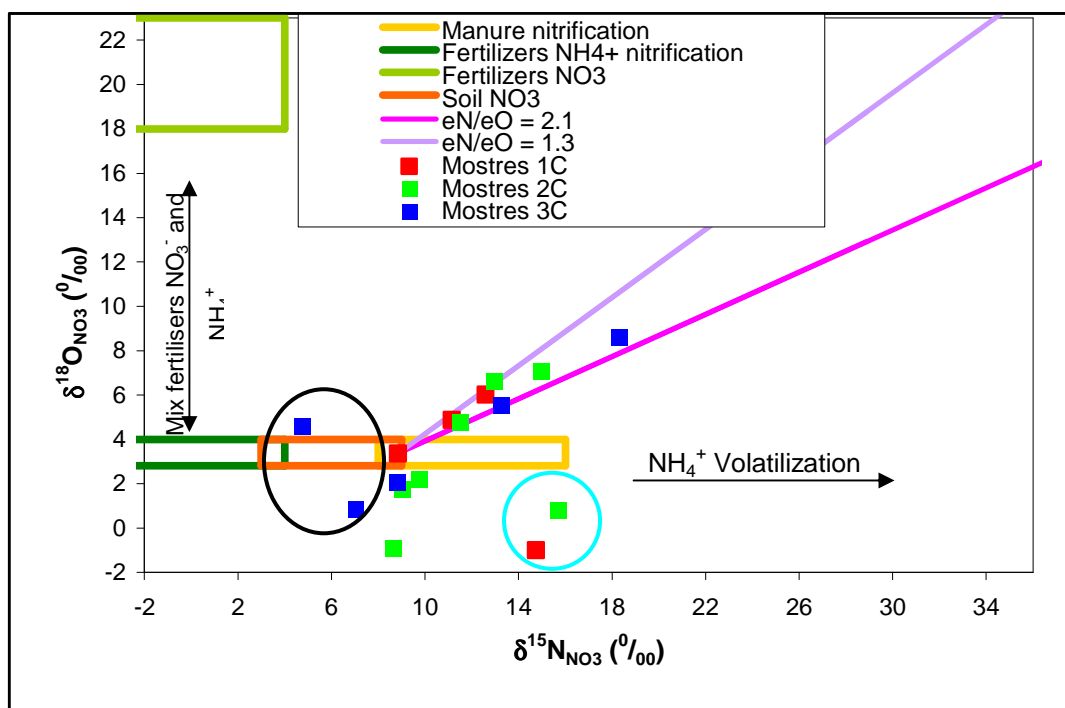


Figura. 12 Diagrama del $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. Cada caixa representa la composició isotòpica del NO_3^- procedent de diferents fonts (Mengis et al., 2001, Vitoria 2004, Horibe et al., 1973). Aquesta figura també mostra la tendència típica de fraccionament isotòpic tant en ^{15}N com en ^{18}O associat als processos de desnitrificació. S'han representat els valors extrems de $\epsilon\text{O}/\epsilon\text{N}$ trobats a la bibliografia (1,3 i 2,1 de Fukada et al. (2003) i Böttcher et al. (1990), respectivament).

Totes les mostres, excloent les mostres anteriorment esmentades en les que el nitrat no procedeix de purí, mostren una correlació positiva entre $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ amb valor $R^2=0,83$, amb una relació $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ de 1,23 (Figura.13) que es troba dins del rang de valors de la bibliografia per a la desnitrificació en aqüífer (entre 0,9 i 2,1) (Bötcher et al., 1990; Aravena and Robertson, 1998; Mengis et al., 1999; Cey et al., 1999; Devito et al., 2000; Fukada et al., 2004; Otero et al., 2009).

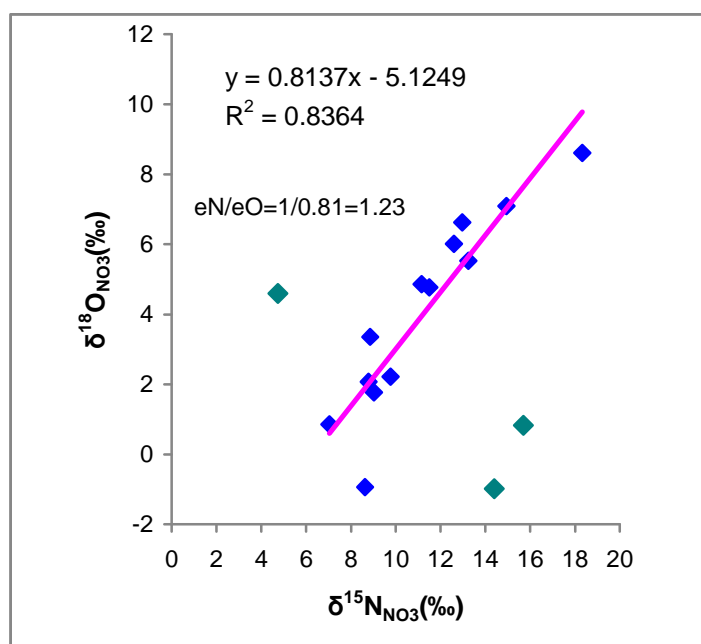


Figura.13 Diagrama del $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de les mostres de les diferents campanyes de Fonollosa. Amb color blau les mostres que presenten desnitrificació i amb color verd les mostres que no en presenten o amb menor grau.

La composició isotòpica del nitrat de la majoria de mostres del sistema superficials (S2, S4, S5, S6, Pou i Font) de Fonollosa indiquen que s'està produint desnitrificació, amb una relació $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ de 1,38, que està dins el rang establert com a desnitrificació (Figura.14). En canvi les mostres que formen part del sistema més profund (S1 i S3), mostren composicions isotòpiques que molt properes a les composició inicial, fet que permet indicar que no presenten desnitrificació.

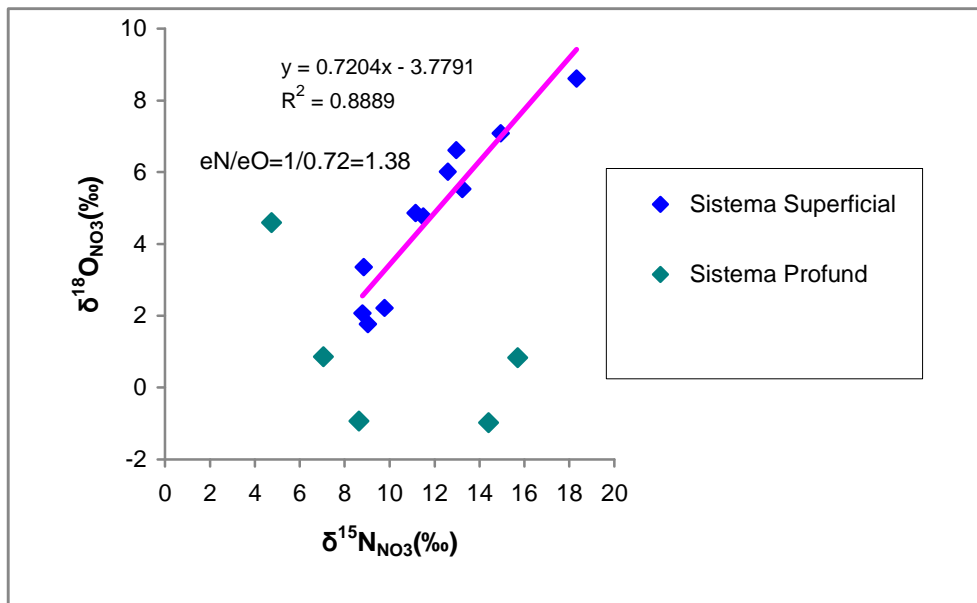


Figura.14 Diagrama del $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{18}O_{NO_3}$ on es presenten les mostres del sistema superficial vs les del sistema profund.

Com que no es disposa del fraccionament isotòpic específic d'aquest emplaçament, s'ha estimat el grau de desnitrificació a partir dels diferents fraccionaments extrems trobats a la bibliografia (Figura15). Segons aquests, els percentatges de desnitrificació a Fonollosa oscil·len entre 20-85% i 10-40%. Malgrat tot, aquestes dades han de ser considerades com una primera aproximació, ja que per poder quantificar amb una certa precisió el grau de desnitrificació, és necessari realitzar experiments de laboratori amb material del propi aquífer per tal de determinar els fraccionaments (ϵ) propis de l'àrea d'estudi (Torrentó et al., 2011, Vidal-Gavilan et al., in press).

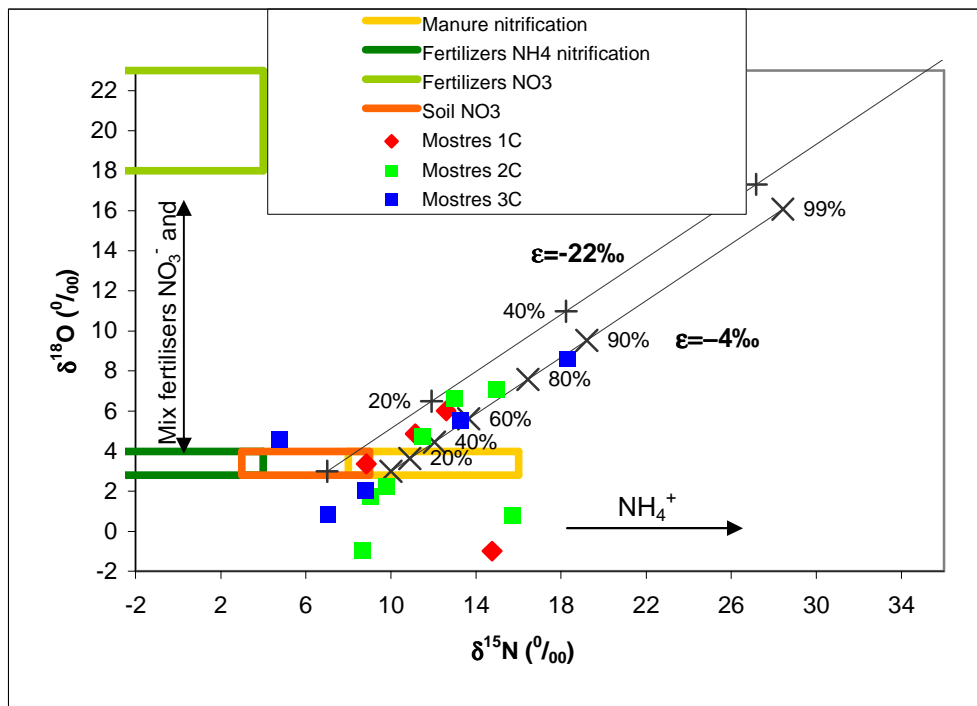


Figura. 15 Diagrama del $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de les mostres de les diferents campanyes de Fonllosa amb les rectes teòriques de desnitrificació calculades per als fraccionaments de nitrogen extrems de -4‰ i -22‰ determinats per Pauwels et al. (2000) i Aravena i Robertson (1998), respectivament i usant una relació $\epsilon_{\text{N}}/\epsilon_{\text{O}}$ de 2,1 (Fukada et al., 2003).

L'eficàcia dels processos de desnitrificació trobats, estarà controlada pel tipus de reacció bio-geoquímica que estigui tenint lloc. Per aquest motiu, amb l'ajuda de la composició isotòpica del sulfat i dels carbonats dissolts, s'ha intentat determinar si aquesta és autòtropa o heteròtropa (Apart.4.2). Més endavant es discutirà el tipus de desnitrificació que s'està produint a la parcel·la de Fonllosa.

L'estudi de la composició isotòpica del sulfat ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4^-}$ i $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^-}$) pot servir per esbrinar l'origen del propi sulfat i per avaluar els processos bio-geoquímics, com desnitrificació associada a la oxidació de sulfurs o sulfato-reducció. Les mostres de Fonllosa (Figura 16) no es projecten dins del camp experimental de l'oxidació abiòtica o bacteriana de pirites, definit per Van Stempvoort i Krouse (1994). Això vol dir que el origen dels sulfats no prové de l'oxidació de sulfurs i per tant, respecte les diferències químiques comentades anteriorment entre els piezòmetres S1 i S3 envers els altres piezòmetres (Apt.4.5), permet descartar la hipòtesi de

l'origen del sulfat a partir de la oxidació de sulfurs (pirita) de l'aqüífer. Per tant es pot assegurar que no hi ha desnitrificació autòtrofa a la parcel·la de Fonollosa.

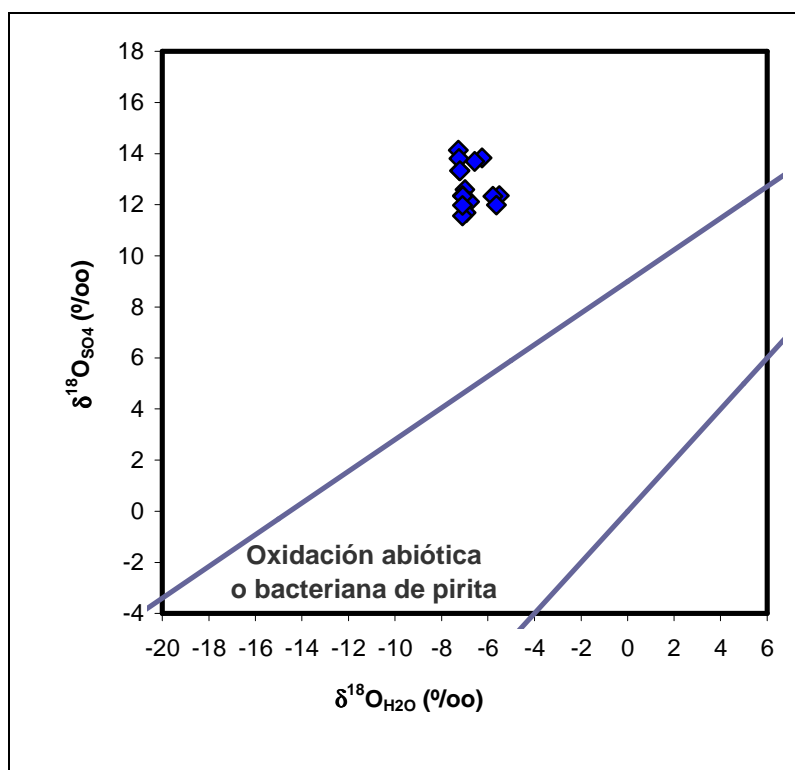


Figura. 16. $\delta^{18}\text{O}$ dels valors de l'aigua vs. $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt a Fonollosa. L'àrea entre les línies blaves indica el rang experimental dels sulfats procedents de l'oxidació abiòtica o bacteriana de pirites (Van Stempvoort i Krouse, 1994).

La composició isotòpica del sulfat dissolt a les mostres, indica que el principal origen es troba en els fertilitzants sintètics (Figura.17). Aquest fet, ja ha estat observat per altres autors a zones com les aigües del riu Llobregat (Otero i Soler, 2002, Otero, 2004; Otero et al., 2008). De les tres hipòtesis proposades anteriorment per explicar les diferències químiques dels piezòmetres S1 i S3 es corrobora la tercera hipòtesis, la que proposava que el sulfat procedia de fertilitzants sintètics. Malgrat tot, la proximitat de les mostres amb la caixa dels sulfats Triàsics, no permet descartar que aquests puguin aportar alguna petita quantitat de sulfat a les aigües, però menor a un 10-15%.

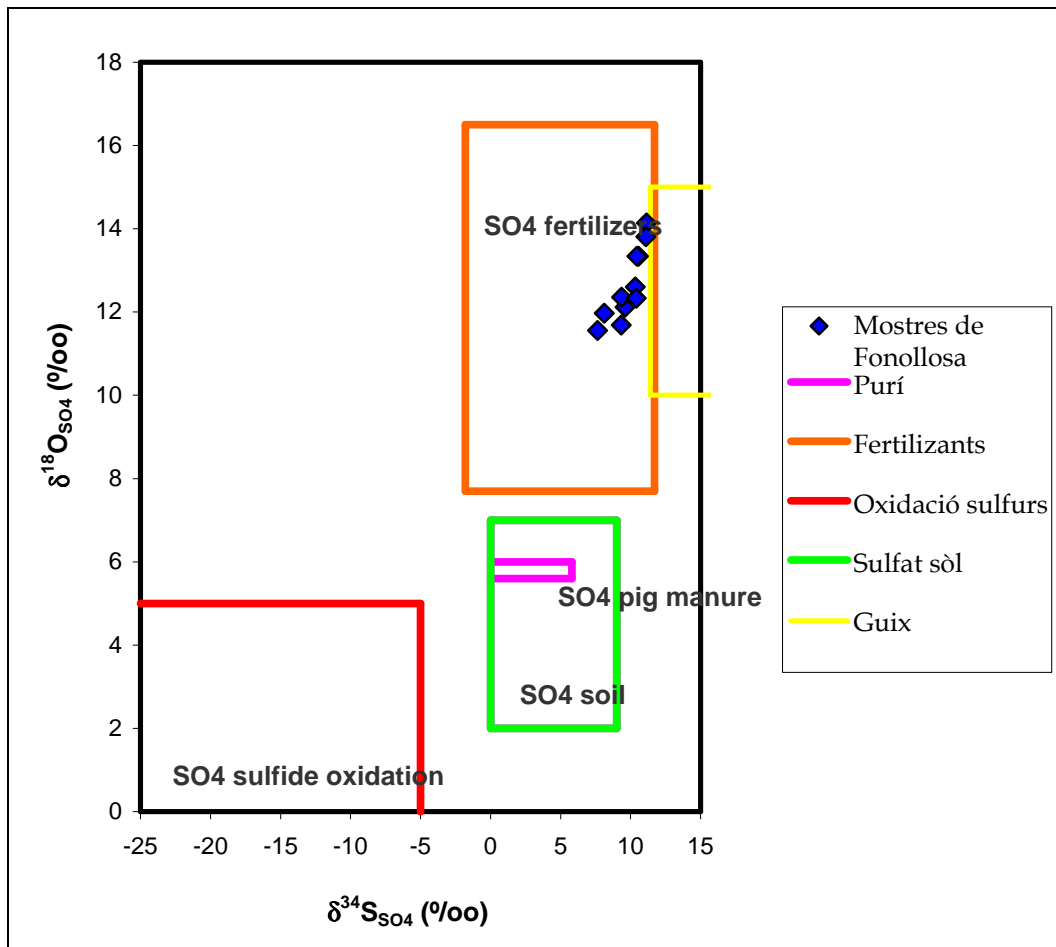


Figura. 17. $\delta^{18}O_{SO_4}$ vs $\delta^{34}S_{SO_4}$. Les diferents caixes representen les diferents procedències del sulfat. Els valors dels purins són trets de Otero et al. (2007) i Cravotta (1997), el sulfat del sòl és de Clark i Fritz (1997), els valors de fertilitzants són de Vitòria et al. (2004b), i els valors del guix representen la composició isotòpica típica dels guixos del Terciari, $\delta^{34}S$ entre 11.4‰ i 21‰ i $\delta^{18}O_{SO_4}$ entre 10‰ i 15‰ (Claypool et al., 1980; Soler et al., 2001; Otero et al., 2002).

Per tal de veure si el procés de desnitrificació és catalitzat per bacteris heteròtrofs (bacteris que utilitzen matèria orgànica per tal d'obtenir energia per dur a terme el procés de desnitrificació) és necessari avaluar els resultats de concentració i $\delta^{13}C$ dels bicarbonats conjuntament amb la composició isotòpica del nitrat. La desnitrificació heterotròfica hauria de resultar en una disminució de la concentració de nitrat i de la $\delta^{13}C$ dels bicarbonats juntament amb un augment de la concentració de bicarbonats i de la $\delta^{15}N$ i la $\delta^{18}O$ del nitrat dissolt. Deguts a problemes tècnics del laboratori, en el moment de redactar aquesta memòria, encara no es compta amb els resultats de $\delta^{13}C$.

Les mostres de Fonollosa (Figura.18), mostren una certa tendència de augment de la concentració de bicarbonats al mateix temps que hi ha un enriquiment de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, fet que suggeriria que la desnitrificació està relacionada amb la oxidació de matèria orgànica, tot i que faria falta poder incorporar els valors de $\delta^{13}\text{C}$ per acabar de verificar que la desnitrificació a la parcel·la és de tipus heteròtrofa.

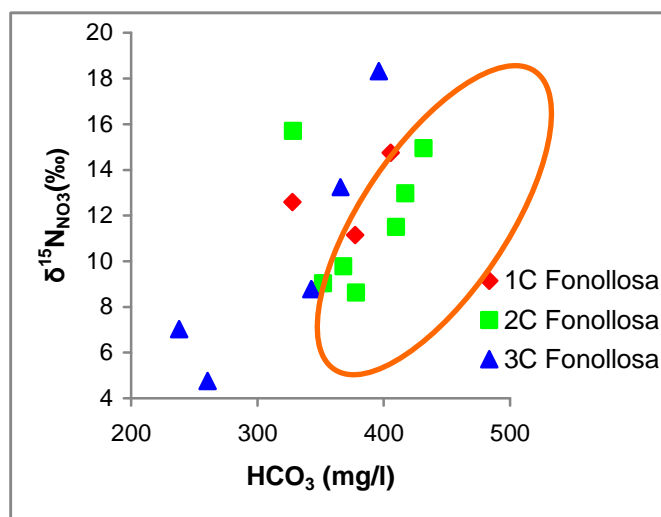


Figura. 18. Avaluació de les diferents mostres de les tres campanyes de Fonollosa entre els bicarbonats presents a l'aigua i l'augment del $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$.

En el present estudi també s'ha avaluat si a la parcel·la de Fonollosa estan tenint lloc processos de sulfato-reducció. Durant la sulfato-reducció, a mesura que és va consumint el sulfat, és produeix enriquiment isotòpic en ^{34}S i ^{18}O del sulfat restant. En aquest sentit, sembla que les mostres presentin sulfato-reducció, ja que s'observa una correlació positiva entre $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ i el $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (Figura 19). Tot i així, el valor de la relació $\epsilon\text{S}/\epsilon\text{O}$ observat, al voltant de 1,6, està fora de rang de les rectes teòriques de sulfato-reducció que solen oscil·lar entre 2,5 a 4 (Mizutani i Rafter, 1969a; Fritz et al., 1989; Aharon i Fu, 2000; Boettcher et al., 2001; Aharon i Fu, 2003; Aravena i Bernhard, 2009; Aravena et al., 2010). Cal destacar que hi ha altres autors que proposen que l'oxigen del sulfat, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, es pot equilibrar amb l'oxigen de l'aigua i per tant no donar una relació de pendent constant. Knoller et al. (2005) van veure que en funció de la $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua que utilitzaven a l'experiment obtenien relacions $\epsilon\text{S}/\epsilon\text{O}$ de entre -0,6 i 7,2. El valor de la relació $\epsilon\text{S}/\epsilon\text{O}$ observada a les mostres de Fonollosa quedaria inclosa dins el rang, fet que confirma que s'està donant sulfato-reducció.

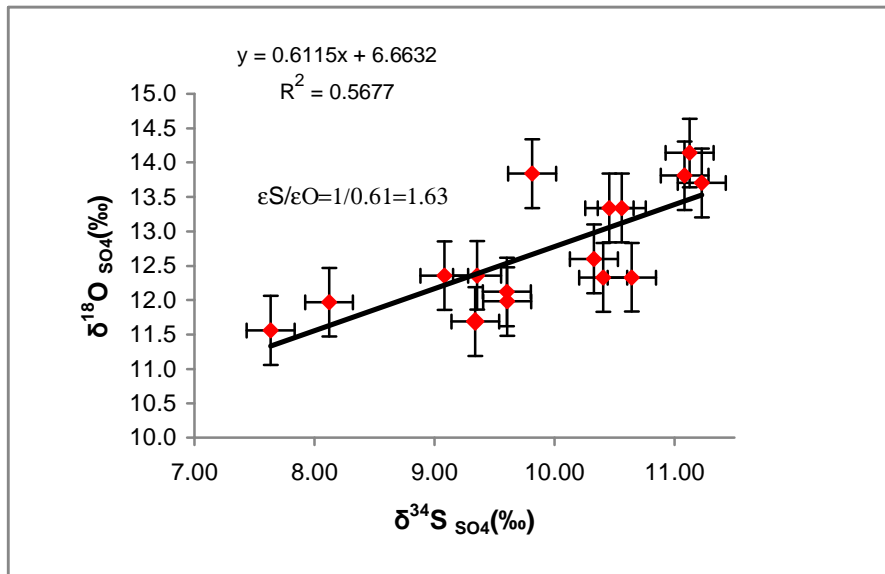


Figura.19 Diagrama del $\delta^{34}S$ vs. $\delta^{18}O_{SO_4}$ de les mostres de Fonollosa.

Les dades isotòpiques del sulfat de les tres campanyes per separat (Figura.20), mostren diferents pendents $\epsilon S/\epsilon O$ i al mateix temps que els sulfats menys reduïts presenten lleugeres diferències en la $\delta^{34}S$ i la $\delta^{18}O$, fet que pot ser degut a que els mostrejors es varen efectuar en diferents èpoques de l'any i per tant, es poden haver estat utilitzant fertilitzants lleugerament diferents.

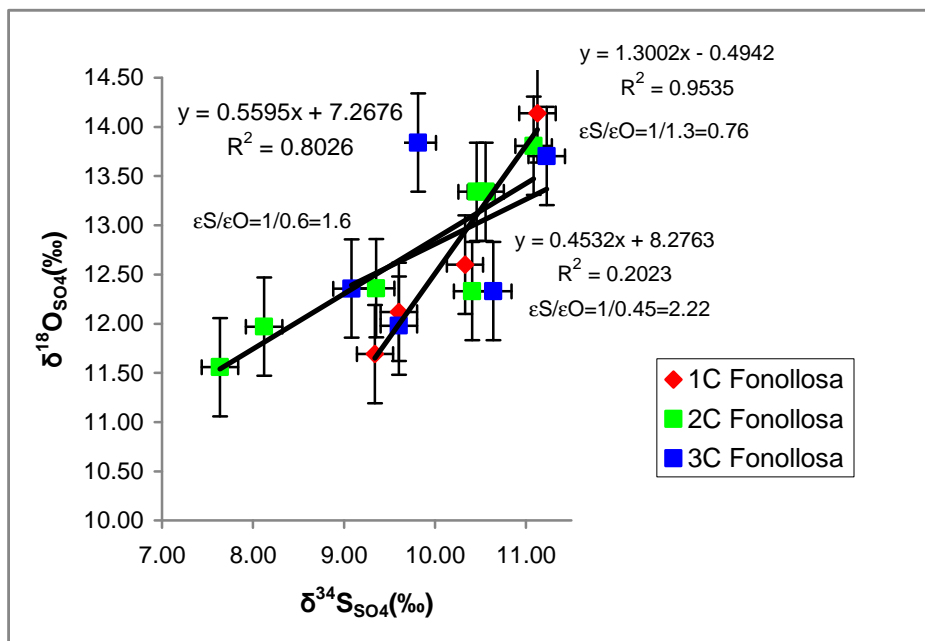


Figura.20 Diagrama del $\delta^{34}S$ vs. $\delta^{18}O_{SO_4}$ de les mostres de Fonollosa separades per campanyes.

Per últim, fent la diferenciació entre les mostres del sistema superficial (blaves) de les del sistema profund (verdes) (Figura.21) s'observa com les mostres que segueixen una tendència de sulfato-reducció són les del sistema superficial, les mateixes que presentaven desnitrificació.

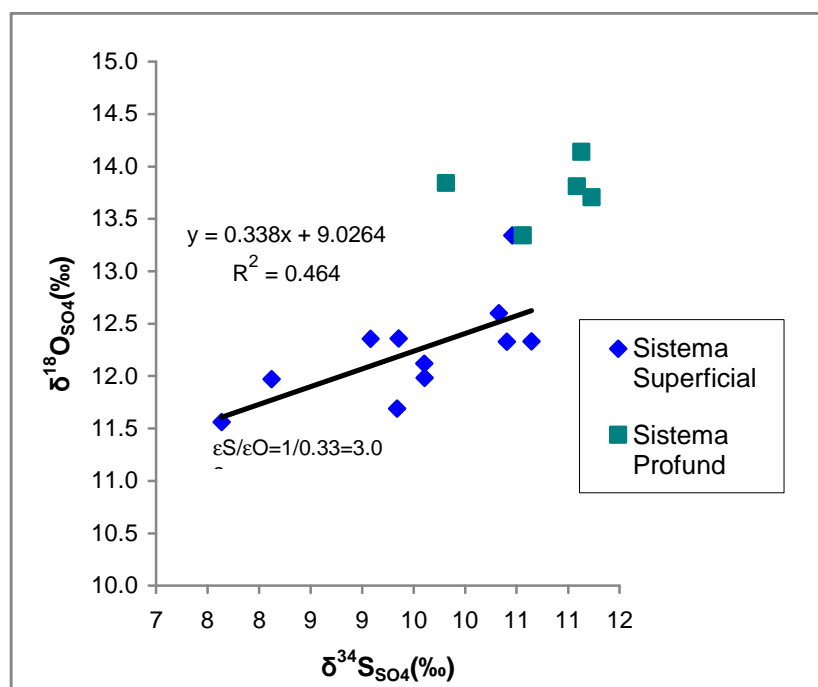


Figura.21 Diagrama del $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ de les mostres de Fonllosa separades entre el sistema superficial i profund.

4.7. Conclusions de l'estudi de Fonllosa.

Les principals conclusions de l'estudi són:

- La composició isotòpica de les mostres suggereixen que el nitrat prové de la nitrificació de l'amoni de fertilitzant orgànic (purí). No obstant això, no es pot descartar una influència menor per la nitrificació de l'amoni de fertilitzants sintètics amoniacals que hagin patit alts graus de volatilització i del nitrogen del sòl.
- Els isòtops de nitrogen i oxigen del nitrat mostren una correlació positiva amb una relació $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ de 1,23 dins del rang de desnitrificació d'aigües subterrànies trobat a la bibliografia. Això permet afirmar que estan tenint lloc processos de atenuació natural del nitrat al aquífer.

- Diferenciant les mostres que formen part del sistema superficial (S2, S4, S5, S6, Pou i Font) de les del sistema profund (S1 i S3) s'ha vist que només presenten desnitrificació les mostres del sistema superficial.
- S'ha estimat el grau de desnitrificació natural utilitzant els fraccionaments isotòpics extrems trobats a la bibliografia. El grau de desnitrificació varia en funció de si s'utilitza valors més o menys conservatius de fraccionament isotòpic. La atenuació natural varia entre 20-85% o entre 10-40%. Per fer una estimació més precisa es necessari realitzar experiments de laboratori per obtenir els fraccionaments propis del aquífer.
- Els resultats del estudi multi-isotòpic suggereixen que la desnitrificació que hi ha la parcel·la de Fonollosa no està associada a l'oxidació de sulfurs, i que podria estar associada a l'oxidació de matèria orgànica.
- La majoria de les mostres presenten una composició isotòpica que suggereixen que el sulfat prové principalment del ús de fertilitzants. No obstant això, no es pot descartar una influència menor de la dissolució dels guixos del Terciari.
- La correlació positiva entre l'oxigen i el sofre del sulfat ens verifica que hi ha sulfato-reducció, especialment en els pous del sistema superficial.

4.8. Propostes de millora del estudi de la atenuació natural a Fonollosa.

- Fer un estudi per caracteritzar hidrogeològicament millor la parcel·la de Fonollosa.
- Dissenyar una millor campanya de mostreig (com a mínim una cada estació, amb més piezòmetres de control, etc).
- Fer experiments de laboratori amb mostres de l'aquífer per tal de determinar el fraccionament isotòpic de l'aquífer estudiat i saber així de forma més precisa del percentatge de desnitrificació que es produeix a la parcel·la.
- Fer una caracterització microbiològica per tal de poder identificar els bacteris autòctons de l'aquífer implicats en el procés de desnitrificació.

5. Basses de Sant Vicenç – Atenuació induïda de nitrat

5.1. Introducció

La zona on s'ha estudiat l'atenuació induïda de nitrat ha estat en el sistema de recàrrega artificial de les Basses de Sant Vicenç (Figura. 22), concretament entre el "Pla de Can Coll" i el riu Llobregat. Aquestes dues basses excavades al terreny i sense impermeabilització artificial formen part del projecte ENSAT-LIFE, finançat per la Unió Europea, on estan vinculades les següents entitats: el Consell Superior de Investigacions Científiques (CSIC), la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), l'Agència Catalana de l'Aigua i la Comunitat d'Usuaris d'Aigües del Delta del Llobregat. El principal objectiu del projecte ENSAT és dur a terme una investigació per a la millora del coneixement de la tècnica de Recàrrega Artificial mitjançant basses a l'aqüífer del Baix Llobregat a Sant Vicenç dels Horts (Informe projecte Rasa, 2010).

La bassa situada aigües amunt actua com a decantador i presenta vegetació lateral mentre que la bassa d'aigües avall és per on es fa la infiltració de l'aigua a l'aqüífer. La superfície de la bassa de decantació és d'aproximadament 4000 m² i la d'infiltració de 5600 m². Les dues basses estan comunicades mitjançant una canonada de formigó de 1200 mm de diàmetre. La captació d'aigua es produeix aigües amunt, a uns 3 Km de distància de la bassa de decantació i l'aigua flueix cap a ella per gravetat. A la bassa d'infiltració es va col·locar una capa de compost vegetal per afavorir la degradació dels micro-contaminants.

El grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient de la Universitat de Barcelona (MAIMA), aprofitant que el grup de recerca del CSIC-UPC estava fent un seguit d'assajos a les basses, va fer un estudi sobre el potencial d'atenuació induïda del nitrat present a les aigües. Per això, es va fer un seguit d'assaigs, tant de traçadors (rodamina i bromur), com de bio-estimulants i la consegüent recollida de mostres per extreure'n resultats i poder valorar el possible ús d'aquest emplaçament per a futurs estudis d'atenuació induïda de la contaminació de nitrat. A més, també s'ha aprofitat la bio-estimulació amb etanol per estudiar si les condicions reductores que s'han assolit mitjançant l'adició d'etanol afavoreixen la degradació dels contaminants emergents presents en l'aigua del aquífer.

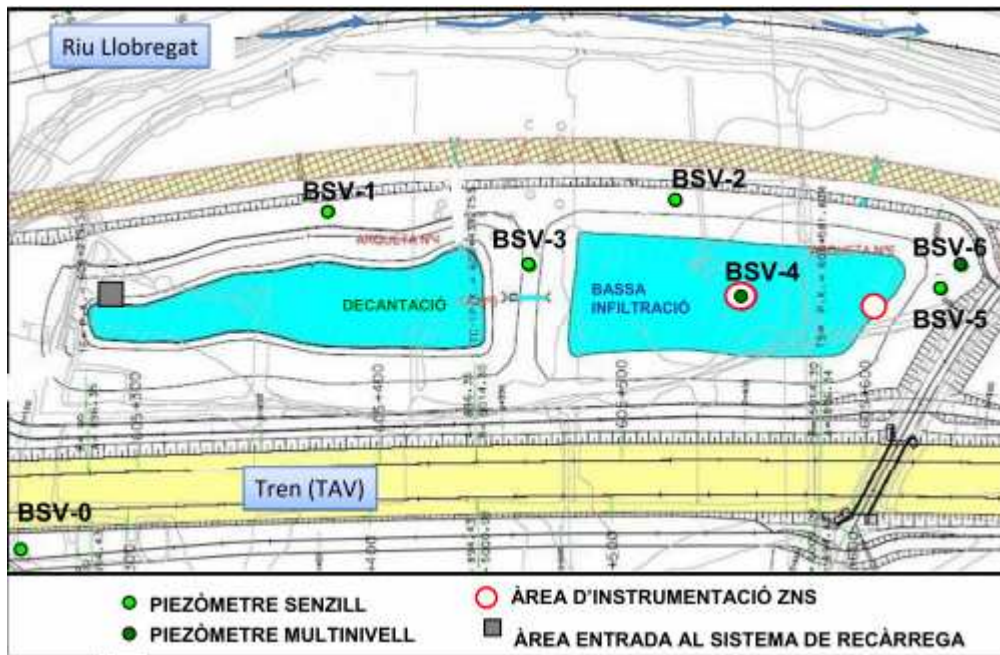


Figura.22 Situació de les basses de Sant Vicenç i distribució d'alguns piezòmetres de control. Informe Fase 1 del Projecte Rasa (CUADLL).

5.2 Zona d'estudi

A trets generals es pot dir que les basses estan ubicades sobre unes graves i sorres del Quaternari, les quals formen part d'una formació de major escala de graves, sorres i llims d'origen al·luvial recent que cap a l'est descansen sobre els materials sedimentaris de l'Holocè Superior (Figura.23).

Geològicament parlant, les basses de recàrrega no presenten aparentment cap discontinuïtat entre les graves que formen les diferents terrasses. En general no existeix cap nivell de llims o argiles que actuï com aquitard local desconnectant les graves de les terrasses i per tant, es considera tota la formació com una unitat permeable on sovint es troben connectades les terrasses superiors amb les inferiors. Val a dir, que a nivell local, es necessària una caracterització més acurada ja que hi pot haver algunes capes discontinües de llims.

A partir de les diferents columnes litològiques dels principals piezòmetres de la zona de les basses de Sant Vicenç (*Informe Projecte Rasa, 2010*), sembla que s'hi presentin nivells preferencials de graves, al voltant dels 15, 18 i 22 metres per on podria passar el flux amb més facilitat (Figura.1 del Annex).

En funció del cabal mig d'entrada a la bassa, 213.548 m³, es va estimar que el cabal mig d'infiltració és de 5475 m³/dia. A més, tenint en compte que la bassa presenta una superfície d'infiltració de 5.600 m³ es va obtenir una taxa d'infiltració d'aproximadament 1 m³/m² dia.

El cabal que circula per l'aquífer en condicions naturals és de l'ordre de 1.960 m³/dia. Per poder-lo calcular van ser necessaris: la permeabilitat hidràulica (K), d'uns 1000 m/dia, un gradient hidràulic de 0,0014, una superfície de la secció de la zona de 14 m gruix saturat i una amplada de 100 m, donant una superfície de 1400 m². (Projecte Rasa, 2009 i del Informe ENSAT, 2011).

La piezometria realitzada a partir de la relació dels nivells piezomètrics a la zona, tant per el sistema sense la influència de l'aigua de recàrrega de la bassa, com per la situació tenint en compte l'efecte de la recàrrega mostra que hi ha una anomalia que es mostra tant en el període de no recàrrega, com en el període de recàrrega. L'anomalia es presenta com un gradient hidràulic que va en sentit contrari a la direcció i sentit del flux. És a dir va del piezòmetre BSV-4.3 (situat dins la bassa) al piezòmetre BSV-3. Aquesta anomalia està produïda probablement per l'efecte previ de recàrrega a les basses, causant un augment dels nivells de dins la bassa de forma regional en comparació als del voltant (Informe ENSAT 2010) (Figura 2 i 3 del Annex).

5.4. Metodologia

5.4.1 Instrumentació

A les basses, existeix una infraestructura de 16 piezòmetres de control construïts prèviament a aquest estudi (Figura.23) (Taula.5).

Codigo piezòmetro	X	Y	Profundidad (m)	Ranurado (m)	COTA absoluta sobre tubo (msnm)
BSV-1	418536,59	4582164,25	24,5	6-24	17,48
BSV-2	418639,35	4581951,28	25	6-24	16,00
BSV-3	418564,17	4582027,21	23	5-23	16,80
BSV-4.1	418591,44	4581955,18	17,8	13,3-15,3	13,56
BSV-4.2	418591,44	4581955,18	11,7	10,7-11,7	13,56
BSV-4.3	418591,44	4581955,18	9,5	8,5-9,5	13,56
BSV-5	418632,55	4581872,71	21,5	5-23	15,81
BSV-6.1	418641,36	4581862,68	21	19-20	15,71
BSV-6.2	418641,36	4581862,68	18,1	17,1-18,1	15,71
BSV-6.3	418641,36	4581862,68	16,4	15,4-16,4	15,71
BSV-7	418642,42	4581868,97	21	6-20	16,07
BSV-8.1	418568,17	4581984,61	16	13-15	13,07
BSV-8.2	418568,17	4581984,61	13	10-12	13,07
BSV-8.3	418568,17	4581984,61	10	7-9	13,07
BSV-9	418645,32	4581817,63	26,6	9,4-24,4	19,03
BSV-10	418686,09	4581776,63	22,5	6-20	15,10

Taula.5 Característiques i ubicació dels piezòmetres de control. Extret del informe projecte ENSAT 2010

Durant la primera fase de l'estudi, fase inicial, es varen recollir mostres dels següents piezòmetres: BSV-1, BSV-2, BSV-8.1, BSV-8.2, BSV-8.3, BSV-5, BSV-9, BSV-10 i la pròpia bassa d'infiltració per tal de fer la caracterització hidrogeoquímica de les aigües subterrànies de l'emplaçament prèvia a la bio-estimulació. La segona fase de l'estudi, va incloure els assajos de traçadors (rodamina i bromur) i la injecció de l'agent bio-estimulant (etanol) en el punt BSV-5 i el mostreig en el piezòmetre BSV-9.



Figura.23 Ubicació dels principals piezòmetres del voltant de les basses (informe projecte ENSAT 2010)

5.4.3 Assajos

Per tal de realitzar l'experiment de bio-estimulació, serà necessari injectar a l'aquífer un o diversos compostos diluïts en aigua, per tant és imprescindible tenir un coneixement dels paràmetres hidràulics, de les trajectòries de fluxos d'aigua subterrània i de la connectivitat hidràulica dels diferents piezòmetres usats en l'experiment. Per aquest motiu, es fonamental realitzar amb caràcter previ o simultani un assaig de traçadors conservatius.

Un assaig de traçadors és una de les tècniques més aplicades per l'estudi, entre altres coses, de connexió hidràulica entre pous i trajectòries de fluxos d'aigua subterrània. És un assaig hidràulic que consisteix en injectar un traçador artificial i registrar el seu moviment al llarg d'una línia de flux. Un traçador es defineix com la matèria o l'energia transportada per les aigües subterrànies, i que ens permet obtenir informació sobre la direcció, la velocitat o ambdues característiques del moviment de l'aigua, i per tant, la d'un contaminant o substància que pogués ser transportat per aquesta (FCHIS, 2009). Les tècniques amb traçadors permeten per tant, determinar els paràmetres hidràulics i les connexions hidrogeològiques en aquífers.

Els assajos de traçadors que s'han dut a terme a l'emplaçament en el context d'aquest treball han estat assajos de flux uniforme o paral·lel (Figura 24). Per tal de dur a terme aquest tipus d'assajos són necessàries una sèrie de premisses:

- L'assaig s'ha de realitzar en condicions de flux natural paral·lel.
- El medi ha de ser homogeni i isòtrop.
- La velocitat del flux ha de ser constant, així com l'espessor de l'aquífer.
- No haurien d'existir fenòmens d'absorció, ni de degradació.

A més, també s'ha de seguir un protocol d'actuació:

- S'ha d'injectar el traçador en un pou/ piezòmetre
- En un pou/piezòmetre pròxim, i en la direcció del flux natural aigües avall del pou d'injecció es mesura l'evolució temporal de la concentració del traçador que està arribant.

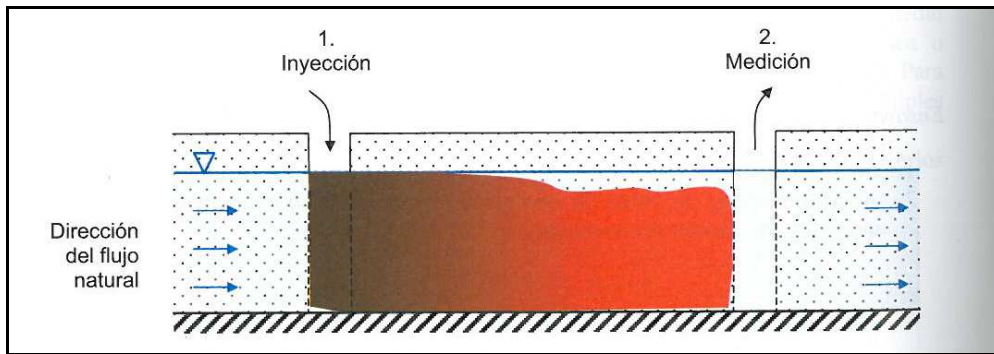


Figura.24 Assaig de flux uniforme o paral·lel amb dos pous, un d'injecció i un altre de mesura (FCHIS

Hidrogeología, 2009)

A més, es recomana que la concentració màxima que es mesuri a l'assaig sigui de l'ordre d'entre 100 i 1000 vegades superior al major valor de concentració corresponent a:

- Concentració mínima detectada
- Concentració pròpia de l'aqüífer (background).

En cap dels assajos portats a terme en aquest treball s'ha pogut calcular la massa recuperada ja que es tracta d'assajos en flux natural. Només s'hauria pogut calcular la massa recuperada si és tractes d'un assaig de traçadors induït, es a dir, bombejant des del pou de mostreig.

RODAMINA

A l'assaig de traçador portat a terme a l'emplaçament de les basses de Sant Vicenç es va injectar Rodamina al piezòmetre BSV-5 el 17 de Juliol de 2012, i amb el fluorímetre in-situ i a temps real es va mesurar de forma instantània la concentració d'arribada, al piezòmetre BSV-9 (Figura.23). La massa injectada de Rodamina va ser de 150 mg. Abans de la injecció, el traçador es va diluir amb 250 litres d'aigua subterrània el qual es va injectar en una pulsació de 15 min.

BROMUR I ETANOL

En el segon assaig de traçadors es va injectar bromur en continu durant 3 dies del 25 al 27 de juliol de 2012. Aquest assaig es va fer per tal de verificar que la injecció en continu (5 dies) d'etanol com a prova pilot de desnitrificació induïda arribava al punt de mostreig.

Per fer-ho es van instal·lar cinc dipòsits de 300 litres cadascun en sèrie, entre la bassa d'infiltració i el piezòmetre d'injecció BSV-5 (Figura.25). Els dipòsits es van connectar entre si amb mànegues. Per tal de fer una injecció en continu, es va instal·lar un dispositiu, que consistia amb un temporitzador que posava en funcionament una bomba, la qual era l'encarregada de fer circular l'aigua per les mànegues que s'havien instal·lat en els dipòsits cap a l'aqüífer. Per tal de no fer malbé la bomba, aquesta va funcionar 1 min cada quart d'hora aproximadament



Figura.25 Dipòsits amb la barreja de etanol més bromur per injectar al piezòmetre BSV-5.

Es van injectar 70 L de solució de bromur amb una concentració de 330 mg/L de forma continua sols en els dos primers dipòsits. Es va descartar fer la injecció de bromur durant tota la bio-estimulació, ja que es desconeix la possible afecció del bromur sobre la població microbiana de desnitrificants de l'aqüífer que es pretén estimular. La concentració i quantitat de solució de bromur es va determinar considerant que el cabal de l'aqüífer és de l'ordre de 1800 m³/dia (assumint una velocitat del flux de 10 m/dia, un gruix saturat de 14 m i una obertura de

plomall de 12 m), que la concentració de base de l'aqüífer de bromur és de 1 mg/l i que el cabal d'injecció és de 300 l/dia

La injecció d'etanol es va iniciar al mateix dia que la de bromur, el 25 de juliol de 2012, però en aquest cas, com que hi havia etanol en tots els cinc dipòsits la injecció va durar fins el 29 de juliol de 2012.

Per l'etanol, igual que per al bromur, es van fer els càlculs necessaris sabent que el cabal de secció era de $84 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ dia}$, que la concentració de nitrat a l'aqüífer és de 5 mg/l i que la relació etanol:nitrat òptima és de 3:4 (0.75 mols d'etanol per cada 1 mol de nitrat que es vol eliminar). Aquests valors estequiòmètrics estan basats en experiments de laboratori (Vidal-Gavilan, et al, in press). En resum, es van injectar 250 mg/dia.

5.4.2 Mostreig

El mostreig es va realitzar en el piezòmetre BSV-9, ja que presentava unes bones característiques per ser mostrejat a diferents profunditats i a més es localitzava dins de la línia de flux natural de l'aigua subterrània de les basses, tal i com varen mostrar els resultats de l'assaig de Rodamina. Es van mostrejar tres profunditats: 15, 18 i 23 metres. El mostreig es va fer amb un bailer i no amb una bomba per tal de no barrejar aigües de profunditats diferents. El protocol de mostreig va ser:

1. Preparació dels pots de mostreig.
2. Ús d'un bailer per cada profunditat, marcat amb la profunditat corresponent.
3. Mostreig de més a menys profunditat per tal d'evitar al màxim els processos de barreja degut al mostreig.
4. Extracció i processat de les mostres necessàries de cada profunditat.
5. Finalment és van emmagatzemar les mostres amb gel a la nevera.

De cada mostra es van fer els següents anàlisis Taula 6.

	NH ₄ ⁺	DIC	DOC	Anions	Cations	δ ¹⁵ N i δ ¹⁸ O NO ₃	δ ³⁴ S i δ ¹⁸ O SO ₄	Bromur	Reserva
Volum (ml)	6	PLE	PLE	4	10	10 (aprox.)	PLE	20 (aprox)	100
Recipient	Tub de plàstic de 7 ml	Ampolla de vidre de 25 ml	Ampolla de 25 mL muflada	Vacutainer de 10 mL (vidre)	Vacutainer de 10 mL vidre, netejat amb 1% HNO ₃	Vacutainer de 10 ml, posar cinta al tap	Tub de 50 ml (plàstic)	Tub de 30 mL (plàstic)	Pot de 100 mL plàstic
Filtrar	0,2	0,45	0,45	0,2	0,2	0,2	0,45	No	No
Preservar	-	-	HCl fins pH 3	50ul HgCl ₂ 100mM	Acidificar amb un 1% de HNO ₃	Basificar a pH > 14 amb una solució de KOH (aprox 0,5 ml de la solució preparada)	-	-	-
Emmagatzemar	Congelador	Nevera							

Taula.6 Protocol de mostreig i emmagatzematge de mostres

Aquests anàlisis s'han realitzat seguint la metodologia explicada en l'estudi de Fonollosa (Apart.4.3). Així mateix, s'han fet anàlisis de micro-contaminants mitjançant cromatografia líquida d'extracció de fase sòlida i espectrometria de masses en tàndem (SPE-LC-MS/MS) en algunes de les mostres (Aquestes analítiques han estat realitzades per el grup CSIC-IDAEA).

5.5. Resultats i discussions

5.5.1. Característiques hidroquímiques

Els resultats hidrogequímics de totes les mostres de les basses de Sant Vicenç s'han tractat amb el programa EasyQuim (Vázquez, 2002). Cal dir que s'han treballat amb dos blocs diferents: per una banda s'han treballat les mostres reconegudes com "inicials", mostres prèvies a l'experiment i recollides en diferents piezòmetres: BSV-1, BSV-2, BSV-5, BSV-8.1, BSV-8.2, BSV-8.3, BSV-9, BSV-10 i la pròpia bassa d'infiltració; i per altra s'han treballat les

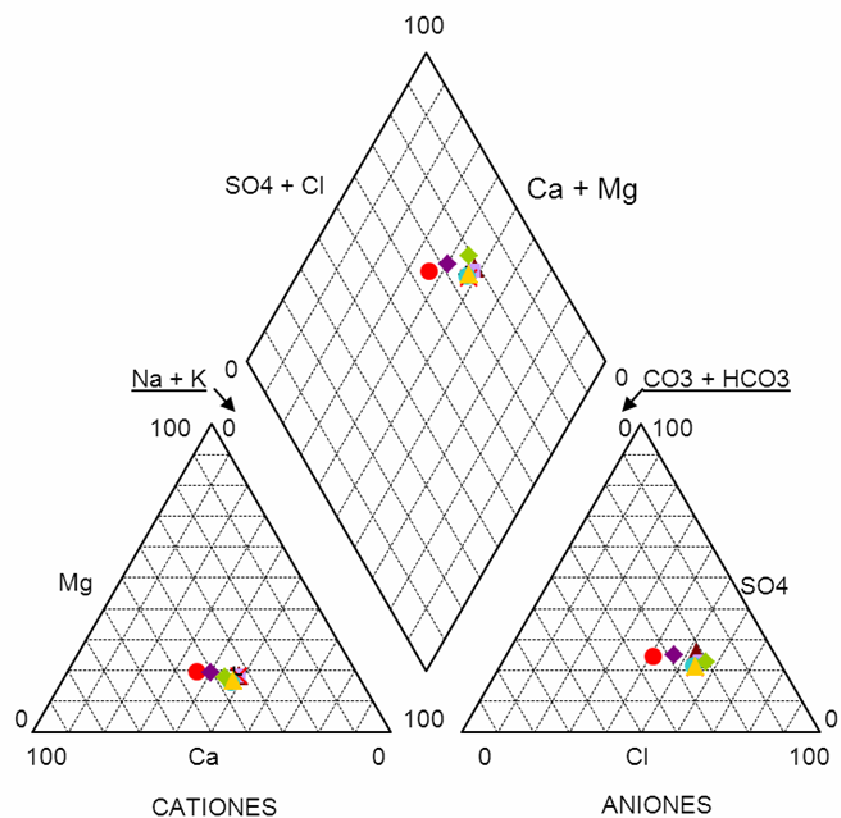
mostres conegudes com “la selecció final” que han estat tot el seguit de mostres recollides al piezòmetre BSV-9 a diferents profunditats posteriorment a la injecció d’etanol.

Tal i com es pot veure a les Figures.26 i 27, totes les mostres “inicials” presenten un comportament bastant semblant. Les mostres de la selecció inicial presenten una major proporció de calci envers els altres dos cations estudiats (magnesi i potassi). Pel que fa als anions, l’anió dominant en aquestes aigües és el clorur. Aquest domini del clor, es relaciona amb el fet que les aigües de l’aquífer procedeixen principalment de la recarrega d’aigües del riu Llobregat, i que aquest riu esta fortament afectat per la salinització de les aigües per les activitats mineres que hi ha la seva conca (Otero i Soler 2002, Rovira et al., 2006, Rovira et al., 2006, Otero et al., 2008).

Tot i que la gran majoria de les mostres de la selecció “final” presenten una composició molt semblant a les mostres inicials (Figures 28 i 29), n’hi ha algunes que es diferencien lleugerament de la resta. Les mostres SV-51 i SV-52 i SV-54 presenten un percentatge de sodi bastant més alt que la resta. Pel que fa el calci la mostra SV-51 té la menor proporció mentre que la SV-54 presenta un percentatge molt més elevat que els de la resta de les mostres.

DIAGRAMA DE PIPER

Mostres Inicials St. Vicenç (juliol'12)



● Sv-01 ◆ Sv-02 ▲ Sv-03 ■ Sv-04 × Sv-05 + Sv-06 ● Sv-07 ◆ Sv-08 ▲ Bassa

Figura 26. Diagrama de Piper de les mostres inicials de Sant Vicenç

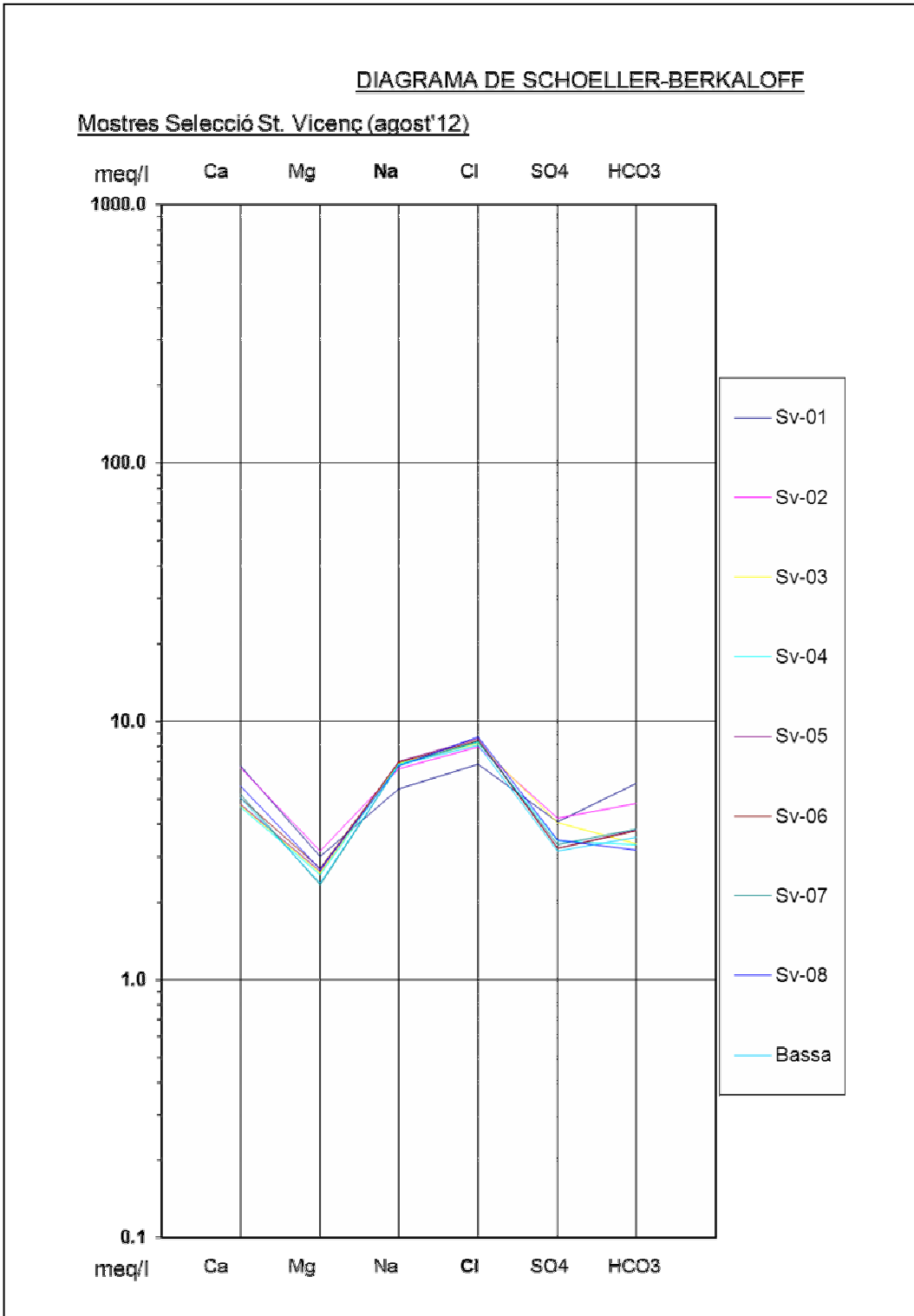


Figura.27 Diagrama de Schoeller de les mostres inicials de Sant Vicenç

DIAGRAMA DE PIPER

Mostres selecció St. Vicenç (agost'12)

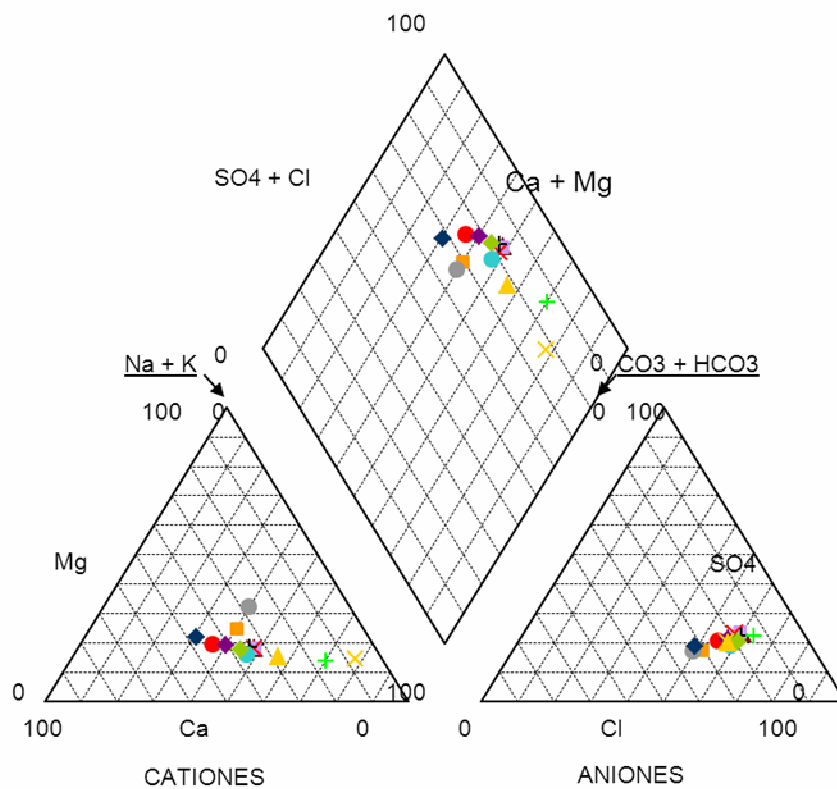


Figura 28 Diagrama de Piper de les mostres Selecció de Sant Vicenç

DIAGRAMA DE SCHOELLER-BERKALOFF

Mostres selecció St. Vicenç '12

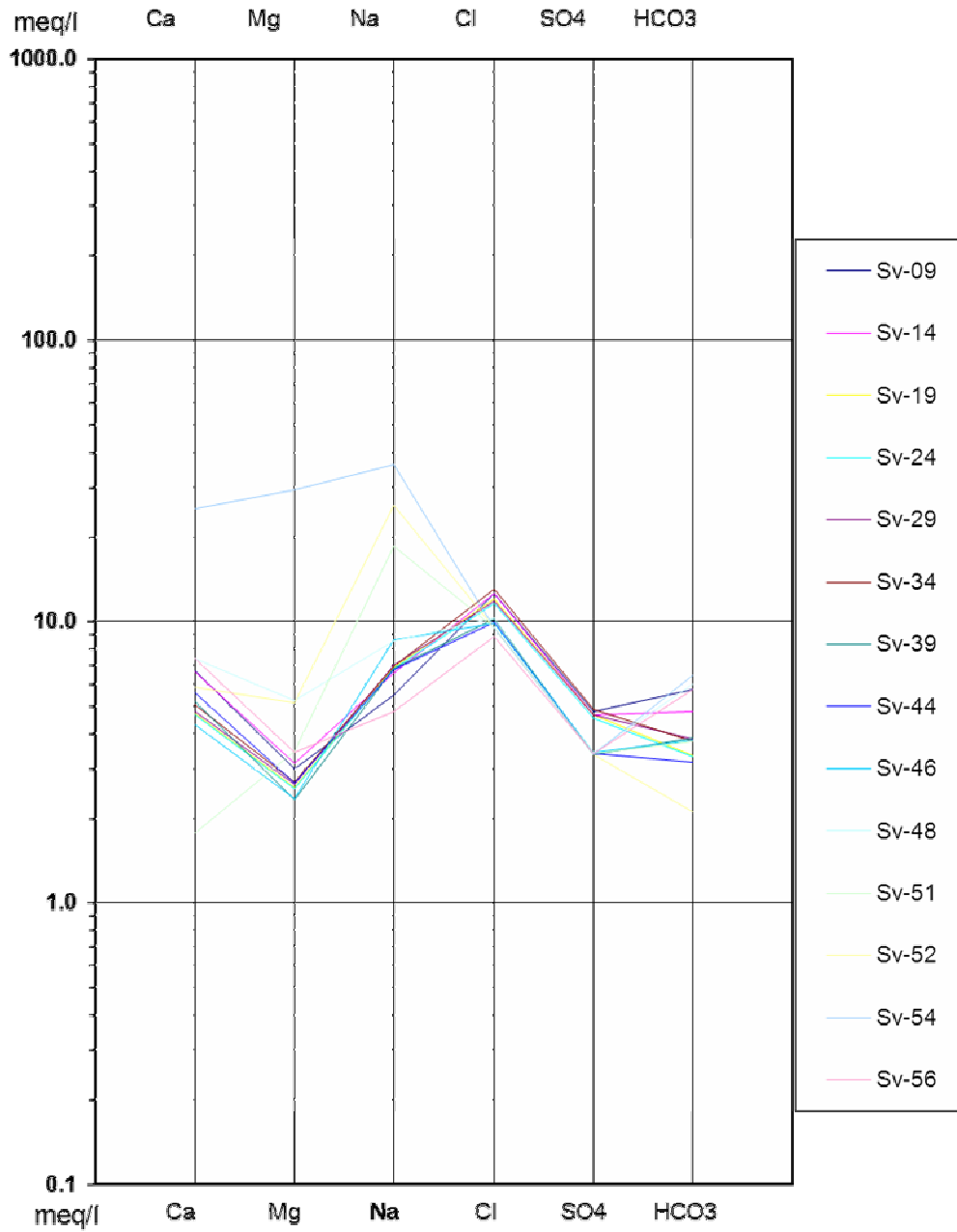


Figura .29 Diagrama de Schoeller de les mostres Selecció de Sant Vicenç

5.5.2. Assaig Rodamina

A la Figura.30, es presenten les mesures de Rodamina en el piezòmetre BSV-9 (punt de mostreig).

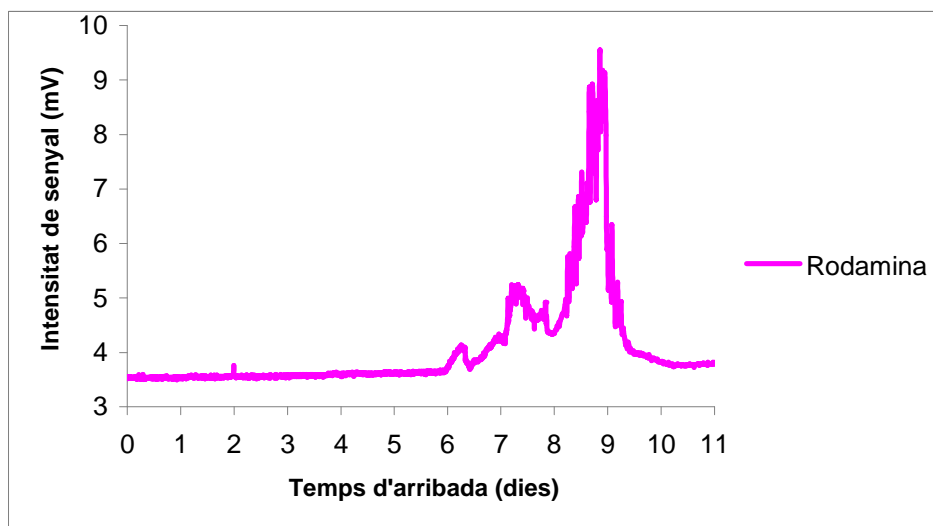


Figura.30 Representació de la intensitat de la senyal del fluorímetre en el canal de mesura de la Rodamina al piezòmetre BSV-9.

Els primers indicis de rodamina arribem al sisè dia, però el principal pic que es considera d'arribada és a partir del vuitè dia, on les mesures del fluorímetre mostren la màxima senyal d'intensitat de concentració, amb un valor proper a de 9 mV.

No s'ha pogut calcular la concentració de rodamina recuperada amb exactitud perquè, just en el moment que es va voler verificar la concentració inicial, es va detectar que aquesta interferia en un traçador d'un estudi previ. Però s'ha estimat que entre el piezòmetre BSV-5 (d'injecció de rodamina) i el BSV-9 s'ha recuperat un 5% del total de la injecció.

5.5.3. Assaig de bio-estimulació

INJECCIÓ BROMUR

Un cop injectat el bromur, s'aprecia que tot i que la concentració natural de l'aquífer és relativament alta, el temps d'arribada del bromur canvia segons la profunditat (Figura 31). Els primers indicis d'arribada de bromur es detecten després de 7 dies d'injecció a la profunditat de 23 m. Posteriorment, als 9 dies, s'observa un altre pic més important a la profunditat de 18 metres. Es pot deduir per tant, que la profunditat de 23 m sembla ser un nivell preferencial de circulació del flux, i en segon terme sembla haver un altre nivell preferencial a 18 m.

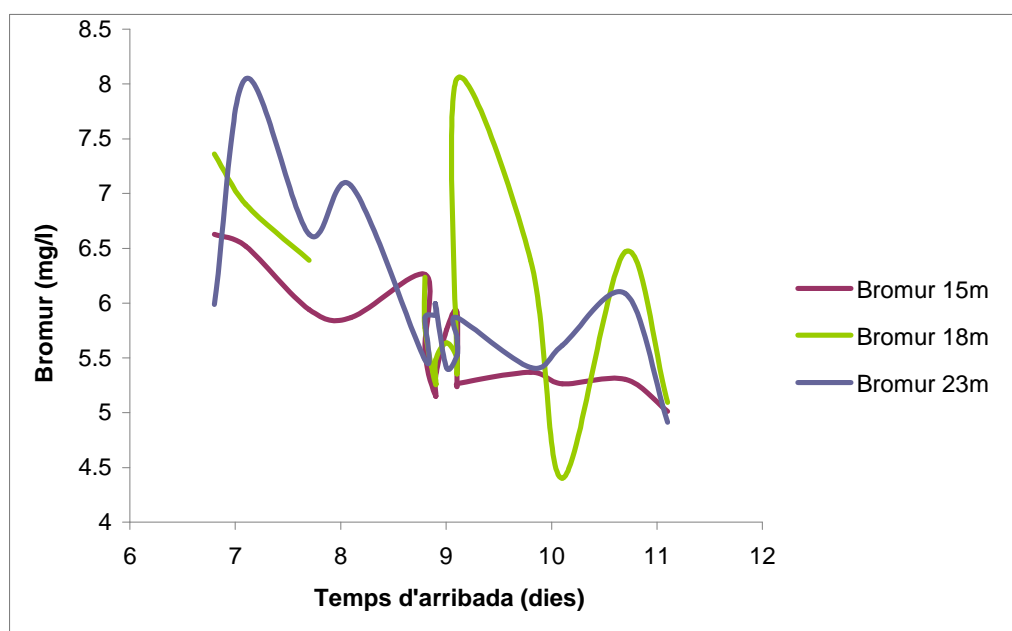


Figura. 31 Arribada del pic de bromur al piezòmetre BSV-9 a les diferents profunditats de mostreig.

Comparant els resultats trobats per a la rodamina i els del bromur (Figura.32) es pot observar que el pic d'arribada del bromur als 18 m és molt semblant al d'arribada de rodamina, tot i que el temps d'arribada pel bromur és d'un dia més tard que per a la rodamina. Aquest comportament s'atribueix a que l'entrada d'aigua del riu a la bassa va ser tancada el dia 3 d'agost de 2012 i per tant la pèrdua de pressió en l'aigua que es recarrega implica una disminució en la velocitat de transport, fet que justifica que el bromur arribi amb retard respecte la rodamina.

Aquests resultats, per tant, posen de manifest l'arribada de la massa d'aigua bio-estimulada al piezòmetre BSV-9, malgrat no ser possible mesurar in situ i/o "on-line" la concentració de etanol

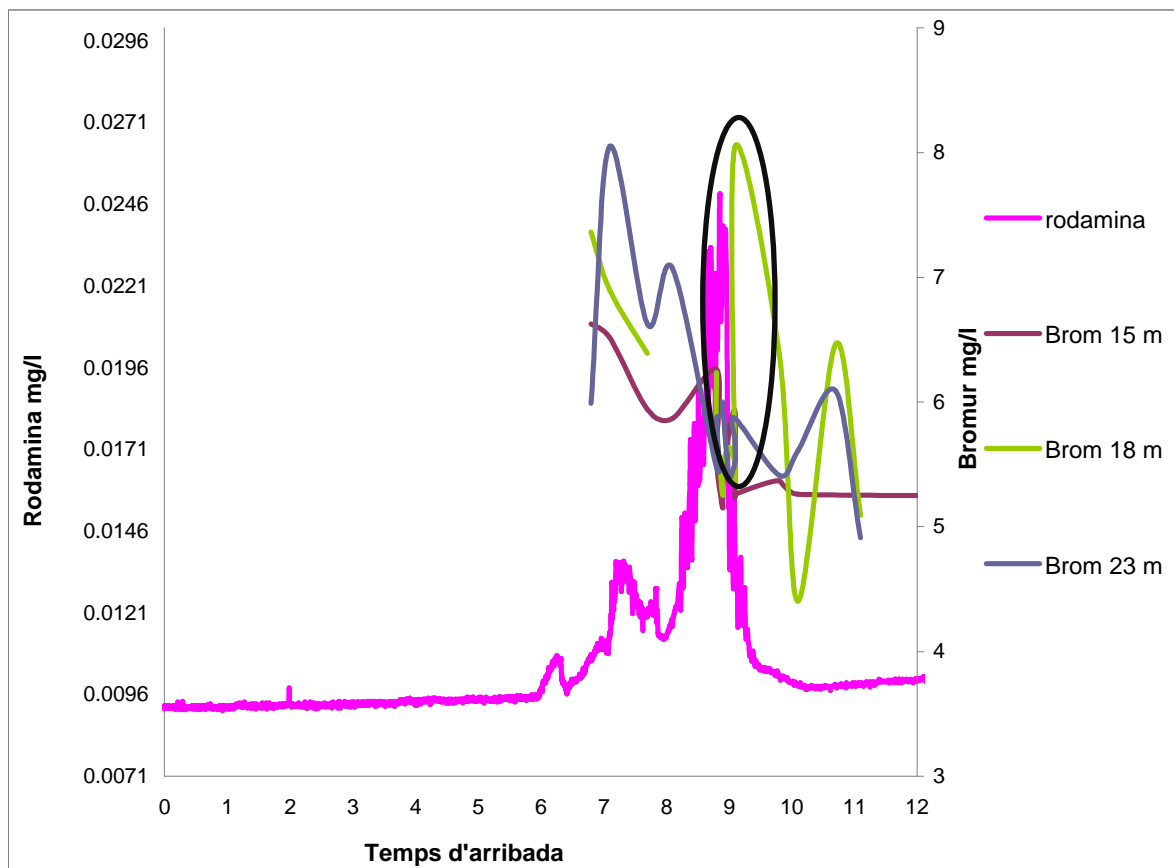


Figura.32 Comparació entre l'arribada del pic de rodamina i el de bromur al piezòmetre BSV-9

INJECCIÓ ETANOL

Per tal de poder avaluar si s'està donant desnitrificació, natural o induïda, a la zona de les basses, s'ha mesurat la concentració de nitrat tant a les mostres inicials (Figura.33) com a les mostres de la selecció mostrejades al pou BSV-9 dies després de la injecció d'etanol (Figura. 34).

Totes les mostres "inicials" presenten concentracions baixes de nitrat (< 3 mg/L) i en el cas del BSV-2 la concentració de nitrat és de (<0,0008 mg/L) (Figura 33). A més, en els piezòmetres

situats dins la bassa (BSV-8.1, BSV-8.2 i BSV-8.3 amb profunditats de 16, 13 i 10 m, respectivament) mostren com el nitrat disminueix amb la profunditat, fet que suggereix que es podria estar donant desnitrificació o dilució pels canals preferencials del flux.

A la Figura 33 es pot observar que totes les mostres "inicials" presenten concentracions baixes de nitrat (< 3 mg/L), i que la mostra BSV-2 té una concentració de nitrat insignificant (<0,0008 mg/L). A més, en els piezòmetres situats dins la bassa (BSV-8.1, BSV-8.2 i BSV-8.3 amb profunditats de mesura a 16, 13 i 10 m, respectivament) s'observa com la concentració de nitrat disminueix en profunditat, fet que suggereix que es podria estar donant desnitrificació o dilució per els canals preferencials del flux en profunditat.

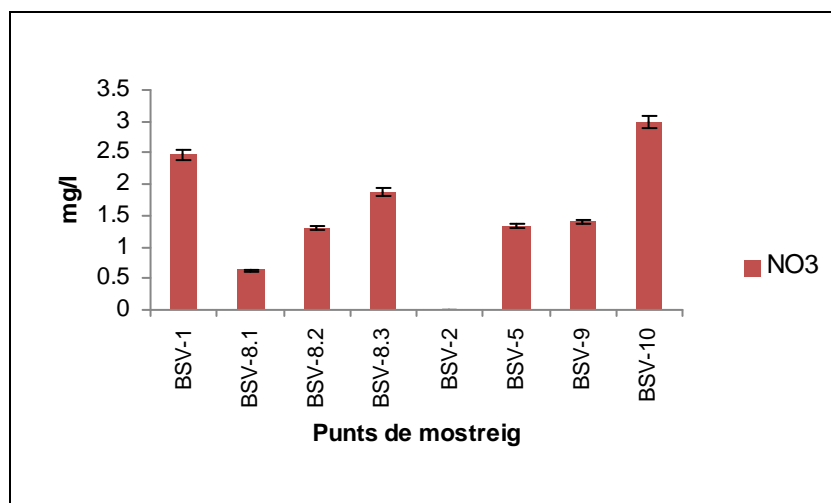


Figura. 33 Concentració de nitrat en els punts de mostreig inicials.

Analitzant el mostreig post-injecció al punt BSV-9 (Figura 34). Es pot observar que hi ha tres mostrejos que donen una elevada concentració de nitrat, fet que pot estar indicant que l'aquífer tingui un aport de nitrats desconeguts fins ara. En termes generals, la concentració de nitrat és més elevada a la profunditat de 15 m que no pas a 18 i 23 m, especialment a partir del tercer i quart dia de mostreig, que correspon amb la primera arribada de bromur, al punt BSV-9.

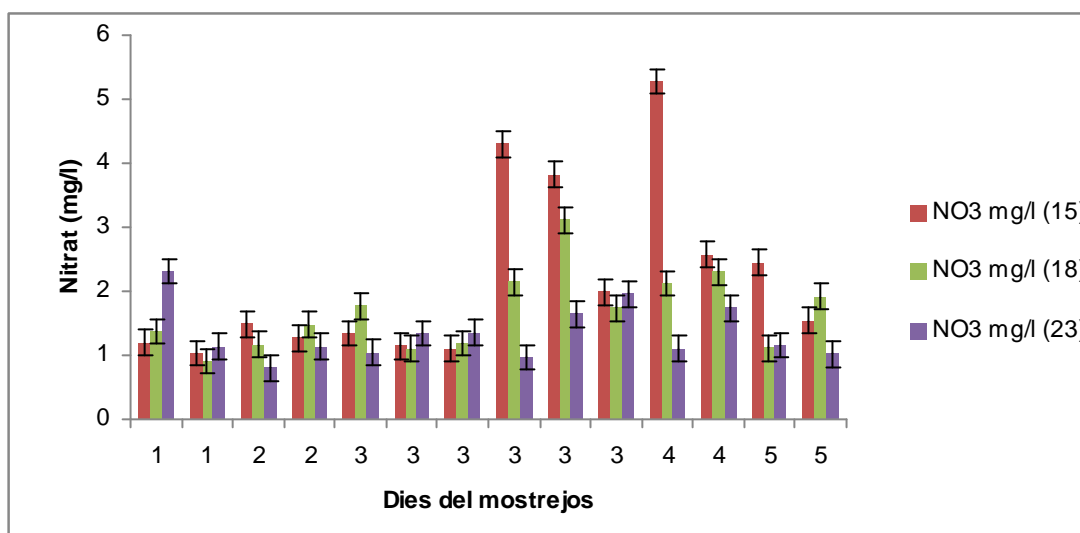


Figura.34 Diferents mostrejos efectuats al BSV-9 on s'avalua la concentració de nitrat en diferents profunditats.

Les mostres de Sant Vicenç mostren valors de $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ molt elevats (més de 19 i 11‰, respectivament), fet que indica que es tracta de mostres clarament desnitrificades (Figura 35). La majoria de les mostres, tant les inicials com les posteriors a la injecció d'etanol, presenten una composició isotòpica del nitrat molt semblant, fet que suggeriria que la desnitrificació no ha sigut deguda a la injecció de etanol. No obstant la ultima mostra de l'assaig presenta valors de $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ més alts (23,02 i 12,21), fet que suggereix que l'etanol pot estar bio-estimulant la desnitrificació.

Les mostres encerclades amb color blau a la Figura 35 presenten valors més pesats de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ i concentració de nitrat més elevada (Figura. 34) que el resta de les mostres, fet que podria indicar que potser aquestes tres mostres tenen influència de fertilitzants sintètics no amoniacals. Tal i com s'ha esmentat anteriorment aquestes tres mostres coincideixen amb l'arribada del bromur al punt BSV-9, pel que no es pot descartar que el bromur tingui traces de nitrat a la composició. Usant els valors extrems de $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ associats als processos de desnitrificació en aquífers trobats a la bibliografia (1,3 i 2,1 de Fukada et al. (2003) i Böttcher et al. (1990), respectivament), es pot hipotetitzar que el nitrat present a les mostres estudiades prové de la nitrificació del amoni de fertilitzants amoniacals o de la nitrificació del amoni de residus ramaders.

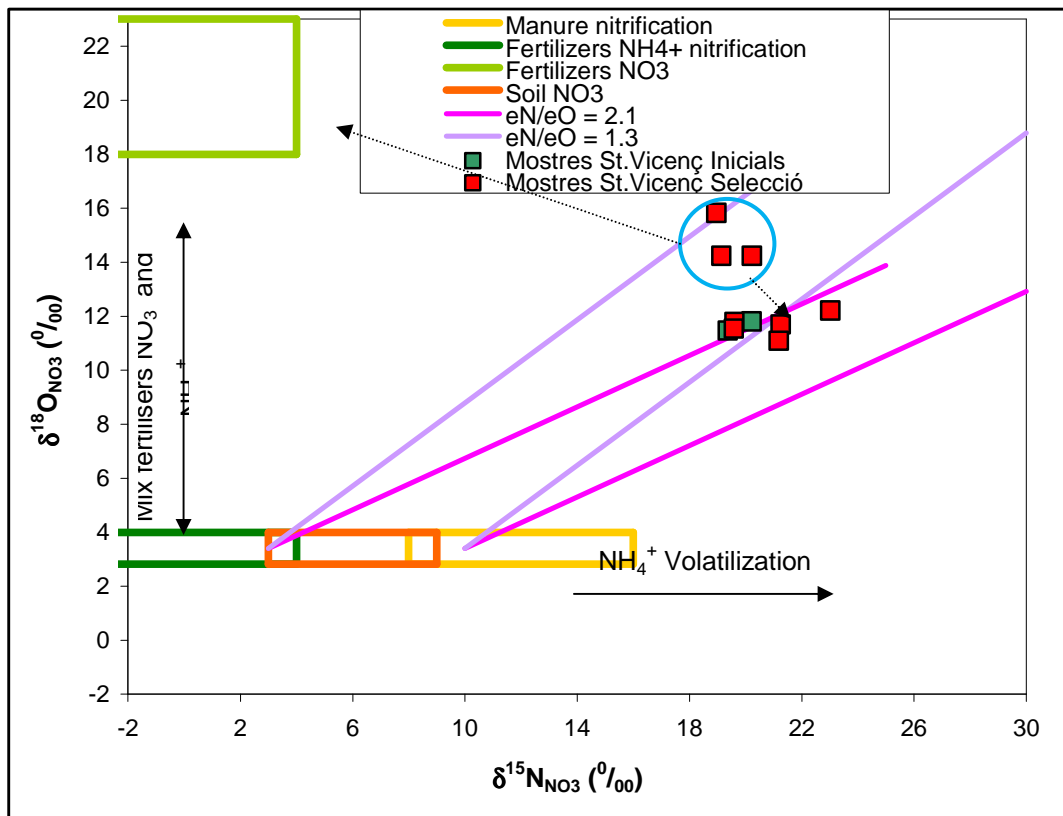


Figura.35 Diagrama del $\delta^{15}\text{N}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. Cada caixa representa la composició isotòpica del NO_3^- procedent de diferents fonts (Mengis et al., 2001), les línies representen el canvi en la composició isotòpica a causa de la desnitrificació. Les diferents pendents representen els valors extrems de la literatura per $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ (1,3 i 2,1 de Fukada et al. (2003) i Böttcher et al. (1990), respectivament).

De cara a saber quin és el grau d'atenuació natural que presenten les mostres de les Basses de Sant Vicenç, es representen diferents fraccionaments trobats a la bibliografia, ja que no es disposen dels fraccionaments propis de la zona d'estudi (Figura 36).

Depenent de la font de referència, els percentatges de desnitrificació a les Basses de Sant Vicenç oscil·len entre 99% i al voltant del 40%. Malgrat tot, aquestes dades han de ser considerades com meres aproximacions, ja que per poder quantificar amb una certa precisió el grau de desnitrificació, és necessari realitzar experiments de laboratori amb material del propi aquífer per tal de determinar els fraccionaments (ϵ) propis de l'àrea d'estudi. Es pot observar, que si assumim que la mostra final, amb valors més elevats correspon a una mostra desnitrificada de manera atenuada, aquesta correspondria aproximadament a una

desnitrificació inferior al 10%. Aquest valor, no és menyspreable, si es considera que l'experiment realitzat ha estat molt curt en el temps, i amb una dosificació baixa.

Per tant és recomanable seguir estudiant la desnitrificació induïda a les bassa Sant Vicenç amb un assaig de bio-estimulació més llarg en el temps per tal de veure si la desnitrificació induïda incrementa

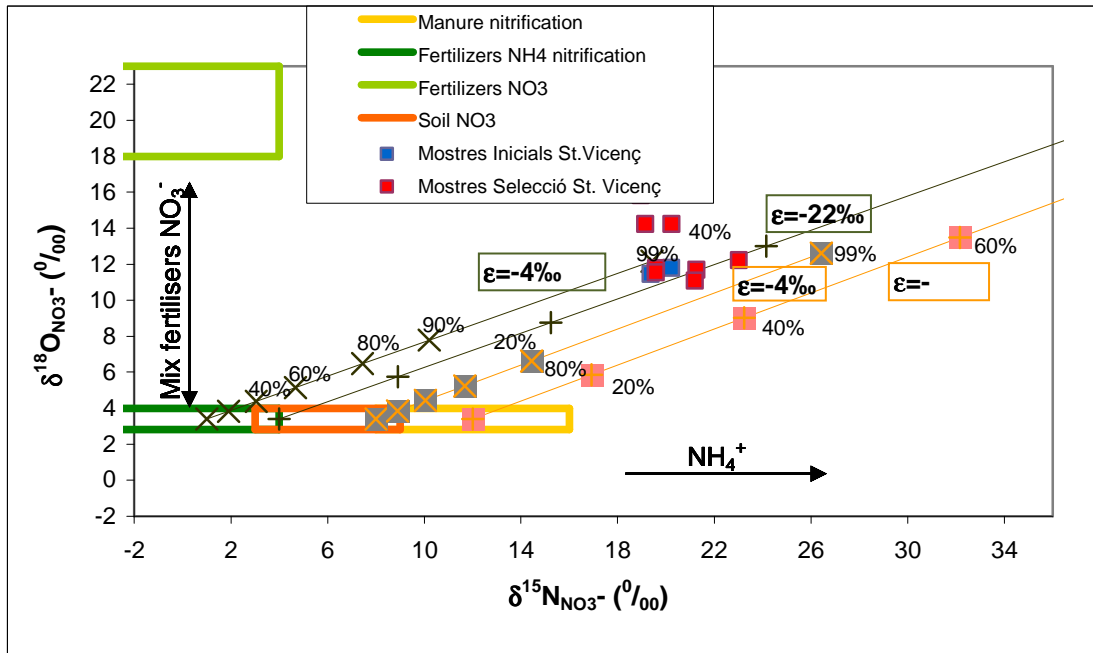


Figura.36 Diagrama del $\delta^{15}N$ vs. $\delta^{18}O_{NO_3}$ de les mostres de les Basses de Sant Vicenç amb les corbes teòriques de desnitrificació calculades per als fraccionaments de nitrogen extrems de -4‰ i -22‰ determinats per Pauwels et al. (2000) Aravena i Robertson (1998), respectivament i usant una relació $\epsilon N/\epsilon O$ de 2,1 (Fukada et al., 2003).

La composició isotòpica de l'oxigen del sulfat dissolt, es troba clarament en desequilibri isotòpic amb l'oxigen de l'aigua (Figura 37), projectant forà del camp del camp experimental de l'oxidació abiòtica o bacteriana de pirites, per tant s'ha d'interpretar el sulfat dissolt com originari de la dissolució de sulfats existents. Per el que fa les dades de $\delta^{18}O_{H_2O}$ s'han obtingut d'Otero, (2004) que va mostrear el riu Llobregat durant tres anys hídrics.

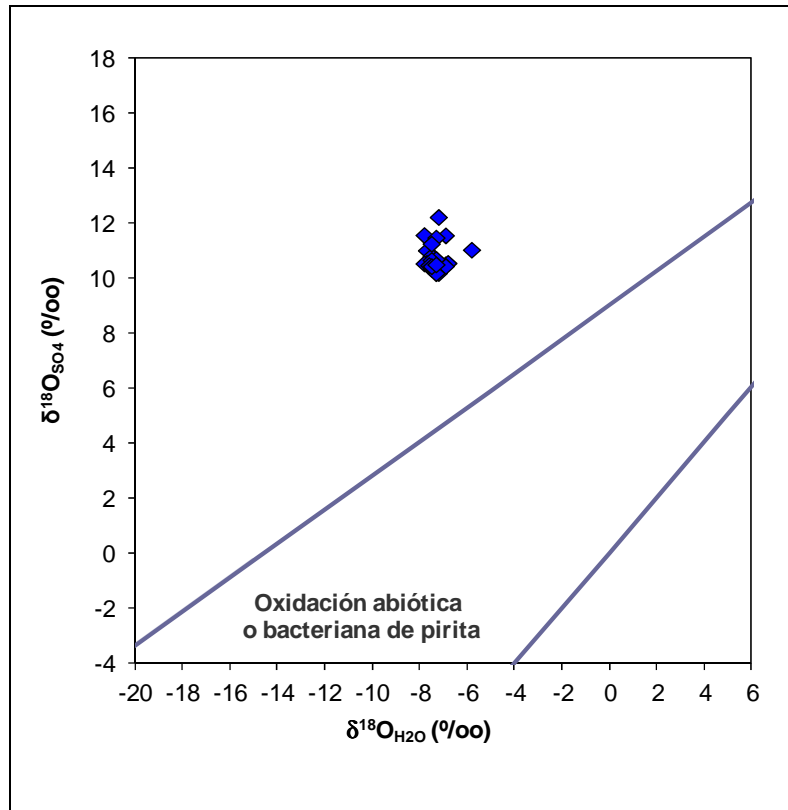


Figura.37. $\delta^{18}\text{O}$ dels valors de l'aigua vs. $\delta^{18}\text{O}$ del sulfat dissolt a La basa de recarrega artificial de Sant Vicenç. L'àrea entre les línies blaves indica el rang experimental dels sulfats procedents de l'oxidació abiòtica o bacteriana de pirites, (Van Stempvoort i Krouse , 1994).

Aquests resultats permeten descartar que la desnitrificació sigui autòtrofa. En el cas de que la desnitrificació fos heterotròfica hauria de resultar en una disminució de la concentració de nitrat i de la $\delta^{13}\text{C}$ dels bicarbonats juntament amb un augment de la concentració de bicarbonats i de la $\delta^{15}\text{N}$ i la $\delta^{18}\text{O}$ del nitrat dissolt. Malauradament, en el moment de redactar aquesta memòria encara no es disposa dels resultats isotòpics del carboni. Probablement aquesta desnitrificació heteròtrofa estaria relacionada amb la capa de compost instal·lada en el llit de les bases.

Respecta als resultats isotòpics del sulfat, la majoria de mostres estudiades cauen dins la caixa de fertilitzants sintètics (Figura 38), d'acord amb les mostres analitzades per Otero (2004), fet que confirma que la gran majoria del sulfat procedeix dels fertilitzants sintètics. Algunes de les mostres presenten valors més pesats de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ fet que pot indicar la influència de guixos i/o residus miners provinents de la ruptura de la salmorres aigües amunt de Sant Vicenç dels Horts (Figura.39).

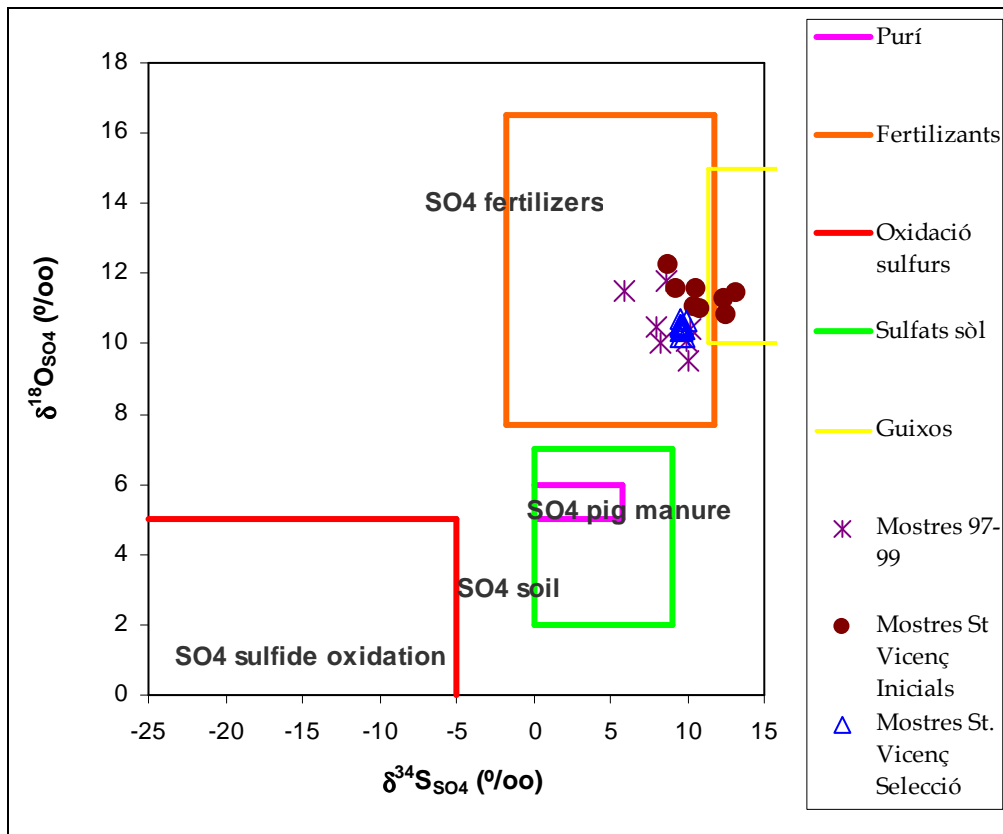


Figura.38. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ vs $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$. Les diferents caixes representen les diferents procedències del sulfat. Els valors dels purins són trets de Otero et al. (2007) i Cravotta (1997), el sulfat del sòl és de Clark i Fritz (1997), els valors de fertilitzants són de Vitòria et al. (2004b), i els valors del guix representen la composició isotòpica típica dels guixos del Terciari, $\delta^{34}\text{S}$ entre 11.4‰ i 21‰ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ entre 10‰ i 15‰ (Claypool et al., 1980; Soler et al., 2001; Otero et al., 2002). Els residus miners solen presentar valors de $\delta^{34}\text{S} > 18‰$ (Otero et al., 2002). A més de les mostres de Sant Vicenç de aquest treball (inicials i posteriors a la injecció d'etanol) s'han representat també les mostres del pou 49 de Otero (2004).

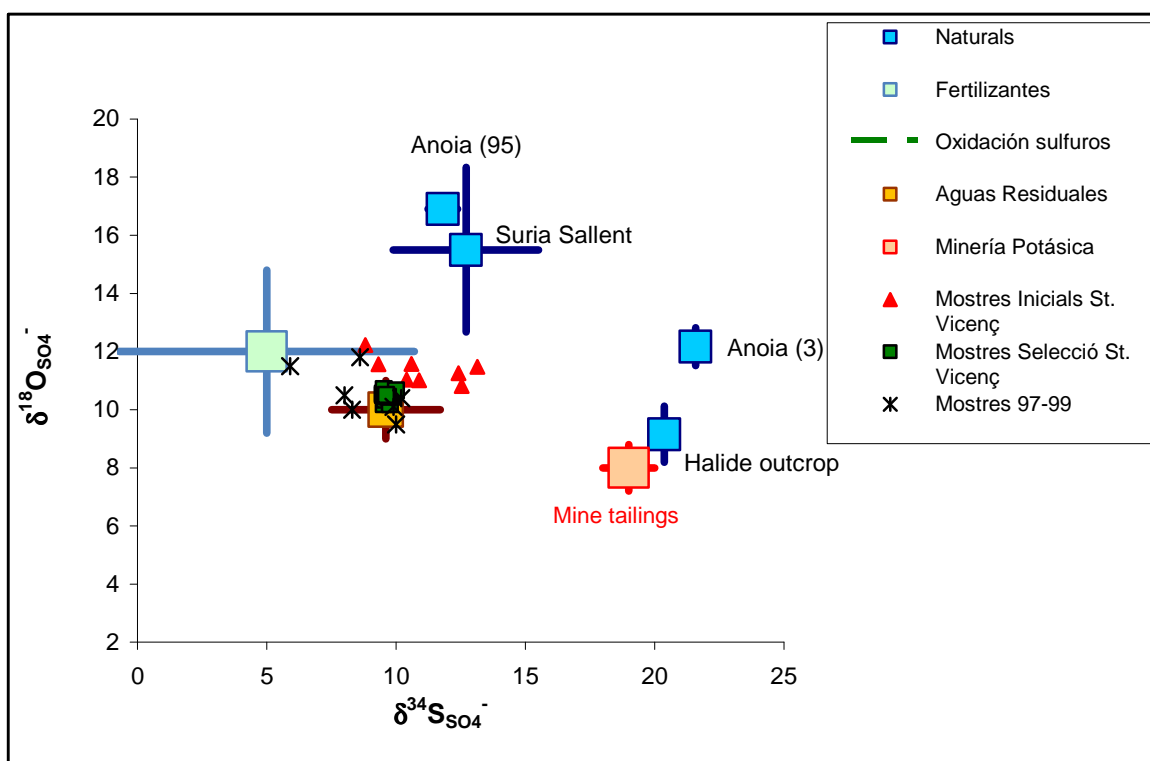


Figura.39. $\delta^{18}O_{SO_4}$ vs $\delta^{34}S_{SO_4}$ on es mostra amb més detall la composició isotòpica típica de sulfats procedents de fertilitzants (Vitòria et al., 2004b), de dissolució de evaporites, d'aigües residuals i de residus miners (Otero et al., 2002). A més de les mostres de Sant Vicenç de aquest treball (inicials i posteriors a la injecció d'etanol) s'han representat també les mostres del punt de mostreig del riu Llobregat nº 49 d' Otero (2004).

A l'estudi també s'han analitzat els principals micro-contaminants a l'aigua de la bassa, en el piezòmetre BSV-9 abans i després de la bio-estimulació amb etanol (Figura.40) per estudiar si les condicions reductores que s'han assolit mitjançant l'addició d'etanol afavoreixen la degradació dels contaminants emergents presents en l'aigua del aquífer.

Els resultats suggereixen que alguns dels micro-contaminants (1-H-Benzotriazole i Tolytriazole) presenten degradació induïda per les condicions redox afavorides per la recàrrega artificial. No obstant el valor de l'error analític és massa gran per extreure uns resultats conclouents, i caldria repetir l'experiment amb una bioestimulació més llarga en el temps, per confirmar aquesta

dada. Per tant es recomana repetir l'experiment en un futur per tal de validar els resultats trobats.

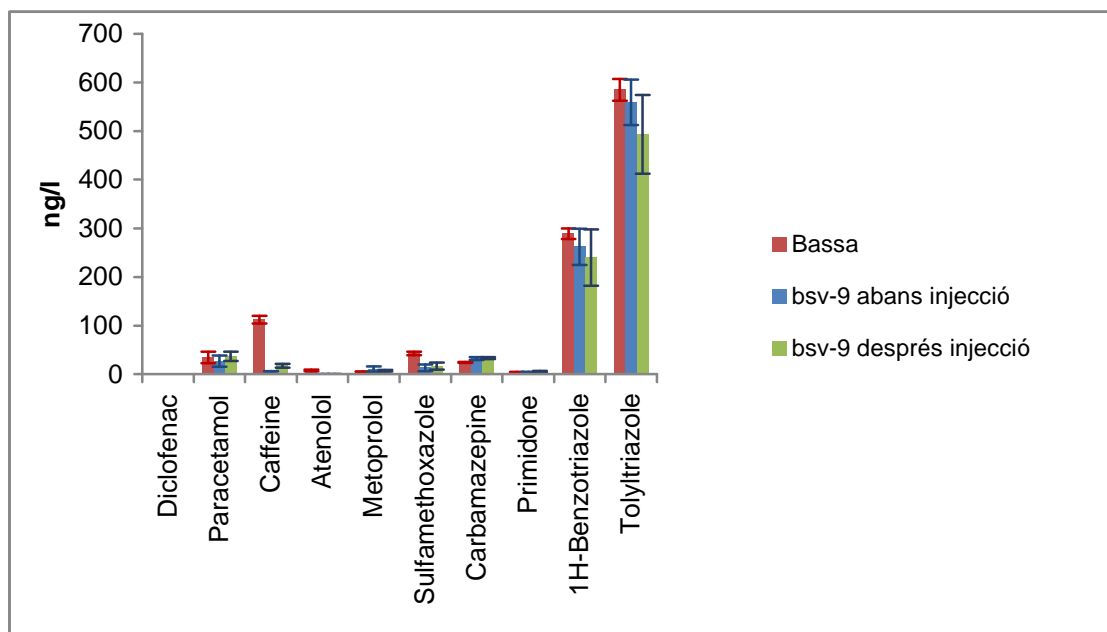


Figura.40 Anàlisi dels principals micro-contaminants a les Basses de Sant Vicenç dels Horts

5.6. Conclusions de l'estudi Sant Vicenç

- Les columnes litològiques indiquen que el flux no arriba de forma homogènia al llarg de tot el gruix saturat, indicant que i poden haver canals preferencials de circulació.
- Amb l'assaig de rodamina es verifica que el flux es preferencial.
- Els dos traçadors (rodamina i bromur) han presentat comportament similars.
- Tres mostres post-injecció d'etanol presenten una concentració de nitrat significativa, fet que fa pensar que hi ha un altre aport de nitrats a l'aqüífer. Els resultats isotòpics suggereixen que aquest nou aport de nitrat és degut a l'influència de nitrat precedent de fertilitzants sintètics.
- Les mostres de les Basses de Sant Vicenç ja mostraven una important desnitrificació abans dels assajos realitzats. Els resultats isotòpics de les mostres presenten valors

molt elevats de $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (més de 19 i 11‰). No obstant sembla ser que d'injecció d'etanol ha pogut induir desnitrificació a les últimes mostres de l'assaig.

- La majoria de les mostres presenten una composició isotòpica que suggereixen que el sulfat prové del ús de fertilitzants. Algunes de les mostres analitzades presenten una $\delta^{34}\text{S}$ molt més pesada fet que indicaria que és sulfat procedent de la dissolució de guixos o de residus miners procedents de les aigües del riu Llobregat, descartant la presència de sulfats procedents de l'oxidació de sulfurs.
- S'ha estimat el grau de desnitrificació natural utilitzant els fraccionaments isotòpics extrems trobats a la bibliografia. El grau de desnitrificació varia en funció de si s'utilitza valors més o menys conservatius de fraccionament isotòpic. La atenuació induïda varia entre 90-95% o entre 50%. Per fer una estimació més precisa es necessari realitzar experiments de laboratori per obtenir els fraccionaments propis del aquífer.
- Assumint que la darrera mostra presenta un lleuger increment en el grau de desnitrificació relacionat amb la estimulació realitzada, s'ha estimat el grau de desnitrificació induïda en un 5-10 %. Aquest valor s'ha de prendre amb molta cura, i son necessaris assajos de mes durada per tal de confirmar aquesta conclusió
- Els resultats del estudi multi-isotòpic suggereixen que la desnitrificació que hi ha les Basses de Sant Vicenç no està associada a l'oxidació de sulfurs però sí a l'oxidació de matèria orgànica. Aquesta matèria orgànica podria estar relacionada amb la capa de compost instal·lada en el llit de les bases.
- Tot i que no hi ha dades suficients, alguns dels micro-contaminants sembla que s'han degradat degut a l'injecció d'etanol.

5.7. Propostes de millora

- Continuar estudiant els processos de desnitrificació a les Basses de Sant Vicenç amb assajos de bio-estimulació.
- Mostrejos a diferents profunditats .
- Augmentar la duració de l'assaig.

6. Conclusions Finals

L'emplaçament de Fonollosa mostra clarament l'existència d'atenuació natural segurament heteròtrofa. Per tant, aquest emplaçament es proposa com a parcel·la idònia per a ser usada com a zona pilot per futures investigacions d'Atenuació Natural Monitoritzada (ANM), sempre i quant es col·loqui tota la infraestructura necessària.

Els resultats trobats de l'assaig d'atenuació induïda mitjançant bio-estimulació amb etanol a les Basses de Sant Vicenç dels Horts no han estat els esperats. Totes les mostres estudiades estan afectades per desnitrificació prèviament a l'assaig, possiblement deguda a l'influència de la capa de compost vegetal instal·lada a la bassa d'infiltració. Malgrat tot, cal destacar que la darrera mostra (SV-56 la més afectada per la bio-estimulació) sembla mostrar un increment de la desnitrificació deguda a l'injecció d'etanol. Aquest fet, juntament amb la curta durada de la bio-estimulació portada a terme en aquest treball per motius logístics, ens fa recomanar repetir l'experiment amb un període de bio-estimulació més llarg per tal de confirmar aquest aspecte. Si aquest fos el cas, aquest emplaçament reuniria les característiques idònies com a zona pilot d'atenuació induïda durant la recarrega artificial.

7. Bibliografia

- Aharon P. And Fu B. (2000) Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionation at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 233-246.
- Aharon P. and Fu B. (2003) Sulfur and oxygen isotopes of coeval sulfate-sulfide in pore fluids of cold seep sediments with sharp redox gradients. *Chem Geol.*195, 201-208.
- Andersson, K.K., and Hooper, A.B. (1983) O₂ and H₂O are each the source of one O in NO₂⁻ produced from NH₃ by *Nitrosomonas*: ¹⁵N-NMR evidence. *FEBS Lett* 164: 236-240.
- Aravena, R., and Mayer, B. (2009). Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. In C. M. Aelion, P. Höhener, D. Hunkeler, and R. Aravena (Eds.), *Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation* (pp. 203–246). Boca Raton: CRC Press.
- Aravena, R. and Roberston, W.D. (1998). Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large –flux septic system plume. - *Ground Water*, 36 (6), 975-981.
- Barbieri, M.; Carrera, J.; Ayora. C.; Sanchez-Vila. X.; Licha.T.; Nödler, K.; Osorio, V.; Pérez, S.; Köck-Schulmeyer, M.; López de Alda, M.; Barceló, D. (2012) Formation of diclofenac and sulfamethoxazole reversible transformation products in aquifer material under denitrifying conditions: Batch experiments. *Science of the Total Environment*,426, 256-263.
- Borden, A.; Brusseau, M.; Carroll, K.C.; McMillan, A.; Akyol, N.; Berkompas, J.; Miao, Z.; Jordan, F.; Tick, G.; Waugh, J.; Glenn Ed.. Ethanol addition for enhancing desnitrification at the uranium mill tailing site in monument valley, AZ. *Water Air Pollut* (2012) 223:755-763.
- Böttcher, J.; Strebel, O.;Voerkelius, S.; Schmidt, H-L. (1990). Using isotope fractionation of nitrate – nitrogen and nitrate – oxygen for evaluation of microbial denitrification in sandy aquifer. *Journal of hydrology*, 114, 413-424.

- Böttcher, M.E.; Thamdrup, B.; Vennemann, T.W. (2001). Oxygen and sulfur isotope isotope fractionation associated with bacterial disproportion of elemental sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1601-1609.
- Cantor, K. P. Water contaminants and cancer: Drinking water and cancer. *Cancer causes and control*, 1997, 8, pp.292-308.
- Carrey, R. ; Otero, N.; Soler, A.; Vidal-Gavilan, G. ; Ayora, C. ; Gómez Aldaya, J.J. Atenuación inducida mediante glucosa en aguas subterráneas contaminadas por nitrato: Ensayo en microcosmos de flujo continuo. *Revista sociedad española de minerología. Macla nº15*. Setiembre 2011.
- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R., and Parkin, G. (1999) Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *J Contam Hydrol* 37: 45-67.
- Christensen, TH.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P.; Jensen, D.; Christensen. JB.; Baun, A., et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem* 2001; 16(7): 659-718.
- Clark, I. and Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Claypool, G.E.; Holser, W.T.; Kaplan, J.R.; Sakai, R. and Zak, I.(1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation. *Chemical Geology* 28(3-4), 199-260.
- Cravotta, C.A. (1997) Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the Lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. In *US Geological Survey Water-Supply Paper*. Washington (DC): US Geological Survey, p. 104.
- Cravotta, C.A. (1998) Effect of sewage sludge on formation of acidic ground water at a reclaimed coal mine. *Ground Water* 36: 9-19.
- CUSTODIO, E.; R. LLAMAS. 1983. (2ª Ed.). *Hidrología Subterránea*.
- DeVito, K.J.; Fitzgerald, D.; Hill, A.R.; Aravena, R., 2000. Nitrate dynamics in relation to lithology and hydrologic flow path in a river riparian zone. *J. Environ. Qual.* 29, 1075-1084.

- Engesgaard, P., and Kipp, K.L. (1992) A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: a case of nitrate removal by oxidation of pyrite. *Water Resour Res* 28: 2829-2843.
- Fan, A. M.; Steinberg, V.E. (1996). Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: An update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 23:35-43.
- Fritz, P.; Basharmal, G.M.; Drimmie, R.J.; Ibsen, J.; Qureshi, R.M. (1989). Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate. *Chem. Geol.* 79, 99-105.
- Fukada, T.; Hiscock, Dennis, P.F.; Grischek, T.; 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Resources*. 37, 3070-3078.
- Horibe, Y., Shigehara, K., and Takakuwa, Y. (1973) Isotope separation factor of carbon dioxide–water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J Geophys Res* 78: 2625-2629.
- Kendall, C.; Elliott, E.M. and Wankel, S.D., 2007. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. Chapter 12, In: R.H. Michener and K. Lajtha (Eds.), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 2nd Edition, Blackwell Publishing, p.375-449.
- Knöller, K., Vogt, C., Richnow, H.H., and Weise, S.M. (2006) Sulfur and Oxygen Isotope Fractionation during Benzene, Toluene, Ethyl Benzene, and Xylene Degradation by Sulfate-Reducing Bacteria. *Environ Sci Technol*, 40: 3879-3885.
- Kölle, W., Strebel, O., and Böttcher, J. (1985) Formation of sulfate by a microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply* 3: 35-40.
- Menció, A.; Folch, A.; Mas-Pla, J.. Identifying key parameters to differentiate groundwater flow Systems using multifactorial analysis. *Journal of Hydrology* 472-473 (2012) 301-313.
- Mengis, M.; Schiff, S.L.; Harris, M.; English, M.C.; Aravena, R.; Elgood, R.J.; MacLean, A., 1999. Multiple geochemical and isotope approaches for assessing ground water NO₃⁻ elimination in a riparian zone. *Ground Water* 37, 448-457.

- Mengis, M.; Walther, U.; Bernasconi, S.; Wehrli, B.; 2001. Limitation of using $\delta^{18}\text{O}$ for the sources identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 35 1840-1844.
- Mizutani, Y. and Rafter, T.A. (1969) Oxygen isotopic composition of sulphates: Part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. *N.Z.J. Sci.* 12,60-68.
- Mook, W.G. (2002). Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Principios i aplicaciones. Programa hidrológico internacional. Publicaciones del Instituto geológico y minero de España. Serie: Guías y Manuales nº1
- Otero, N.; Canals, A., and Soler, A. (2007) Using dual – isotope data to trace the origin and processes of dissolved sulphate a case study in Calders stream (Llobregat basin, Spain). *Aquat Geochemistry* 13:109-126.
- Otero, N.; Menció, A.; Torrentó, C.; Soler, A.; Mas-Pla, J. (2007) Estudio multi-isotópico de la atenuación natural de la contaminación por nitratos en un sistema acuífero regional: Plana de Vic (Osona, NE España). *Geogaceta*, 41.
- Otero, N.; Soler, A.. Los isótopos de azufre como trazadores de la influencia de la minería potásica en la salinización de las aguas subterráneas de la cuenca del Llobregat (NE España).In: A. Medina; J. Carrera i L. Vives (eds.): *Las Caras del Agua Subterráneas*. Instituto Geológico y Minero de España. Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas: 421-428 (2001).
- Otero,N.; Soler,A.. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash minino groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). *Water Research*, 36: 3989-4000 (2002)
- Otero, N.; Soler, A.; Canals, A..Controls of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). *Applied Geochemistry* 23 (2008) 1166-1185.
- Otero, N.; Torrentó, C.; Soler, A.; Menció, A.; Mas-Pla, J.. Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hudrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133 (2009) 103-113.

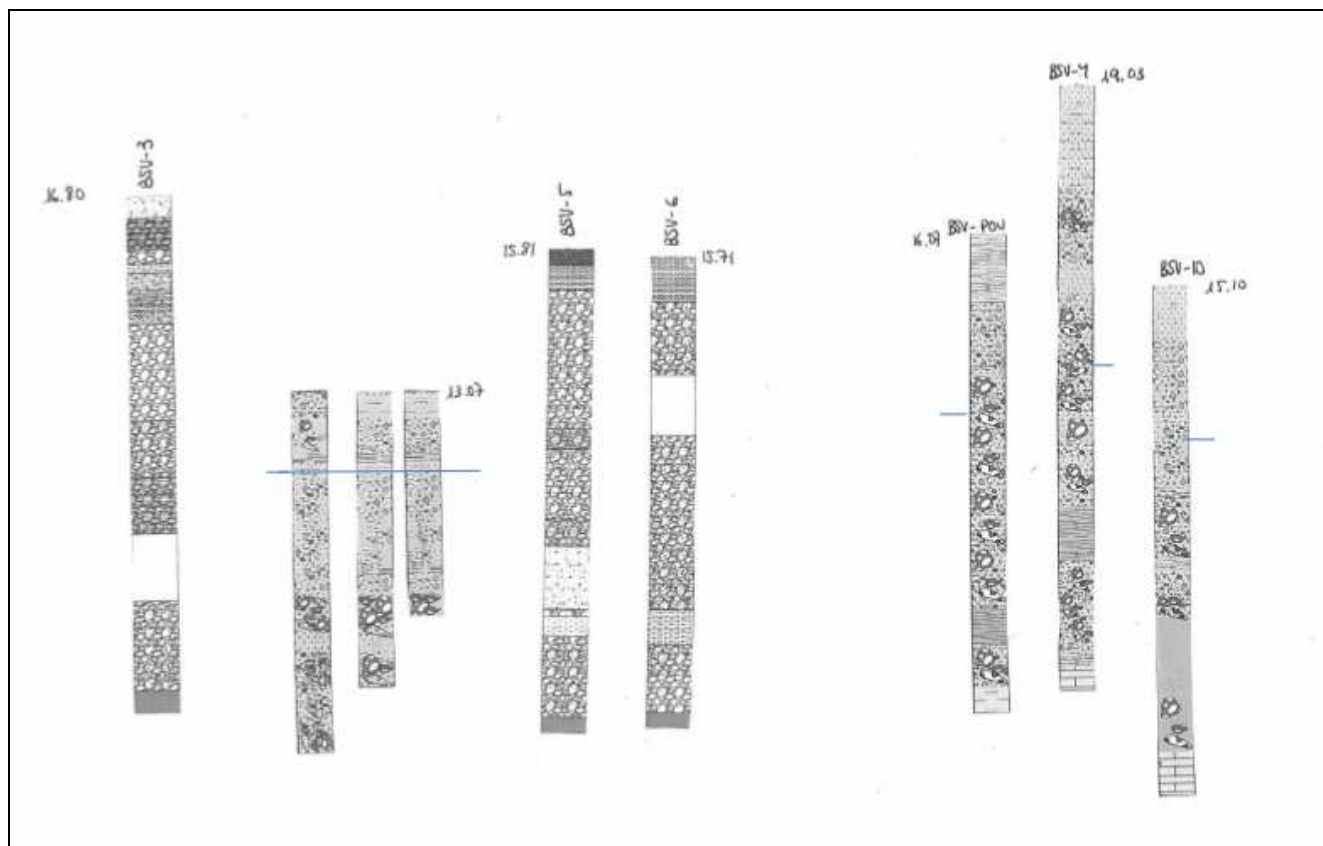
- Pauwels, H.; Foucher, J.-C.; Kloppman, W.; 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: Influence on water chemistry isotopes. *Chem. Geol.* 168, 307-324.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., and Larsen, F. (1991) Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer - Water chemistry, reduction processes and geochemical modeling. *Water Resour Res* 27: 2027-2045.
- Rivett, M.; Buss, S.; Morgan, P.; Smith, J.; Bemment, C. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water research* 42 (2008) 4215-4232.
- Robertson, W.D., Russell, B.M., and Cherry, J.A. (1996) Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario. *J Hydrol* 180: 267-281.
- Rovira, M.; Casas, J.M.; Soler, A.; Ginebreda, A.. Balance salino en la cuenca del río Llobregat. *Afinidad* 63 (526) 438-443 (2006).
- Rovira, M.; Casas, J.M.; Soler, A.. Balance salino en la cuenca del río Llobregat. *Afinidad*, 63, 438-443 (2006).
- Sandor, J.; Kiss, I; Farkas, O; Ember, I. Association between gastric cancer mortality and nitrate content of drinking water: Ecological study on small area inequalities. *European journal of epidemiology* 17: 443-447, 2001.
- Schwientek, M., Einsiedl, F., Stichler, W., Stögbauer, A., Strauss, H., and Maloszewski, P. (2008) Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system. *Chem Geol* 255: 60-67.
- Smith, R.L., Howes, B.L., and Duff, J.H. (1991) Denitrification in nitrate-contaminated groundwater - Occurrence in steep vertical geochemical gradients. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 1815-1825.
- A. Soler; A. Canals; S.L. Goldstein; N. Otero; N. Antich; J. Spangenberg: Sulfur and strontium isotope composition of the Llobregat river (NE Spain): tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water Air and Soil Pollution*, 236: 207-224 (2002).
- Spence M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Richnow, H.H., and Spence, K.H. (2005) Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer. *J Contam Hydrol*: 79:67-88.

- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F., and Pueyo, J.J. (1992) Oxygen and sulphur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chem Geol Isot Geosci* 102: 229-244.
- Van Stempvoort, D.R. and Krouse, H.R. (1994) Controls of $\delta^{18}\text{O}$ in sulfate: review of experimental data application to specific environments. In *Environmental geochemistry of sulfide oxidation* (eds. C.N. Alpers and D.W. Blowes). ACS Symposium series. Amer.Chem.Soc, Washington, DC, pp.446-480.
- Vazquez, E. (2002) Programa EasyQuim.
- Vidal-Gavila, G.; Folch, A.; Otero, N.; Solanas, A.; Soler, A.. Isotope characterization of an in situ biodenitrification pilot-test in a fractured aquifer.(in press)
- Vitòria, L.; Soler, A.; Canals, A.; Otero, N.. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated waters: Example of Osona (NE Spain). *Applied Geochemistry* 23 (2008) 3597-3611.
- Vitòria, L.; Grandia, F.; Soler, A. (2004a) Isotope hydrology and integrated water resources management. Conference and symposium papers, IAEA, Vienna, 260-261.
- Vitòria, L.; Otero, N.; Canal, A.; Soler, A. (2004b) *Environmental Science and technology*, 38, (12), 3254-3262.
- Vogel, T.M. (1996). Bioaugmentation as a soil bioremediation approach. *Curr Opin Biotechnol* 7: 311-316
- Decret 283/1998, designació de zones vulnerables en relació amb la contaminació per nitrat procedents de fonts agràries. Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya. Núm. 2760 – 6.11.1998.
- Decret 476/2004, designació de noves zones vulnerables en relació amb la contaminació de nitrat procedents de fonts agràries. Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya. Núm. 4292 – 31.12.2004.
- ACA (2011). Drilling of one well and five piezometres, and installation of unsaturated instrumentation in the area of the artificial recharge ponds in the town of Sant Vicenç dels Horts. ENSAT-LIFE project. With the collaboration of CUADLL.

- CETaqua (2012). Modelo hidrogeológico. Modelo Conceptual de flujo en el sistema de recarga de Sant Vicenç dels Horts. Annex al entregables D7 LIFE08 ENV/E/00017-ENSAT.
- CUADLL, GHS-YPC i CETaqua (2010). Caracterització del sistema de recàrrega de Sant Vicenç dels Horts. Informe Fase 1 (març 2008 desembre 2009). Projecte Rasa.
- CUADLL, GHS-YPC i CETaqua (2011). Caracterització del sistema de recàrrega de Sant Vicenç dels Horts. Informe Fase 2. Projecte Rasa.
- CUADLL(2011). Informe sobre la gestió de la recàrrega a Sant Vicenç dels Horts (abril-novembre). Document Intern.
- Informes trimestrals NABLA, 2009 i 2010
- Llibre FCHIS, Hidrogeologia 2009

8. Annex

Figura.1 del Annex columnes geològiques dels principals piezòmetres



Figures.2 del Annex piezometria per període de no recàrrega.

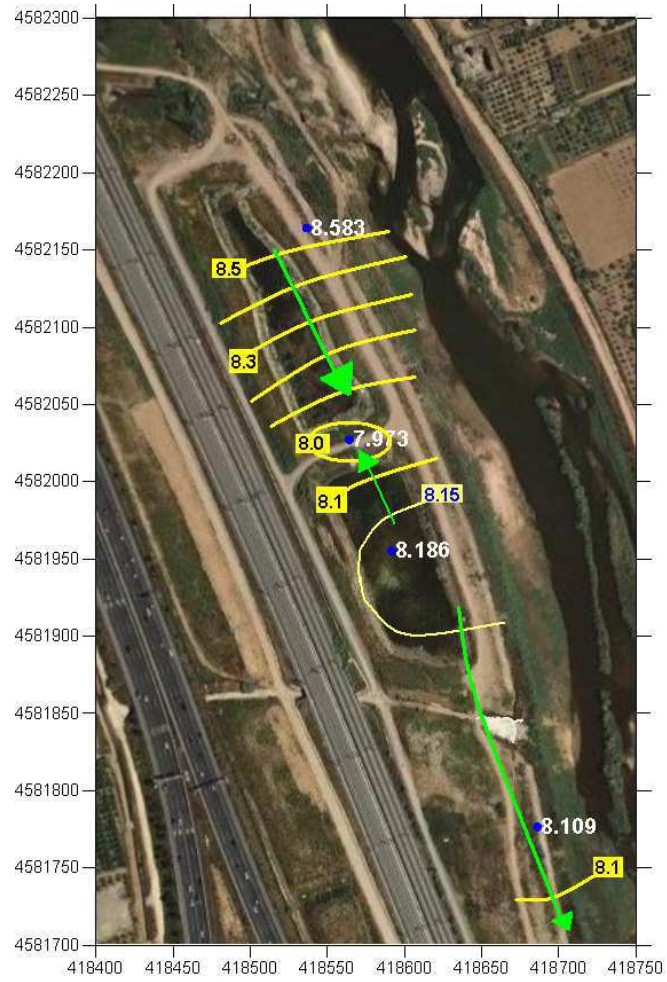


Figura.3 Annex piezometria per període de recàrrega

