



# UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS DE AZOTO NA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO IMPACTE DA AGRICULTURA NA QUALIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA – Resultados preliminares do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja

**Eduardo A. PARALTA**

*Geólogo, Mestre em Georrecursos. Departamento de Hidrogeologia do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETInovação), Estrada da Portela, Ap. 7586, 2720-866 Alfragide, tel. 351.21 4705400. Email: eduardo.paralta@ineti.pt*

**Rosa M. FERNANDES**

*Professora Coordenadora. Escola Superior Agrária de Beja (ESAB), Rua Pedro Soares 7800 Beja, Tel. 351.284.314300. Email: rosamariafernandes@esab.ipbeja.pt*

**Paula M. CARREIRA**

*Investigadora Auxiliar. Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), Departamento de Química, Est. Nacional 10, 2686-953 Sacavém, Tel. 351.21.9946179. Email: carreira@itn.pt*

**Luís T. RIBEIRO**

*Professor Auxiliar. Instituto Superior Técnico (IST), CVRM-Centro de Geo-sistemas, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa, Tel. 351.21.8417247. Email: nrrib@alfa.ist.utl.pt*

## RESUMO

Apresentam-se os resultados preliminares da utilização de isótopos de azoto na avaliação e caracterização do impacte da agricultura na qualidade da água subterrânea no âmbito das preocupações com a extensão da contaminação difusa no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja e recente publicação da Zona Vulnerável de Beja (Portaria 1100/2004 de 3 Setembro).

Os trabalhos de investigação são financiados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (POCTI/AGG/47223/2002) e decorrem na região de Beja (2004-2007).

Os isótopos estáveis de azoto (ratio  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) podem ser usados na identificação das origens da contaminação difusa das águas subterrâneas, dado que nas áreas agrícolas as duas principais causas de nitrato na água subterrânea são a fertilização e a pecuária, que apresentam diferente assinatura isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$ .

A contribuição relativa das duas principais origens de poluição das águas subterrâneas e superficiais podem ser medidas por balanço de massa. A análise conjunta dos isótopos  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  do ião nitrato constitui um processo válido na identificação das fontes da poluição. Os resultados preliminares obtidos não são conclusivos relativamente à origem agrícola do  $\text{N-NO}_3$  na água subterrânea. Será necessário realizar trabalhos adicionais em situação de ano hidrológico normal.

Pretende-se com o projecto adquirir conhecimentos científicos inovadores no sentido de apoiar as decisões políticas relacionadas com o desenvolvimento sustentável e a preservação dos recursos hídricos em regiões afectadas por contaminação agrícola difusa e contribuir para a aplicação da legislação nacional e directivas comunitárias no domínio das Zonas Vulneráveis e da Directiva Quadro da Água.

**Palavras-chave:** aquífero; poluição difusa, nitratos, isótopos.



## 1. INTRODUÇÃO

A poluição difusa por nitratos de origem agrícola é uma preocupação crescente na maioria dos países europeus.

O presente artigo aborda a *Utilização de Isótopos de Azoto na Avaliação do Impacte da Agricultura na Qualidade dos Recursos Hídricos Subterrâneos* e desenvolve-se no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (350 km<sup>2</sup>), nas vizinhanças da cidade de Beja (Alentejo).

O Sistema Aquífero dos Gabros de Beja constitui o mais importante aquífero em rochas básicas cristalinas alteradas do Alentejo, com interesse para abastecimento público e regadio e, paralelamente, possui os melhores solos agrícolas da região.

O aquífero em análise foi objecto de vários estudos hidrogeológicos e trabalhos académicos (DUQUE (1997), (2005); PARALTA (2001); ERHSA (2003)) que confirmaram a presença persistente de elevados teores de nitrato na água subterrânea. As evidências resultaram na publicação da Zona Vulnerável de Beja (Portaria 1100/2004 de 3 Setembro) e na implementação de Redes de Monitorização específicas para o problema da contaminação difusa (PARALTA *et al.* (2005)).

A situação de deterioração progressiva dos aquíferos preocupa a comunidade científica portuguesa e deverá ser invertida de acordo com a Directiva dos Nitratos (91/676/CEE) e a Directiva Quadro da Água (2000/60/CE). Em particular, as autoridades competentes deverão reavaliar a vulnerabilidade do aquífero à contaminação, no contexto da Delimitação das Zonas Vulneráveis à Contaminação por Nitratos (Directiva 91/676/CEE) e do Código de Boas Práticas Agrícolas (Directiva 91/2078/CEE), de forma a atingir os níveis de Qualidade da Água para Consumo Humano regulamentados nacional e internacionalmente (DL 236/98 e 80/778/CEE).

Os Isótopos de Azoto podem ser usados na identificação das origens da contaminação, dado que as duas principais origens de poluição por nitratos, fertilização e pecuária, possuem assinaturas isotópicas  $\delta^{15}\text{N}$  distintas. A contribuição relativa das duas principais origens de poluição das águas subterrâneas e superficiais podem ser medidas por balanço de massa.

A aplicação de técnicas isotópicas em hidrogeologia enquadra-se em duas linhas principais de investigação:

- Melhorar o conhecimento sobre o escoamento subterrâneo;
- Identificar a origem e percurso nos aquíferos de vários contaminantes.

As aplicações isotópicas estão actualmente a ser utilizadas para confirmar os resultados obtidos na caracterização hidrogeoquímica e na monitorização sazonal do teor em nitratos na água subterrânea da região de Beja, entre 1997 e 2000 (PARALTA (2001); PARALTA & RIBEIRO (2003)). É essencial integrar as técnicas isotópicas com a caracterização hidrogeoquímica de forma a contextualizar os resultados obtidos.

A presença de nitratos nos aquíferos em áreas agrícolas (e urbanas também), exige estudos específicos e uma caracterização complementar com base no trítio ambiental e outros isótopos.

Os trabalhos de investigação enquadram-se no projecto *Utilização de Isótopos de Azoto na Avaliação do Impacte da Agricultura na Qualidade dos Recursos Hídricos Subterrâneos* e são financiados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (POCTI/AGG/47223/2002). Os trabalhos de campo decorrem na região de Beja (2004-2007).

## 2. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DO CASO DE ESTUDO

### 2.1 Hidrogeologia

O caso de estudo seleccionado localiza-se no sector central do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja, numa região agrícola com cerca de 50 km<sup>2</sup> a ocidente de Beja (Figura 1).

Em termos gerais, as formações geológicas dominantemente gabro-dioríticas do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (350 km<sup>2</sup>) apresentam comportamento hidrogeológico característico de um meio poroso nos horizontes superiores, passando progressivamente a fissurado em profundidade. Desta forma define-se um aquífero livre com espessura variável, entre 20 a 50 m.

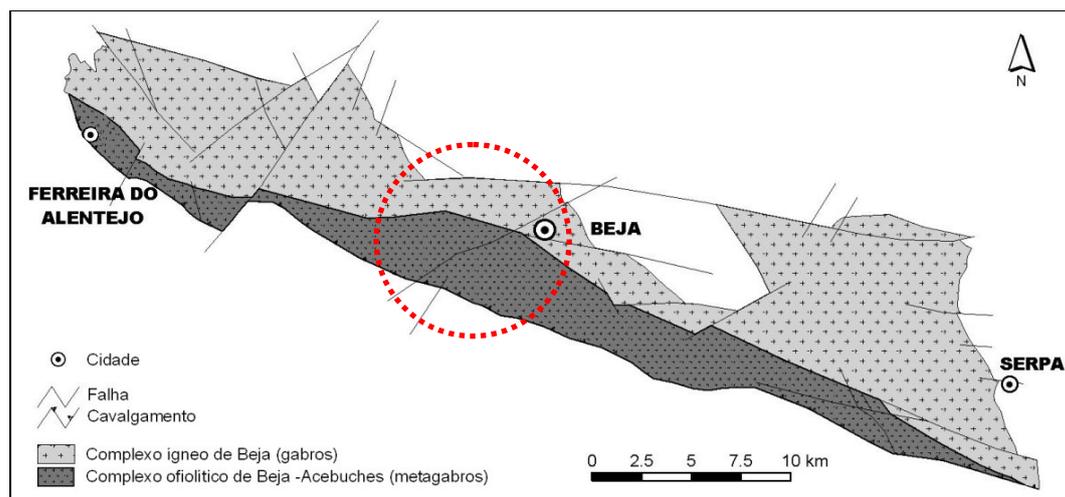


Figura 1 – Localização do caso de estudo no Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

A região de Beja apresenta clima mediterrâneo quente e seco com grande amplitude térmica anual e períodos cíclicos de seca. A temperatura média anual é de 16°C e a precipitação média entre 500-600 mm/ano. Ocorrem 2 períodos distintos: um período quente e seco entre Junho e Setembro e um período húmido entre Outubro e Março que concentra 75% da precipitação anual.

As formações gabro-dioríticas alteradas e fracturadas (espessura média de 30 metros) que constituem o suporte do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja apresentam produtividades bastante regulares, quando comparados com outros aquíferos do Alentejo. A produtividade média dos furos de captação instalados neste sistema situa-se entre os 3 e os 5 L/s (DUQUE (1997)), embora se contabilizar-mos a taxa de insucessos, a produtividade média se reduza significativamente (DUQUE (2005)).

Na área de estudo a produtividade média com base em cerca de 40 registos de caudal é de 6.5 L/s e a taxa de insucessos das captações é inferior a 20%. As transmissividades obtidas para a área de estudo situam-se normalmente entre 50 e 100 m<sup>2</sup>/dia (PARALTA & RIBEIRO (2000)). O balanço hídrico a partir de informações de extracções municipais contabilizadas indica que, em termos médios 1 Km<sup>2</sup> do aquífero gabro-diorítico pode fornecer cerca de 80 000 m<sup>3</sup> de água subterrânea por ano (PARALTA (2001)).

A recarga aquífera calculada com base em várias metodologias e modelos semi-empíricos varia entre 10% e 20% da precipitação média anual, e ocorre sobretudo entre Janeiro e Abril/Maio (PARALTA (2001); PARALTA *et al.* (2003); PARALTA & OLIVEIRA (2005)). Recentemente, DUQUE (2005) indica um valor médio de recarga de 14% para o Sistema Aquífero dos Gabros de Beja.

No que se refere à composição físico-química das águas subterrâneas, trata-se de águas com uma mineralização relativamente elevada (valores mais frequentes de CE entre 700 e 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), com fácies bicarbonatada cálcica ou calco-magnésiana e algo duras.

Relativamente à qualidade para consumo humano, verifica-se que a maioria das origens apresenta uma qualidade química deficiente, nomeadamente devido a concentrações elevadas de nitratos, sulfatos, magnésio, etc.

Relativamente à aptidão para uso agrícola, as águas provenientes do SA dos Gabros de Beja pertencem maioritariamente às classes  $\text{C}_2\text{S}_1$  e  $\text{C}_3\text{S}_1$ , ou seja, risco baixo de alcalinização dos solos e risco médio a alto de salinização. Uma grande parte das águas do sistema encontram-se sobressaturadas em calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) pelo que provocam depósitos e incrustações, tanto nos terrenos regados, como nas condutas de distribuição de água.

No período entre Julho de 1997 e Julho de 2000 procedeu-se à monitorização sazonal do teor em nitrato na água subterrânea para avaliar a variabilidade espacial e temporal relativamente à ocupação do solo e eventos de precipitação (PARALTA (2001)).

Concluiu-se que o conteúdo em nitratos na água subterrânea da região de Beja está relacionado com as práticas agrícolas e o ano hidrológico, sendo possível constatar importantes variações sazonais deste elemento. Verifica-se uma grande dispersão de valores em torno das classes modais, em que as mais frequentes são a 50-60 e 70-80 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ . A mediana relativa aos 3 anos de monitorização situa-se entre os 53 e os 86 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$ .

Os valores máximos situavam-se entre 126 e 225 mg  $\text{NO}_3/\text{L}$  (limite máximo de detecção). O coeficiente de variação oscila entre 37 e 63%. A análise das medidas de simetria e do andamento da curva de frequências indica uma predominância da distribuição *log* normal sobre todas as outras.

A extrema variabilidade espaço-temporal da concentração do poluente nitrato dificulta a elaboração de modelos preditivos. Verifica-se uma variabilidade inter-sazonal importante, em que a probabilidade de encontrar águas com concentração de nitrato superior a 50 mg/L se situa normalmente acima de 50% para o sector em estudo.

Através da aplicação de técnicas geoestatísticas, constata-se um aumento da área de maior probabilidade de ocorrência de valores superiores ao VMA entre Fevereiro de 1998 e Junho de 1998. Entre Janeiro e Março de 2000, a probabilidade de ocorrência de águas com teores de nitrato acima do VMA foi praticamente de 100% para os cerca de 50 km<sup>2</sup> que constituem área de estudo (PARALTA, 2001).

Os mapas de risco à poluição podem ser instrumentos fundamentais na gestão dos recursos hídricos subterrâneos e inclusivamente no estabelecimento de redes de monitorização adequadas em aquíferos vulneráveis (NUNES *et al.* (2004)).

## 2.2 Ocupação do Solo – Agricultura

A presença de nitratos na água de abastecimento a Beja foi identificada em 1940. A situação actual é resultado de décadas de cultura extensiva de cereais iniciadas em 1930-1940 e suportadas por aplicações maciças de fertilizantes químicos para compensar as carências em nutrientes do solo.

Na área de estudo predomina a monocultura cerealífera extensiva. Segundo dados colhidos no local em 2000, aplicavam-se nas culturas de sequeiro entre 200 a 300 kg/ha de adubo de fundo, entre Novembro e Dezembro e mais 200 a 300 kg/ha de adubo de cobertura em Fevereiro/Março (se necessário), totalizando uma carga de Azoto normalmente superior a 100 KgN/ha/ano. Recentemente, esta situação está a alterar-se devido ao programa de redução de nitratos na sequência da publicação da Portaria 1100/2004 de 3 Setembro que contempla a Zona Vulnerável de Beja.

As restantes culturas de rotação, como o girassol e o milho, não são normalmente adubadas, embora a utilização de água de rega seja importante, na ordem de 4000-5500 m<sup>3</sup>/ha/ano. Para um teor

médio de 50 mgNO<sub>3</sub>/L da água de rega de origem subterrânea obtém-se um input de 45 KgN/ha/ano a 62 KgN/ha/ano.

A relação entre a lixiviação de nitratos, práticas e tecnologias agrícolas, tipo de cultura e distribuição das chuvas não é evidente devido à irregularidade climática e rotação cultural, mas as oscilações inter-anuais do poluente são significativas.

A presença de nitratos na água subterrânea das zonas rurais está relacionada principalmente com processos de nitrificação natural, decomposição de matéria orgânica e poluição antrópica e, principalmente, devido a aplicação generalizada de fertilizantes azotados na agricultura.

### 2.3 Vulnerabilidade de Aquíferos

Os mapas de vulnerabilidade constituem um conjunto de ferramentas desenvolvidas com o objectivo de prevenir a poluição das águas subterrâneas. De acordo com diferentes metodologias, define-se especialmente o grau de protecção dos aquíferos à poluição natural ou de origem antropogénica

Relativamente ao Sistema Aquífero dos Gabros de Beja foram aplicadas diversas abordagens metodológicas (PARALTA *et al*(2005)).

A avaliação da vulnerabilidade para efeitos comparativos baseou-se nos métodos DRASTIC (ALLER *et al*(1987)), GOD (FOSTER (1987)) e AVI (VAN STEMPOORT *et al.* (1993)).

Foi também ensaiado um novo método designado Índice de Susceptibilidade (IS) da autoria de RIBEIRO ((2000), (2005)) que utiliza um parâmetro adicional: ocupação do solo (OS) e respectivos impactes. O IS obtém da soma ponderada de alguns parâmetros comuns: profundidade do nível freático (D), a taxa anual de recarga (R), a natureza litológica do aquífero (A), a topografia (T) e o tipo de ocupação do solo (OS). Os pesos atribuídos a cada parâmetro foram modificados em relação ao método DRASTIC depois da consulta de técnicos e especialistas portugueses em Hidrogeologia

Os resultados obtidos com os métodos intrínsecos indicam que para o DRASTIC a classe dominante é 100-119 e para o DRASTIC PESTICIDE é 120-130, o que significa baixa e baixa a média vulnerabilidade, respectivamente.

Para o índice AVI os resultados situam-se entre 1 e 2,7, indicando risco extremamente elevado e para o índice GOD os resultados situam-se entre 0,2 to 0,4 ou seja vulnerabilidade baixa a média

Da aplicação do IS, considerando a ocupação do solo e as respectivas práticas agrícolas, a classe dominante situa-se entre 65% e 75% ou seja vulnerabilidade média-alta.

### 3. TÉCNICAS ISOTÓPICAS

Pretende-se apresentar nesta comunicação um conjunto de técnicas e procedimentos inovadores na determinação da origem do nitrato presente na água subterrânea do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja (Alentejo), que recentemente foram declarados como Zona Vulnerável, devido à extensão e persistência da poluição difusa.

As análises isotópicas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  foram realizadas no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN-Portugal) e as análises a  $\delta^{15}\text{N}$  no Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia (ICAT-Portugal). O equipamento utilizado nas determinações isotópicas ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ ) foi o espectrómetro de massa.

A actividade agrícola produz um efeito directo e indirecto nas taxas e composição química da água de percolação que entra nos aquíferos.

Os efeitos directos incluem a dissolução e transporte de fertilizantes em excesso no solo (BOHLKE (2002)). Utilizando técnicas isotópicas e espectrometria de massa verifica-se que a composição dos meios naturais em  $\delta^{15}\text{N}$  varia entre -20 and +30 ‰ (KENDAL & MCDONNELL (1998)).

A principal origem natural do azoto é a atmosfera ( $\delta^{15}\text{N}=0$  ‰). Muitas plantas fixam também azoto e os microorganismos incorporam-no no solo. Outras fontes de azoto para os meios hídricos incluem os fertilizantes (0 a 3 ‰  $\delta^{15}\text{N}$ ) e a pecuária (+10 a +25 ‰  $\delta^{15}\text{N}$ )

Existem dois factores principais que controlam os teores de  $\delta^{15}\text{N}$  dos compostos de azoto no meio subterrâneo: (1) variações nos valores de entrada (fontes) e de saída (sumidouros) de compostos de  $\delta^{15}\text{N}$  no meio subterrâneo e (2) transformações químicas, físicas e biológicas dos materiais no solo e nos aquíferos que aumentam ou reduzem determinados compostos.

A análise conjunta de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  fornece uma excelente separação da origem do nitrato. Os nitratos com origem em águas com valores de  $\delta^{18}\text{O}$  no intervalo de -25 a -5 ‰ deverão apresentar  $\delta^{15}\text{N}$  no intervalo de -9 a +4 ‰. A composição média do  $\delta^{15}\text{N}$  do nitrato com origem no azoto atmosférico situa-se em redor de 0 ‰ (KENDALL *et al.* (1996)).

Em circunstâncias ideais, os isótopos estáveis de azoto constituem bons indicadores da origem ou fonte da poluição, porque as duas mais importantes origens do nitrato em zonas rurais; os fertilizantes e a pecuária, tem assinaturas isotópicas em  $\delta^{15}\text{N}$  distintas.

A contribuição relativa das duas principais origens da poluição das águas superficiais e subterrâneas pode ser estimada por balanço de massa.

No entanto, verifica-se que o nitrato natural produzido no solo e o nitrato proveniente dos fertilizantes apresentam  $\delta^{15}\text{N}$  semelhantes, pelo que é necessário analisar conjuntamente o  $\delta^{18}\text{O}$  para individualizar a origem e o ciclo do poluente.

Em estudos hidrológicos, o  $\delta^{15}\text{N}$  pode também ser usado como traçador na identificação de misturas de água de diferentes aquíferos. De acordo com JOSEPH *et al.* (1987), as relações hidráulicas entre aquíferos na mesma linha de fluxo podem ser avaliadas pela concentração em nitrato e pela composição isotópica distinta em  $\delta^{15}\text{N}$ .

A metodologia e técnicas apresentadas de forma sucinta pode ser consultadas na bibliografia da especialidade. A análise crítica dos métodos, com o necessário rigor, não se enquadra no âmbito desta apresentação.

#### 4. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os trabalhos de campo realizaram-se em Dezembro de 2004 com a colheita de 16 amostras de água provenientes de várias origens. Uma amostra foi obtida no efluente da ETAR de Beja (amostra nº1), 9 amostras foram obtidas em poços até 10 m de profundidade (amostras nº 2 a 10), 5 amostras são provenientes de furos com profundidades entre 30 a 40 m (amostras nº 11 a 15) e uma amostra obtida em nascente (amostra nº 16).

A distribuição especial da amostragem na região rural envolvente de Beja está esquematizada na figura 2.

Os resultados obtidos com a caracterização físico-química estão representados no Quadro 1.

Verifica-se que as águas são mediamente mineralizadas com condutividade eléctrica (CE) entre 300 e 1300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e de fácies calco-magnésiana. A presença de nitratos situa-se a concentrações entre 2 e 66  $\text{mgNO}_3/\text{L}$ , com valores mais frequentes entre 35 e 60  $\text{mgNO}_3/\text{L}$ .

A amostra do efluente da ETAR (amostra nº 1) apresenta a mineralização mais elevada (CE=2370  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e o mais baixo teor em  $\text{NO}_3$  e  $\text{N-NO}_3$  (inferior a 2  $\text{mg}/\text{L}$ )

O diagrama da figura 3 indica a composição isotópica das amostras obtidas relativamente à relação  $\delta^2\text{H}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$

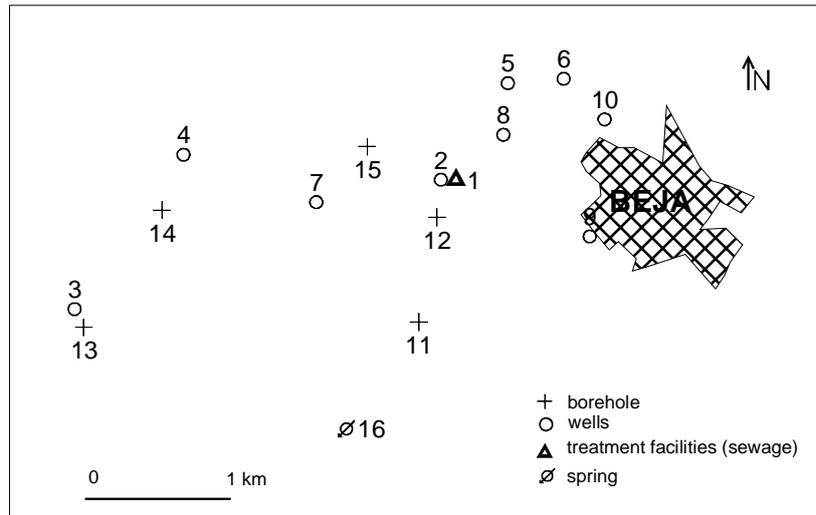


Figura 2 – Distribuição dos pontos de amostragem na área de estudo.

Representa-se igualmente a recta de água meteórica (LMWL – local meteoric water line) estimada com base na composição isotópica da água da chuva da estação meteorológica de Beja (ITN, amostras mensais de 1988 - 2001). A equação da recta é  $\delta^2\text{H} = 7.67 \delta^{18}\text{O} + 8.93$ .

A partir do diagrama observa-se que a nascente se localiza relativamente próxima da LMWL, bem como a maioria das amostras de furos. As amostras de poços e do efluente apresentam desvio da recta, provavelmente relacionada com fraccionamento isotópico devido a processos de evaporação.

Observa-se também uma boa correlação entre a composição isotópica do efluente e dos poços pouco profundos.

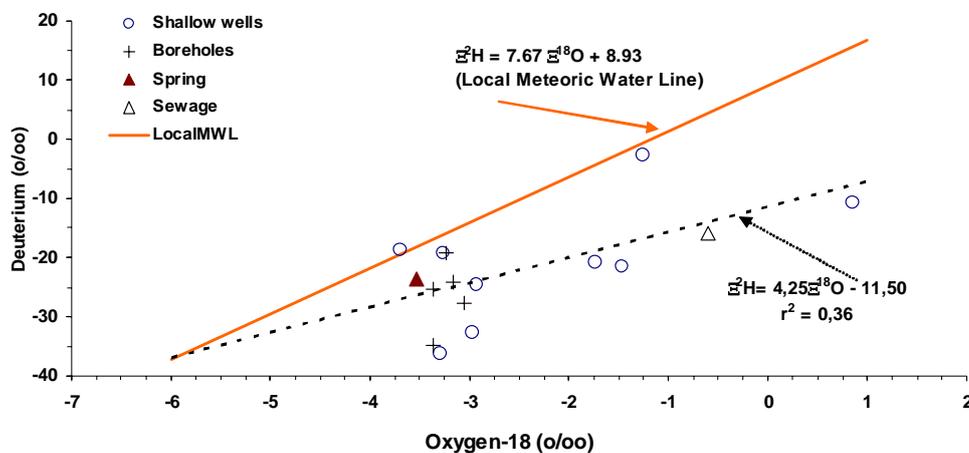


Figura 3 - Relação  $\delta^2\text{H}$  vs  $\delta^{18}\text{O}$  para as amostras de água da área de estudo.

Registos anteriores e a experiência de campo indicam que as amostras nº 2, 4 e 9 poderão estar influenciadas por efluentes domésticos, relativamente ao conteúdo em nitratos e que as restantes (amostras nº 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16) deverão estar principalmente afectadas por fertilização, por se tratar de origens de água em pleno campo.

Quadro 1 – Composição físico-química das amostras de água (Dezembro 2004)

Ref.	Ponto de Água	pH *	CE * ( $\mu$ S/cm)	Temp* (°C)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	Cl (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)
1	Efluente	7.48	2370	9.5	92.00	238.0	35.00	19.90	428.0	87.99	509.0	0.29	1.28	18.80
2	Poço	8.07	1295	13.7	101.00	51.0	60.00	0.32	267.5	69.48	251.0	8.80	38.97	28.85
3	Poço	8.55	618	11.4	28.20	37.5	33.25	0.06	223.0	82.30	45.0	8.53	37.78	30.28
4	Poço	7.97	726	14.3	76.00	38.0	18.75	0.08	241.5	83.66	38.0	13.94	61.73	27.93
5	Poço	8.24	796	9.1	63.00	41.0	35.50	1.19	275.0	86.85	88.0	4.27	18.91	28.78
6	Poço	7.63	695	15.4	87.50	12.0	23.25	0.14	226.0	44.42	37.0	14.97	66.30	34.29
7	Poço	7.46	723	12.6	77.75	30.5	24.25	0.05	283.0	78.55	32.0	11.94	52.88	34.41
8	Poço	7.40	1054	17.2	100.00	37.5	43.75	0.12	296.0	79.26	119.0	13.11	58.06	37.58
9	Poço	7.25	1228	18.5	139.00	34.0	45.75	0.54	329.5	76.98	167.0	12.14	53.76	41.22
10	Poço	7.62	371	10.6	45.00	14.0	10.25	3.12	210.0	7.19	27.0	0.60	2.66	22.94
11	Furo	7.52	672	12.5	70.75	23.0	26.50	0.20	228.5	81.59	43.0	9.25	40.96	30.37
12	Furo	7.51	615	19.3	61.25	22.5	24.00	0.07	267.5	43.14	39.0	9.11	40.34	30.09
13	Furo	7.23	796	14.4	74.25	32.5	31.75	2.62	322.0	73.00	49.0	10.37	45.92	29.08
14	Furo	7.32	780	17.0	76.50	43.0	24.00	0.08	264.5	79.07	50.0	12.67	56.11	34.50
15	Furo	7.53	792	17.1	73.75	29.0	31.50	0.06	239.0	76.03	82.0	9.41	41.67	34.15
16	Nascente	7.53	675	18.5	52.50	23.0	41.50	0.06	288.0	37.03	37.0	9.37	41.50	38.07

\* Parâmetro de campo



As análises isotópicas foram usadas para confirmar o modelo conceptual e a importância relativa das origens potenciais de nitrato. Os resultados estão indicados no quadro 2.

Quadro 2 – Composição isotópica das amostras de água (Dezembro 2004)

Ref	Ponto de Água	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (H <sub>2</sub> O) (‰)	$\delta^2\text{H}$ (H <sub>2</sub> O) (‰)
1	Efluente	16.14	-0.60	-15.90
2	Poço	18.22	-1.46	-21.60
3	Poço	12.42	-1.26	-2.60
4	Poço	.....	-2.93	-24.60
5	Poço	26.17	0.86	-10.80
6	Poço	3.69	-3.27	-19.20
7	Poço	3.07	-3.29	-36.30
8	Poço	13.38	-3.69	-18.70
9	Poço	13.63	-2.96	-32.60
10	Poço	11.95	-1.73	-20.90
11	Furo	8.12	-3.37	-25.30
12	Furo	26.12	-3.37	-34.80
13	Furo	.....	-3.17	-24.20
14	Furo	3.50	-3.24	-19.30
15	Furo	.....	-3.05	-27.60
16	Nascente	.....	-3.53	-23.60

Os isótopos de azoto  $\delta^{15}\text{N}$  para as águas subterrâneas situam-se entre +3 ‰ e +26 ‰ . Para o efluente obtém-se  $\delta^{15}\text{N} = +16.14$  ‰. Os resultados obtidos abrangem os valores admitidos na bibliografia para o  $\delta^{15}\text{N}$  de origem animal e efluentes domésticos (Figura 4).

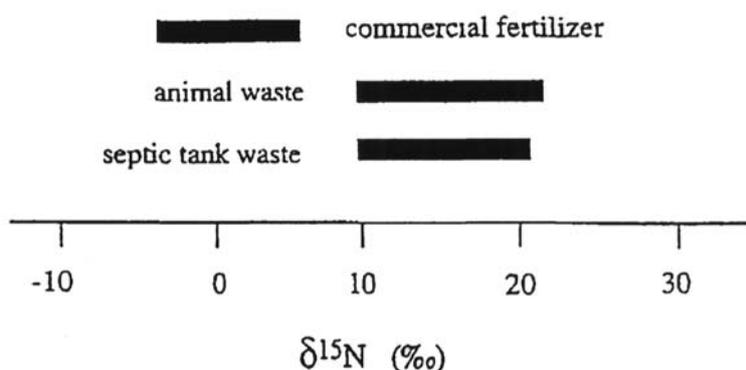


Figura 4 – Intervalo de variação do  $\delta^{15}\text{N}$  para as principais origens de nitrato nas águas subterrâneas (WASSENAAR (1995)).

Os isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  situam-se entre  $-3.7\text{ ‰}$  a  $+0.86\text{ ‰}$  para as águas subterrâneas e  $-0.6\text{ ‰}$  para o efluente.

A figura 5 indica o intervalo de variação padrão de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  para as principais origens do nitrato (in KENDAL & MCDONNELL (1998)).

O nitrato com origem nos fertilizantes enriquecidos em amónio, no solo, matéria orgânica e pecuária apresentam valores de  $\delta^{18}\text{O}$  semelhantes. Para estas origens o  $\delta^{15}\text{N}$  é um traçador mais fiável.

Relativamente ao nitrato com origem na fertilização ou na atmosfera é possível individualizar do nitrato de origem microbiológica com recurso ao  $\delta^{18}\text{O}$ , apesar dos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  serem coincidentes.

A análise isotópica complementar tem-se revelado muito útil na identificação das fontes de poluição em estudos hidrológicos de superfície e de águas subterrâneas (KENDALL *et al.* (1996)).

A nitrificação da amónia e/ou do N-orgânico dos fertilizantes, fenómenos de precipitação e desperdícios orgânicos podem originar uma vasta gama de valores de  $\delta$ .

As águas de superfície apresentam normalmente valores mais elevados de  $\text{NO}_3\text{-}\delta^{18}\text{O}$  e uma maior amplitude de  $\text{NO}_3\text{-}\delta^{18}\text{O}$  que as águas subterrâneas devido à maior concentração de  $\delta^{18}\text{O}$  de  $\text{O}_2$  e/ou  $\text{H}_2\text{O}$  em solos superficiais.

Os isótopos de oxigénio das determinações de  $\text{NO}_3$  indicam que os fertilizantes não serão a principal origem do nitrato nas águas subterrâneas. A análise conjunta de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  indica que as assinaturas isotópicas na água subterrânea são resultado da nitrificação amoniacal de origem animal ou de efluentes e não de fertilizantes químicos.

As amostras 6, 7, 11 e 14 podem estar influenciadas por azoto natural do solo enquanto as restantes estão mais relacionadas com a pecuária e efluentes domésticos (Figura 5).

Para as amostras 1 e 2 próximas da ETAR a análise conjunta de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  confirma a origem do azoto e ajusta-se ao diagrama padrão.

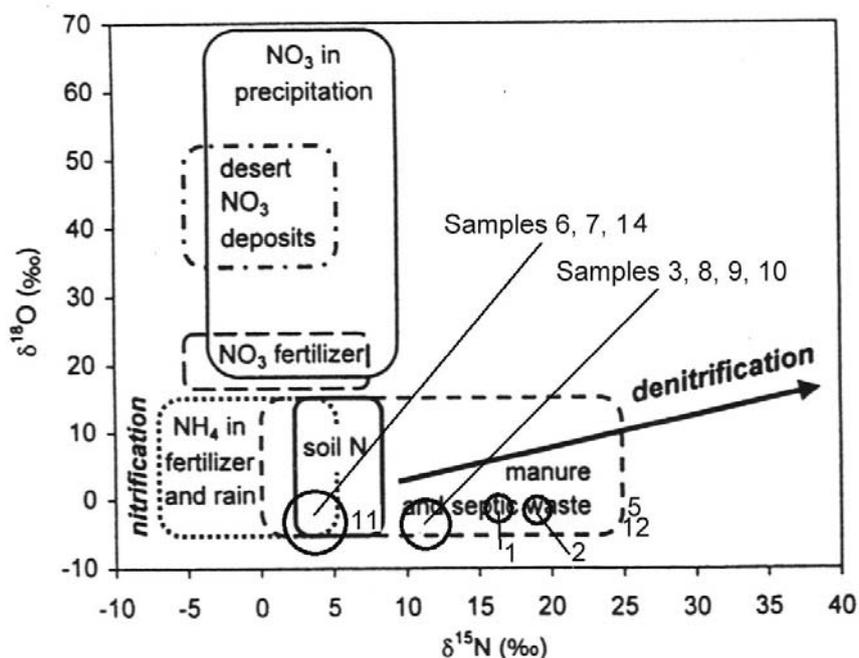


Figura 5 – Projeção das amostras no diagrama dos intervalos padrão de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  do nitrato em função da origem (in KENDAL & MCDONNELL (1998)).

## 5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento recente em Portugal de técnicas de análise isotópica permitiu realizar conjuntamente determinações de  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  em nitratos. Pretende-se aprofundar as metodologias e técnicas laboratoriais no sentido de aumentar a resposta e precisão de análise dos problemas ambientais relacionados com a poluição agrícola.

A aplicação destas técnicas permite identificar as diferentes origens da contaminação antropogénica dos recursos hídricos.

De acordo com o modelo conceptual da poluição difusa na região rural de Beja e da experiência de campo de anos anteriores admite-se que a principal origem dos nitratos na água subterrânea será a fertilização química de vastas áreas de monocultura cerealífera.

No entanto os resultados não são conclusivos relativamente à origem agrícola do N- nitrato nas águas subterrâneas.

Os trabalhos de campo deverão continuar no sentido de obter amostras mais representativas que as obtidas em Dezembro de 2004, durante um Inverno particularmente seco.

Existem vários factores nos ecossistemas que podem modificar significativamente os valores de  $\delta^{15}\text{N}$ . A mistura de fontes poluentes e difusas em zonas de escoamento pouco profundo bem como os processos de desnitrificação dificultam a determinação das origens.

No caso das amostras 1 e 2 relacionadas com a ETAR, a utilização conjunta de  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  resultou numa identificação positiva da origem do azoto. Para as restantes amostras consideradas como apresentando  $\text{NO}_3$  com origem na fertilização, os resultados apontam para contaminação a partir de pecuária e efluentes domésticos.

Os trabalhos associados ao projecto continuarão no sentido de validar as metodologias e o modelo conceptual, de forma a confirmar ou não a verdadeira origem dos nitratos presentes na água subterrânea do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja

## AGRADECIMENTOS

O primeiro autor é bolseiro de doutoramento da Fundação para a Ciência e a Tecnologia do MCES e desenvolve a sua investigação no CVRM/Instituto Superior Técnico e no INETInovação/Departamento de Hidrogeologia. Os trabalhos têm sido apoiados pelo projecto POCTI/AGG/47223/2002 "Utilização de Isótopos de Azoto na Avaliação do Impacte da Agricultura na Qualidade da Água Subterrânea". Às entidades envolvidas manifesto o meu sincero agradecimento.

## BIBLIOGRAFIA

ALLER L.; BENNET T.; LEHR, JH. ; PETTY, RJ; HACKETT, G. (1987) - DRASTIC: a standartized system for evaluating groundwater pollution potencial using hydrogeologic settings. U.S. EPA Report 600/2-85/018, 1987.

BOHLKE, J.K. (2002) - Groundwater recharge and agricultural contamination. Hydrogeology Journal, 10: 153-179, (2002).

DUQUE, J. M. (1997) - "Caracterização hidrogeológica e modelação matemática do aquífero dos Gabros de Beja". Tese de Mestrado. Univ. de Lisboa, 210 pp., 1997.

DUQUE, J. M. (2005) - "Hidrogeologia do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja". Tese de Doutoramento. Univ. de Lisboa, 2005.

ERHSA (2003) – Atlas/CD. Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo. Comissão de Coordenação da Região Alentejo, Évora, 2003.

FOSTER S.S.D. (1987) – "Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution risk and protection strategy", in W. van Duijvanbooden and H.G. van Waegeningh (eds.), Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollution, Proceedings and Information No. 38 of the International Conference held in the Netherlands, in 1987, TNO Committee on Hydrological Research, Delft, The Netherlands., Proc. 38: 69-86.

JOSEPH, C.; DONVILLE, B.; SOULIE, M. ; TOUET, F. (1987)- Utilisation du traçage isotopique naturel de l'azote<sup>15</sup> pour la mise en evidence de melanges dans les aquifers complexes. In Isotope Techniques in Water Resources Development, IAEA, 351-365.

NUNES, L. M.; PARALTA, E.; CUNHA, M. C.; RIBEIRO, L. (2004) - Groundwater nitrate monitoring network optimisation with missing data. Water Resources Research Vol. 40, W02406, doi:10.1029/2003WR002469, 2004.

PARALTA, E.; RIBEIRO, L. (2000) - Análise variográfica e cartografia de risco da contaminação por nitratos na região de Beja. Rev. da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, vol. 21, nº3, pp. 47-58, Lisboa.

PARALTA, E. (2001) – Hidrogeologia e Modelação Estocástica da Contaminação por Nitratos do Aquífero Gabro-diorítico da Região de Beja. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Georrecursos. IST/Centro de Geo-Sistemas, Lisboa, 2001, 157 p.

PARALTA, E.; RIBEIRO, L. (2003) - Monitorização e Modelação Estocástica da Contaminação por Nitratos do Aquífero Gabro-diorítico na Região de Beja – Resultados, Conclusões e Recomendações. Publicações do Seminário sobre Águas Subterrâneas. APRH / LNEC, Lisboa, 27-28 de Fevereiro de 2003, Lisboa, 30 pp.

PARALTA, E.; OLIVEIRA, M.; LUBCZYNSKI, M.; RIBEIRO, L. (2003) – Avaliação da recarga do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja segundo critérios múltiplos – disponibilidades hídricas e implicações agro-ambientais. Publicações do VI Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA), Vol. 2. Cabo-Verde, Praia, 10 a 13 de Novembro de 2003, 501-516 pp.

PARALTA, E.; OLIVEIRA, M. (2005) – Assessing and modelling hard rock aquifer recharge based on complementary methodologies - A case study in the “Gabbros of Beja” Aquifer System (South Portugal). 2<sup>nd</sup> Workshop of the Iberian Regional Working Group on Hard Rock Hydrogeology . Evora, Portugal, May, 18-21, 2005.

PARALTA, E., FRANCÉS, A.; RIBEIRO, L. (2005) - Avaliação da Vulnerabilidade do Sistema Aquífero dos Gabros de Beja e Análise Crítica da Rede de Monitorização de Qualidade no Contexto da Directiva Quadro. Publicações do VII Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA). Évora, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005, 16 pp.

RIBEIRO, L. (2000) - Development of a susceptibility index to be used in agricultural diffuse pollution”, internal report, 9pp., ERSHA/CVRM. Lisbon.

RIBEIRO, L. (2005) – Um novo índice de vulnerabilidade específico de aquíferos – formulação e aplicações. Publicações do VII Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Língua Oficial Portuguesa (SILUSBA). Évora, 30 de Maio a 2 de Junho de 2005.

VAN STEMPVOORT D., EVERT L.; WASSENAAR L. (1993) – “Aquifer Vulnerability Index: A GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping”, *Can Water Res J* 18/1: 25-37.

KENDALL *et al* (1996) - Use of the  $\delta^{18}O$  and  $\delta^{15}N$  of nitrate to determine sources of nitrate in early spring runoff in forested catchments. In *Isotopes in Water Resources Management*, IAEA, Vol.1.167-176 (1996).

KENDAL; MCDONNELL (1998) - “Tracing nitrogen sources and cycling in catchments” in *isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Chapter 16. Kendal & McDonnell (1998) Elsevier Science.

WASSENAAR L. (1995) - Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotslord Aquifer using the isotopes of N and O in  $NO_3^-$ . *Applied geochemistry*, 10, (1995) 391-405.