

ESPECIACIÓN Y MOVILIDAD DEL CROMO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS CONTAMINADAS DE UN SECTOR DE LA CUENCA DEL RÍO MATANZA-RIACHUELO, BUENOS AIRES, ARGENTINA

^{1,2}Ceballos, Elina; ^{1,2}Bea, Sergio; ³García Einschalg, Fernando; ^{1,4}Sanci, Romina

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Av. Rivadavia 1917 - C1033AAJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina. eceballos@faa.unicen.edu.ar

²Instituto Hidrología de Llanuras "Eduardo Usunoff", República de Italia 780, (7000), Azul, Buenos Aires, Argentina.

³Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, UNLP, CCT La Plata-CONICET), La Plata, Argentina.

⁴Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Ciudad Universitaria, CABA, Argentina.

Resumen

Los objetivos de este estudio fueron caracterizar la distribución espacial de una pluma de cromo, calcular el estado redox de las aguas subterráneas, y determinar la capacidad de atenuación natural de los sedimentos del acuífero Pampeano en la localidad de El Jagüel, partido de Esteban Echeverría, dentro de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo. Las muestras analizadas proceden de piezómetros de observación y pozos domiciliarios de profundidades variables. Se determinaron contenidos de Cr total, Cr(VI) y Cr(III). Los resultados muestran que las concentraciones más altas fueron de 4.35 y 4.19 mg/L para Cr total y Cr(VI), respectivamente. El estado redox, calculado con la cupla Cr(VI)/Cr(III), indicó condiciones oxidantes, consistentes con el campo de estabilidad de la especie CrO_4^{2-} . Cálculos de especiación química mostraron que las muestras de aguas subterráneas con presencia de Cr estarían próximas al equilibrio con $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$. La capacidad de estos sedimentos de atenuar naturalmente el Cr(VI) fue evaluada mediante experimentos batch en sistema abierto, a pH (7.5), y temperatura (20°C) constante, durante siete días. Los resultados indicaron que al menos en este sector de la cuenca, los sedimentos tendrían una baja capacidad relativa para reducir el Cr(VI) a Cr(III) en solución.

Palabras claves: cromo hexavalente, aguas subterráneas, contaminación, cuenca del Río Matanza-Riachuelo.

Abstract

The objectives of this study were to characterize the spatial distribution of a chromium plume, calculated from redox status in the groundwater system, and determine the natural attenuation capacity of the Pampeano Aquifer sediments in the El Jagüel, Esteban de Echeverría district, into the Matanza-Riachuelo River basin. The samples analysed were collected from observation piezometers and particular wells at different depths. Cr total, Cr (VI) and Cr (III) contents were determined. The results show that the highest concentrations were 4.35 and 4.19 mg/L for total Cr and Cr (VI), respectively. The redox state calculated from the Cr(VI)/Cr(III) couple shows oxidizing conditions, consistent with the CrO_4^{2-} field stability. Chemical speciation calculations shown that groundwater samples with presence of Cr are near to $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$ equilibrium. The Cr (VI) natural attenuation capacity of these sediments were evaluated through batch experiments in an open system, pH (7.5), and constant temperature (25°C) for seven days. Experimental results indicate that at least in this part of the basin, sediments have low relative capacity to reduce Cr (VI) to Cr (III) in solution.

Keywords: Hexavalent Chromium, groundwater, Contamination, Matanza-Riachuelo River basin.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El cromo es uno de los contaminantes más serios entre los elementos químicos inorgánicos (Wanner et al., 2011). La presencia de cromo en aguas subterráneas, por fuentes antrópicas, proviene principalmente de industrias químicas, curtiembres, metalúrgica, galvanoplastia (Palmer and Wittbrodt, 1991), entre otras. Estudios experimentales han demostrado que la movilidad del cromo en el medio ambiente depende principalmente de su estado de oxidación y del pH de la solución (Palmer et al., 1991, Rai et al., 1989). En condiciones ambientales, sus estados de oxidación más estables son Cr(VI) y Cr(III). El impacto sobre el ser humano depende de la exposición a altas concentraciones de las especies solubles de Cr(VI), que conllevan a problemas de salud como cáncer de pulmón y problemas de la piel, mientras que el Cr(III) se considera un elemento traza esencial para el funcionamiento de organismos vivos (Kotas y Stasicka, 2000).

En el rango de valores de pH del sistema natural, el Cr(III) es el menos soluble, formando precipitados amorfos de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Rai et al., 1987), o complejos de baja solubilidad con otros ligandos (James y Bartlett, 1983). Bajo condiciones oxidantes y pH neutros, el Cr(VI) es mucho más soluble siendo el HCrO_4^- y CrO_4^{2-} , las especies acuosas predominantes.

La especiación y movilidad de cromo en el agua subterránea ha ganado gran atención en la literatura científica en los últimos años. Varios de estos trabajos se centran tanto en evaluar el alcance de la contaminación por cromo, como en la identificación de los procesos que afectan a su movilidad y reducción en el agua subterránea (Wanner et al., 2011; Henderson, 1994; Hellerich y Nikolaidis, 2005).

Comprender cómo funcionan estos sistemas contaminados por cromo es vital para su óptima gestión y/o diseñar/implementar potenciales estrategias de remediación.

En Argentina la cuenca del Río Matanza-Riachuelo (Figura 1A) presenta graves problemas medioambientales siendo el cromo uno de los principales contaminantes inorgánicos. La cuenca cuenta con una degradación histórica desde principios del siglo XIX, con la instalación de las primeras curtidurías y saladeros, hasta la actualidad, debido a las actividades desarrolladas por industrias tales como la química, la metalúrgica, y la galvanoplástica. Ceballos et al. (2015) han detectado concentraciones de cromo, en aguas subterráneas de un sitio de la cuenca del Río Matanza Riachuelo, superiores al límite permitido para el consumo humano (0.05 mg/L) establecido por el Organismo Mundial de la Salud (OMS). Los principales objetivos del presente trabajo fueron: (1) caracterizar la distribución espacial de una pluma de cromo en las aguas subterráneas de un sitio contaminado en la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, en la localidad de El Jagüel, partido de Esteban Echeverría, y (2) caracterizar su estado redox, y la capacidad de atenuación natural de los sedimentos del acuífero Pampeano (Figura 1B).

Descripción del sitio

La cuenca del Río Matanza Riachuelo (CMR) se localiza al NE de la provincia de Buenos Aires, cubriendo una superficie de aproximadamente 2.065 km² con un desnivel máximo del relieve del terreno de 30 m y una longitud y ancho máximo de 72 y 42 km, respectivamente (Figura 1A). Esto permite observar que el área posee pendientes muy bajas, conformando un paisaje de llanura típico. La cuenca está constituida por depósitos sedimentarios preferentemente continentales intercalados por depósitos marinos. Tres diferentes unidades pueden ser definidas de acuerdo a su comportamiento hidrogeológico (Vives et al., 2012). La unidad hidroestratigráfica superior, compuesta por los sedimentos de la Fm. Post-pampeanos (Holoceno), formada por limos arenoso-arcilloso loessoides, color verde grisáceo, y por los sedimentos de la Fm. Pampeano (Pleistoceno), caracterizados por un manto de loess uniforme de grano fino y homogéneo, color pardo rojizo y limos arenosos, rojos pardos a verdosos con escasos restos fósiles e intercalaciones de tosca. El espesor de esta unidad hidroestratigráfica varía entre 13 a 70 m y disminuye de SO a NE. El conjunto

de ambas formaciones se comporta como un solo acuífero, el cual es libre en su parte superior y semiconfinado en la parte inferior. Dicho conjunto se denomina acuífero Pampeano y recibe su recarga directa principalmente por agua de lluvia.

En la base del Pampeano existe una unidad hidroestratigráfica discontinua constituida por arcillas limosas de color gris a verdosa y de espesor variable (0 a 13 m). Dicha unidad se comporta como un acuitardo.

La unidad hidroestratigráfica inferior que subyace a la superior (Fm. Puelches, Plioceno Superior a Pleistoceno Inferior), está integrada por arenas cuarzosas, castaña amarillenta a blanquecinas de gran selección granulométrica con intercalaciones arcillosas y limosas hacia el techo. Regionalmente presenta un espesor máximo de 60 m. Hidrogeológicamente se comporta como un acuífero semiconfinado. En los sectores de cuenca alta y cuenca media, el gradiente hidráulico favorece el flujo vertical descendente del agua desde el acuífero Pampeano hacia el Puelche, mientras que en la cuenca baja dominaría el flujo ascendente desde el acuífero Puelche hacia el Pampeano (Melián., 2014).

La base de la unidad hidrogeológica inferior yace sobre la Fm. Paraná (Mioceno), conformada por arcillas grises azuladas y verdes confinantes.

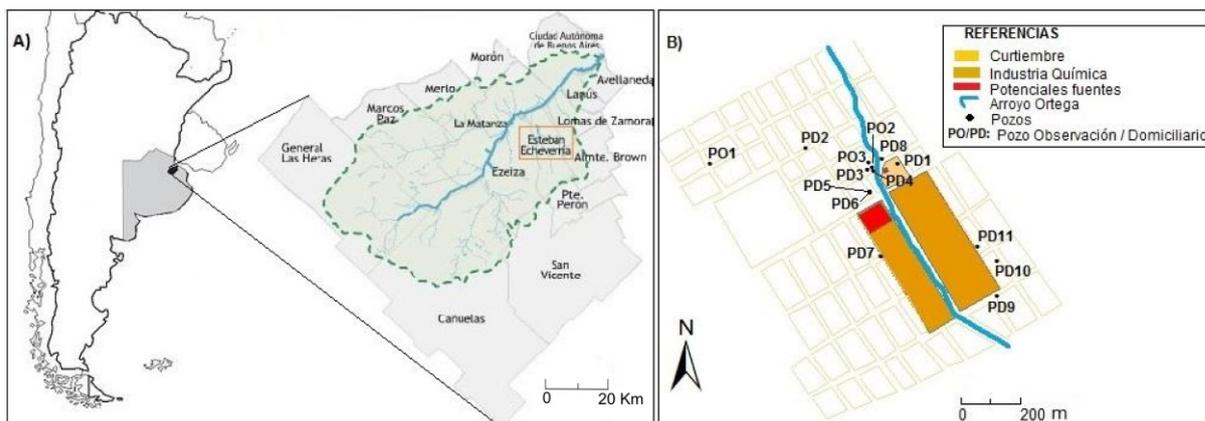


Figura 1. A) Ubicación de la Cuenca del Río Matanza-Riachuelo. B) Área de estudio y potenciales términos fuente de cromo en El Jagüel, Esteban de Echeverría.

METODOLOGÍA

Procedimiento de muestreo

Se tomaron muestras de tres piezómetros de monitoreo (PO1, PO2, PO3) ubicados aguas abajo de la posible fuente de contaminación y once muestras de pozos domiciliarios (PD1 a PD11) distribuidos aguas arriba y abajo de la posible fuente, en el barrio San Ignacio, localidad El Jagüel (Figura 1B). Las muestras fueron recolectadas en Junio del 2015. Los niveles freáticos y piezométricos se midieron con una sonda eléctrica. Los pozos fueron purgados tres veces el volumen de agua de la columna. In-situ se midieron los parámetros inestables como temperatura, pH y conductividad eléctrica. Las muestras fueron recolectadas en botellas de polipropileno con doble tapón (interno y externo), con cierre hermético (rosca), y se mantuvieron congeladas hasta la llegada al laboratorio con el objeto de reducir al mínimo la actividad bacteriana con potencial de reducir el Cr (VI).

Métodos analíticos

Las concentraciones de Cr total, Cr (VI) y Cr (III) se determinaron en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas de la Universidad Nacional de Rosario. El Cr (VI) fue determinado por colorimetría usando difenilcarbazida, método SM 3500-Cr B. Equipo espectrofotómetro UV-Vis. La determinación analítica de Cr total se

realizó con el método SM 3111. Espectrofotómetro de Absorción Atómica de Llama. El Cr (III) se determinó por diferencia entre el Cr total y el Cr (VI).

Los resultados analíticos de las muestras de agua subterránea fueron interpretados con modelación hidrogeoquímica utilizando el modelo PHREEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 2013).

Procedimiento experimental

La capacidad natural del sedimento del acuífero Pampeano para reducir las concentraciones de Cr (VI) a Cr (III) en solución con respecto al tiempo fue evaluada mediante experimentos batch. En este caso se tomaron dos muestras de sedimentos, una a 9 m de profundidad, y otra a 20 m, de una perforación ubicada en un sector no contaminado del sitio de estudio. Se tomaron 20 g de cada muestra, se pulverizaron, y se pusieron en una celda conjuntamente con 500 ml de una solución que contenía una concentración inicial de Cr (VI) de 10 ppm y se mantuvo en agitación durante 7 días. La solución se preparó disolviendo 0.0186 g de cromato de potasio (K_2CrO_4) en 500 ml de agua ultra pura. El ensayo se realizó en sistema abierto y los parámetros, temperatura ($20^{\circ}C$) y pH (7.5), se mantuvieron constantes. Se fueron retirando alícuotas de muestra en diferentes intervalos de tiempo y se midieron las concentraciones de Cr (VI) y Cr total. Las concentraciones de Cr total y Cr (VI) se determinaron en el laboratorio de aguas del Instituto de Hidrologías de Llanuras (IHLLA) por colorimetría, método SM 3500-Cr B, equipo espectrofotómetro UV-visible (Thermo Aquamate).

RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSION

Los resultados analíticos de cromo en las muestras de aguas subterráneas en el sector de estudio se detallan en la Tabla 1. Las muestras de agua subterránea presentaron las mayores concentraciones de Cr total y Cr (VI) (4.35 mg/L y 4.19 mg/L, respectivamente), en posiciones aledañas al predio de una antigua industria química. La distribución espacial de la pluma de Cr (VI) se localizaría desde una potencial contaminación en la zona no saturada hacia los acuíferos más profundos, en el predio de la industria química (Figura 2). En la gráfica de la Figura 3A se muestra la fracción de Cr (VI) en las muestras de agua analizadas, donde se pueden distinguir dos grupos: (1) las muestras más cercanas aguas abajo del término fuente con mayores fracciones y concentraciones de Cr (VI), y (2) las muestras más alejadas del término fuente o ubicadas aguas arriba del mismo, con una menor fracción de Cr (VI). Las condiciones de pH fueron entre neutras y ligeramente alcalinas con valores que fueron desde 7.1 a 7.7. El estado redox fue calculado

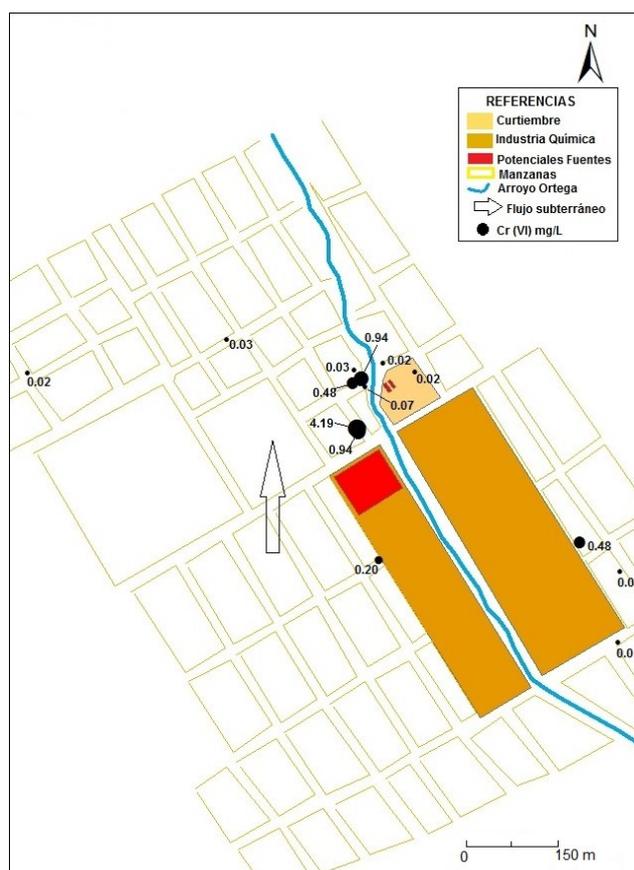


Figura 2. Distribución espacial de la pluma de Cr(VI) en el barrio San Ignacio, El Jagüel, Esteban de Echeverría.

usando la ecuación de Nernst con la cupla Cr (VI)/Cr (III). Los resultados indican condiciones oxidantes consistentes con el campo de estabilidad de la especie CrO_4^{2-} dentro de un diagrama de estabilidad pH-pe (Figura 3B). Ceballos et al. (2015) determinaron condiciones oxidantes similares en el sitio de estudio, utilizando la cupla redox $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ medidas en campo mediante técnica colorimétrica. Cálculos de especiación química con el modelo PHREEQC mostraron que las concentraciones de Cr(III) estarían controladas por el equilibrio con $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$.

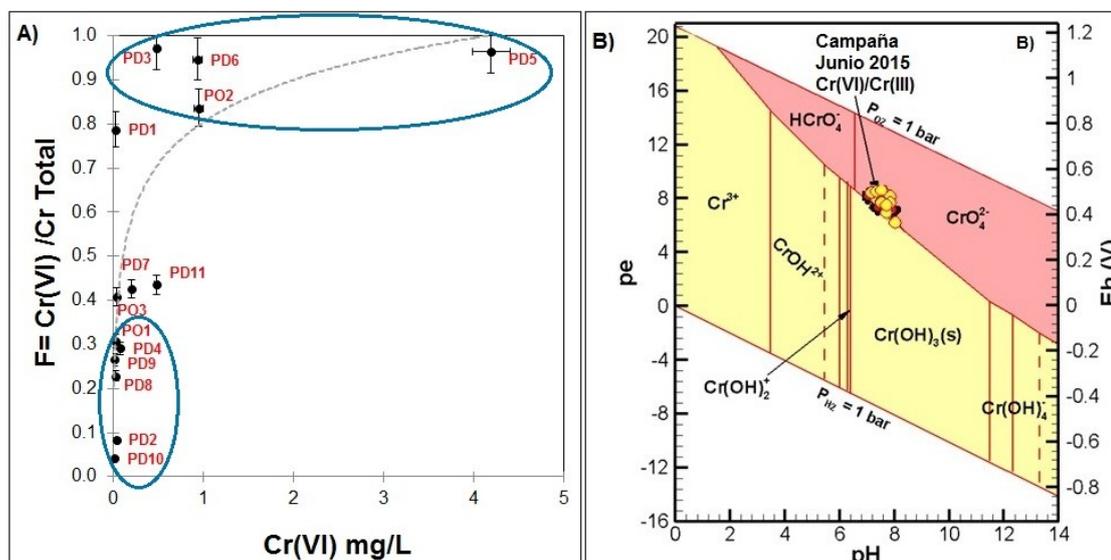


Figura 3. A) Fracción de Cr (VI) vs concentraciones de Cr (VI) en muestras de aguas subterráneas recolectadas en el barrio San Ignacio, El Jagüel. B) Diagrama pH-pe y campos de estabilidad para las especies acuosas del cromo.

Tabla 1. Resultados analíticos de las muestras subterráneas recolectadas en barrio San Ignacio. La profundidad del muestreo y el pH fueron medidos en campo, el pe fue calculado con la ecuación de Nernst.

POZOS	Prof. (m)	pH	pe	Cr Total (mg/L)	Cr VI (mg/L)	Cr III (mg/L)
PD1	15	7.28	8.08	0.033	0.026	0.007
PO1	20	7.27	7.78	0.065	0.02	0.045
PD2	18	7.51	7.19	0.390	0.033	0.357
PO2	40	7.58	7.61	1.134	0.949	0.185
PD3	15	7.60	7.88	0.496	0.482	0.014
PO3	15	7.19	8.02	0.081	0.033	0.048
PD4	15	7.41	7.58	0.268	0.078	0.190
PD5	30	7.41	8.19	4.348	4.192	0.155
PD6	20	7.41	8.13	0.988	0.936	0.052
PD7	20	7.36	7.67	0.488	0.208	0.280
PD8	15	7.43	7.54	0.114	0.026	0.088
PD9	15	7.41	7.57	0.049	0.013	0.036
PD10	30	7.75	6.75	0.305	0.013	0.292
PD11	70	7.48	7.51	1.105	0.481	0.624

Ensayos batch de atenuación natural

La Figura 4 sintetiza los resultados obtenidos de la cinética de atenuación natural del Cr (VI) en los sedimentos pampeanos. En ambos ensayos se observa una disminución de la

concentración de Cr (VI) en solución. Sin embargo, a pesar de tratarse de muestras de una misma columna de perforación, en el ensayo realizado con sedimentos de la muestra extraída a 9 m (Figura 4A), las concentraciones de Cr total y Cr (VI) fueron similares durante las 168 horas del experimento. Por otro lado, en el ensayo realizado con sedimentos de la muestra extraída a 20 m (Figura 4B), las concentraciones de Cr (VI) de la solución fueron más bajas que las concentraciones de Cr total durante todo el experimento.

Ambas muestras de sedimentos acusan un decremento en las concentraciones de Cr (VI), probablemente como consecuencia de procesos de adsorción sobre la fracción fina de los mismos. Este hecho tendría implicancias en la movilidad de la pluma de Cr(VI) dentro del acuífero Pampeano, en donde cabe esperar que ocurran procesos de retardo, sin embargo los resultados obtenidos con la muestra localizada a mayor profundidad podrían estar sugiriendo la participación de procesos adicionales de atenuación, posiblemente asociados a la reducción de Cr (VI) a Cr (III).

La adsorción de Cr (VI) puede estar dada por goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), óxidos de aluminio y otros minerales de alta superficie específica como así también coloides del suelo de carga superficial positiva (Kotas y Stasicka, 2000). La reducción de Cr (VI) a Cr (III) podría producirse como resultado de: la oxidación de hierro en estado reducido (Fe (II)) en solución; oxidación de minerales con Fe (II) en su estequiometría (hematita, biotita, clorita); oxidación de compuestos con azufre en estado reducido (sulfuro), oxidación de materia orgánica del suelo (Palmer y Wittbrodt, 1991). La presencia de estos minerales en los sedimentos pampeanos utilizados en los ensayos batch, estaban siendo caracterizados al momento de la escritura de este trabajo.

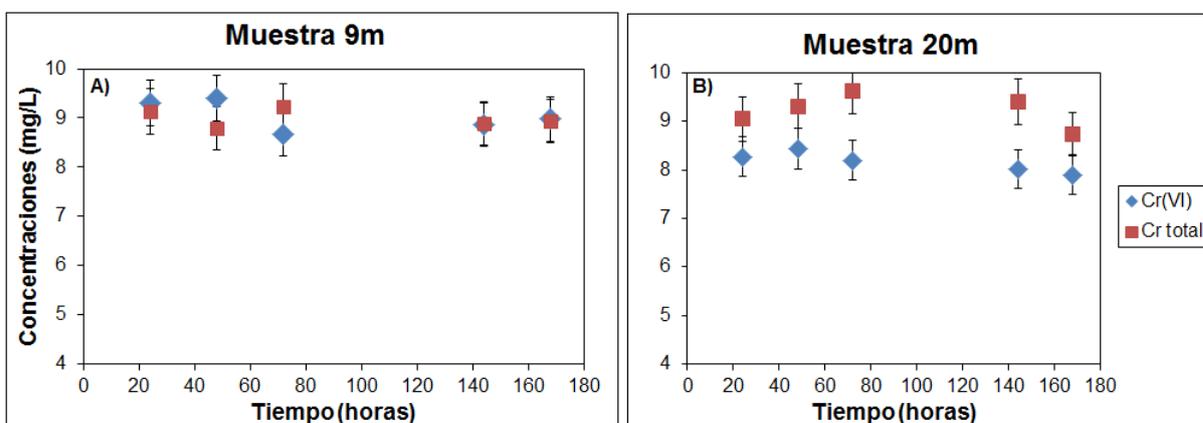


Figura 4. Estudio de atenuación natural del Cr (VI) en sedimentos colectados a (A) 20 m y (B) 9 m, respectivamente, en una perforación aledaña al sitio de estudio en la CMR.

CONCLUSIONES

En las aguas subterráneas de un sector de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, localidad de El Jagüel, partido de Esteban Echeverría, las mayores concentraciones de Cr(VI) se distribuyen en cercanía y aguas abajo del predio de una antigua industria química. La presencia de la pluma de Cr estaría vinculada a fuentes antrópicas localizadas en zona no saturada. El potencial redox de las aguas subterráneas indica condiciones oxidantes, consistentes con el campo de estabilidad de la especie CrO_4^{2-} . La modelación hidrogeoquímica con PHREEQC, sugiere que las concentraciones de Cr(III) en las aguas subterráneas estarían controladas por el equilibrio con $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{am})$.

En la parte superior del acuífero Pampeano, del sector de estudio, la atenuación del Cr (VI) podría estar controlada por procesos de adsorción, lo que implicaría un proceso de retardo en la movilidad de la pluma. Hacia la parte inferior del Pampeano la atenuación de Cr (VI) podría deberse tanto a procesos de adsorción como a procesos de reducción. En general estos sedimentos presentarían una baja capacidad relativa para reducir el Cr (VI) a Cr (III) en solución.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece en especial a CONICET, y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el soporte económico para llevar a cabo este trabajo a través de los proyectos PIP-2013-11220120100221CO y PICT2013-2422, respectivamente, al Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff" (IHLLA) por el soporte técnico para la realización del relevamiento en campo de las muestras de agua y a la Lic. M. F. Altolaquirre por su colaboración en los experimentos batch.

REFERENCIAS

- Ceballos E., Sancí R., Bea S.,** 2015. Aplicación del transporte reactivo en un sitio contaminado con cromo. Argentina y Ambiente 2015. II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental y II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental. SACyTA.
- Hellerich, L., Nikolaidis, N.,** 2005. Studies of hexavalent chromium attenuation in redox variable soils obtained from a sandy to sub-wetland groundwater environment. *Water Research*, 39: 2851-2868.
- Henderson, T.,** 1994. Geochemical reduction of hexavalent chromium in the Trinity sand aquifer. *Ground Water*, 32: 477-487.
- James. BR. and Bartlett, R.J.,** 1983. Behavior of chromium in soils. VII. Adsorption and reduction of hexavalent forms. *J. Environ. Qual.*, 12(2): 177-181.
- Kotas, J., Stasicka, Z.,** 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Pollut.* 107, 263–283.
- Melián, A.,** 2014 Actualización del modelo numérico de flujo de agua subterránea en la cuenca Matanza – Riachuelo (Buenos Aires, Argentina). Tesis de Maestría. Máster Profesional en Hidrología Subterránea, Universidad Politécnica de Cataluña y Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea. 149 pp.
- Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R.,** 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environ. Health Perspectives* 92, 25–40.
- Parkhurst, D., Appelo, C.,** 1999. User's Guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A.,** 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium hydroxide. *Inorg. Chem.* 26, 345-349.
- Rai, D., Eary, L.E., Zachara, J.M.,** 1989. Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.* 86, 15–23.
- Vives, L., Mancino, C., Scioli, C.,** 2012. Modelo conceptual y numérico de flujo de agua subterránea de la cuenca del río Matanza-Riachuelo. Informe Final. Instituto de Hidrología de Llanuras. Informe realizado para la Autoridad de cuenca Matanza-Riachuelo.
- Wanner, C., Eggenberger, U., Mäder, U.,** 2011. Reactive transport modelling of Cr(VI) treatment by cast iron under fast flow conditions. *Appl. Geochem.* 26 (), 1513-1523.