revista estudios ambientales
publicación digital del CINEA

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Transporte de mercurio (Hg) en la zona no saturada de un área industrial. Caso de estudio: Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires, Argentina)

Mercury (Hg) transport in the unsaturated zone of an industrial area: Study case: Bahía Blanca (Buenos Aires Province, Argentina)

LeonardoScherger[1,2]; Daniela Lafont[1, 2];Gabriela Demattía[1, 2]y Claudio Lexow[1,2]

[1]Departamento de Geología. Universidad Nacional del Sur. Av. Alem 1253 Cuerpo B'. (8000) Bahía Blanca. Argentina.
[2]CGAMA – CIC de la Prov. de Buenos Aires. San Juan 670. (8000) Bahía Blanca. Argentina
E-mail: leonardo.scherger@uns.edu.ar

Scherger, L., Lafont, D., Demattía, G., Lexow, C. (2019). Transporte de mercurio (Hg) en la zona no saturada de un área industrial.Caso de estudio: Bahía Blanca (Provincia de Buenos Aires, Argentina). *Revista Estudios Ambientales, 7*(1), 33-55.

Recibido: *17 de abril de 2019*
Aceptado: *29 de mayo de 2019*
Publicado: *30 de junio de 2019*

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

RESUMEN

La zona no saturada (ZNS) es el principal elemento de protección natural contra la degradación del agua subterránea debido a los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en ella y afectan el transporte de sustancias potencialmente contaminantes. El acuífero libre de la zona industrial costera de Bahía Blanca, presenta un nivel freático somero, un muy bajo gradiente hidráulico y está constituido por sedimentos de baja permeabilidad primaria. En este sistema predominan los movimientos de agua verticales sobre el flujo subterráneo lateral, generando un mayor tiempo de contacto agua-sedimento. En los últimos años debido a la acción antrópica, los niveles normales de mercurio (Hg) en el suelo del sector industrial, se han visto incrementados. El objetivo del presente trabajo consiste en estudiar el transporte de este metal en la ZNS, a fin de corroborar la importancia de la misma como barrera natural contra las sustancias potencialmente contaminantes. La aplicación del software HYDRUS (2D/3D) permitió la simulación de la hidrodinámica de la ZNS, lográndose reconocer los procesos hidrogeológicos predominantes (serie 2005-2007). Además, mediante esta herramienta se procedió a la simulación de transporte de Hg como un único soluto de carácter reactivo, considerando a la adsorción como el principal proceso sumidero. Los resultados permitieron establecer que esta sustancia queda fuertemente retenida en los niveles superficiales del suelo, entre los 14 y 18 cm de profundidad. Se determinó que, bajo gradientes hidráulicos naturales y condiciones de pH elevados, la movilidad del Hg en la ZNS es mínima. Las concentraciones medidas en los suelos del área industrial a fines del año 2004, no representarían en la actualidad un peligro concreto de contaminación para el acuífero freático. Se recomienda, para futuros trabajos, profundizar el estudio de la influencia de la especiación química en el transporte del Hg, bajo las condiciones físico-químicas del área industrial.

Palabras Clave: Zona no saturada, simulación de transporte, HYDRUS (2D/3D), mercurio, zona industrial costera.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

ABSTRACT

The unsaturated zone (UZ) is the main element of natural protection against groundwater degradation. Physical, chemical and biological processes that occur in the UZ affect substances transport. The phreatic aquifer of the Bahía Blanca coastal industrial zone has a shallow water table and a very low hydraulic gradient. It is composed of low primary permeability sediments. In this system, vertical water movements predominate over the lateral groundwater flow, generating a longer water-sediment contact time. In last year's, mercury (Hg) level in the studied industrial soil has increased because of anthropogenic action. The aim of this work is to study the Hg transport in the UZ, to corroborate its importance as a natural barrier against potentially polluting substances. HYDRUS (2D/3D) software application allowed the UZ hydrodynamics simulation. In addition, this mathematical tool was used to simulate the Hg transport, as a single solute of reactive nature. The main sink process considered was adsorption. The results allowed establishing that Hg is strongly retained in superficial levels of soil (14 and 18 cm deep). Under natural hydraulic gradients and alkaline pH conditions, the mobility of Hg in the UZ is minimal. The measured concentrations in the industrial area soils (at 2004's end) would not represent a concrete contamination hazard for the aquifer. It is recommended, to deepen the study of the chemical speciation influence in Hg transport, under the physico-chemical conditions of the industrial area.

Key Words: Unsaturated zone, transport simulation, HYDRUS (2D/3D), mercury, coastal industrial zone.

INTRODUCCIÓN

El acuífero libre de la zona industrial costera de la ciudad de Bahía Blanca posee características particulares: presenta un nivel freático somero, un muy bajo gradiente hidráulico y se encuentra constituido por sedimentos de baja permeabilidad primaria. En este sistema predominan los movimientos de agua verticales (evaporación, transpiración y recarga) sobre el flujo subterráneo lateral, generando un mayor tiempo de contacto agua-sedimento. La dinámica natural del sistema hidrológico ha sido

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

sustancialmente modificada debido a la presencia de rellenos artificiales, impermeabilizaciones, terraplenes y zanjas de drenaje.

La investigación de la zona no saturada (ZNS) comprende una herramienta básica en el diseño de políticas de protección del agua subterránea. La ZNS conforma una barrera natural contra las sustancias o compuestos potencialmente contaminantes que son vertidos en superficie o subsuperficialmente y son transportados hacia el acuífero freático. Esto es debido al accionar de procesos físicos, químicos y biológicos (intercambio catiónico, adsorción, biodegradación, precipitación, disolución, etc.) que afectan la migración de los compuestos disueltos. Tales procesos pueden manifestarse intensamente, dado el tipo de material constituyente de la ZNS o actuar de manera insuficiente condicionado por el escaso espesor que domina en la zona industrial estudiada. La movilidad de un metal depende no sólo de su especiación química, sino de una serie de parámetros del suelo, principalmente pH, materia orgánica, carbonatos, minerales arcillosos, etc. Los procesos actuantes (fuente-sumidero) son difíciles de cuantificar in situ, por lo que los ensayos de laboratorio son fundamentales para la reproducción de los fenómenos físico-químicos actuantes en la ZNS. La aplicación de modelos de simulación de flujo y transporte de solutos, a partir de estos datos, permiten verificar estos procesos y valorar el peligro de contaminación, tanto del agua subterránea, como del suelo.

Características generales del área de estudio

La zona de estudio se sitúa unos 8 Km al sur de la ciudad de Bahía Blanca, en el sector Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires. Limita al noreste y sureste con la localidad de Ingeniero White y al oeste y sur con el estuario de Bahía Blanca. Se encuentra localizada entre los 38º 45’ y 38º 48’ de latitud S, y entre los 62º 16’ y 62º 18’ de longitud O y abarca los predios de las plantas del polo petroquímico y algunos sectores que aún conservan sus condiciones naturales (Fig. 1).

revista estudios ambientales
publicación digital del CINEA

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

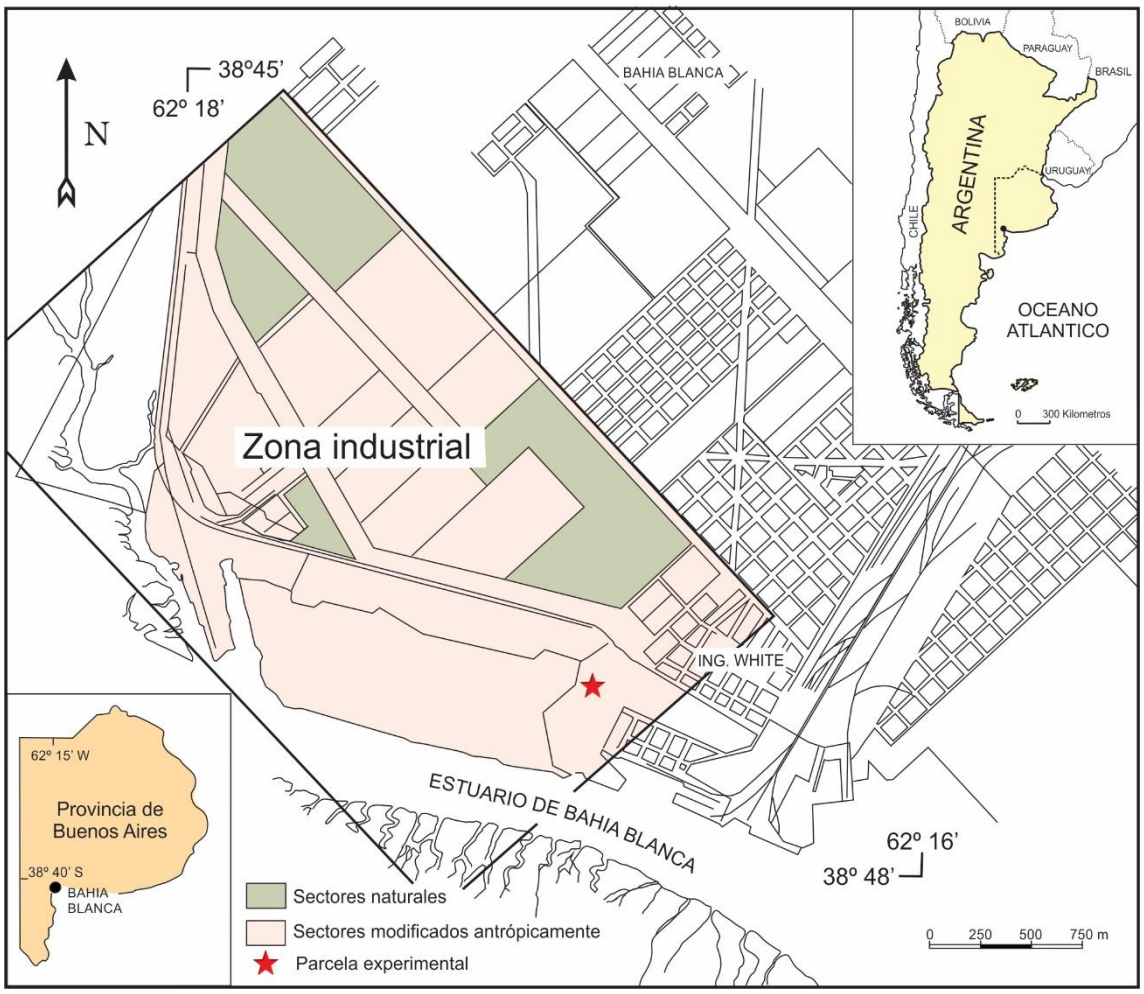

Figura 1. Localización del área de estudio.

Climatológicamente, se caracteriza por ubicarse en un área de transición entre el clima templado subhúmedo de la llanura pampeana y el semiárido de la Patagonia (Burgos y Vidal, 1951). Los vientos predominantes provienen de los cuadrantes NO y O (Caló et al., 1996). Se estimó para el periodo 1901-2006 un módulo pluviométrico anual medio de 593 mm (Lafont, 2009), registrándose los máximos valores en los meses de primavera y otoño y los mínimos en invierno. Scherger et al. (2019) estimaron valores de evapotranspiración potencial (ETP) de 1.460 mm y una evapotranspiración real (ETR) de 398 mm para el periodo 2011-2015.

Desde el punto de vista geomorfológico, el área comprende una plataforma de abrasión marina labrada sobre sedimentos plio-pleistocénicos, por ingresiones marinas

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

holocenas. Sobre la misma se depositan materiales de origen marino, asociados a rellenos de marea. Los suelos y la vegetación natural del lugar han sido disturbados por actividades antrópicas y sólo se conservan en sectores aislados.

El subsuelo se encuentra constituido por los Sedimentos Pampeanos (Fidalgo et al., 1975) que subyacen, en el sector costero, a los depósitos pospleistocénicos de la Fm. Maldonado (Fidalgo, 1983).Esta unidad geológica está compuesta por sedimentos loéssicos, principalmente limolitas castaño rojizas de origen eólico cementadas por carbonato de calcio. Los depósitos de la Fm. Maldonado yacen en discordancia erosiva sobre un nivel arenoso marino, innominado, de edad pleistocena (Chaar et al., 1992).La Fm. Maldonado, correspondiente a depósitos de albúfera y marisma costera, sobreyace al nivel anterior con espesores de hasta 15 m en la costa. Constituye una típica facies granodecreciente, con arenas oscuras en la base que pasan gradualmente a limos arenosos, limos arcillosos y arcillas limosas.

Los suelos naturales presentan texturas franco limosas a franco arcillosas, con escasa cobertura vegetal, en general de tipo halófita. Son de escaso desarrollo, mal drenados, alcalinos y salinos, con bajos contenidos de materia orgánica. El relleno artificial está compuesto por una capa de 1 a 4 m de sedimentos pampeanos triturados y luego compactados artificialmente. Estos materiales constituyen la base donde se asientan los predios industriales y las vías de comunicación. En el área circundante a los canales de navegación se adiciona material arenoso proveniente de las tareas de dragado del estuario.

El acuífero libre costero, se encuentra contenido por la Fm. Maldonado conjuntamente con los Sedimentos Pampeanos. Aunque existen diferencias en sus características litológicas, ambas pueden ser consideradas como una única unidad hidrogeológica.

Marco teórico y objetivo de trabajo

Las zonas industriales son áreas susceptibles a presentar contaminación, relacionado a eventos de vertido y vuelcos de efluentes, pérdidas desde cañerías o tanques de almacenamiento, emanaciones gaseosas, etc. Es sabido que todas las sustancias químicas, que puedan disponerse sobre o por debajo de la superficie del suelo, al migrar a través de la ZNS experimentan una serie de modificaciones (adsorción, precipitación, oxidación, etc.) que contribuyen al aumento del tiempo de tránsito de las

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

mismas. Diversas experiencias en la región (Lexow y Bonorino, 1997; Weinzettel y Usunoff, 1999; Lexow, 2002) han comprobado la importancia del papel de la ZNS y los procesos físicos y químicos intrínsecos que condicionan el transporte de sustancias contaminantes hacia el acuífero.

Las fuentes originarias de mercurio (Hg), comunes a todos los suelos, son los minerales que constituyen el material parental de los mismos. En los últimos años, los niveles normales de este metal,20 a 188 µg kg^{-1}, se han visto incrementados por acción antropogénica (Steinnes, 1990). El Hg puede ser retenido por los diferentes componentes del suelo: se lo puede encontrar ligado a la materia orgánica o a las fases minerales del mismo (Biester et al., 2002). La mayor superficie específica de las fracciones limo y arcilla y la difusión de este elemento a través de los microporos de los sedimentos contribuyen a una mayor adsorción (Yin et al., 1997). Este proceso sumidero, es rápido y fuertemente irreversible, en suelos de diferentes texturas, considerando a este metal como inmóvil, dada su gran capacidad para formar compuestos estables (Liao et al., 2009).Según McBride (1994) la retención del Hg sobre minerales arcillosos y óxidos del suelo se ve favorecida por condiciones de pH elevados.

Para la zona de estudio se registraron en muestras de suelo, contenidos iniciales de Hg entre 240 y 770 µg kg^{-1} (Lafont, 2009), evidenciando un aporte antropogénico del mismo. La presencia de este elemento podría vincularse a determinada actividad industrial que lo utiliza en el proceso de electrólisis. Si bien dichas concentraciones no superan el límite para uso industrial establecido por la Ley Nacional 24.051 (20 µg g^{-1}), en el presente trabajo se pretende estudiar el transporte del Hg en la ZNS, a fin de comprobar la importancia del rol que adquiere la misma al constituirse como el principal elemento de protección natural contra la degradación del agua subterránea.

Los modelos de simulación matemática comprenden una herramienta fundamental que contribuyen a la definición de un modelo conceptual del transporte de sustancias en el medio natural. En este sentido el código HYDRUS 2D/3D (Simunek et al., 2006) permite la simulación del flujo de agua tanto en condiciones saturadas, como no saturadas según la resolución de la ecuación de Richards y el transporte de solutos mediante la resolución de la ecuación de advección-dispersión. Bastas experiencias permiten comprobar la factibilidad de la aplicación del mismo en problemáticas

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

relacionadas al transporte de metales pesados en el suelo (Tsang et al., 2007; Ngoc et al., 2009; Rheinheimer dos Santos et al., 2013; Lexow et al., 2014).

METODOLOGÍA

Búsqueda de datos antecedentes

En primera instancia, se recopilaron datos antecedentes (correspondientes a la serie 2006-2008) adquiridos en una parcela experimental que se localiza dentro del área industrial de Bahía Blanca (Fig. 1). La misma fue implantada originalmente con el objeto de realizar un estudio preliminar del comportamiento hidrodinámico de la ZNS del área (Lafont, 2009). Dicha parcela constaba de dos juegos de tensiómetros (Soil Measurements System) ubicados a 30, 60, 90, 120, 150 y 180 cm de profundidad, dos tubos de hasta 2m de profundidad para el acceso de una sonda de neutrones (Troxler), cápsulas de succión de acero inoxidable de cámara doble (Soil Measurement System) y freatímetros digitales (LF 325 y LF 323) de registro horario continuo.

El perfil sedimentológico de la parcela experimental (hasta los 2 m de profundidad) y las características de pH y contenido de materia orgánica para cada horizonte se informan en la Tabla 1. El material presente en la parcela corresponde al relleno artificial compactado y arenas de refulado, de gran distribución areal en el sector industrial.

Tabla 1. Características de las capas de suelo.

Capa	Prof. (cm)	% Arena	% Limo	% Arcilla	ρ_a(g/cm^3)	p.H	C.O. (%)
1	0-40	41	56	3	1,47	9,2	0,23
2	40-110	59	35	6	1,51	9,1	0,05-0,02
3	110-200	66	27	7	1,55	9,1	0,03-0,01

C.O.: Carbono Orgánico

Simulación de transporte de Hg en la ZNS

El transporte de Hg en la ZNS fue simulado mediante la aplicación del código HYDRUS (2D/3D) (Simuneket al., 2006).El flujo de agua no saturado es descripto por

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

la ecuación de Richards modificada (1), la cual incorpora un término sumidero representativo de la extracción de agua por las raíces.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left[K(K_{ij}^A \frac{\partial h}{\partial x_j} + K_{iz}^A)\right] - S \quad (1)$$

Donde θ representa la humedad volumétrica (cm^3cm^{-3}), h es la presión matricial (cm), S es el término sumidero ($cm.d^{-1}$), x_i (i=1,2,..,n) son las coordenadas espaciales, t es el tiempo (s), K_{ij}^A son las componentes del tensor de anisotropía adimensional y K es la conductividad hidráulica no saturada ($cm.d^{-1}$).

El transporte de Hg se simuló según la ecuación de advección-dispersión para solutos reactivos (2), considerando a la adsorción como el principal proceso sumidero durante el transporte. La discriminación de la concentración en fase líquida y fase adsorbida de Hgen el suelo es descripta por el coeficiente K_d según una isoterma de carácter lineal (3).

$$\frac{\partial \theta c}{\delta t} + \frac{\delta \rho S}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta X}\left(\theta D \frac{\delta c}{\delta X}\right) - \frac{\delta q c}{\delta X} \quad (2)$$

$$S = K_d * C \quad (3)$$

Donde c representa la concentración en la fase liquida ($mg.L^{-1}$), S es la concentración de la fase adsorbida ($mg.Kg^{-1}$), ρ es la densidad aparente del suelo ($kg.L^{-1}$), D es el coeficiente de dispersión hidrodinámica ($cm^2.d^{-1}$), q representa el flujo no saturado ($cm^3.d^{-1}$), t es el tiempo (d) yX (cm) es la dirección del flujo unidireccional. Representa un modelo de transporte de tipo “unidireccional vertical” que puede ser resuelto a través de la versión 1D del código HYDRUS de licencia gratuita.

Elaboración del Modelo

El periodo de simulación consistió en 5.170 días, iniciando el 05/11/2004 y finalizando el 31/12/2018. El modelo hidráulico elegido para la simulación fue el propuesto por Van Genuchten-Mualem (4) (Van Genuchten, 1980).

$$\mathrm{Se} = 1 + [(\alpha h)^n]^{-m} \quad (4)$$

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Donde S_e= $(\theta-\theta_r)/(\theta_s-\theta_r)$ es la humedad efectiva, $\alpha= h_a^{-1}$ es un parámetro empírico determinado por la inversa del valor de entrada de aire, h corresponde a la tensión matricial y n y m son parámetros empíricos siendo m=1-1/n. La conductividad hidráulica (5) se estima mediante la ecuación:

$$K(Se) = KsSe^{l}\left[1-(1-Se^{\frac{1}{m}})^{m}\right]^{2} \quad (5)$$

Donde K_s corresponde a la conductividad hidráulica saturada y l es la conductividad de poro para el cual se sugiere un valor promedio de 0,5 por Mualem (1976) tras numerosos ensayos en varios suelos.

Se definió un dominio de sección rectangular de 100 cm de ancho y 200 cm de alto, éste último equivalente a la profundidad media del nivel freático, que fue discretizado en una malla de 1.009 nodos y 1.908 subdominios triangulares. Se consideró una distancia máxima entre nodos de 5,6 cm. En general, si esta distancia excede cierto valor, pueden generarse grandes errores en la solución numérica de la ecuación de Richards (Van Dam y Feddes, 2000). Sin embargo, como el aumento de la cantidad de nodos en la malla no provoca cambios en la solución del código, se considera que los mismos son suficientes. Fueron consideradas tres capas correspondientes a los horizontes del suelo de la parcela experimental. En la Tabla 2 se muestran los parámetros hidráulicos para cada material, determinados a través del software RECT (Van Genuchten et al.,1991). Como resultante se obtuvieron las curvas de retención de humedad para cada capa (Fig.2) ajustadas según la textura, densidad aparente del suelo y pares de tensión matricial y humedad volumétrica medidos en campo.

Tabla 2. Parámetros hidráulicos utilizados en la simulación.

Capa	Prof (cm)	θ_s	θ_r	α	n	Ks ($cm.d^{-1}$)
1	0-40	0,371	0,031	0,0083	1,535	65,5
2	40-110	0,39	0,033	0,0315	1,306	40,2
3	110-200	0,39	0,03	0,0208	3,416	46,3

El límite superior de la sección, superficie del suelo, se consideró dependiente de las condiciones atmosféricas, variable en el tiempo, dominado por la precipitación diaria y la evapotranspiración potencial (ETP) de referencia, que fue estimada por el método

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

de Penman-Monteith modificado según la FAO (1998). Los límites laterales son nodos con ausencia de flujo, mientras que para el límite inferior se considera un potencial variable relacionado a la posición del nivel freático según el registro freatímetro continuo (Diciembre 2005 a Agosto 2007) y se consideró a 2 m para el resto de la simulación equivalente a la profundidad media de oscilación del período de registro continuo. Se introduce el término de extracción de agua por raíces bajo el modelo de Feddes et al. (1978) considerando una cubierta herbácea de profundidad de raíces somera, en el 50 % de la superficie total del suelo, según observaciones de campo.

Las condiciones iniciales fueron introducidas en términos de presión matricial según datos medidos para la fecha de inicio de simulación. Las concentraciones iniciales de Hg asignadas corresponden a valores determinados en muestras de suelos del área industrial (Lafont, 2009). Es así, que se consideraron tenores de 770 µg kg^{-1}, para los primeros 40 cm del perfil, y 240 µg kg^{-1} para profundidades entre 40 y 80 cm, sin aportes posteriores a la fecha de muestreo (05/11/2004). Para el transporte de este metal fue considerado un coeficiente de partición (K_d) de 5,73L.mg^{-1} (Lafont, 2009). Este valor, junto a una máxima capacidad de adsorción de 126,58 mg.Kg^{-1} fue determinado en laboratorio, a partir de ensayos en "batch" sobre el material de relleno de la parcela experimental. Cabe recordar que el coeficiente K_d de un elemento indica la relación existente entre la concentración del mismo adsorbida en la superficie sólida y la concentración que permanece en solución y es un factor de suma importancia en el transporte reactivo. La dispersividad longitudinal fue estimada equivalente al 10% del espesor de cada capa, siendo la difusividad en agua nula. El aumento de la dispersividad con la distancia recorrida en el suelo, se encuentra en concordancia con valoraciones reportadas en estudios con trazadores en medios saturados (Gelhar et al., 1992). Esta regla puede ser aplicada para obtener una estimación gruesa de la dispersividad en medios no saturados, aunque pueden generarse sobreestimaciones (Vanderborght y Vereecken, 2007).

La velocidad de transporte de un soluto adsorbido (V_c) (6) se determina como el cociente entre la velocidad del agua y el factor de retardo (R), dependiendo este último de las características del terreno (densidad aparente (ρ_a) y humedad volumétrica (θ_v)) y el coeficiente de distribución K_d.

$$Vc = \frac{Va}{R} \quad siendo\ R = 1 + \frac{\rho a\ K_d}{\theta v} \qquad (6)$$

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Calibración del Modelo

Para la comprobación de la metodología se compararon las simulaciones obtenidas con datos de humedad volumétrica y tensión matricial registrados en campo durante el periodo 2006-2007. La validación se realizó mediante el estimador estadístico del cálculo de la raíz del error cuadrático medio (RMSE) (7).

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(Q_{sim} - Q_i)^2}{n}} \quad (7)$$

Donde Q_{sim} corresponde al valor obtenido en la simulación y Q_i es el valor medido en campo, siendo n la cantidad de muestras relevadas.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

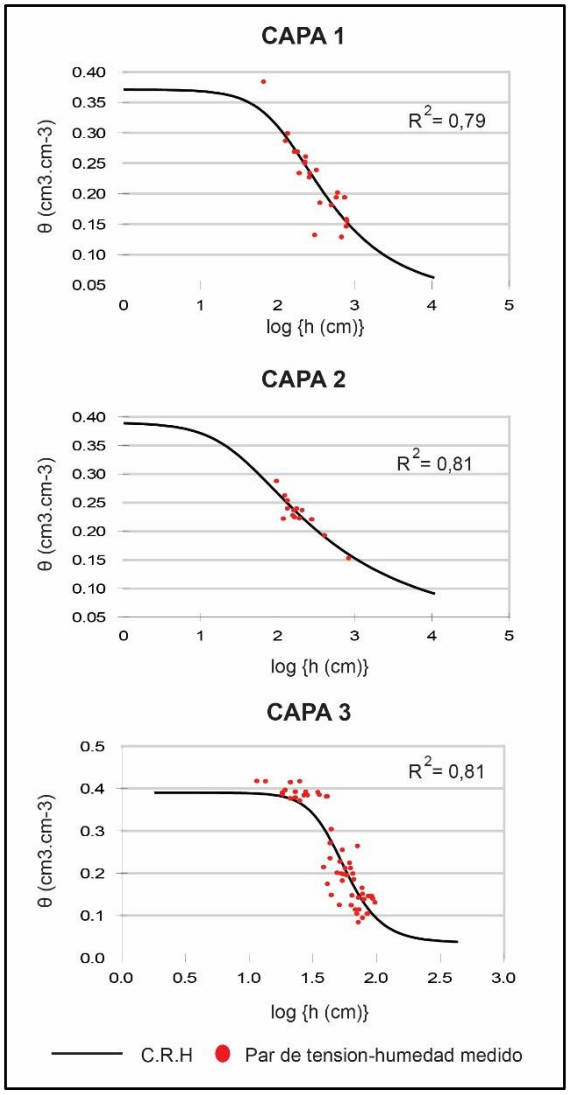

Figura 2. Curvas de retención de humedad ajustadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento Hidrodinámico

La aplicación del código HYDRUS permitió la simulación de la hidrodinámica de la ZNS, lográndose reconocer los procesos hidrogeológicos predominantes para la serie temporal 2005-2007. En la Fig. 3 se observa la simulación de humedad volumétrica y tensión matricial para las tres capas del suelo, correspondientes a los nodos de observación de 30, 60, 120 y 180 cm, respectivamente. El modelo presenta un muy buenajuste, siendo el coeficiente de correlación (r^2) de 0,96. La variable humedad

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

volumétrica arroja un valor de RMSE de 0,018 $cm^3.cm^{-3}$ (30 cm), 0,02 $cm^3.cm^{-3}$ (60 cm), 0,032 $cm^3.cm^{-3}$ (120 cm) y 0,038 $cm^3.cm^{-3}$ (180 cm) y para la variable tensión matricial de 54 cm (30 cm), 28 cm (60 cm), 15 cm (120 cm) y 11 cm (180 cm).

El comportamiento hidrodinámico del material limo arenoso superior se encuentra representado por el nodo de 30 cm de profundidad, el cual registra las mayores variaciones de humedad y tensión a lo largo del registro. Los niveles someros de la ZNS se encuentran influenciados por las condiciones atmosféricas, reconociéndose ciclos sucesivos de humedecimiento y secado. El primer proceso se genera por el ingreso de agua al perfil y el segundo, por la salida de humedad debido a la evapotranspiración. Los efectos de esta última, se potencian en la zona de actividad radicular, estimada hasta una profundidad máxima de 20 cm en el modelo.

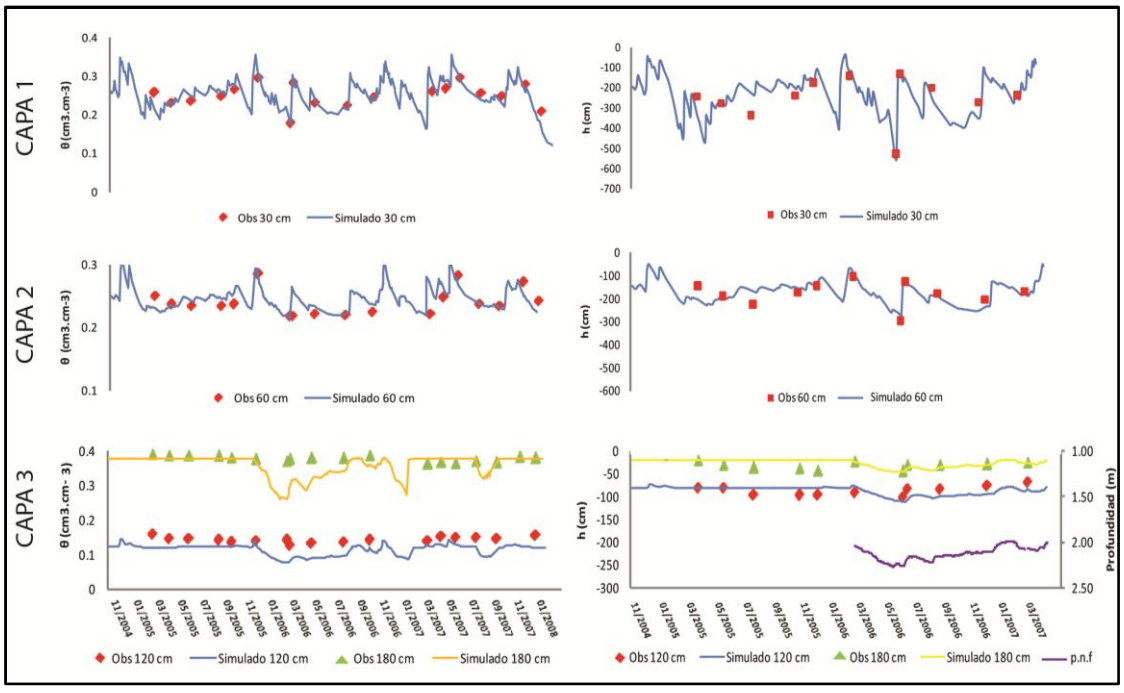

Figura 3. Simulación de humedad volumétrica y tensión matricial

En un nivel más profundo (nodo 60 cm) se observan variaciones de humedad volumétrica (±0,16 $cm^3.cm^{-3}$) más acotadas que los nodos superiores (±0,25 $cm^3.cm^{-3}$), pudiendo correlacionarse con la zona intermedia de la ZNS. Esta zona cede humedad hacia los niveles superiores cuando predominan los movimientos verticales

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

ascendentes, característicos de periodos donde prima la evapotranspiración en superficie. Por otra parte en periodos lluviosos, el agua percola en el suelo, predominando flujos hídricos descendentes conformando la recarga en tránsito. La capa inferior correspondiente a las arenas limosas, presentes entre los 110 y 200 cm de profundidad, mantiene condiciones hidrodinámicas pseudoestáticas. Las variaciones de humedad y tensión son escasas, efecto relacionado a la influencia de la franja capilar, ubicada sobre la posición del nivel freático. Para el periodo Diciembre2005 a Agosto 2007, puede observarse una relación directa entre la posición del nivel freático y la tensión matricial (Fig. 3), efecto vinculado a la movilización masiva de la franja capilar conjuntamente a la fluctuación del nivel freático (Lexow y Bonorino, 2003).

Balance Hídrico en la ZNS

El balance de agua en el suelo se determinó a escala diaria, siendo los resultados expresados en valores anualizados promedio. Para la serie hidrológica 2005-2018 los resultados son: precipitación (P)= 480,7 mm; evapotranspiración real (ETR)= 517 mm; recarga (R)= 67,3 mm (14 % de la lluvia); Variación de la reserva ~ 0. En la Fig. 4a se detallan los términos del balance para cada año de la serie hidrológica.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

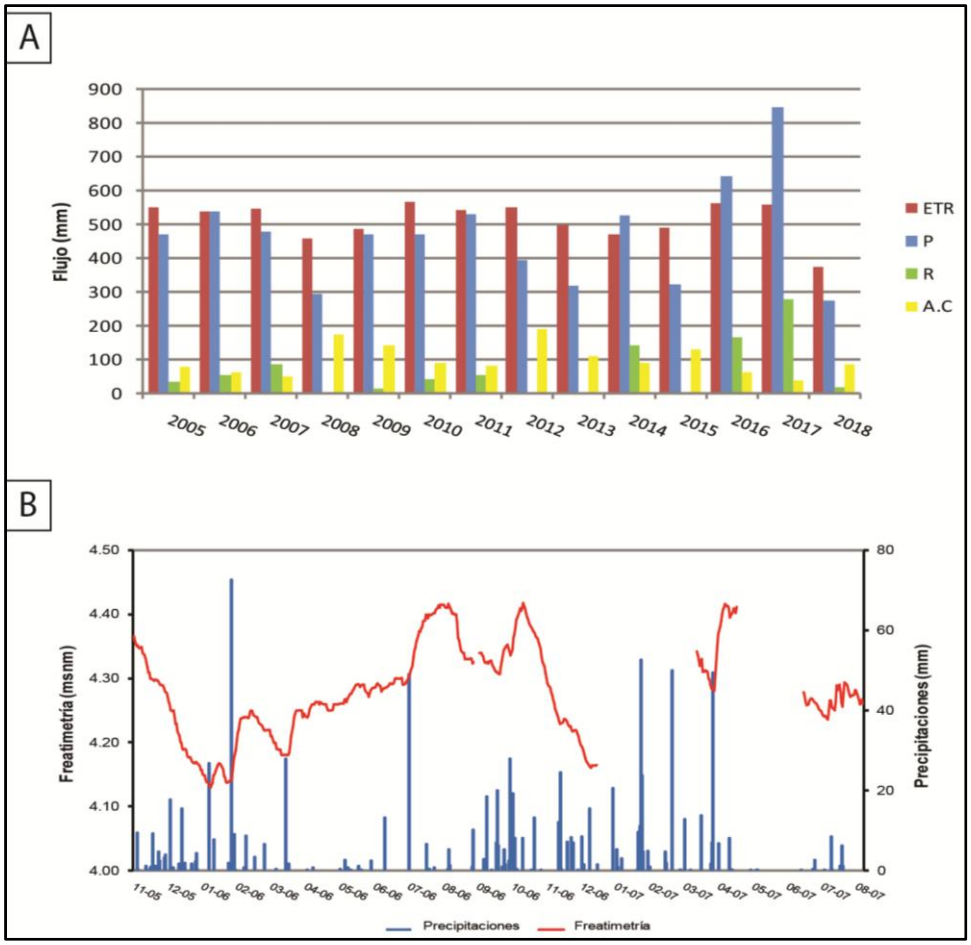

Figura 4. a) Balance hídrico en la ZNS. b) Freatimetría vs pluviometría para el periodo Diciembre 2005 – Agosto 2007. Modificado de Lafont (2009).

Aunque el balance es deficitario, la humedad faltante es aportada por el ascenso capilar (AC) puesto en marcha por la evapotranspiración directa desde el nivel freático somero. Este efecto, se genera especialmente durante los meses de verano donde tiene lugar una mayor demanda de humedad atmosférica. Los episodios de recarga se asocian a la ocurrencia de precipitaciones de gran magnitud delimitados a eventos cortos en el tiempo, como fue determinado por Lafont (2009) para el período 30-11-05 al 28-08-07 (Fig. 4b).Los valores extremos de la serie presentan un valor de R=278,11mm (32,9% P) para el año 2017 y un valor mínimo de 0 mm (0% P) para los años 2008, 2012, 2013 y 2015 catalogados como años secos, donde las precipitaciones se mantuvieron por debajo de los 400 mm anuales.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Transporte de Hg en la ZNS

La movilidad de los metales en el suelo, depende de las tasas de infiltración de agua y de las reacciones que se generan entre estas sustancias y el medio sólido. La adsorción generalmente suele controlar la actividad iónica de los metales en la solución edáfica, sobre los efectos de la precipitación (Degrys e et al., 2009). Los iones libres pueden adsorberse en la fase sólida del suelo, ya sea por interacción con materia orgánica, hidróxidos o minerales arcillosos. La introducción del factor K_d en el modelo de transporte es representativa de una sustancia sujeta a los procesos de adsorción. Las simulaciones realizadas permiten demostrar la importancia que juega el factor de retardo durante el transporte, al disminuir la velocidad de movimiento del soluto, en varios órdenes, respecto al flujo advectivo.

El Hg en la ZNS fue simulado como un único soluto de carácter reactivo y las concentraciones fueron expresadas en términos de Hg_{total} en suelo. En la Fig. 5 se observan las curvas de concentración simuladas cada 3,5 años para el perfil del suelo.

Las curvas para t_1=3,5 años, t_2=7 años y t_3=10,5 años muestran tendencias similares, observándose un pico de concentración máxima, correspondiente al centro de masa, a los 14 cm de profundidad, con tenores de 0,945; 1,05 y 1,16 $mg.Kg^{-1}$respectivamente. Los valores de Hg disminuyen hacia la parte superior e inferior del perfil, producto de la dispersión hidrodinámica generada por las heterogeneidades del medio físico. El Hg se concentra en la zona radicular del suelo, área en la cual se registran los mayores cambios hidrodinámicos.

De acuerdo a lo observado en el balance del agua en el suelo (serie 2005-2018) los años 2008, 2012, 2013 y 2015 son caracterizados como años secos, donde el proceso de recarga es nulo. En estos periodos, prevalecen movimientos hídricos verticales ascendentes sobre los descendentes, en la mayor parte del año. Bajo estas condiciones, el Hg queda retenido en los niveles superficiales del suelo, concentrándose a medida que la humedad es transferida a la atmósfera por el proceso de evapotranspiración. El perfil de concentración simulado para t_4=14 años, muestra que el centro de masa de la pluma se desplaza a los 18 cm de profundidad (Fig. 5). Los años 2016 y 2017 registraron precipitaciones de 642 mm y 845 mm, respectivamente, aumentando las tasas de recarga en dichos periodos y consecuentemente la velocidad de transporte del soluto. La concentración en el centro

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

de masa disminuye a un valor de 0,93 mg.Kg^{-1}respecto a los periodos de observación anteriores, efecto generado por el proceso de dilución y dispersión hidrodinámica.

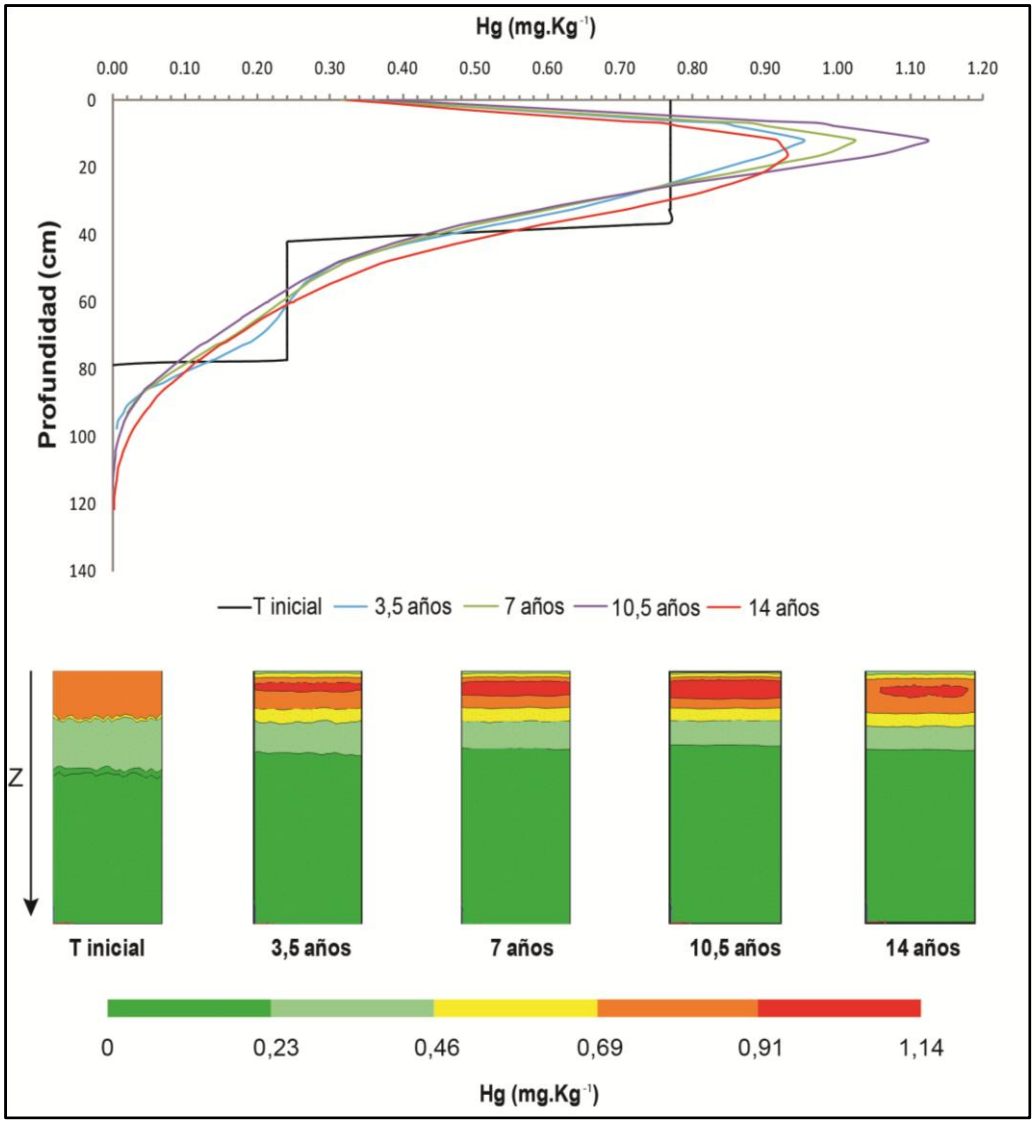

Figura 5. Simulación de transporte de Hg en el perfil de suelo cada 3,5 años.

Aunque los suelos del área industrial son pobres en materia orgánica, su capacidad adsorbente se relaciona principalmente a la fracción limo-arcilla, siendo especialmente importante está última, con la presencia de interestratificados de illita-montmorillonita. Los resultados alcanzados demuestran la retención de este metal en suelos alcalinos con elevados porcentajes de fracciones limo-arcillosas, corroborando estudios

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

realizados por otros autores (McBride, 1994; Yin et al., 1997, Biester et al., 2002 y Lafont, 2009).

De acuerdo al CTE (2015) el agua subterránea en cercanías del sitio de muestreo de suelo registra concentraciones inferiores al límite de detección (0,0002 mg/L) validando de esta manera el modelo de simulación.

Si bien las fracciones finas de suelo tienen la condición de retener el Hg, es importante destacar que en estudios anteriores Lafont (2009) determinó una capacidad máxima adsorbente de 126,58 $mg.Kg^{-1}$para los materiales de relleno del área industrial. Cuando la carga contaminante aumenta, los sitios de sorción son gradualmente saturados, disminuyendo el coeficiente de partición progresivamente (Hendrickson y Corey, 1981). Si existiera un aporte de Hg superior a la capacidad máxima de adsorción, las condiciones de transporte podrían cambiar drásticamente, con consecuencias más que significativas para el acuífero freático. Efectos similares pueden producirse para el transporte de metales pesados si la actividad industrial generara una carga de condiciones ácidas capaz de producir una variación significativa en el Eh o pH del sector (Lexow et al.,2014). Por otro lado, el modelo de transporte propuesto considera únicamente flujo matricial, descartándose la influencia de la macroporosidad sobre la movilidad del metal. La circulación de los iones disueltos por vías preferenciales del suelo (grietas, fracturas o poros inter-agregados) presume un aumento en la tasa de lixiviación estimada por el modelo. Aunque el lixiviado de Hg hacia el subsuelo y el agua subterránea es usualmente considerado como insignificante (Johnson y Lindberg, 1995; Grigal, 2003), la influencia de la especiación química del metal sobre su movilidad en el suelo es un factor que aún no ha sido suficientemente estudiado (O'Connor et al., 2019).

CONCLUSIONES

A través del software HYDRUS 2D/3D se representó satisfactoriamente la hidrodinámica natural de los suelos del área industrial. El modelo de transporte permitió establecer que el Hg queda fuertemente retenido en los niveles superficiales del suelo, concentrándose entre los 14 y 18 cm de profundidad.

Bajo condiciones de gradientes hidráulicos naturales y pH alcalinos del suelo, la movilidad de este metal en la ZNS es mínima. Las concentraciones medidas en los

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

suelos del área industrial a fines del año 2004, no representan en la actualidad un riesgo concreto de contaminación para el acuífero libre.

La utilización conjunta de datos de campo, de laboratorio y la modelación matemática representan una herramienta clave en la gestión del recurso suelo y agua ante posibles eventos de contaminación por metales pesados.

En el futuro, se deberá incorporar las vías preferenciales de transporte al modelo de flujo y profundizarlos estudios en el grado de influencia de la especiación química en el transporte del metal, bajo las condiciones físicas y químicas del subsuelo del área industrial.

BIBLIOGRAFÍA

Biester, H., Müller, G. & Schöler, H. F. (2002). Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. Science of the Total Environment, 284, 191-203.

Burgos, J. & Vidal, A. (1951). Los climas de la República Argentina según la nueva clasificación de Thornthwaite. Revista Meteoros, 1, 3-32.

Caló, J., Fernández, E. & Aldacour, H. (1996). La influencia de la geología y el medioambiente en el deterioro de viviendas en Ingeniero White (Bahía Blanca, Prov. de Bs. As.). ACTAS Asociación Argentina de Geología Aplicada a la Ingeniería, 10, 61-72.

Chaar, E., Farinati, E. Aliotta, S., & Tassone, A. (1992). Pleistoceno marino al sur de la ciudad de Bahía Blanca. Terceras Jornadas Geológicas Bonaerenses. Actas, 59-62. La Plata, Argentina.

Comité Técnico Ejecutivo. (2015). Programa Integral de Monitoreo: Polo Petroquímico y Área Portuaria del Distrito de Bahía Blanca. Municipalidad de Bahía Blanca. Secretaría de Gestión Ambiental.

Degryse, F., Smolders, E. & Parker, D. R. (2009). Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, predictions and applications – a review. European Journal of Soil Science, 60, 590-612.

FAO. (1998). Crop evapotranspiration - guidelines for computing crop water requirements.FAO irrigation and drainage paper. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 56, 1-15.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Feddes, R. A., Kowalik, P. J. & Zaradny, H. (1978). Simulation of field water use and crop yield. John Wiley & Sons, New York, NY.

Fidalgo, F. (1983). Geología y Geomorfología del área de White-Cerri y los alrededores de Bahía Blanca. Comisión Estudio de Suelos White-Cerri. MOP de la Provincia de Buenos Aires. Informe Final. La Plata.

Fidalgo, F., de Francesco, F. & Pascual, R. (1975). Geología superficial de la llanura bonaerense. VI Congreso Geológico Argentino. Relatorio: 103-138. Bahía Blanca, Argentina.

Gelhar, L. W., Welty, C. & Rehfeldt, K. R. (1992). A critical review of data on field scale dispersion in aquifers Water Resources Research. 28, 1955-1974.

Grigal, D. F. (2003). Mercury sequestration in forests and peatlands. Journal of Environmental Quality, 32(2), 393-405.

Hendrickson L. L. & Corey, R. B. (1981). Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. Soil Science, 131(3), 163–171.

Johnson, D. W. & Lindberg, S. E. (1995). The biogeochemical cycling of Hg in forests: Alternative methods for quantifying total deposition and soil emission. Water, Air, and Soil Pollution, 80, 1069–1077.

Lafont, D. (2009). Identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. Tesis Doctoral. UNS. Bahía Blanca.

Lexow, C. (2002). Hidrodinámica de la zona no saturada aplicada al estudio del balance hidrológico y de contaminantes de los recursos hídricos subterráneos (Cuenca del A° Del Águila). Tesis Doctoral. UNS. Bahía Blanca.

Lexow, C. & A. G. Bonorino. (2003). Definición de la franja capilar en un acuífero freático loéssico somero. III Congreso Argentino de Hidrogeología y I Seminario Hispano-Latinoamericano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea, 1, 179-187.

Lexow, C. & Bonorino, A. G. (1997). Hidrodinámica de la zona no saturada en una parcela experimental, cuenca del Arroyo del Águila, Partido de Tornquist, Provincia de Buenos Aires. III Seminario Hispano Argentino sobre temas actuales de hidrología subterránea. Actas, 73-83. Bahía Blanca, Argentina.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Lexow, C., Albouy, R., Carrica, J. & Lafont, D. (2014). Transporte de sustancias contaminantes en la zona no saturada del sector industrial planificado (Tornquist, provincia de Buenos Aires). Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, 32, 107-116.

Liao, L., Selim, H. M. & Delaune, R. D. (2009). Mercury adsorption-desorption and transport in soils. Journal of Environmental Quality, 38(4), 1608-1616.

McBride, M. B. (1994). Environmental chemistry of soils. New York, Oxford: Oxford University Press.

Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resources Research, 12(3), 513-522.

Ngoc, M. N., Dultz, S. & Kasbohm, J. (2009). Simulation of retention and transport of copper, lead and zinc in a paddy soil of the Red River Delta, Vietnam. Agriculture, Ecosystems and Environment, 129, 8-16.

O'Connor, D., Hou, D., Sik Ok, Y., Mulder, J., Duan, L., Wu, Q., Wang, S., Tack, F. M. G. & Rinklebe, J. (2019). Mercury speciation, transformation, and transportation in soils, atmospheric flux, and implications for risk management: A critical review. Environment International, 126, 747-761.

Rheinheimer dos Santos, D., Cambier, P., Kochem Mallmann, F. J., Labanowski, J., Lamy, I., Tessier, D. & van Oort, F. (2013). Prospective modeling with Hydrus-2D of 50 years Zn and Pb movements in low and moderately metal-contaminated agricultural soils. Journal of Contaminant Hydrology, 145, 54-66.

Scherger, L., Zanello, V. & Lexow, C.(2019). Evaluación de la recarga como vector de flujo para el transporte de solutos, en el área industrial de Bahía Blanca (Argentina). II Jornadas Internacionales de Ambiente y IV Jornadas Nacionales de Ambiente 2018. Libro de resúmenes extendidos: 117–120. Tandil, Argentina.

Simunek, J., Sejna, M. & Van Genuchten, M. Th. (2006). The HYDRUS (2D/3D) software package for simulating the two- and three-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably saturated media. Version 1.0.PC Progress, Prague, Czech Republic.

Steinnes, E. (1990). Mercury. En Heavy metals in soils (222-236). USA and Canada: Halsted Press: B.J. Alloway, editor.

Volumen 7 N°1, año 2019
ISSN: 2347-0941

Tsang, D. C. W., Zhang, W. & Lo, I. M. C. (2007). Modeling Cadmium Transport in Soils Using Sequential Extraction, Batch, and Miscible Displacement Experiments. Soil Science Society of America Journal, 71: 3, 674 - 681.

Vanderborght, J. & Vereecken, H. (2007). Review of dispersivities for transport modeling in soils. Vadose Zone Journal, 6, 29-52.

Van Dam, C. & Feddes, R. A. (2000). Numerical simulation of infiltration, evaporation and shallow groundwater levels with the Richards equation. Journal of Hydrology, 233(1), 72-85.

Van Genuchten, M. Th. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of American Journal, 44(3), 892-898.

Van Genuchten, M. Th., Leij, F. J. & Yates, S. R. (1991). The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils. California: U.S. Salinity Laboratory U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service Riverside.

Weinzettel, P. & Usunoff, E. J. (1999). Hidrodinámica de la zona no saturada en suelos argiudoles de la cuenca del arroyo del Azul. Tineo, A. Hidrología Subterránea. Serie de Correlación Geológica, 13, 297-305.

Yin, Y., Allen, H. E., Huang, C. P., Sparks, D. L. & Sanders, P. F. (1997). Kinetics of mercury(II) Adsorption and desorption on soil. Environmental Science and Technology, 31, 496-503.