ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 617

Matteoda, E. *et al.,* 2009. Cromo en aguas subterráneas y superficiales en el entorno de una curtiembre, relación con valores de fondo natural. Elena, Córdoba. Argentina. *Boletín Geológico y Minero,* 120 (4): 617-630
ISSN: 0366-0176

Cromo en aguas subterráneas y superficiales en el entorno de una curtiembre, relación con valores de fondo natural. Elena, Córdoba. Argentina

E. Matteoda[1], M. Blarasin[1], G. Damilano[2], A. Cabrera[1] y J. Giuliano Albo[1]

(1) Dpto. de Geología.
ematteoda@exa.unrc.edu.ar, mblarasin@ exa.unrc.edu.ar, acabrera@exa.unrc.edu.ar, jgiuliano@exa.unrc.edu.ar
(2) Fac. Cs. Humanas. Universidad Nacional de Rio Cuarto. Ruta 36 km 601. 5800. Rio Cuarto, Córdoba-Argentina.
gdamilano@rec.unrc.edu.ar

RESUMEN

La cuenca del arroyo El Barreal es un ámbito dominantemente rural, donde se utiliza agua subterránea para casi todos los fines, mientras que el arroyo es utilizado como sumidero de residuos y efluentes industriales. La presencia de una curtiembre, que vierte sus efluentes en un humedal, revela la necesidad de estudiar la problemática del cromo y comparar posibles contaminaciones con los valores de fondo natural del agua. Se extrajeron 53 muestras de agua superficial y subterránea, se realizó el análisis fisico-químico completo y cromo total en agua y plantas. Los datos fueron analizados estadísticamente. La geología permite interpretar que el cromo presente en todas las muestras de agua es principalmente de origen natural, destacándose valores más altos probablemente ligados a serpentinitas en áreas de aporte. Los valores de cromo total en aguas superficiales y subterráneas están dentro del rango de fondo natural calculado para esta cuenca (0,25–5 µg/L) exceptuando algunos sitios en los que los valores ligeramente más altos pueden vincularse a contaminación derivada de prácticas agropecuarias y al vertido de efluentes de cromo en el ámbito del humedal. En éste se ha observado que, en general, el cromo ha quedado retenido en suelos y plantas en las inmediaciones del vertido, mientras que el acuífero ha sido afectado por la llegada de una pluma contaminante de sales disueltas totales debido al transporte advectivo-dispersivo. El monitoreo realizado en 2009 verificó un leve incremento de cromo en el agua de algunas perforaciones con respecto a 2005, interpretándose desorción parcial del mismo desde la fase sólida.

Palabras clave: acuífero freático, Cromo, curtiembre, Elena (Argentina), fondo natural

Chromium in surface water and groundwater in the sourrounding area of a tannery: relationships with water quality baseline, Elena, Córdoba. Argentina

ABSTRACT

The basin of the El Barreal stream is a dominantly rural area in which groundwater is used for all activities whereas the stream is used as sink of residues and effluents. The existence of a tannery, which discharge the effluents into a wetland (which is drained by the stream), reveals the need to study the presence of Chromium in surface and groundwater and to compare values derived from pollution with those corresponding to the natural water baseline values. Fifty three samples of surface and groundwater were abstracted and chemical analyses were made, including total Chromium in water and plants. The chemical analysis results were studied by means of conventional and statistical techniques. The local and regional geological characteristics allow us to interpret that Chromium in water is derived from source minerals, being possible to stand out that high values probably are related to nearby serpentinite bodies.The values of total chrome in surface and groundwater are included in the natural quality baseline range calculated for this basin (0,25-5ug/L), exempting those samples with higher values linked to sites with farming activities and to the wetland environment where the Chromium effluent is discharged. In the last place, Chromium was retained in soil and plants whereas the aquifer was affected by a contaminant plume of total dissolved solids because of advective-dispersive transport. In the 2009 monitoring survey, a small increase of Chromium in groundwater was detected in relation to that of 2005, being assumed that parcial desorption of Chromium is taking place from the solid phase.

Key words: baseline values, Chromium, Elena (Argentina), groundwater, tannery

Introducción, objetivos y ubicación del área de estudio

La cuenca del arroyo El Barreal (Figura1), es un área dominantemente rural en cuyo sector central se encuentra en actividad, desde hace más de 30 años, una curtiembre que vierte sus residuos a un canal a cielo abierto (ubicado a la vera de un camino público), el que finalmente descarga en un humedal conec-

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 618

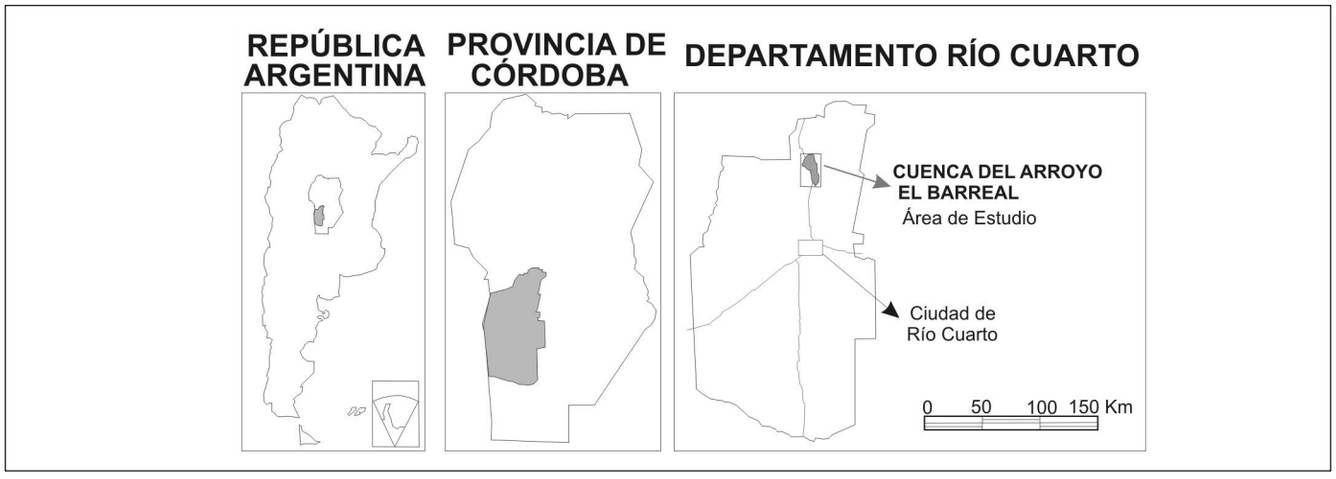

Figura 1. Ubicación del area de estudio
Figure 1. Location of the study area

tado con el arroyo El Barreal. La presencia de una curtiembre revela la necesidad de poner mayor énfasis en la problemática del cromo y su posible presencia en aguas superficiales y subterráneas, dado que esta última es utilizada para todas las actividades que se desarrollan en la región (consumo humano, ganadero, riego e industrial).

Para evaluar este tipo de problemática es de interés realizar estudios de "línea de base"o "fondo natural" de la calidad del agua en los sistemas geohidrológicos ya que constituyen una herramienta muy importante para detectar anomalías y facilitan la toma de decisiones en la gestión de los recursos hídricos. Según Manzano et al. (2003) *"el fondo natural de la calidad del agua subterránea es el rango de concentraciones de un elemento, especie o substancia dados presente in fase disuelta y derivado de fuentes geológicas, biológicas o atmosféricas naturales*". Entonces, cualquier posible impacto sobre la calidad de agua se evalúa por comparación con ese fondo natural, cuyas características pueden usarse de referencia para manejo y restauración. En este marco, el objetivo del presente trabajo es evaluar el cromo presente en el agua superficial y subterránea de la cuenca, calcular su valor característico de fondo natural y relacionar los tenores hallados con las características hidrogeológicas y las actividades de uso del territorio.

Metodología

Para la realización del trabajo se recopilaron, analizaron e interpretaron antecedentes climáticos, hidrológicos, litológicos, estratigráficos, geomorfológicos, cartográficos (hoja del Instituto Geográfico Militar 1:50.000, ventanas de imágenes satelitales), etc. Se efectuó el trabajo de campo con reconocimiento de las características geológicas-geomorfológicas e hidrológicas superficiales y subterráneas. Se extrajeron 43 muestras de agua de perforaciones que captan, en general, de los primeros 10-15 m del acuífero freático y 10 muestras de agua superficial, a las que se les midió pH, CE (conductivida eléctrica), temperatura y OD (oxigeno disuelto) in situ y posteriormente se identificaron en laboratorio elementos mayoritarios ($CO_3^{=}$, HCO_3^{-}, $SO_4^{=}$, Cl^{-}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2}). En el momento del muestreo el arroyo se encontraba evacuando el caudal de base aportado por el acuífero. Para el análisis de metales las muestras fueron conservadas en frío, acidificadas a pH 2 con ácido nítrico concentrado y enviadas al laboratorio Activation Laboratories de Canada donde fueron analizadas con ICP/MS. Con este conjunto de muestras y con el fin de evaluar el "fondo natural" de cromo total, se aplicó la metodología de Walter (2006) con el objetivo de descartar los valores anómalos. Se determinó también la presencia de cromo total en parte aérea y raíz de *Typha latifolia* (totoras) en los laboratorio del CIMA (La Plata). Los datos se analizaron estadísticamente.

Geología, geomorfología y clima

Desde el punto de vista geológico, la cuenca del arroyo El Barreal se ubica en el valle de La Cruz-Gigena, depresión de origen tectónico ubicada entre las Sierras de Comechingones y la Sierra de Las Peñas,

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 619

con evidencias de un fuerte control estructural. Las principales unidades geomorfológicas son morfoestructuras modeladas durante el Pleistoceno superior-Holoceno, constituidas por bloques diferencialmente ascendidos y basculados. El valle presenta un relleno sedimentario de edad Terciaria-Cuaternaria, constituido por materiales areno-gravosos y loessoides (secuencias fluviales y de abanicos descendentes de las serranías periféricas) y potentes depósitos loéssicos. Se observan además niveles de calcretos a diversas profundidades o aflorantes (Figura 2). En el sector oriental del valle, al pie de la Sierra de las Peñas, en un bloque hundido elongado en sentido N-S, se instala por afloramiento del agua freática, un sistema humedal, constituido por un conjunto de pantanos y lagunas de los cuales, el mayor y ubicado más al Norte, origina el arroyo El Barreal. Esta depresión recibe escurrimientos superficiales efímeros del flanco oriental de las Sierras de Las Peñas y de la planicie circundante occidental. El sistema humedal, que puede subdividirse en tres zonas, Norte, Centro y Sur, de tamaño variable de acuerdo a la estación climática, es drenado en forma natural por el arroyo El Barreal, tributario del arroyo Tegua, nivel de base local.

La zona se caracteriza por una precipitación media anual de 790 mm, el 90 % de la cual se evapotranspira, resultando el resto excesos hídricos que se reparten en escurrimientos superficiales e infiltración eficaz.

Hidrodinámica e hidrogeoquímica del acuífero freático

El acuífero freático está constituido por material poroso clástico de origen eólico y fluvial, representado por sedimentos limosos con intercalaciones limo-arenosas y areno-gravosas. Los primeros 20-50 m del subsuelo son sedimentos loéssicos, diferencialmente cementados por carbonato de calcio. En el ámbito occidental de la cuenca se detectaron paleocauces a distintas profundidades, constituidos por sedimentos areno-gravosos. El sistema de flujo del acuífero libre es centrípeto y circula hacia el sistema humedal y el arroyo, otorgándole a ambos carácter permanente (Figura 3). La morfología de la superficie freática es suavemente ondulada y asimétrica, condicionada por las morfoestructuras. Es notoria la diferencia de gradientes hídricos a ambas márgenes del arroyo, 1,5 % en la oriental y 0,5 % en la occidental.

Desde el punto de vista geoquímico, el acuífero se caracteriza por valores de SDT que varían entre 450 y 6.500 mg/L y el tipo geoquímico del agua es bicarbonatado (25,6 %), bicarbonatado sulfatado (25,7 %) sulfatado bicarbonatado (28,2 %) y sulfatado (20,5 %) en todos los casos de carácter sódico, aspectos que se encuentran controlados fundamentalmente por el sistema de flujo y por cambios morfolitológicos. (Matteoda et. al, 2007).

Aspectos relacionaos a la geoquímica del cromo

El cromo está distribuido ampliamente en la naturaleza y si bien en aguas naturales está presente en concentraciones muy bajas, su presencia, bajo los estados de oxidación +3 y +6, puede aumentar como consecuencia de aportes antropogénicos derivados de la utilización de compuestos de cromo (por ejemplo uso de abonos fosfatados). En su estado de oxi-

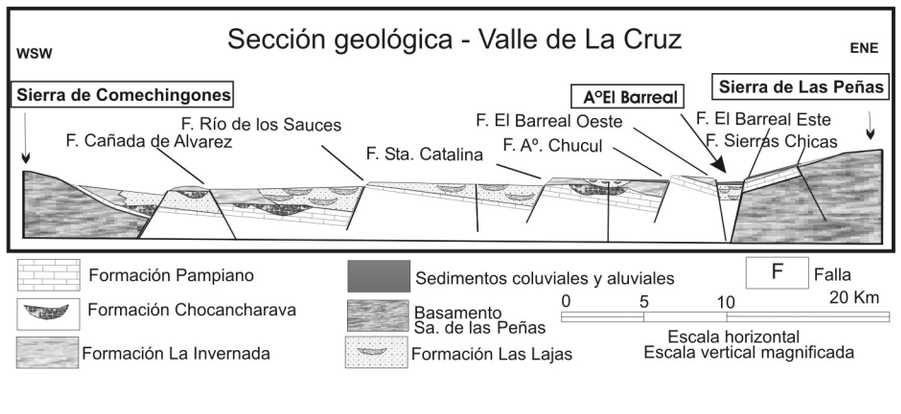

Figura 2. Perfil WSW-ENE. Valle de La Cruz. Modificado de Degiovanni y Cantú (1997)
Figure 2. WSW-ENE Cross section. La Cruz Valley. Modified from Degiovanni and Cantú (1997)

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 620

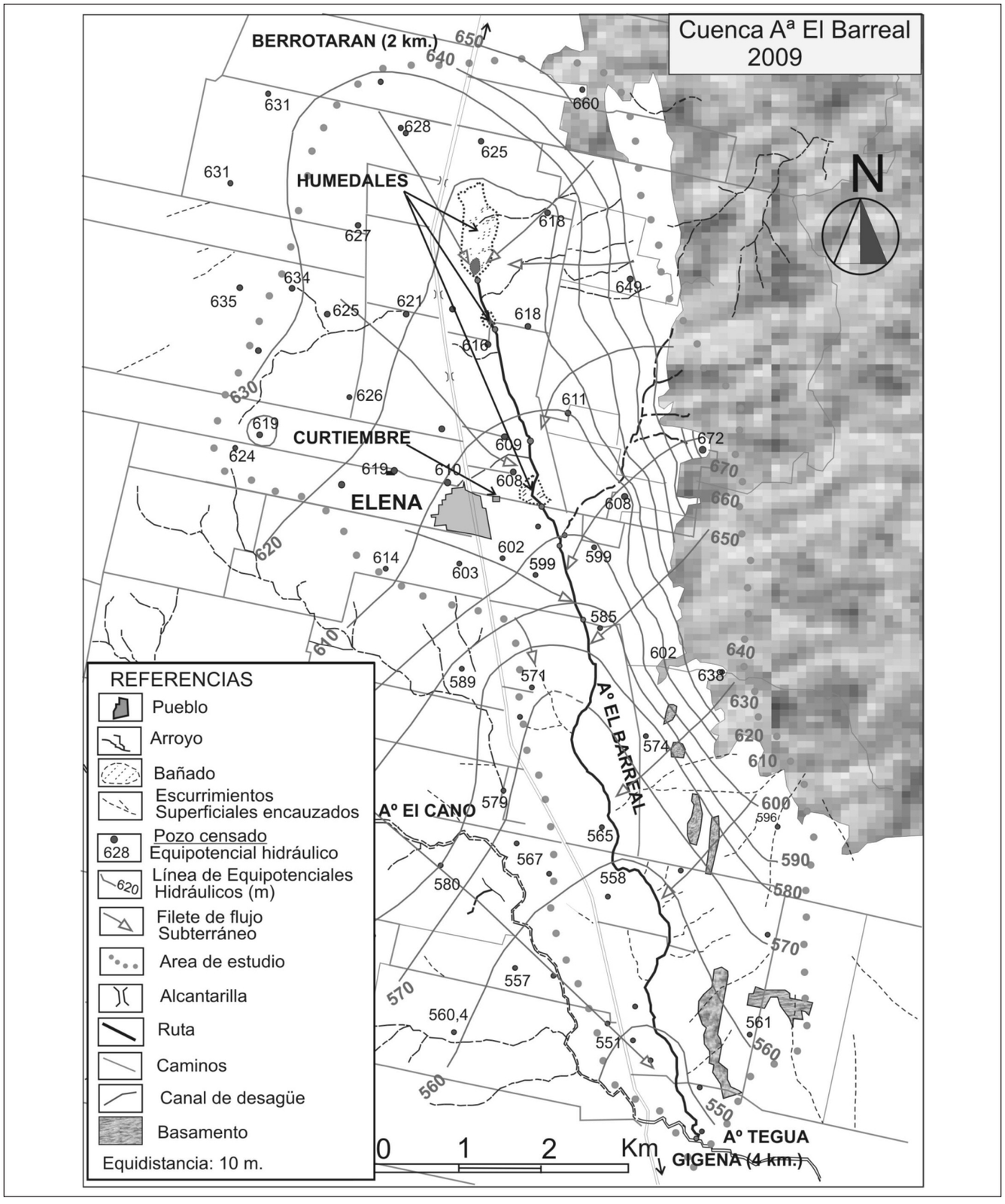

Figura 3. Mapa de Equipotenciales Hidráulicos
Figure 3. Groundwater flow lines

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 621

dación +3, el cromo tiende a formar complejos con aniones inorgánicos u orgánicos; en ausencia de éstos forma óxidos hidratados coloidales en medio neutro. En las condiciones de pH de las aguas naturales es improbable la existencia de grandes concentraciones de Cr^{3+} ya que precipita como hidróxido de Cr^{3+}. El Cr^{6+} es muy soluble y relativamente estable en ambientes acuáticos aeróbicos. En condiciones anaeróbicas o reductoras, el Cr^{+6} se reduce a Cr^{3+}, que a pH neutro o levemente alcalino se remueve por el mecanismo de precipitación antes mencionado. Las condiciones oxidantes y de pH > 5, típicas de las aguas superficiales, determinan que predomine el estado de oxidación +6 (Bravo, 2004). En los suelos, el Cr^{3+} es relativamente inmóvil debido a la gran capacidad de adsorción de los mismos, pero el Cr^{6+} es muy inestable, estando su biodisponibilidad afectada por las reacciones redox. La oxidación puede ocurrir en presencia de óxidos de hierro y manganeso, en suelos aeróbicos y en condiciones levemente ácidas. La reducción puede ocurrir en presencia de sulfuros y Fe^{2+} (condiciones anaeróbicas) y se acelera en presencia de materia orgánica en el suelo. Aún cuando se libera Cr^{3+} al ambiente, no existe garantía alguna de que el cromo permanezca en ese estado químico. Por ejemplo, la práctica de depositar residuos con contenido de Cr^{3+} provenientes de curtiembres, junto con otros desechos industriales o cloacales (que crean condiciones ácidas al descomponerse) puede transformar el Cr^{3+} en Cr^{6+} (Drever, 2002).

En aguas subterráneas, el comportamiento de los metales pesados es función de la composición de la fase sólida, del agua y de la materia en suspensión. Los acuíferos con mayores niveles de metales adsorbidos son los constituidos por arenas finas y limos. Los metales pesados tienen gran afinidad por los ácidos húmicos, arcillas orgánicas y óxidos cubiertos de materia orgánica. La adsorción elimina el metal del agua y lo almacena en el acuífero mientras la desorción los devuelve al agua, favoreciendo su movilización, aspectos regulados por cambios de salinidad y pH (López Gutiérrez et al., 2001).

La existencia de cromo en acuíferos ha sido descripta por diversos autores (Rodríguez Pacheco, 2002; Robles-Camacho y Armienta, 2000), quienes la vinculan mayoritariamente a acuíferos localizados en áreas de afloramientos de rocas ultramáficas. Rodríguez Pacheco (2002) estudia rocas ultramáficas en Cuba, concluyendo que de las fases minerales presentes los mayores contenidos en cromo corresponden a cromita, clino y ortopiroxenos. En Argentina hay pocos estudios de acuíferos no contaminados en los que se realicen análisis de elementos trazas. Galindo et al. (1999) analizan metales pesados y vinculan su presencia en acuíferos clásticos de la cuenca del Río Salado (Buenos Aires) a la meteorización de la fracción psamítica constituida por piroxenos, anfíboles y biotita, mencionando valores de cromo entre 0,1 y 57 µg/L. Smedley et al. (2000) describen para el norte de La Pampa, en sedimentos loéssicos, valores de cromo en aguas subterráneas que varían de 0,4 a 33,6 µg/L. Nicolli et al. (2005) citan para la cuenca del río Salí (Tucumán) acuíferos cuaternarios con alta proporción de material piroclástico de tipo dacítico y tenores de cromo que van de 79,4 a 232 µg/L para acuíferos someros y de 129 a 250 µg/L para profundos.

Cromo en aguas superficiales y subterráneas en el área de estudio

Los resultados de los análisis físico-químicos indican que, salvo las muestras correspondientes al canal y la laguna con efluentes, las restantes no superaron el límite admitido para consumo humano (50 µg/L) fijado por ex DIPAS (Dirección Provincial de Agua y Saneamiento).

El cromo total en aguas superficiales y subterráneas de la cuenca posee la distribución espacial que se muestra en la Figura 4. Para interpretarla se realiza a continuación un análisis de las posibles fuentes que en la región pueden aportar cromo.

Fuentes naturales

En la región existen tres fuentes naturales probables de cromo. Estas son, los sedimentos loéssicos de la región pampeana, los minerales pertenecientes a las rocas aflorantes en la Sierra de Las Peñas y la de Comechingones.

Para el loess, las descripciones de la región (Becker, 1987) indican un alto porcentaje de minerales livianos (cuarzo, feldespatos, plagioclasas, vidrios volcánicos y alteritas) y pesados como hornblendas, lamprobolitas biotitas augita-diópsido y opacos (magnetita entre otros). En cuanto a la mineralogía de la Sa. de Las Peñas, Demichelis (1986) describe una serie de unidades, entre ellas el complejo migmático central, caracterizado por granitos esquistosos, ortoanfibolitas, gneises, migmatitas, diabasas noríticas y fajas miloníticas derivadas de éstas. La diabasa norítica aflora en una faja de cuerpos discontinuos, con olivina, plagioclasa, clino y ortopiroxeno, encontrándose serpentinizadas y cloritizadas. Para el extremo sur de la Sierra de Comechingones, Rabbia et al. (1994) describen los espinelos crómicos y óxidos aso-

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 622

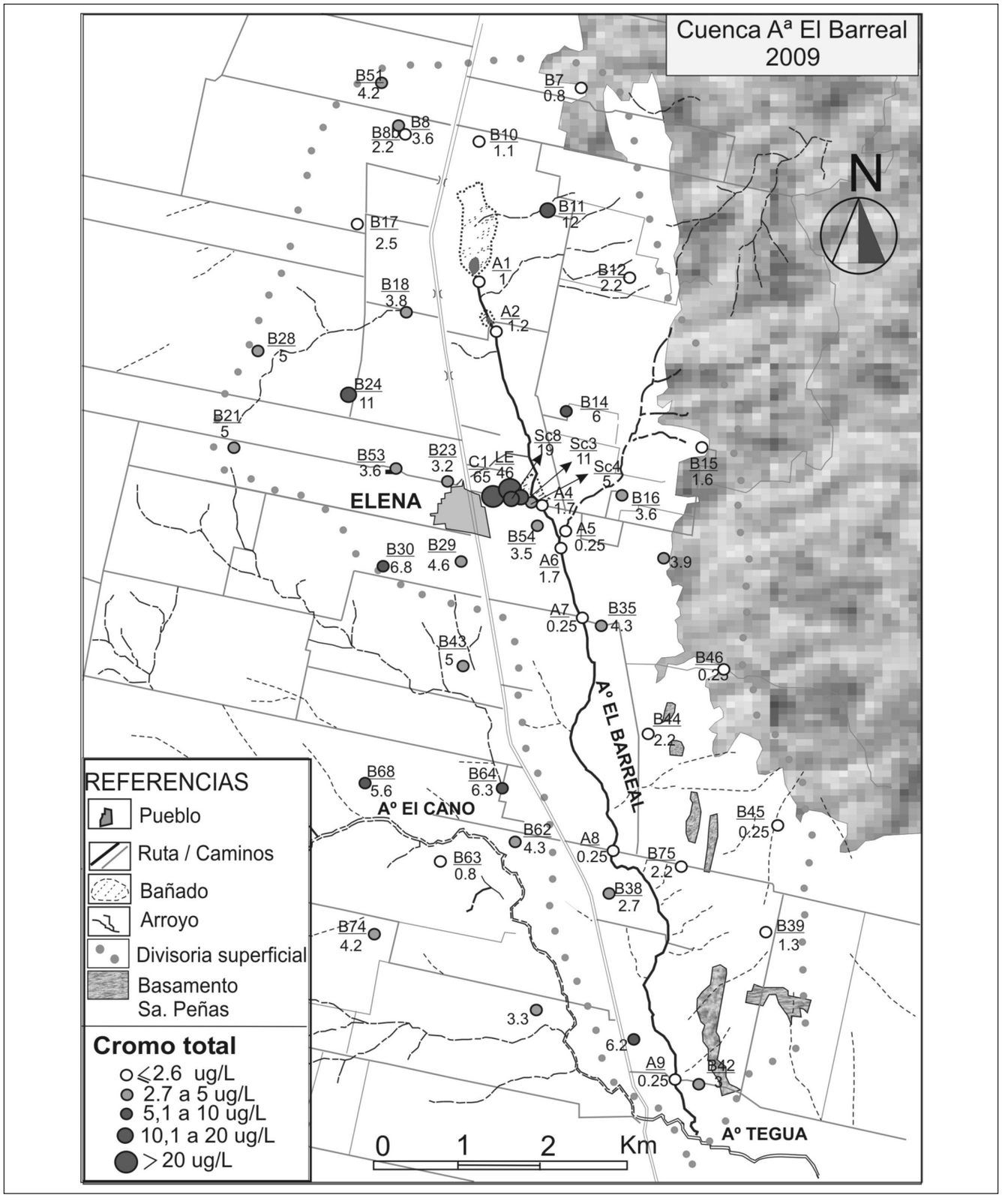

Figura 4. Cromo total en aguas subterráneas y superficiales
Figure 4. Total chromium in surface and groundwater

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 623

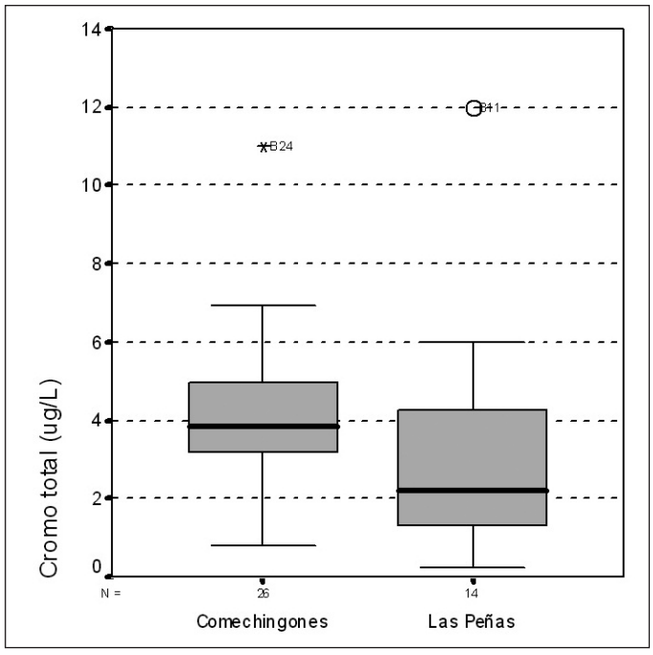

Figura 5. Cromo en el agua subterránea según el área de aporte
Figure 5. Total chromium in surface and groundwater according to source areas

ciados, pertenecientes a dos cuerpos ultramáficos principales ubicados en dos fajas NNW: Los Permanentes (mina El Cromo) a 30 km. al oeste de Gigena y Atos pampa (mina Los Congos) un poco más al norte en proximidades de la localidad de Berrotarán, ambos al oeste del área de estudio (Figura 2 y 3).

Analizado el cromo total en aguas subterráneas y, como se desprende del diagrama de cajas (Figura 5), los mayores valores están asociados al flujo procedente de la Sierra de Comechingones donde afloran los ya descriptos cuerpos ultramáficos.

Cálculo del fondo natural para cromo total

Dada la posibilidad de existencia de cromo por procesos naturales en un acuífero es de interés calcular valores característicos del fondo natural en cada zona de trabajo. Los términos "fondo" y "umbral" se utilizaron en diferentes disciplinas para identificar concentraciones anómalas respecto a valores "típicos". A éstos últimos Walter (2006) los denomina valores naturales regionales de fondo o valores normales de fondo ("regional natural background" o "normal background values"). Según Manzano et al. (2003) la calidad de las aguas naturales depende de unas concentraciones características (medias o medianas) de los distintos componentes y de su distribución en torno a esos valores y sugieren utilizar la *mediana* como parámetro más ilustrativo del valor característico de un componente y los percentiles 2,3 y 97,7% para ilustrar su rango de variación. Indican además que el estudio estadístico tendiente a determinar el valor "de fondo" para elementos químicos cuyo origen es natural, debe necesariamente considerar todos los datos obtenidos aún los "outliers" como parte del fondo natural. En el caso en particular del cálculo del fondo para cromo, por tratarse de un compuesto de origen natural en la región pero además dada la existencia de fuentes antrópicas que lo pueden aportar, es necesario excluir aquellas muestras que poseen valores anómalos que se supone derivan de contaminación.

Para esto existen distintas metodologías como la de Walter (2006), que se basa en la exclusión de datos anómalos con valores superiores a un percentil determinado (por ejemplo el del 90 %) de la distribución teórica considerada para ajustar los datos, con el objetivo de determinar la población "común" que represente los valores que corresponden a procesos naturales en una región.

Según Reiman y Filzmoser (1999), por regla general la distribución de casi todas las variables de conjuntos de datos geoquímicos y ambientales, no es normal ni lognormal y éstas son más una excepción que una regla. En este trabajo se analizó el ajuste de cromo total a las distribuciones normal, Laplace y lognormal, encontrándose que ésta última si bien no es óptima, es la que mejor ajusta (Figura 6).

De acuerdo a la metodología de Walter y utilizando el total de las muestras de aguas subterráneas y superficiales (52), con excepción del efluente de la curtiembre, se procede a realizar, asumiendo que los datos se ajustan a una distribución lognormal, la representación de los percentiles (Figura 7) y se considera un primer punto de corte en el percentil del 90 %, descartando las observaciones mayores a 6,8 µg/L. Se realiza nuevamente el proceso sólo con las 47 observaciones restantes, lo que permite excluir 1 nuevo valor, continuando con el proceso iterativo hasta alcanzar un estado estable después del cuarto corte. De este modo se han eliminado los valores más atípicos, por lo tanto, la serie final de 42 datos puede considerarse como rango del fondo natural, entre 0,25 a 5 µg/L, y como valor característico, el correspondiente a la mediana de 2,6 µg/L de cromo total.

Este valor (2,6 µg/L) también puede observarse claramente en el diagrama de cajas realizado para cromo total en aguas superficiales y subterráneas luego de quitar los valores "out liers" (Figura 8).

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 624

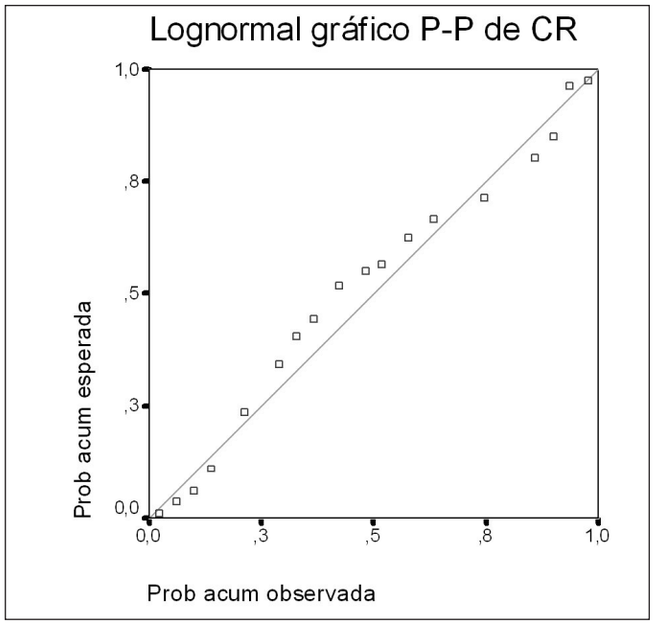

Figura 6. P-P plot lognormal. Cromo total
Figure 6. P-P plot lognormal. Total chromium

Fuentes antrópicas

Son numerosas las citas bibliográficas en relación a la procedencia del cromo desde diversas fuentes antropogénicas, tales como fertilizantes, excrementos de ganado, curtiembres, entre otros (Guertin et al., 2005). En este apartado se discuten los valores vinculados a posibles fuentes no naturales detectadas en la cuenca y se los compara con los valores de fondo natural hallados.

Como se indicara, en el sector central de la cuenca funciona, desde hace aproximadamente 30 años, una curtiembre cuyo efluente es conducido hacia el arroyo por un canal a cielo abierto ubicado a la vera del camino y cuyo caudal es variable entre 0 y 0,5 m^3/seg. El canal desemboca en el humedal sur (atravesado por el arroyo), generando previamente una serie de lagunas interconectadas, donde se desarrolla una población de "totoras" (*Typha spp.*), descripta por Sender (2006), sitio en el que además se acumulan gran cantidad de sedimentos y materia orgánica (Figura 9).

La salinidad del efluente ha ido fluctuando entre el año 2004 y el presente (Figura 10), midiéndose tenores de 18,0 a 6,9 g/L de SDT, dilución debida al tratamiento realizado por la curtiembre. Por otra parte, el efluente llegó a poseer tenores de Cromo total de 3.300 µg/L, superando el límite de vertido de 2.000 µg/L admitido por la ex DIPAS.

En 2005 se evaluó una transecta en sentido Oeste–Este, transversal al arroyo, de 500 m de longitud (Figura 11) constituida por: canal de efluentes de curtiembre, laguna con efluentes, tres perforaciones (que penetran el primer metro de la zona saturada) y

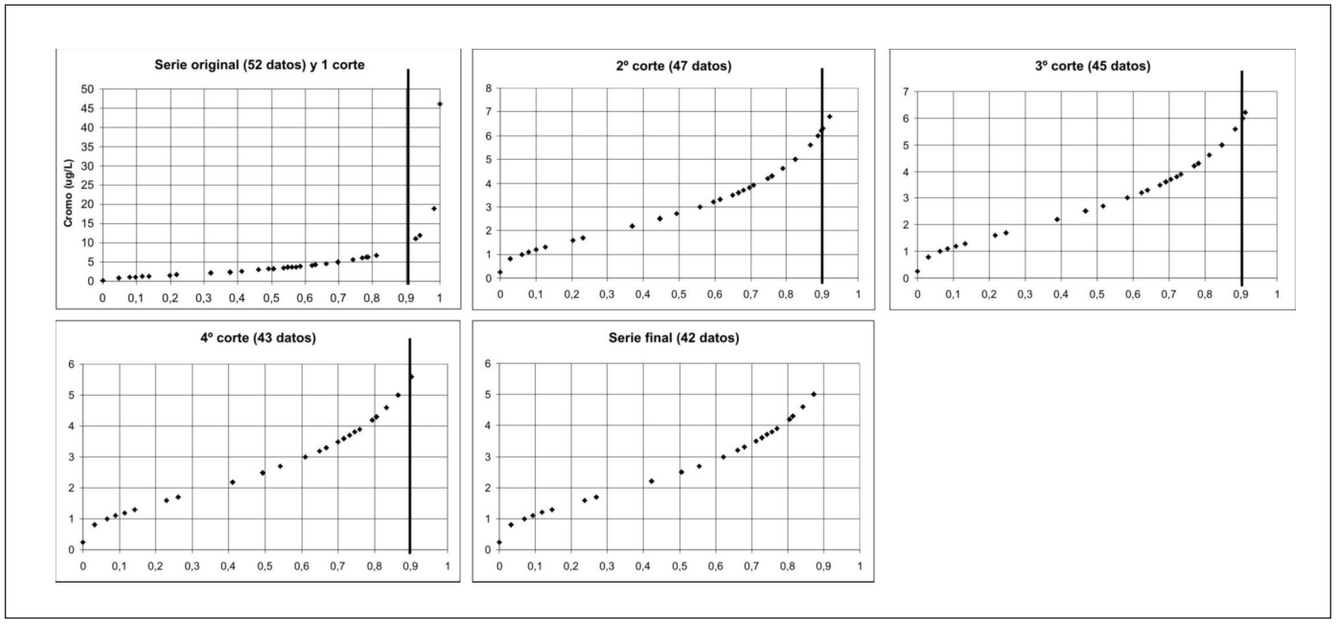

Figura 7. Gráficas de probabilidad. Cromo total
Figure7. Probability graphs: Total chromium

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 625

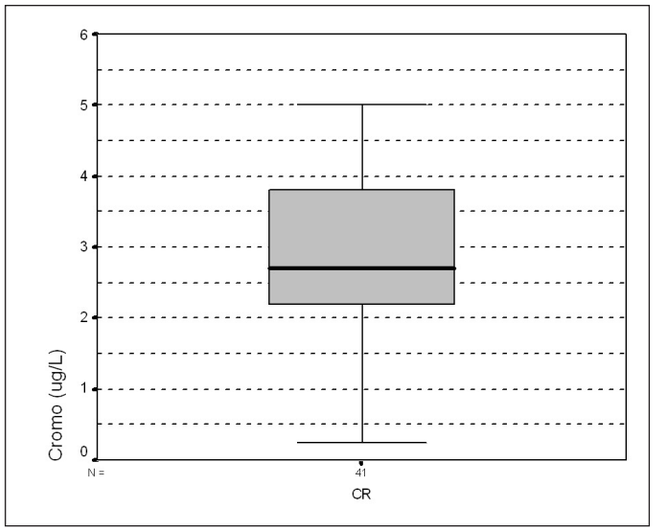

Figura 8. Rango de valores de fondo natural de cromo
Figure 8. Chromium natural baseline values

Figura 9. Laguna con efluentes de curtiembre
Figure 9. Lagoon with tannery`s effluents

el arroyo. En todos los sitios se midieron pH, SDT, OD y cromo total con el fin de establecer la evolución de la posible pluma de contaminación. En la figura 10 se observa que en el muestreo del 2005, las dos perforaciones más cercanas a la laguna han sido afectadas por la pluma contaminante, aspecto claramente evidenciado por el notorio aumento en SDT en el agua subterránea, mientras que la tercera perforación, más alejada de la laguna, no muestra evidencia de afectación, exhibiendo un tenor de SDT de 1,2 g/L, típico de valores naturales del agua subterránea en el entorno cercano. El cromo detectado en el arroyo es superior al hallado aguas arriba y aguas abajo pero podría deberse a una situación momentánea debido a la llegada de escurrimientos superficiales con contaminantes procedentes del humedal después de una lluvia, situación observada en ocasiones durante las cuales el arroyo exhibía turbidez y coloración grisácea. Los valores de cromo total en el arroyo, aguas arriba del vertido e inmediatamente aguas abajo (salida del humedal), caen abruptamente a niveles por debajo del valor característico del fondo natural.

En el muestreo realizado en 2009 si bien aumentó la salinidad del efluente y se observa además un desplazamieto de las sales disueltas hacia la perforación más alejada (Sc4), es decir un agrandamiento de la pluma contaminante, las perforaciones Sc8 y Sc3, más cercanas a la laguna con efluentes, muestran disminución de SDT, aunque siempre muy por encima de los valores naturales del acuífero. En este mismo año las tres perforaciones muestran un incremento en los tenores de cromo total con respecto al año 2005, superando el valor característico del fondo natural para la región y los del propio sitio de muestreo cuatro años antes.

Por otra parte, si se interpreta el total de las muestras de aguas superficiales y subterráneas de la cuenca, puede observarse que, en relación al OD, mostraron condiciones oxidantes el arroyo (hasta 13 mg/L) y la mayoría de las perforaciones (dominando de 7 a 9 mg/L), siendo evidente el carácter reductor de la laguna con efluentes y del agua subterránea de las perforaciones, en el ámbito de la transecta descripta, aspecto que se observa claramente en el diagrama de cajas de la figura 12, donde se destaca que los valores extremos más bajos en aguas subterráneas corresponden a los sitios mencionados en último término.

Como se observa en el diagrama de cajas de

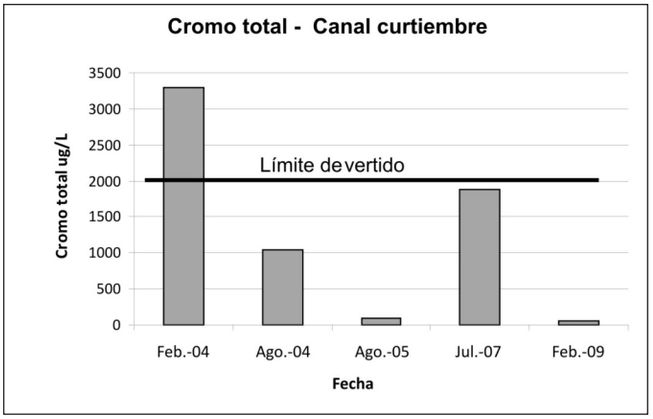

Figura 10. Cromo total (µg/L). Canal curtiembre (C1)
Figure 10. Total chromium (µg/L). Tannery`s channel (C1)

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 626

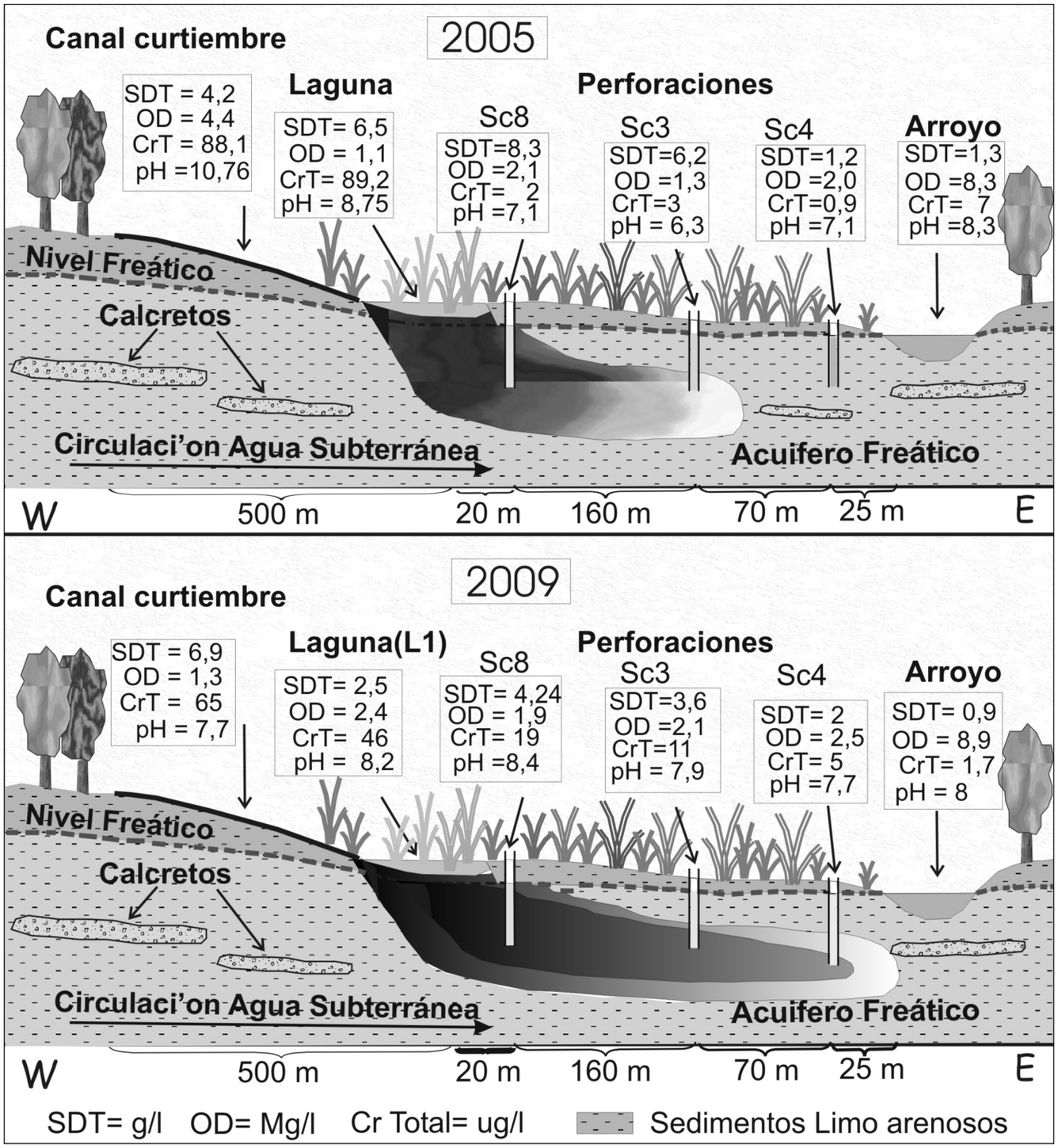

Figura 11. Esquema de contaminación. Humedal sur y arroyo El Barreal (años 2005 y 2009)
Figure 11. Contamination scheme graph. Southern wetland and El Barreal stream (years 2005 and 2009)

cromo total (Figura 13) para todas las muestras (superficiales y subterráneas, incluyendo el canal y la laguna con efluentes), los valores correspondientes a las aguas subterráneas tienen mayor dispersión que las superficiales, pudiendo identificarse claramente los valores anómalos.

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 627

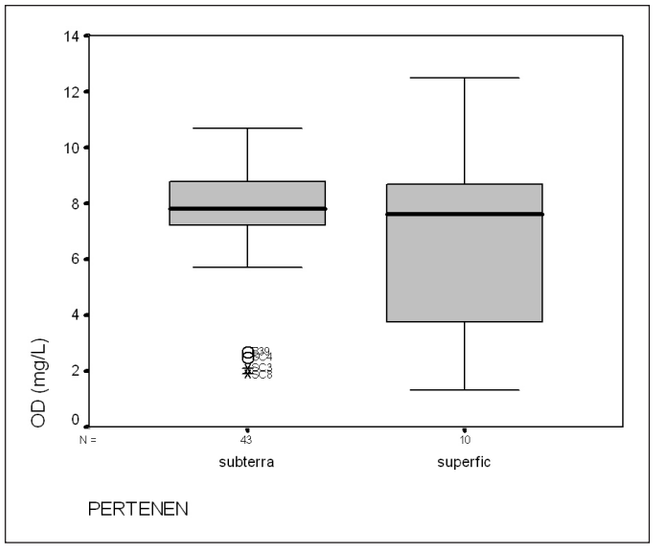

Figura 12. OD en aguas superficiales y subterráneas
Figure 12. DO in surface and groundwater

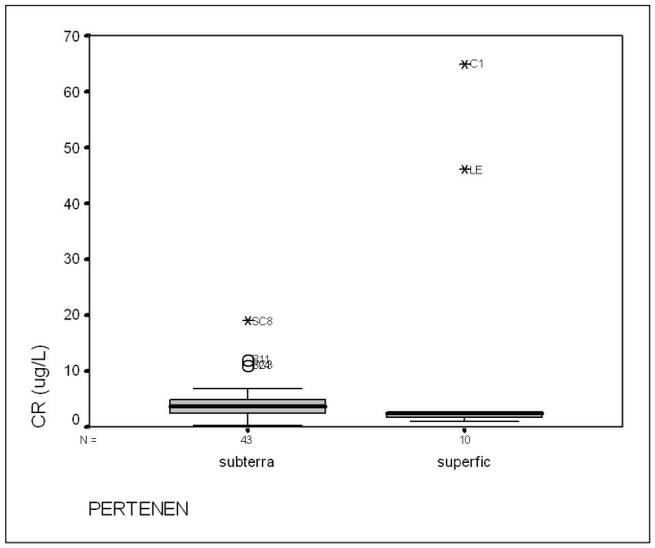

Figura 13. Cromo total en aguas superficiales y subterráneas
Figure 13.Total chromium in surface and groundwater

En el caso del medio subterráneo los valores anómalos pueden ser atribuibles a tres situaciones: a) las perforaciones Sc3 y Sc8, en el ámbito del humedal sur y vinculadas al vertido de la curtiembre, donde el cromo ha logrado migrar en el acuífero en el marco de la contaminación (desorción y entrada en solución); b) las perforaciones B11, B24, B30, B68, probablemente relacionadas con contaminación derivada de prácticas ganaderas, en especial si se considera que en su entorno próximo están funcionando desde hace varios años corrales y/o "feed lots", que pueden aportar metales pesados (Spellman and Whiting, 2007) y c) las perforaciones B14, B57 y B64, con tenores de cromo total apenas por encima del rango del fondo natural, en cuyo entorno se realizan prácticas agrícolas con uso de abonos fosfatados. En aguas superficiales se observan dos valores muy extremos que corresponden al canal y a la laguna que recibe los efluentes de la curtiembre.

Con el objeto de analizar otros impactos ocurridos en el medio natural se realizaron muestreos de totoras (*Typha latifolia*) en un sector del humedal sur afectado por el efluente (transecta) y en otro sector aguas arriba, bien alejado del sitio del vertido. En éstos se determinó el contenido en cromo en parte aérea y raíz (tabla 1), destacándose la gran absorción por parte de la planta, que se tradujo en cambios morfológicos como enanismo y decoloración.

Cr (mg/kg)	Aguas arriba	Transecta
Parte aérea	6	207
Raiz	3,5	221

Tabla 1. Cromo en plantas
Tabla 1. Chromium in plants

Conclusiones

Los tenores de cromo total hallados en aguas superficiales y subterráneas son en general bajos, similares a los medidos en este tipo de acuíferos en zonas climáticamente análogas y sometidas a similares procesos de meteorización.

Dada la configuración del flujo subterráneo en la cuenca, el corto trayecto del agua desde la sierra de Las Peñas y los altos gradientes hídricos en la margen oriental del arroyo, permitirian pensar en escasos tiempos de contacto sólido-agua en el acuífero y consecuentemente bajos tenores de cromo en esa margen, tal como se ha observado en la distribución espacial. Sin embargo no se descarta la influencia del área de aporte de la sierra de Comechingones al oeste, donde afloran serpentinitas, que podrían ser responsables de los valores levementes más altos en la margen occidental.

En relación al cálculo del fondo natural, se utilizó

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 628

la metodología de Walter que permite descartar datos anómalos de manera objetiva, cuando se trata de un compuesto que puede tener origen natural y además, como en este caso, causas antrópicas debido a la presencia de una curtiembre. Asumiendo una distribución lognormal para los datos y luego de cuatro iteraciones, se puede estimar que el valor característico de fondo natural de cromo total para la cuenca es 2,6 µg/L con un rango entre 0,25 y 5 µg/L, quedando la mayor parte (42) de las muestras analizadas dentro del mismo.

Los valores más anómalos de cromo total hallados en el agua subterránea correspondieron a dos de las perforaciones realizadas en el humedal donde la curtiembre vierte los efluentes. En este sitio la contaminación se percibe no sólo por el cromo sino fundamentalmente por el aumento de salinidad en el acuífero. En el muestreo realizado en 2009 se observó además un desplazamieto de las sales disueltas totales por transporte advectivo-dispersivo hacia la perforación más alejada del vertido (Sc4), es decir un agrandamiento de la pluma contaminante en relación a 4 años atrás y un incremento en los tenores de cromo total en las tres perforaciones con respecto al año 2005, superando el valor característico del fondo natural para la región en los tres sitios de monitoreo. Este incremento de cromo, aunque los valores son pequeños, denota la desorción del metal de la fase sólida y su paso a la solución. Los otros valores que superan el rango de fondo natural podrían corresponderse con actividad ganadera o uso de fertilizantes, sin embargo dado que exceden por poco el mencionado rango, se justifican estudios futuros más detallados ya que podrían deberse a anomalías naturales.

En el sistema superficial, los valores anómalos de cromo total en agua corresponden al canal y laguna con efluentes de la curtiembre con 65 y 46 µg/L, respectivamente. En el arroyo El Barreal los valores son coincidentes con los del fondo natural para la región.

El contenido de cromo total en la vegetación (población de *Typha latifolia*) situada en el ámbito de la laguna con efluentes, aumentó 30 veces en parte aérea y 70 veces en raíz, con respecto a la que se desarrolla en sitios no contaminados, lo que ha implicado afectación a la morfología de las plantas, principalmente enanismo y decoloración en hojas.

Agradecimientos

El trabajo fue subsidiado por Foncyt PICT 562/06 y Secyt UNRC

Referencias

Becker, A. 1987. Génesis de las series Spernanzoni y Rodeo Viejo, Departamento Río Cuarto, provincia de Córdoba. Tesis de Licenciatura. UNRC. Inédito.

Bravo, N. 2004. Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Tesis de Licenciatura. Universidad de Belgrano.

Degiovanni, S. y Cantú M. 1997. Neotectonic activity in the La Cruz – Gigena depresión, Cba, Argentina. *IV International Conference on Geomorphology*. Tomo I. Bologna. Italia.

Demichelis, A. 1986. Geología de la Sierra de Las Peñas. Tesis de Licenciatura. Inédita. UNRC.

Drever, J. 2002. *The geochemistry of natural waters*. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, N.J.: 1- 436.

Galindo, G., Herrero, M. A., Flores, M. y Fernández Turiel J. L. 1999. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del río Salado, Buenos Aires, Argentina. En: Tineo A. (ed). *Serie de Correlación Geológica Nº 13*. 251-261.

Guertin, J., Jacobs, J. A. y Avakian, C. P. 2005. *Chromium (VI) Handbook*. IETEG: Independent Environmental Technical Evaluation Group. CRC Press.

López Gutierrez, J., García Menendez, O., Grima Olmedo, J., Ballesteros Navarro B., y Pérez Gago M. 2001. Técnicas de biorrecuperación in situ en acuíferos contaminados por metales pesados. En: *Investigación, gestión y recuperación de acuíferos contaminados*. IGME. Madrid, 233-243.

Manzano, M., E. Custodio E. y Nieto P. 2003. El Fondo natural de la calidad del agua subterránea. *I Seminario Hispano- Latinoamericano de Hidrología Subterránea*. Rosario, 607-617.

Matteoda, E., Blarasin M, Damilano G. y Cabrera A. 2007. Valores característicos del fondo natural de flúor y arsénico en aguas subterráneas en la cuenca del arroyo El Barreal, Córdoba. *II Taller sobre arsénico en aguas*. Entre Ríos, 31-41.

Nicolli, H., Tineo, A., García, J. y Falcón, C. 2005. Caracterización hidrogeoquímica y presencia de arsénico en aguas subterráneas de la cuenca del río Salí, Tucumán, Arg. En: Galindo G., Fernandez Turiel J., Parada M. y D. Gimeno Torrente (ed.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*.. Río Cuarto, 93-102

Rabbia, O.M., L.B. Hernández, A.H. Demichelis y Coniglio J.E. 1993. Mineralogía de cromitas y óxidos asociados de las serpentinitas del extremo Sur de las Sierras de Córdoba. *XII Cong. Geológico Argentino y II Cong. Explor. Hidrocarburos*. Mendoza Argentina, V, 73-81

Reiman, C. y Filzmoser, P. 1999. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. *Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data.* Springer-Verlag Ed. Environmental Geology 39, 1001-1014.

Robles-Camacho, J. y Armienta, M. A. 2000. Natural cromiun contamination of grounwater at León Valley, Mexico, *Journal of Geochemical Exploration*, 68, 167-181.

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 629

Rodriguez Pacheco, R. L. 2002. Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico. Tesis doctoral. Univ. Pol. Cataluña. España. Inédito.

Sender, B. 2006. Caracterización de la comunidad vegetal del humedal El Barreal y sus relaciones con los subsistemas hidrológicos superficial y subterráneo y la actividad antrópica. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de Río Cuarto. Inédito.

Smedley, P., D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio y Pearce, J. 2000. Arsenic and other quality problems in groundwater from Northern La Pampa province, Argentina. Nottingham. TR WC/99/36. British Geological Survey.

Spellman, F. y Whiting, N. 2007. *Environmental Management of Concentrated Animal Feeding Operations (CAFOs)*. Ed. CRC Press

Walter, T. 2006. An automated Excel-tool to determine geogenic background values using a probability net. Poster 06 - *Landsemat für Umwelt*. Saarbrücken. Germany.

Recibido: junio 2009
Revisado: agosto 2009
Aceptado: agosto 2009
Publicado: diciembre 2009

ARTICULO 9:ART. El material tipo de la 21/12/09 15:20 P gina 630