

# Hidrogeoquímica del área de disposición final de residuos de Mar del Plata (Argentina)

D.E. Martínez<sup>(1)</sup>, H.E. Massone<sup>(1)</sup>, J.C. Cerón García<sup>(2)</sup>, M.O. Farenga<sup>(1)</sup> y A. Ferrante<sup>(1)</sup>

(1) Centro de Geología de Costas y del Cuaternario, Universidad Nacional de Mar del Plata.  
Funes 3350, 7600 Mar del Plata, Argentina.

E-mails: demarti@mdp.edu.ar - hmassone@mdp.edu.ar - farenga@mdp.edu.ar - aferran@mdp.edu.ar

(2) Universidad de Huelva (España). Facultad de Ciencias Experimentales, Campus "El Carmen".  
Avda. de las Fuerzas Armadas s/n, E- 21071 Huelva (España).  
E-mail: ceron@uhu.es

## RESUMEN

Desde 1979, los residuos urbanos de Mar del Plata, Argentina, se han depositado en tres vertederos, ocupando una superficie de alrededor de 100 ha, en las que se encuentran unos cinco millones de toneladas de basura. Esta fuente de contaminación se encuentra sobre un sector de divisoria de aguas superficiales, afectando a dos cuencas hídricas del sector. El muestreo hidrogeoquímico efectuado en un área de 40 km<sup>2</sup>, constó de 37 muestras y se ha utilizado para caracterizar el impacto de los vertederos sobre el agua subterránea.

El impacto más notable lo manifiestan las concentraciones de cloruro y nitrato. El cloruro no amenaza la calidad del recurso, pero sirve para detectar la extensión de la pluma. El nitrato supera en casi todos los casos el valor admisible para consumo humano, con un promedio de 113 mg/l. En la zona el agua subterránea es la fuente de abastecimiento para consumo de la población dispersa existente y es utilizada para riego y cría de animales. Se han detectado especies reducidas del N en los pozos más próximos a los vertederos en operación. Se determinaron Zn, Fe, Cr, Mn y Al sobre el total de las muestras, y sobre un número reducido otros elementos como Cu, Pb, Sr, V, As, U, Ni, Cd. Comparando estos resultados con valores regionales no se evidencia afectación de aguas subterráneas por metales, lo cual se atribuye a la buena capacidad de mitigación de los suelos.

Palabras clave: contaminación, hidrogeoquímica, Mar del Plata (Argentina), relleno sanitario, residuos domiciliarios

## *Hydrogeochemistry of the Mar del Plata's (Argentina) landfills area*

### ABSTRACT

*Since 1979 the domestic solid waste from Mar del Plata city, Argentina, has been disposed in three neighbour landfills, covering an area of about 100 ha, where five million tons of waste are accumulated. The hydrogeochemical monitoring was made on an area of about 40 km<sup>2</sup>. It included samples from 37 wells. The most noticeable effect is the concentrations of chloride and nitrate. Chloride is present in levels that do not constitute a threat to water quality for human uses, but it is very useful to follow the pollution plume. Nitrate concentrations exceed in almost all the samples the maximum admissible value for drinking water, with an average of 113 mg/l. Reduced nitrogen species, specially ammonia, have been observed in the nearest wells to the landfill in operation. Analyses of Zn, Fe, Cr, Mn and Al were made in all the taken samples. Cu, Pb, Sr, V, As, U, Ni, Cd were analysed on a few samples. Heavy metal pollution of groundwater has not being recognized taking into account the comparison of the obtained results with the background metal contents in the area. The high adsorption rates of the soils seems to be an effective mitigation barrier.*

*Key words: contamination, domestic solid waste, hydrogeochemistry, landfill, Mar del Plata (Argentine)*

## Introducción

Los residuos sólidos domésticos son de composición variada y están relacionados con las características culturales, económicas y sociales de cada ciudad. No obstante ello, puede señalarse que en general y dentro de ciertos márgenes de oscilación, los desechos

dispuestos en los rellenos sanitarios consisten en diferentes proporciones de materiales tales como papel y cartón (15-40%), vidrio (2,5-10%), plásticos (3-12%), restos orgánicos (30-60%), metales (2,5-6%), inertes (2-6%), caucho-cuero-textiles (2-12%) (Ferrando, 1981). Uno de los problemas primarios de un relleno sanitario es que contiene elementos peli-

grosos que pueden ser movilizados por el agua de infiltración, formando un lixiviado contaminante. El estudio de la movilidad de las diferentes especies iónicas es uno de los capítulos más estudiados de la hidrogeoquímica y sus aplicaciones a los contaminantes derivados de lixiviados constituyen una de las áreas de mayor importancia en la hidrología subterránea actual, destacándose los trabajos pioneros de Pickens y Lennox (1976) y Baedeker y Back (1979). A partir de allí la temática fue ganando interés por sus implicaciones teóricas y su aplicación, pudiendo mencionarse especialmente lo cual puede apreciarse en trabajos como el de Howard *et al.* (1996).

La generación de lixiviado es función de varios factores tales como la precipitación en el área del relleno, la superficie del vertedero, la pendiente del terreno, la permeabilidad del material de cobertura y la humedad del residuo, entre otros. El mayor relleno sanitario del mundo (Fresh Kills en el estado de Nueva York) con una superficie de 1090.7 ha, tiene una generación de unos 15 millones de litros de lixiviado por día (Gerba *et al.*, 1992).

La infiltración del lixiviado en el medio poroso constituye una fuente de contaminación de las aguas subterráneas que es puntual desde el punto de vista de su localización, pero que según su comportamiento temporal es de emisión continua y variable, alcanzando su máximo probablemente en la fecha de cierre. Una vez producido el cierre del relleno sanitario, este continuará emitiendo contaminantes durante un período que será más o menos prolongado según la eficiencia de las tareas de clausura, pero que en todos los casos será del orden de varios años.

Desde el año 1979 y hasta la fecha, los residuos urbanos producidos en la ciudad de Mar del Plata, Argentina, han sido tratados para su disposición final con la metodología del relleno sanitario, aunque en general con deficiencias tecnológicas o de gestión. Los sistemas de disposición utilizados consistieron esencialmente en la construcción de celdas de residuos con una membrana film de 1 mm de espesor en el fondo, a lo que se fueron superponiendo capas de basura del orden de 2 m de espesor, recubiertas con unos 30 cm suelo, en una secuencia que puede alcanzar los 20 m de espesor total. Las principales deficiencias observadas desde el punto de vista del recurso hídrico subterráneo se refieren a la rotura de la membrana aislante por fuegos accidentales o generados intencionalmente para la separación de residuos por parte de personas indigentes, y un incorrecto manejo del lixiviado recolectado, que en gran proporción sale de los rellenos sin tratamiento por medio de escurrimiento einto superficial hasta áreas cercanas de infiltración. En el período mencionado se han

utilizado dos predios contiguos de forma sucesiva, agregándose recientemente un tercer predio lindero al anterior, aunque con algunas restricciones referentes al tipo de vertidos (Fig. 1).

Entre los años 1979 y 1995 los residuos se dispusieron en un predio (al que llamaremos PV) de una superficie total de 63 ha, de las cuales 43 ha se destinaron a la disposición de residuos. A partir de 1995, la disposición final de residuos pasó a realizarse en un predio de 30 ha de superficie lindero al anterior hacia el sudeste, que continúa operándose en la actualidad y al que llamaremos PI. Recientemente se ha habilitado un predio propiedad del municipio (PM), que es vecino del PI y con una superficie total de unas 25 ha. Además, al norte de la Laguna de Ponce y próximo a ella existe una excavación de minería de suelos abandonada (cava en la denominación local) que es utilizada como vertedero clandestino de residuos por personas que viven en las inmediaciones (PC).

El peso diario de basura dispuesto en esos sitios está en el orden de las 600 t, el cual se eleva a las 1000 t/d durante el verano como consecuencia de la actividad turística. De todo lo expuesto se desprende que, en una superficie del orden las 100 ha se encuentran ya dispuestas alrededor de cinco millones de toneladas de basura, cantidad que continuará incrementándose hasta tanto se defina una nueva área y/o tecnología de tratamiento de residuos. Si bien la adopción de una nueva área y/o tecnología es un proceso ya iniciado en ámbitos ejecutivos, y bajo el supuesto optimista de que su resolución sea rápida y su resultado satisfactorio en términos ambientales, no puede creerse que con esto el problema está eliminado, ya que esa gran cantidad de residuos acumulados persistirá como fuente de contaminación.

### **Antecedentes**

La problemática hidrogeológica del área de localización de la disposición final de residuos de Mar del Plata ha sido objeto de sucesivos estudios. Entre ellos, Martínez *et al.*, (1993a) en donde se incluye una caracterización hidroquímica del área, y una primera estimación de volumen de lixiviado y tiempos de tránsito del agua subterránea mediante ecuaciones empíricas sencillas. En esas primeras contribuciones se concluía sobre la base de relaciones entre iones mayoritarios ( $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ ) que existían indicios de la afectación de la calidad de las aguas subterráneas por la infiltración del lixiviado y se mencionaba la presencia de metales pesados (Zn y Fe) en algunos puntos de muestreo. Martínez y Massone (1997) y

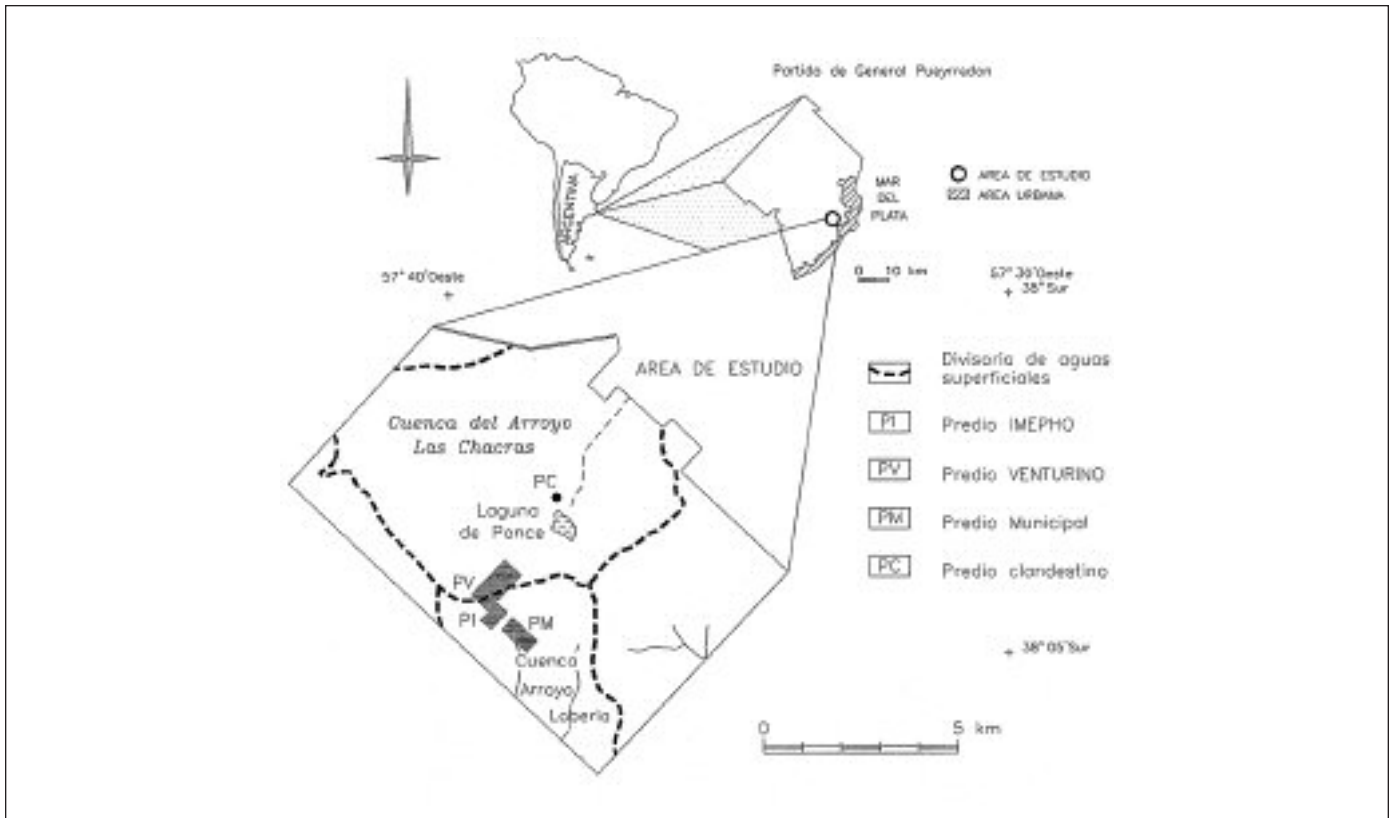


Fig. 1. Mapa de ubicación del área de estudio  
 Fig. 1. Location map of the study area

Massone *et al.*, (1998a), realizaron un análisis de detalle en un área circundante al predio PI, con una nueva caracterización hidroquímica sobre la vertiente sur del área, e incorporan el cálculo de volúmenes de lixiviado mediante la utilización del código HELP3 (Schroeder *et al.*, 1994). La tasa de generación de lixiviado para ambos rellenos ha sido calculada por Bocanegra *et al.*, (1998) mediante la utilización del código HELP3 (Schroeder *et al.*, 1994) obteniendo valores de 72985 m<sup>3</sup> por año (unos 200000 l/d) para el sitio PV, y de 21897 m<sup>3</sup> por año (unos 60000 l/d) para el predio PI. Este lixiviado se caracteriza por poseer un pH aproximado de 7, elevados valores de DBO y DQO, una conductividad eléctrica de entre 8000 y 20000 µS/cm, una concentración de cloruros que oscila entre 500 y 8000 mg/l, y concentraciones significativas de diversos metales pesados como Fe, Mn, Zn, Pb y Ni (Martínez *et al.*, 1993b).

**Hidrogeología del área**

Los vertederos de residuos están ubicados sobre una divisoria de cuencas hidrográficas (Fig. 1); el predio

PV se localiza en la vertiente norte, en las cabeceras de la cuenca del arroyo Las Chacras. Este arroyo nace en la laguna de Ponce, que es una depresión natural de origen eólico en la cual el nivel freático aflora ocasionalmente, teniendo más bien las características de una zona baja con el agua subterránea a poca profundidad. El predio PI, por su parte, se encuentra ubicado en la cuenca alta del arroyo Lobería, en el flanco sureste de la divisoria de aguas, dentro del sistema geomórfico de llanura ondulada. Esta se caracteriza por una sucesión de valles y lomadas de superficies suaves y redondeadas, con una pendiente media de 1.5%. Las citadas divisorias están estructuralmente controladas por bloques subyacentes de ortocuarcitas. Las ortocuarcitas son rocas de edad eopaleozoica, que constituyen las estribaciones orientales del sistema de Sierras Septentrionales de la Provincia de Buenos Aires. La profundidad a que se encuentran estas rocas es variable, como consecuencia del sistema de fallas que las afecta; en la divisoria se las encuentra a menos de 10 m de profundidad, mientras que hacia los valles de los arroyos Las Chacras y Lobería, se ubican entre los 50 y 90 m bajo la superficie (Fig. 2a). Desde el punto de vista hidro-

geológico, estas rocas constituyen el basamento impermeable aunque, al menos en su parte superior, el diaclasamiento las hace potenciales conductoras de agua.

Por encima de las ortocuarcitas, se encuentra un paquete sedimentario Pleistoceno-Holoceno que forma el acuífero. Los sedimentos son limos arenosos, arenas limosas, limos arcillosos y arcillas limosas, con ocasionales intercalaciones de tosca, especialmente en las lomas. Estas variaciones generan un acuífero que puede caracterizarse como libre y multicapa.

La zona no saturada tiene un espesor variable, aunque es de destacar que en más del 90% del área estudiada tiene menos de 10 m (Fig. 2b). El flujo subterráneo se encuentra controlado por las divisorias de aguas superficiales. Así, tiene dirección NNE y N en la cuenca del arroyo Las Chacras y SE y S en la Cuenca del arroyo Lobería (Fig. 2c).

### Objetivos

El objetivo de este trabajo es realizar una evaluación hidroquímica del área de disposición final de residuos y, a la vez, proveer un punto de partida para la realización de estudios más detallados y de control periódico.

### Métodos

Para la realización de este trabajo se efectuaron muestreos de aguas subterráneas sobre las cuencas de los arroyos Las Chacras y Lobería, en septiembre de 1999 y septiembre de 2000. Previamente, los pozos de muestreo fueron posicionados y situados altimétricamente mediante trabajos de campo, logrando así contar con un sistema de datos georreferenciado. En el momento de muestreo se midió el nivel piezométrico en cada punto mediante una sonda eléctrica bipolar.

La preparación del nuevo predio PM permitió la ejecución de piezómetros de control adecuados para analizar la evolución hidroquímica de las aguas, complementando con los puntos de toma de muestras en pozos domiciliarios, totalizando 37 puntos. El muestreo efectuado en 1999/2000 comprende 37 muestras (Fig. 3), incluidos los nuevos piezómetros situados en el predio PM, lo cual permitió tomar muestras en puntos muy próximos a las potenciales fuentes de contaminación. Se realizaron las determinaciones químicas de rigor, incluyendo algunos metales (Fe, Mn, Zn, Al, Cr) y otras especies tales como SiO<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>.

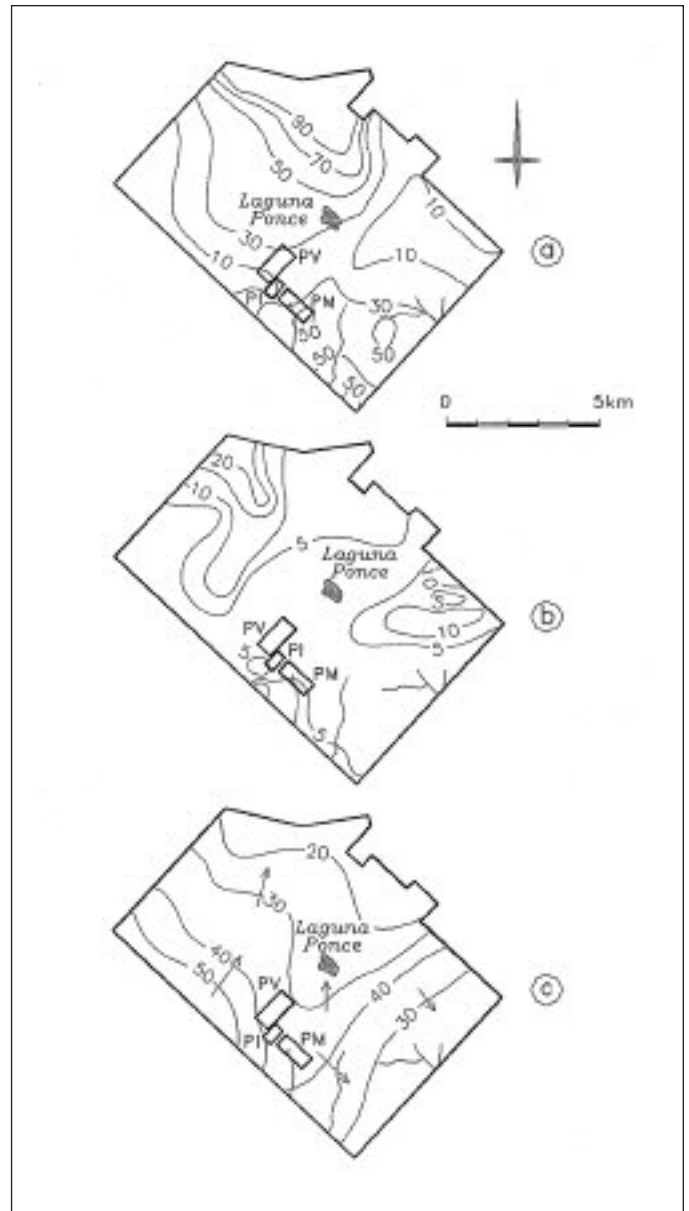


Fig. 2. Hidrogeología del área de estudio. a: isopropundidad del basamento hidrogeológico (m). b: isoespesor de zona no saturada (m). c: mapa de isopiezas (ms.n.m). Modificado de Massone *et al.* (1998a)

Fig.2. Hydrogeology of the study area: a) Depth to the bedrock (m), b) Thickness of the Unsaturated Zone (m), c) Piezometric contours (ma.s.l.) Modified from Massone *et al.* (1998a)

Las muestras tomadas fueron tratadas siguiendo normas de Brown *et al.* (1970), consistentes en el envasado sin cámara de aire y el posterior fraccionamiento en cuatro alícuotas, una de ellas filtrada por membranas porosas de 45  $\mu$  de poro, otra filtrada y acidulada a pH < 3 con HNO<sub>3</sub>, y las restantes sin tratamiento. Los parámetros temperatura, conductividad eléctrica y pH fueron medidos *in situ* mediante

equipos de campo de electrodos específicos. La determinación de sulfuros disueltos en el muestreo de septiembre de 2000 fue realizada *in situ* por medio de un fotómetro portátil.

Las determinaciones de iones mayoritarios se efectuaron en el laboratorio del Centro de Geología de Costas y del Cuaternario siguiendo técnicas estándares. Los valores de alcalinidad, nitratos y nitritos se determinaron dentro de las 24 h de toma de muestras. Se efectuaron determinaciones de algunos metales (Fe, Mn, Zn, Al, Cr) por espectrofotometría. Sobre siete muestras tomadas en el año 2000 se separaron fracciones de 100 ml filtradas por placas de poro controlado de 45  $\mu\text{m}$  y acidificadas con  $\text{HNO}_3$  ultrapuro y fueron enviadas al laboratorio Marie Curie de la Universidad de Huelva (España), donde se determinaron elementos traza por espectrometría de masas.

Se utilizó el programa PHREEQC2.0 (Parkhurst y Appelo, 1999) para calcular el estado termoquímico de las soluciones y efectuar el análisis de la especiación y movilidad de iones contaminantes.

## Resultados

### Concentración de componentes mayoritarios y trazas

Los parámetros estadísticos que caracterizan a resultados analíticos del muestreo del año 1999 se sintetizan en la Tabla 1. Resulta destacable la alta variabilidad de los valores registrados. Para una mejor caracterización de esta variabilidad se incluyen además de los valores mínimo, máximo y media aritmética, los valores de la mediana, desvío estándar y coeficiente de variación ( $\text{cv} = \text{desvío estándar} \times 100 / \text{media}$ ). Un grupo de variables (pH, temperatura, conductividad, bicarbonato, sílice y sulfato) presentan valores de la mediana próximos a los de la media, indicativos de una distribución aproximadamente

normal, con coeficientes de variación menores del 35%. Las restantes variables incluidas en la tabla entre las que están los cationes mayoritarios, el cloruro y las especies del nitrógeno presentan coeficientes de variación mayores del 35 % y en general valores de la mediana más bajos que los de la media aritmética, indicativos de una asimetría negativa en la distribución.

Para analizar mejor estas variaciones se han representado las variables más significativas mediante líneas de isovalores en la Fig. 3, en la que puede observarse que los nitratos superan ampliamente las normas de potabilidad en toda el área, en tanto que conductividad y cloruros alcanzan los máximos valores en el área de la Laguna de Ponce, posiblemente influenciados por la presencia del vertedero clandestino (PC) y en el área de influencia directa de los vertederos PV y PI. Por otra parte la composición mayoritaria de las muestras se representó en un diagrama de Piper (Fig. 4) y corresponde a aguas bicarbonatadas sódicas o sin catión dominante. Esta composición es el resultado de la infiltración del agua de lluvia en el sedimento loésico. El carácter bicarbonatado resulta de la incorporación de  $\text{CO}_2$  atmosférico y de la hidrólisis de los minerales que componen el sedimento que aportan a la solución  $\text{HCO}_3^-$  y cationes como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ . La presencia de proporciones de hasta un 5% de  $\text{CaCO}_3$  en el loess hace que el equilibrio con calcita sea otro factor determinante en la composición química del agua.

El muestreo efectuado en 1999 comprende 37 muestras (Fig. 3), incluidos los nuevos piezómetros situados en el predio PM, lo cual permitió tomar muestras en puntos muy próximos a las potenciales fuentes de contaminación. Se realizaron las determinaciones químicas de rigor, incluyendo algunos metales (Fe, Mn, Zn, Al, Cr) y otras especies tales como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{NH}_4$ .

La distribución de los metales analizados por espectrofotometría se presenta en la Tabla 2, incluyendo algunos parámetros estadísticos y los percen-

	pH	T °C	Cond	Na	K	Mg	Ca	Cl	NH <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
min	7.12	10.0	219	15.8	5.70	2.16	20.8	14.9	0.00	5.49	0.01	39.8	3.90	32.5
max	7.91	16.1	2000	481	48.0	180	171	500	1.35	90	5.45	999	81.9	195
media	7.55	13.9	899	96.2	14.8	67.2	76.9	153	0.36	22.3	0.45	512	65.9	113
medn	7.51	14.3	856	87.4	11.9	27.4	59.5	86.0	0.18	18.9	0.04	469	68.6	88.8
std	0.19	1.19	329	105	9.77	31.1	41.8	129	0.38	18.4	1.04	189	14	37.1
coef v	3.00	9.81	32.5	75.0	77.7	63.9	87.9	89.3	501	68.8	453	34.1	21.2	47.2

Tabla 1. Parámetros estadísticos regionales año 1999/2000 (n=38): valor mínimo (min), valor máximo (max), media aritmética (media), mediana (medn), desvío estándar (std) y coeficiente de variación (coef v)

Table 1. Regional statistical parameters, 1999/2000 (n=38): minimum value (min), maximum value (max), mean (media), median (medn), standard deviation and variation coefficient (coef v)

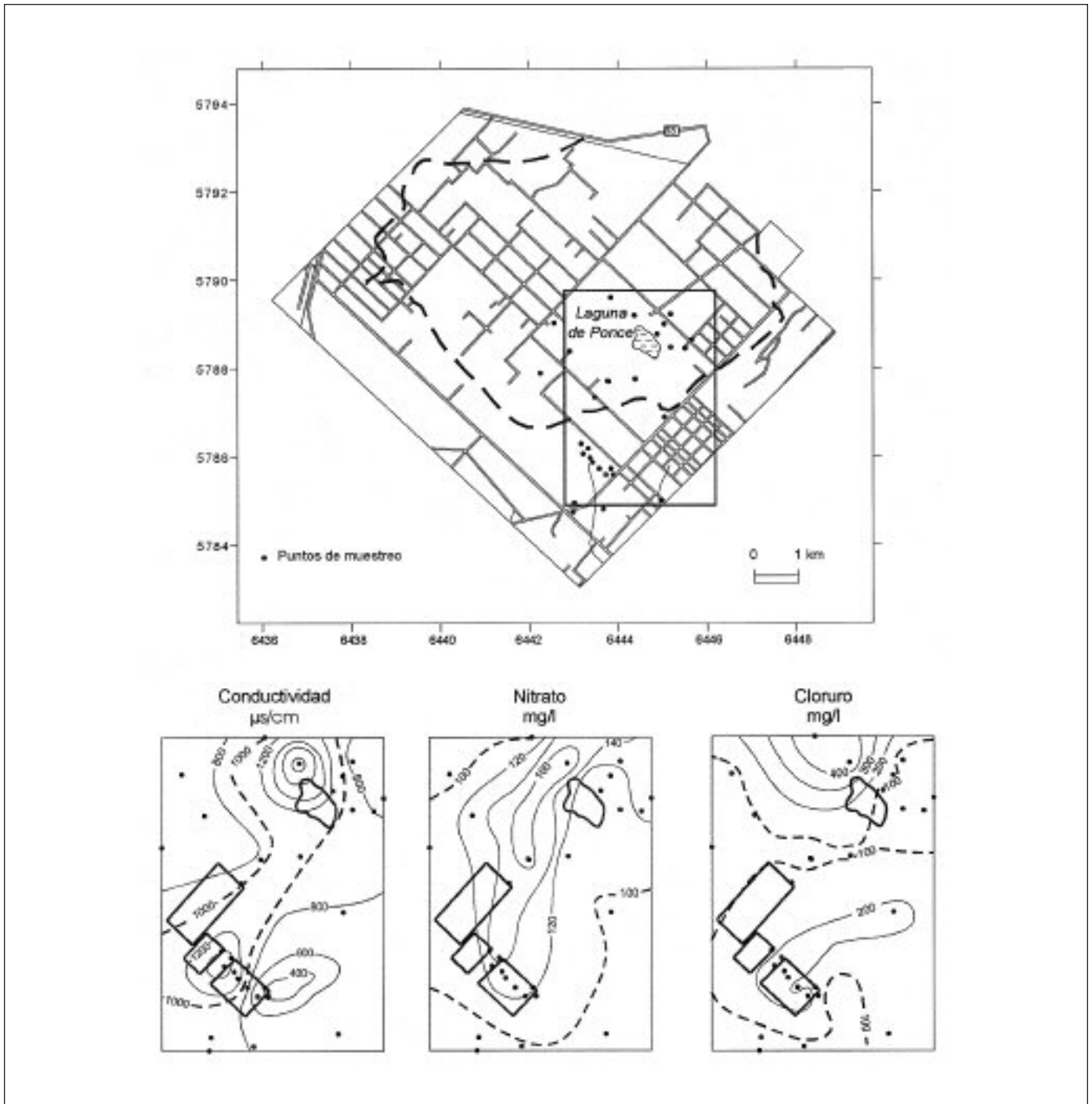


Fig. 3. Ubicación de puntos de muestreo (coordenadas Gauss-Kruger) y curvas de isoconductividad (mS/cm), e isocontenidos de nitratos y cloruros (mg/L)

Fig. 3. Sampling points location (Gauss-Kruger coordinates) and contour lines of electrical conductivity values ( $\mu\text{S/cm}$ ), nitrate content and chloride content (mg/L)

tiles de la distribución de los mismos. Se observa que, tal vez con la excepción del Zn que presenta una distribución más homogénea, Fe, Mn, Al y Cr se encuentran en concentraciones muy bajas en más del

75% de las muestras, estando los valores medios muy influenciados por pocas muestras (percentiles 90 y 95) con valores elevados. Estas muestras no se encuentran espacialmente agrupadas y no en todos

los casos coinciden altas concentraciones de todos los metales. Algunos de los valores altos de Al corresponden a los piezómetros construidos en el PM, y existe una coincidencia de valores altos de Fe y Zn en una perforación domiciliar ubicada unos 500 m al norte del PV, en la dirección del flujo subterráneo.

En el año 2000 se extrajeron, de las perforaciones de PM, siete muestras empleadas en la determinación de elementos traza por espectrometría de masas (Tabla 3). La muestra PM1 representa la media en el sector más próximo a PI; PM2 corresponde a la media de las perforaciones que se encuentran a unos 250 m de PI; PM3 representa la media de las perforaciones más distantes, a unos 500 metros de PI en la dirección del flujo subterráneo. Dada la inexistencia de datos previos acerca de las concentraciones de estos elementos en las aguas subterráneas de la zona, se tomaron también ocho muestras adicionales en sectores próximos a los predios, pero no afectados por el flujo subterráneo proveniente de estos, cuya media de resultados se muestra en la fila "back. reg." de la (Tabla 3). La muestra identificada como "lixiv." corresponde al lixiviado proveniente del vertedero PI; la muestra "domicil." fue tomada en una perforación domiciliar que se encuentra aguas abajo del PV en el sentido de la línea de flujo de PV y a unos 300 metros de este.

Los parámetros estadísticos que caracterizan a resultados analíticos del muestreo del año 1999 se sintetizan en la Tabla 1. La composición mayoritaria corresponde a aguas bicarbonatadas sódicas o sin catión dominante. Resulta destacable la alta variabilidad de los valores registrados.

En la Figura 3 puede observarse que los nitratos superan ampliamente las normas de potabilidad en toda el área, en tanto que conductividad y cloruros alcanzan los máximos valores en el área de descarga

que constituye la Laguna de Ponce, posiblemente influenciado por la presencia del vertedero clandestino y en el área de influencia directa de los vertederos PV y PI. que actúa como área de descarga local del flujo subterráneo en la cual el nivel freático aflora en superficie. Por otra parte la composición mayoritaria de las muestras se representó en un diagrama de Piper (Fig. 4). En él se observa que las muestras tienen una composición que comprende varias facies hidroquímicas, pero con predominio de aguas bicarbonatadas sin catión dominante.

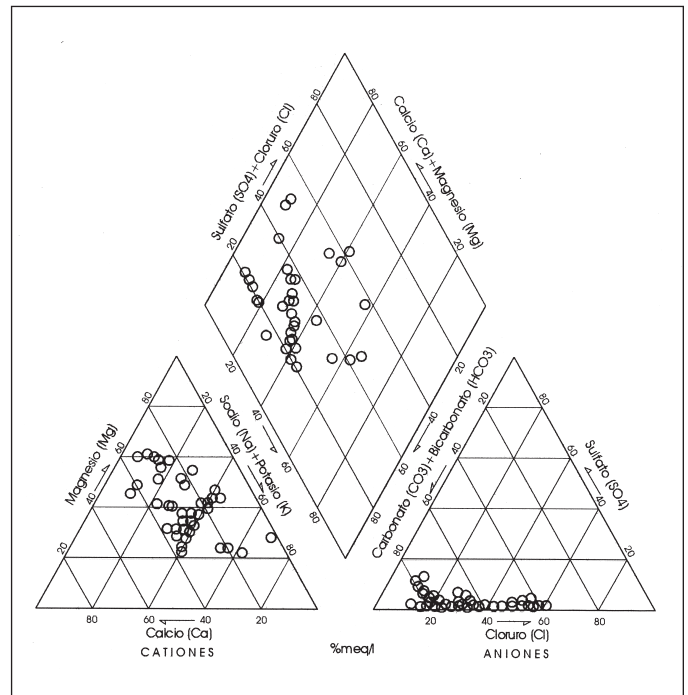


Fig. 4. Diagrama de Piper  
Fig. 4. Piper diagram

Elemento	Hierro	Cinc	Manganeso	Aluminio	Cromo
cantidad de mediciones	37	37	35	36	30
media	0,284	0,421	0,216	0,186	0,0
desvío estandar	0,358	0,450	1,181	0,122	0,0
percentil 5%	0,0	0,033	0,0	0,0	0,0
percentil 10%	0,02	0,07	0,0	0,07	0,0
percentil 25%	0,04	0,18	0,0	0,10	0,0
percentil 50%	0,19	0,32	0,0	0,16	0,0
percentil 75%	0,31	0,5	0,005	0,25	0,0
percentil 90%	1,03	0,83	0,05	0,34	0,01
percentil 95%	1,21	0,95	0,32	0,42	0,02

Tabla 2. Media aritmética, desvío estándar y percentiles de la distribución de Fe, Zn, Mn, Al y Cr (ppm)  
Table 2. Mean, standard deviation and percentiles of Fe, Zn, Mn, Al and Cr distributions (ppm)

### Caracterización Termoquímica y Redox

El estado termoquímico de las soluciones analizadas fue determinado a partir de la utilización del Código PHREEQC2.0 (Parkhurst y Appelo, 1999). El programa se utilizó en su aplicación más simple, con el objeto de obtener la especiación de los elementos analizados, sus actividades y grados de saturación con respecto de las posibles especies minerales. También se utilizó este programa para conocer el estado de oxidación de las aguas a partir de par redox N(-3)/N(5).

Se observa que las soluciones son diluidas, con fuerzas iónicas del orden de  $1.7e^{-2}$  a  $2.0e^{-2}$ . Los valores de Eh obtenidos según el par redox considerado, son del orden de 0.3 a 0.5 V, indican un medio ligeramente oxidante. La presencia de  $NH_4^+$  en algunas muestras indica el proceso de reducción de  $NO_3^-$  (amonificación), por lo que el Eh calculado es menor que los valores de las aguas no contaminadas, que están alrededor de 0.8 V. Los valores calculados de entre 0.3 y 0.5 V corresponden a la etapa post-óxica en el esquema de Berner (1981). Bajo estas condiciones y para los valores medidos de pH, ligeramente alcalinos, resultan las siguientes características de especiación: el hierro se encuentra en sus dos estados de oxidación, en proporciones semejantes para cada uno de ellos. El  $Fe^{2+}$ , está mayoritariamente como ion libre, sin formar pares iónico o complejos, siguiendo en cantidad de moles la formación de pares iónico con el bicarbonato y carbonato. El  $Fe^{3+}$  está en su mayor proporción formando complejos hidróxidos  $Fe(OH)_3$  y  $Fe(OH)^{2+}$ , siendo despreciable la cantidad de Fe en solución en su forma  $Fe^{3+}$ .

El Zn se encuentra mayoritariamente distribuidos en proporciones similares en su forma libre ( $Zn^{2+}$ ) o formando pares iónicos con las especies del carbono ( $ZnCO_3$ ,  $ZnHCO_3^+$ ). El Mn se encuentra en su casi totalidad en la forma  $Mn^{2+}$ , siendo despreciable su pro-

sencia como  $Mn^{3+}$ . El  $Mn^{2+}$  se encuentra en proporciones mayoritarias en forma libre o formando pares iónicos con las especies del carbono ( $MnCO_3$ ,  $MnHCO_3^+$ ).

### Discusión y conclusiones

Si se comparan los valores medios de los iones mayoritarios para el año 1999 con respecto a aquellos del año 1992 (Martínez *et al.*, 1993a) (Tabla 4), es posible advertir un incremento en los valores de todos ellos, con la excepción del sulfato y el sodio. Dentro de este contexto debe destacarse el incremento observado en el valor medio de nitrato, alrededor de un 50% más elevado que en años anteriores, y un muy fuerte incremento en las concentraciones de cloruros, que duplican los valores medios anteriores. Entre los años '92 y '97, en cambio, no se observan diferencias importantes en los valores medios de los iones mayoritarios del área. Apenas puede destacarse un incremento apreciable en el valor medio de las concentraciones de cloruros, que pasa de 697970 a 867887 mg/l.

En cambio las determinaciones realizadas sobre metales y trazas no sólo no manifiestan un incremento en las concentraciones de los mismos, sino que su análisis en un contexto más regional, considerando muestras de áreas próximas no afectadas por el lixiviado, indica que los contenidos de metales pesados determinados en los pozos del área no superan los valores regionales. De hecho en algunos casos son más altos ciertos valores regionales que aún los medidos en el lixiviado, como los casos de Zn, Pb y U. El origen de los dos primeros puede atribuirse a la corrosión de cañerías, ya que todos los puntos del muestreo regional corresponden a perforaciones preexistentes con cañería galvanizada. Las determinacio-

Muestra	Li	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb	U	Ba
lixiv.	16.4	25.5	37.3	13.2	45.0	52.1	53.7	9.41	1.81	1.17	150.3
PM1	14.05	25.4	6.36	0.04	1.26	24.15	192.5	11.6	10.3	1.96	105.6
PM2	9.9	30.1	23.9	0.81	4.81	16.9	259.8	5.85	16.07	1.81	89.6
PM3	11.5	52.1	0.61	0.18	1.45	6.36	61.94	6.0	4.71	0.82	62.3
Domicil.	7.89	42.9	2.34	0.12	<0.7	13.9	174.5	4.3	3.37	2.35	129.3
Back. reg.	12.01	56	2.27	0.76	2.58	29.37	813.8	8.29	12.42	3.83	71.12

Tabla 3. Valor medio del contenido de elementos traza (en  $\mu\text{g/L}$ ) en el lixiviado (lixiv.), PM1 representa la media en el sector más próximo a PI; PM2 corresponde a la media de las perforaciones que se encuentran a unos 250 m de PI; PM3 representa la media de las perforaciones más distantes, a unos 500 m de PI; en pozos domiciliarios próximos a los rellenos (domicil.); y valores regionales de fondo (Back. reg.)

Table 3. Trace element mean value (in  $\mu\text{g/L}$ ) in the leachate (lixiv.), PM1 is the mean in the PI closest area; PM2 is the mean in the boreholes placed at 250 m far to PI; PM3 is the mean in the boreholes farthest to PI (500 m); private wells nearest to landfill (domicil.) and regional background values (Back. reg.)



Valor medio	pH	T °C	Cond, µs/cm	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	Cl mg/l	NH <sub>4</sub> mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	NO <sub>2</sub> mg/l	HCO <sub>3</sub> mg/l	SiO <sub>2</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> mg/l
1992	7.83	-	-	124.4	11.0	30.2	57.5	73.2	-	38.4	0.13	370.8	-	77.4
1997	7.48	-	976	112.4	11.7	27.6	64.0	86.8	0.33	22.0	0.08	441.6	-	77.8
1999	7.55	13.9	899	96.2	14.8	67.2	76.9	153	0.36	22.3	0.45	512.0	65.9	113

Tabla 4. Valores medios de las concentraciones de componentes mayoritarios en diferentes años de muestreo sobre pozos de la región, no coincidiendo todos los pozos en cada muestreo

Table 4. Major ions mean values in the well of the area. The well are different in each field sampling

nes de metales sobre un número mayor de muestras, aunque con una técnica analítica de menor precisión, presenta distribuciones asimétricas que indican la aparición aislada de pozos con valores altos, lo que sustenta también la hipótesis de la corrosión en el pozo individual.

En el caso del U las pequeñas concentraciones detectadas podrían ser de origen natural, ya que este elemento ha sido determinado, juntamente con el As y Se, en el vidrio volcánico que compone el loess pampeano en concentraciones como las halladas en la zona (Nicolli *et al.*, 1989).

Esta relación de concentraciones de elementos traza con respecto a los valores regionales estaría indicando una buena atenuación de los metales en la zona no saturada, a pesar del bajo espesor de la misma en algunos sectores. Los sedimentos del área presentan una alta capacidad de intercambio catiónico, del orden de los 20-40 meq/100g (Martínez y Bocanegra, 2002 en prensa), por lo que resulta muy probable que la mayor parte de los metales en solución en el lixiviado sean retenidos por adsorción en las superficies de intercambio. En ensayos recientes de lixiviación en columnas de laboratorio sobre sedimentos loessoides del área, se ha determinado que tras el pasaje de seis volúmenes de poro, más del 90% del Zn queda retenido en los primeros 5 cm del sedimento (Mascioli y Martínez, 2002).

La salinidad total y la concentración de las especies conservativas son los efectos más notables de la presencia de los vertederos de residuos. La concentración media de cloruro duplica los valores más frecuentes en áreas de divisorias del acuífero, mientras que las concentraciones de nitrato superan en un elevado porcentaje de las muestras los límites admisibles para aguas potables. Esta problemática es común a toda el área periurbana marplatense (Massone *et al.*, 1998b), pero en la zona analizada se observan incrementos muy importantes. La incidencia de los sitios de disposición de residuos se observa además por la existencia de las especies más reducidas del nitrógeno (nitrito y amonio), que son prueba inequívoca de la proximidad de la fuente de contaminación.

Según los resultados obtenidos, la contaminación provocada por los sitios de disposición de residuos tiene su principal manifestación en la contaminación por los compuestos del nitrógeno, aunque no puede dejar de considerarse que esto se superpone a otras fuentes de compuestos nitrogenados existentes en el área, tales como uso de fertilizantes y carencia de sistemas de saneamiento (Massone *et al.*, 1998b). En general el lixiviado tiene una alta salinidad, lo cual se pone de manifiesto en los valores medidos de conductividad. Las relaciones entre las medidas de tendencia central media y mediana para la casi totalidad de los elementos mayoritarios y especies del nitrógeno, que manifiestan una asimetría negativa, pueden interpretarse como indicativas de la existencia de una fuente de concentraciones más elevadas en el área. El cloruro no alcanza valores que representen ningún riesgo para la calidad del agua para el consumo, pero es el ion que más claramente puede usarse para analizar el impacto de los líquidos lixiviados sobre el acuífero, fundamentalmente por su carácter conservativo. Las concentraciones de cloruro en el lixiviado oscilan entre 500 mg/l y hasta 8000 mg/l. Su origen no está claramente establecido, aunque a modo de hipótesis se considera que dado que no existen otros vertederos de residuos en la ciudad, exista un aporte de residuos de la industria pesquera con contaminación de agua de mar.

Los metales pesados no constituirían un problema de importancia según los valores determinados, pudiendo asumirse que la alta capacidad de adsorción de los sedimentos del área provee un eficiente mecanismo de atenuación.

Según estos resultados será conveniente completar el conocimiento de la problemática estudiando la contaminación biológica de las aguas subterráneas. Por otra parte, se debe profundizar el conocimiento de los procesos de atenuación sobre metales pesados y compuestos orgánicos, a efectos de poder predecir el probable efecto de estos contaminantes, y eventualmente confirmar estos resultados, que indican una baja peligrosidad de contaminación de las aguas subterráneas. En tal sentido los ensayos mencionados (Mascioli y Martínez, 2002) soportan esta hipóte-

sis, no obstante lo cual deben realizarse ensayos más prolongados a efectos de considerar el transporte de metales una vez alcanzado el equilibrio con la saturación de las superficies de adsorción.

## Referencias

- Baedecker, M.J. y Back, W. 1979. Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill. *Ground Water*, 17, 429-437.
- Bocanegra, E.M., Martínez, D.E., Farenga, M. y Civit, E. 1998. Modelación del balance hidráulico y del flujo contaminante de un relleno sanitario en Mar del Plata (Modeling of the hydraulic balance and contamination flow from a landfill in Mar del Plata). In: *IV Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea*, Actas Vol. 1:312-321, Montevideo, Uruguay.
- Brown, E., Skougstad, M. y Fishman, M. 1970. Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases. *Techniques of Water-Resources Investigations*. USGS Book 5 (A-1), 160 pp.
- Ferrando, J.A. 1981. Contaminación de aguas subterráneas por residuos de población. El problema de los vertederos de basuras (Contamination of groundwater by domestic wastes. The problem of landfills). Eln: E. Custodio editor: *Jornadas sobre análisis y evolución de la contaminación de aguas subterráneas en España*, Tomo I:193-208. Barcelona.
- Gerba, C.P., Ham, R.K., Palmisano, A.C., Rathje, W.J., Robinson, J.A. y Suflita, J.M. 1992. The World's largest landfill: a multidisciplinary investigation. *Environmental Science and Technology*, vol 26, N°8:1487.
- Howard, K.W.F., Eyles, N. y Livingstone, S. 1996. Municipal landfilling practice and its impact on groundwater resources in and around urban Toronto, Canada. *Hydrogeology Journal*, Vol. 4 N°1: 64-79.
- Martínez, D.E. y Massone, H.E. 1997. *Relevamiento geológico en el nuevo sitio de disposición final de residuos y preparación de una red de monitoreo* (Geological study in the new landfilling area and monitoring net). Municipalidad del Partido de General Pueyrredón (Ente Municipal de Servicios Urbanos) UNMdP (CGCC).
- Martínez, D.E., Bocanegra, E., Massone, H.E., Fajardo, D., Del Río, J.L. y Cionchi, J.L. 1993a. Los residuos sólidos domiciliarios del Partido de General Pueyrredón (Provincia de Buenos Aires) desde una perspectiva geológico-ambiental. Parte II: Deterioro de la calidad de las aguas subterráneas debido al lixiviado de los sitios de disposición final. (The solid wastes of General Pueyrredon District from a geological point of view. Part II: damage of groundwater quality). In: *XII Congreso Geológico Argentino*, Actas, Tomo VI: 311-317, Mendoza.
- Martínez, D.E., Bocanegra, E., Massone, H. y Del Río, J.L. 1993b. Groundwater impact of an Urban Solid Waste Disposal Area (USWDA) in Mar del Plata, Argentina. In: *II International Conference on Environmental Pollution*, 28 Sept - 1 Oct, Sitges, España, Proceedings, Nath et al. (Eds.), Vol I: 232-239.
- Martínez, D. y Bocanegra, E. 2002. Hydrogeochemistry and cationic exchange processes in the coastal aquifer of Mar del Plata, Argentina. *Hydrogeology Journal*, vol. 10 (3): 393-408.
- Mascioli, S. y Martínez, D.E. 2002. Simulación hidrogeoquímica y determinación experimental del transporte de Zn en sedimentos de Mar del Plata, Argentina. *XXXII Congreso de la AIH y VI de ALHSUD*, CD trabajos completos pp. 1422-1429, Mar del Plata, Argentina. ISBN 987-544-063-9
- Massone, H.E., Martínez, D.E. y Martínez, G.A. 1998a. Hidrogeología aplicada a la gestión de sitios de disposición final de residuos en el Partido de General Pueyrredón. I: Caracterización hidrogeológica del área (Hydrogeology applied to landfill area management in General Pueyrredon District. I: hydrogeology of the area). In: *VI Jornadas Geológicas Bonaerenses*, Mar del Plata, 9 al 11 de diciembre, Actas Vol. 2:125-132.
- Massone, H., Martínez, D., Cionchi, J. y Bocanegra, E. 1998b. Suburban areas in developing countries and their relationship to groundwater pollution: a case study of Mar del Plata, Argentina. *Environmental Management*, Vol 22 (2): 245-254. Springer-Verlag.
- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. y Baleani O. 1989. Groundwater Contamination with Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology*, Vol. 14 (1):3-16.
- Parkhurst, D.L. y Appelo C.A. 1999. User's guide for PHREEQC Version 2.0. A computer program for speciation, bath reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculation. *Water Resources Investigations*. 99-4259, 1-312.
- Pickens, J.F. y Lennox, W.C. 1976. Numerical simulation of waste movement in steady groundwater flow systems. *Water Resources Research*, 12, 171-180.
- Schroeder, P.R., Lloyd, C.M., Zappi, P.A. y Aziz, N.M. 1994. *The Hydrologic Evaluation of Landfill Performance (HELP) Model. Version 3.1.*

Recibido: Enero 2003

Aceptado: Junio 2003