

Fondo natural de cadmio en aguas subterráneas. Vinculación con usos del territorio. Valle de La Cruz, Córdoba, Argentina

Edel Mara Matteoda¹ y Mónica Blarasin¹

¹ Departamento de Geología. Universidad Nacional de Río Cuarto. Ruta 36 Km 601. 5800. Río Cuarto, Córdoba. Argentina.

Mail de contacto: ematteoda@exa.unrc.edu.ar

RESUMEN

En el área de estudio se realizan prácticas agrícola-ganaderas e industriales (curtiembre). El objetivo del trabajo es analizar las causas de la presencia de Cadmio en aguas subterráneas, establecer anomalías y calcular su valor característico (VC) y rango de fondo natural (RFN). Se extrajeron 53 muestras de agua, hallando un VC de 0,2 µg/L y RFN de 0,02-0,36 µg/L. Se determinó en laboratorio el coeficiente de partición ($K_d=1.583$ L/Kg), el factor de retardo ($R=919$) y una muy baja velocidad de transporte (0.0004 m/d) de Cd en el acuífero sedimentario. Dadas estas condiciones, las pequeñas anomalías halladas se vincularon a la presencia de materia orgánica y a determinados pH en el entorno de la curtiembre y en un feed lot (6,6 y 2,2 µg/L). En relación al límite para uso humano (1 µg/L), el 92 % de las muestras se encuentran por debajo, cumpliendo con las normas establecidas.

Palabras clave: Cadmio – fondo natural- curtiembre – feed lot

ABSTRACT

In the studied area agricultural, stockbreeding and industrial (tannery) practices are developed. The objective of this work is to analyze the origin of cadmium in groundwater, calculating the characteristic background natural value (BNV) and range (BNR), detecting Cd anomalies. A field survey (53 samples) and laboratory batch tests were made. The values of total Cadmium in groundwater are contained in the estimated BNR (0.02 to 0.36 µg/L), being the BNV=0,2 µg/L. The partition coefficient ($K_d=1,538$ L/kg), the retardation factor ($R=919$) and very low groundwater velocity (0.0004 m/d) were determined for Cd in this sedimentary aquifer. Considering these parameters, the low Cd anomalies found in the aquifer, were linked to organic matter and certain pH values in the tannery and in a feed lot environment (6.6 and 2.2 µg/L). Regarding the limit for human consumption (1 µg/L), 92% of the samples satisfy the standards.

Keywords: Cadmium – natural groundwater- tannery – feed lot

Introducción, objetivos y ubicación del área de estudio

El cadmio es considerado un metal tóxico, registrándose intoxicaciones agudas y crónicas según el grado de exposición, por tal motivo, el Código Alimentario Argentino (CAA), en concordancia con la Comisión FAO/OMS del Codex Alimentarius (CCA) propuso limitar en fertilizantes y en diversos alimentos los niveles máximos de Cd. La toxicidad por cadmio, cuyo límite de ingesta es 1 µg/L, puede ocasionar enfermedades endémicas (Itai-itai - Japón), cardiovasculares, hipertensión, problemas de reproducción, cáncer, anormalidades en huesos y defectos en el metabolismo del calcio, siendo clasificado como carcinógeno humano (Prasad, 2008). El mismo ingresa al ambiente en forma natural principalmente por emisiones volcánicas y meteorización de minerales portadores, siendo las fuentes antropogénicas (lodos residuales, estiércol, fertilizantes nitrogenados y fosfatados, productos farmacéuticos veterinarios, industria,

etc.) las principales responsables de su presencia en altos tenores, tanto en suelos como en aguas superficiales y subterráneas.

En el sector estudiado (Fig. 1), la zona rural de la localidad de Elena, el agua subterránea es utilizada para todas las actividades, siendo la principal la agricultura de soja-maiz-trigo, con uso de fertilizantes nitrogenados y fosfatados, siguiéndole en orden de importancia la ganadería extensiva y/o intensiva y la actividad industrial, funcionando en el sector central de la cuenca desde hace 30 años una curtiembre que vierte sus efluentes a un humedal que es drenado por un arroyo.

El objetivo del trabajo es determinar la presencia de cadmio en el acuífero libre sedimentario, analizar las causas de su presencia, establecer posibles anomalías y calcular su valor característico y rango de fondo natural.

Metodología

Se recopilaron analizaron e interpretaron

antecedentes climáticos, hidrológicos, lito-estratigráficos, geomorfológicos, cartográficos (Hoja topográfica del Instituto Geográfico Nacional 1:50.000), etc. Se extrajeron 43 muestras de agua de perforaciones que captan, en general, de los primeros 10-15 m del acuífero libre y 10 de agua superficial, a las que se les midió pH, CE (conductividad eléctrica), temperatura y OD (oxígeno disuelto) in situ y posteriormente en laboratorio elementos mayoritarios (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}), minoritarios (F^- , NO_3^-) y traza (As).

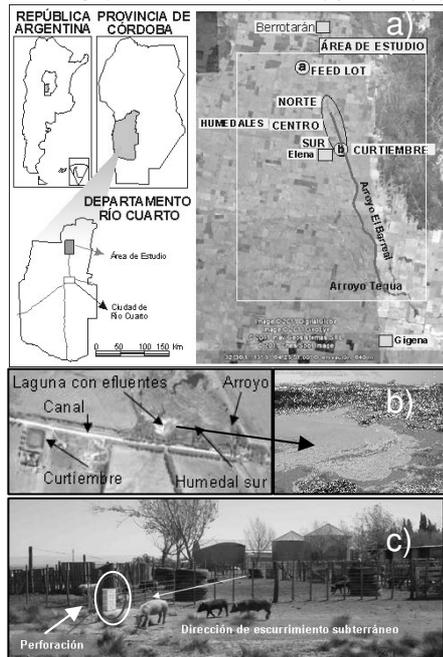


Figura 1. a) Ubicación del área de estudio. b) Humedal y sitio de vertido de efluentes de la curtiembre (laguna). c) feed lot de cerdos

En el momento del muestreo el arroyo se encontraba evacuando el caudal de base aportado por el acuífero. Para el análisis de cadmio las muestras fueron conservadas en frío, acidificadas a pH 2 con ácido nítrico concentrado y analizadas con ICP/MS en ACTLABS (Activation Laboratories, Canada). Con el fin de evaluar el “fondo natural” de cadmio total, se aplicó la metodología de Walter (2006) que permite descartar los valores anómalos mediante métodos estadísticos. Se determinó también la presencia de cadmio total en sedimentos eólicos y fluviales (ACTLABS) y se analizaron muestras de parte aérea y raíz de *Typha latifolia* (totoras) en el laboratorio del

CIMA (La Plata). Para determinar la capacidad de adsorción de cadmio se realizaron ensayos tipo Batch consistentes en poner en contacto 6 muestras de sedimentos arenosos finos limosos dominantes en el acuífero, con 20 ml de solución de CdCl_2 a concentraciones diferentes. Las muestras obtenidas fueron filtradas (0,45 micras), acidificadas a pH 2 con ácido nítrico concentrado, refrigeradas y analizadas con ICP/MS para determinar la concentración de Cd total.

Geología, Geomorfología y Clima

El área de estudio forma parte del valle de La Cruz, depresión tectónica entre las Sierras de Comechingones y de Las Peñas. El fuerte control estructural generó morfoestructuras modeladas durante el Pleistoceno superior-Holoceno, constituidas por bloques diferencialmente ascendidos y basculados que otorgan a la cuenca su forma de anfiteatro alargado en sentido N-S, en la que se destaca la “Depresión Central Faja Fluvial” donde se instala por afloramiento del agua freática un humedal en el que se origina el arroyo El Barreal. Los aspectos morfo-lito-estructurales condicionan las características geométricas del sistema acuífero y los aspectos hidrodinámicos e hidroquímicos (Matteoda, 2012). El valle (Fig. 2) presenta un relleno sedimentario Terciario-Cuaternario (materiales que constituyen el acuífero), formado por secuencias de depósitos eólicos con granulometrías finas (loésicas) con cementación carbonática e intercalaciones de sedimentos fluviales finos a gruesos.

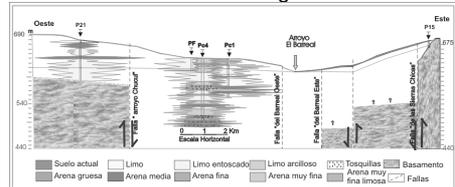


Figura 2. Perfil geológico. Oeste–Este.

El análisis textural del loess, para el sector (Fig. 3), muestra una moda dominante de arenas muy finas (hasta 63 %) siguiendo en orden de importancia limos y arcillas.

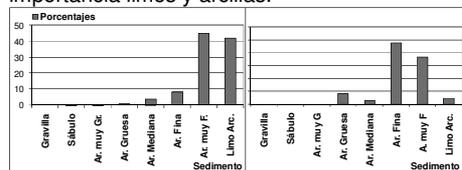


Figura 3. Granulometría. Sedimentos a) eólicos y b) del humedal (SC8).

El análisis mineralógico de sedimentos fluviales y eólicos, muestra una predominancia de la fracción liviana con un 49 a 73 % de vidrio volcánico (mayormente dacítico- riolítico). Le siguen en importancia cuarzo y oligoclasa mientras que entre los pesados se destacan opacos, piroxenos y hornblenda, estando muy subordinados granates, monacita, zircón y epidoto, entre otros. En el sector del humedal (perforación SC8) se identificaron agregados de carbonatos finamente cristalizados a modo de grumo (Fig. 4a), de tipo micritico (Matteoda, 2012). En cuanto a minerales opacos, en sedimentos loessicos de la región, Smedley et al. (2000) describen óxidos de hierro, entre otros. Análisis de la fracción arcilla, en sedimentos regionales, muestran un predominio de illita formada a partir de biotita, así como también esmectitas (figura 4b).

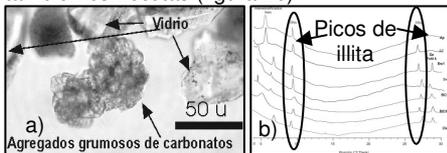


Figura 4. a) Micrita Perforación SC8, b) DRX de arcillas. Grumelli (2010).

En la Tabla 1 se muestra el resultado del análisis geoquímico de sedimentos de origen eólico y fluvial.

Tabla Nº 1. Análisis geoquímico fracción <125 µ

Análisis	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cd
Muestras	%	%	(T) %	%	%	%	%	%	%	%	(ug/L)
Fluvial fnd	59.7	15.02	7.97	0.23	2.27	3.28	2.63	2.67	1.46	0.28	0.6
Eólico	62.6	14.39	4.27	0.08	1.36	4.89	2.98	2.74	0.64	0.15	< 0.5

La zona se caracteriza por una precipitación media anual de 755 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

El acuífero libre tiene un espesor variable de 1 m (valles serranos) hasta 100 m en la llanura y apoya sobre materiales acuitados a acuiludados (limosos, limo-arenosos muy finos, cementados) o directamente sobre el basamento, especialmente en margen izquierda. Las conductividades hidráulicas, condicionadas por las unidades geomorfológicas, presentan una elevada heterogeneidad. Se determinaron 11 zonas, con valores entre 0,2 - 6 m/d para los materiales más finos y 12 y 60 m/d para los más gruesos asociados a paleocauces (Matteoda, 2012). La morfología de la superficie freática (Fig. 5), es

suavemente ondulada, fuertemente asimétrica y se encuentra condicionada por morfoestructuras, con gran diferencia de gradientes hídricos a ambos márgenes del arroyo El Barreal, más elevados en la margen izquierda (2-3,6 %) y menores en la derecha (0,4-1 %). Las velocidades reales promedio del agua subterránea son del orden de 0,52 m/d (planicie) y 0,73 m/d (flanco de la Sierra de Las Peñas).

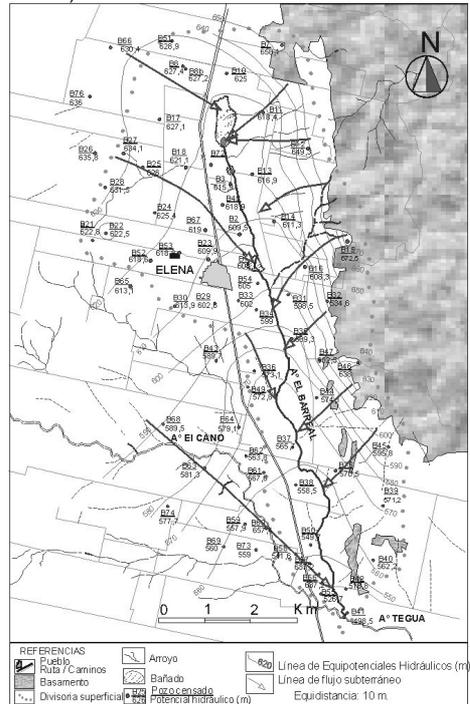


Figura 5. Mapa de equipotenciales. Acuífero libre

El sistema del flujo es centrípeto y circular hacia la depresión central, que constituye un área de descarga a lo largo del arroyo, otorgándole a éste y al humedal carácter permanente. El espesor de la zona no saturada resultó en un rango entre 0 y 80 m.

En cuanto a la composición química del agua subterránea se observó un rango de aguas dulces a saladas (Fig. 6) con una CE promedio de 1.780 µS/cm, un mínimo de 670 y un máximo de 9.330 µS/cm ubicándose los mayores valores al Oeste ("Bloque Elevado de Elena"). Los valores intermedios se ubican en la faja deprimida central y al Este los menores, principalmente al pie de la Sierra de Las Peñas, indicando un estado de aguas de recarga

reciente que han recorrido escasa distancia. Resultaron así 6 grupos, tres de ellos mixtos: bicarbonatada cálcica (1,6 %) y las restantes (todas sódicas) bicarbonatadas (41,9 %), bicarbonatadas-sulfatadas (9,7 %), sulfatadas-bicarbonatadas (14,5 %) y sulfatadas (30,7 %) y cloruradas-sulfatadas (1,6 %).

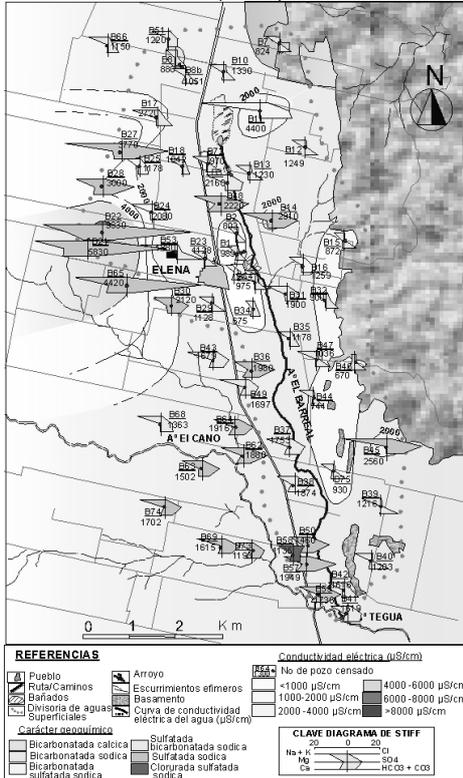


Figura 6. Distribución de CE y carácter geoquímico. Acuífero libre.

Geoquímica del cadmio

El cadmio tiene tendencia a la acumulación y removilización en sedimentos en función de diferentes factores ambientales. En relación a los cultivos, las especies difieren ampliamente en su tendencia a acumular Cd. La química del suelo también influye en su movilidad y en la absorción por las plantas. Como con otros metales, el pH bajo aumenta la movilidad y es por lo tanto más accesible para los vegetales. Los fertilizantes fosfatados pueden contener concentraciones significativas de Cd, que puede acumularse en cultivos (Alloway, 1995).

Los compuestos de cadmio son precipitados insolubles y altamente estables a pH básicos. En plantas de tratamiento la precipitación del

hidróxido suele ocurrir a pH entre 8 y 11, aunque es más efectiva a pH superior a 10, consiguiéndose una eliminación superior al 99,9% (Patterson, 1991). En presencia de niveles altos de carbonato, la precipitación puede darse en forma de carbonato de cadmio. Ésta es más efectiva que la precipitación del hidróxido debido a que la solubilidad del carbonato de cadmio es mucho menor y tiene una gran capacidad de sedimentación. Si el medio está libre de cianuro, la precipitación de carbonato de cadmio mejora significativamente y se da a pH próximos al neutro. La precipitación con sulfuro de sodio es también un tratamiento efectivo (pH= 6,5-9,2) (Patterson, 1991). Un aumento en la concentración del Ca^{2+} puede provocar un aumento en la concentración de iones Cd^{2+} en la solución del suelo por intercambio iónico, una absorción de Cd más alta y una mayor concentración de Cd en tejidos vegetales (Lorenz et al, 1994).

Cadmio en aguas superficiales y subterráneas en el área de estudio

No se reconocen minerales portadores de Cd en cuerpos ígneos y metamórficos de la región, pudiendo existir pequeñas concentraciones vinculadas a la escasa proporción de vidrio volcánico básico presente en los sedimentos loésicos (Demichelis y Ottamendi com. ver). El análisis geoquímico realizado en sedimentos de origen eólico en la zona de estudio, arroja valores de cadmio inferiores al límite de detección (0,5 ppm) mientras que en sedimentos fluviales (fracción <125 μ) se obtuvo una concentración de 0,6 ppm. No existe en las concentraciones típicas encontradas, una predominancia marcada que pueda asociarse al flujo procedente de la Sierra de Comechingones o al de Las Peñas (Fig. 7) por lo que se infiere que los valores anómalos encontrados deben necesariamente relacionarse con actividades antropicas.

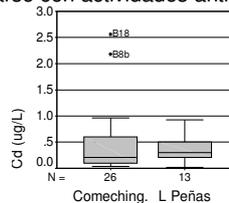


Figura 7. Distribución de Cd

En un análisis de las posibles fuentes que en el sector pueden aportar cadmio y tratando de establecer la relación existente entre actividades que se desarrollan en la cuenca y los tenores de cadmio total (en aguas superficiales y

subterráneas), se realizaron diagramas de cajas en los que se hace evidente que el mayor aporte de Cd lo realiza la curtiembre (C), en donde además se observan las mayores asimetrías (Fig. 8a). En orden decreciente le siguen las actividades ganadera (G), agrícola ganadera (AG) y agrícola (A), observándose además una buena correlación con Zn en muestras de agua de perforaciones ubicadas en predios con feed lots de cerdos (Fig. 8b).

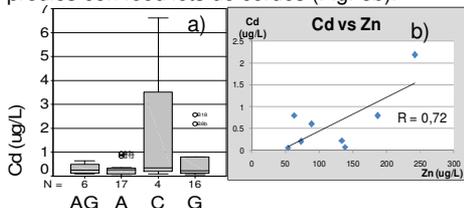


Figura 8. a) Diagramas de cajas según el uso del suelo. b) Relación Cd vs Zn.

La distribución espacial de cadmio total en aguas superficiales y subterráneas de la cuenca se muestra en la Figura 9.

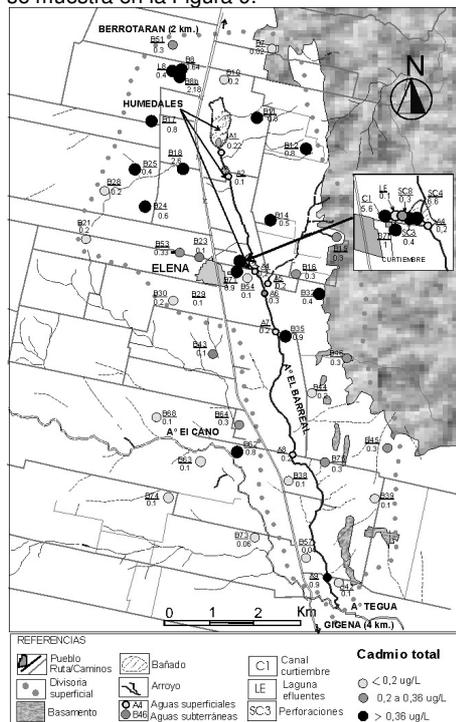


Figura 9. Distribución de Cd total en aguas superficiales y subterráneas. Rangos en función de valores de fondo natural.

Cálculo del rango de fondo natural cadmio

Los términos “fondo” y “umbral” se utilizan 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”). Para 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. El estudio estadístico tendiente a determinar el valor “de fondo” para elementos químicos de origen puramente natural, debe necesariamente considerar todos los datos obtenidos aún los “outliers” como parte del fondo natural. En este caso en particular, para el cálculo del fondo natural de cadmio y debido a la posible existencia del mismo por procesos naturales combinada con el uso de compuestos de este elemento en actividades humanas, se decidió aplicar la metodología propuesta por Walter (2006) para descartar los valores anómalos y determinar la población “común” que representaría los valores que corresponden a procesos naturales en la región. Se utilizó el total de las muestras de aguas subterráneas y superficiales (53), y se procedió a verificar el ajuste a distintas distribuciones teóricas, resultando la lognormal en un mejor ajuste. En la Figura 10 se representan los percentiles.

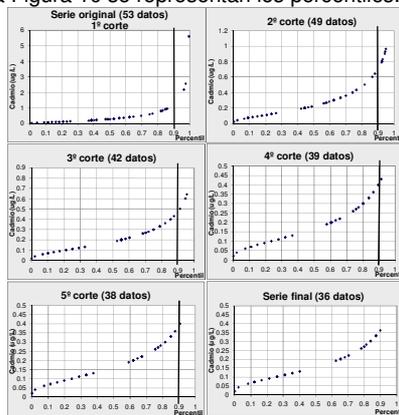


Figura 10. Gráficas de probabilidad. Cd total

Se consideró un primer punto de corte de valores anómalos al 90 %, descartando las observaciones mayores a 2 µg/L. Se realizó

nuevamente el proceso con las 49 observaciones restantes, excluyendo 7 nuevos valores, continuando con el proceso iterativo hasta alcanzar un estado estable después del quinto corte. Eliminados los valores más atípicos, la serie final (36 datos) que puede considerarse como fondo natural tiene un rango entre 0,02 a 0,36 µg/L y un valor característico (mediana) de 0,2 µg/L de Cd total.

Concentraciones similares determinaron Smedley et al., (2000) en aguas subterráneas de la llanura pampeana (min. <0,02, max. 2,7 µg/L, mediana de 0,11 µg/L, media de 0,28 µg/L) y Galindo et al., (2007) en aguas subterráneas de la cuenca inferior del río Salado (min. <0,06, max. 0,69 µg/L, mediana de 0,16 µg/L, media de 0,2 µg/L).

Análisis de la distribución de cadmio

La mayoría de las muestras de aguas subterráneas poseen concentraciones comprendidas dentro del rango de fondo natural para la región. Lo exceden, en pequeñas cantidades, las muestras de las perforaciones B62, B35, B32, B71, B14, B18, B24, B25, y B11 correspondientes a establecimientos rurales con prácticas principalmente ganaderas donde el cadmio se vincula a la ingesta de suplementos dietarios con Zn (FAO/OMS, 2000).

En cuanto a las aguas superficiales, exceden el rango de fondo natural la muestra A6 próxima al ex - vertedero de residuos de la localidad de Elena y A9 (desembocadura) correspondiente a un sector de abrevamiento de ganado y basurales.

Las dos situaciones en las que las concentraciones de cadmio exceden en mayor cantidad el rango de fondo natural son el entorno de la curtiembre y la perforación B8b. En el primer caso, con una carga contaminante con concentraciones mucho más elevadas y mayor tiempo de vertido (30 años) que en el segundo caso (aproximadamente 10 años).

1º caso, curtiembre: en el sector del humedal sur (Fig. 11) donde vierte sus residuos líquidos la curtiembre, se relevó una transecta de 500 m de longitud en el sentido de circulación del flujo de aguas subterráneas (Oeste-Este), transversal al arroyo, constituida por: canal de efluentes de curtiembre, laguna con efluentes, tres perforaciones (que penetran el primer metro de la zona saturada) y el arroyo. Las mayores anomalías de cadmio se registran en el canal con efluentes y en la perforación más alejada del vertido (SC4), sitio en el que se detecta la mayor concentración de cadmio de la cuenca.

En la laguna que recibe los efluentes y en

las dos perforaciones más próximas al vertido (SC8 y SC3), las concentraciones de Cd son muy bajas (0,3 y 0,4 µg/L), del orden del fondo natural para la región, quedando la pluma de contaminación caracterizada por el incremento de las sales disueltas respecto del entorno natural, las que disminuyen su concentración en el sentido del flujo (transporte advectivo-dispersivo). Por otro lado, en este sector, sí pudieron definirse plumas contaminantes de cromo y manganeso total (Matteoda, 2012). Estas perforaciones, SC8 y SC3, se encuentran situadas en un ambiente reductor (OD inferior a 2 mg/L, ausencia de NO₃) con pH entre 8 - 8,5, una concentración de MO del orden del 10 %, y agua clorurada y clorurada sulfatada sódica respectivamente. Las muestras se encuentran sobresaturadas en calcita según los valores de los índices de Saturación, que justifican su precipitación (IS 1,86 en SC8 y 1,28 en CS3, en el sentido del flujo). En este sector, en sedimentos de la perforación SC8, se identificaron precipitados carbonáticos (Fig 4).

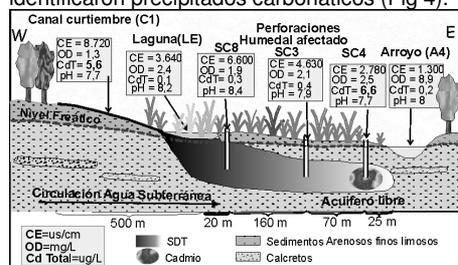


Figura 11. Esquema de contaminación. Humedal sur y arroyo El Barreal. Cadmio total

Sin embargo, la fluctuación del pH en estas perforaciones, que en ocasiones fue de hasta 6,3 pudo haber permitido la puesta en solución de Cd y su transporte en el acuífero, hacia la perforación SC4. Estos bajos pH de años anteriores coincidieron con los máximos vertidos y los mayores valores de cromo en el efluente (hasta 3.000 µg/L, Matteoda, 2012), mientras que para este muestreo los valores de cromo fueron de 65 µg/L. Además, luego de algunos eventos de tormenta, ocurren desbordes del canal del efluente y la laguna, por lo que también podría producirse la llegada del contaminante por infiltración desde la superficie.

Análisis realizados en ejemplares de totoras (*Typha latifolia*) del humedal afectado (SC8) y sin afectar (aguas arriba del sitio contaminado), dieron como resultado (raíz y parte aérea) concentraciones de cadmio por debajo del límite de detección de 0,5 mg/kg, por lo que no pueden establecerse comparaciones.

Es importante considerar que las máximas concentraciones de cadmio (6,6 en efluente y 6,6 µg/L en SC4) encontradas en esta transecta, exceden en un orden de magnitud al límite superior del intervalo de fondo natural.

2º caso, cría concentrada de cerdos: el mismo corresponde a la perforación B8b (Fig. 12) realizada a los fines del estudio en el entorno de un feed lot de cerdos, aguas abajo del sector donde la carga contaminante es más intensa. Como puede observarse, si bien en la laguna la CE es elevada (8.900 µs/cm) en la perforación B8b es mucho menor (1.051 µs/cm) aunque mayor que la perforación B8 (CE 880 µs/cm) ubicada aguas arriba, a pocos metros de este emprendimiento en un sector no afectado.

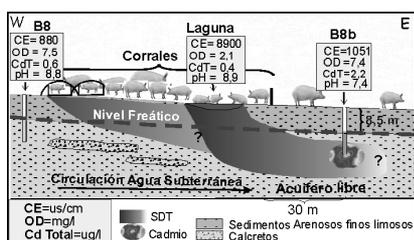


Figura 12. Esquema de contaminación. Feed lot y perforación B8b. Cadmio total

En la laguna, sin embargo, la concentración de cadmio es baja (0,4 µg/L), excediendo apenas el rango de fondo natural, en concordancia con un ambiente donde el pH elevado (8,9) facilitaría la retención – precipitación, evitando su migración.

En el sector de la perforación B8b, por el contrario, el ambiente es oxidante (OD= 5,4 mg/L) y el pH inferior a 8 (7,4), lo que permitiría la puesta de cadmio en solución. Este elemento estaría vinculado a la materia orgánica particulada o disuelta procedente de la fuente contaminante desde superficie, y su estabilidad en solución vinculada fundamentalmente al pH.

Coefficiente de partición (Kd) para Cd total.

Para el cálculo del Kd se emplearon sedimentos arenosos muy finos limosos con 0,93 % de MO y aproximadamente 8 % de carbonatos los que fueron puestos en contacto con soluciones de CdCl₂ de diferentes concentraciones (Tabla 2).

Mediante ensayos tipo Batch se obtuvo una curva (Fig. 13) que responde a la isoterma de adsorción de Freundlich (Appelo y Postma, 1993), cuyo K_F resultó de 1.538 L/kg.

Se obtuvo con este K_F un coeficiente de retardo (Šraček y Zeman 2004) R= 226 a 1.612

para las soluciones de mayor y menor concentración (promedio: 919). De esta manera, si se considera para el sector de las perforaciones SC8 y SC3 una velocidad real del agua de 0,4 m/d, (velocidad a la que se desplazaría un elemento conservativo como el Cl⁻), se puede afirmar que la velocidad promedio del Cd sería 0,0004 m/d. Es decir que a pH entre 7,8 y 8 y para este tipo de sedimentos, sólo migraría en el orden de 1,5 m en 10 años.

Tabla 2. Concentración de cadmio total en cada ensayo tipo Batch (mg/L).

Muestra (mg/L)	CC inicial (solucion)	pH inicial (solucion)	cc final (solucion)	pH final (solucion)	cc retenida
Cd1	371	8,3	6,8	8	3642
Cd2	185,5	8	1,59	7,8	1839,1
Cd3	92,75	8,1	0,257	7,85	924,93
Cd4	46,375	8,5	0,088	8	462,87
Cd5	23,1875	8	0,0159	7,95	231,716
Cd6	5,797	8,3	0,0039	7,8	57,93

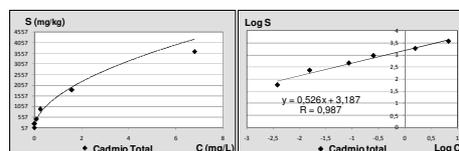


Figura 13. Cadmio total. a) Isoterma de adsorción de Freundlich. b) Log S vs. Log C.

Cabe aclarar que los ensayos se realizaron con una solución preparada en laboratorio por lo que los procesos que ocurren entre ésta y el sedimento son mucho más simples y parciales que los que tienen lugar en el medio natural cuando el sedimento entra en contacto con una solución que posee altas concentraciones de otros elementos y compuestos químicos.

Aptitud de uso para consumo humano

Se tomó como base el límite de 1 µg/L establecido por el CAA previamente mencionado, pudiendo establecerse que a diferencia de As y F (Matteoda 2012) la presencia natural de Cd en el acuífero libre de la zona de estudio no representa una amenaza para la población, cumpliendo con esta norma el 92 % de las muestras y encontrándose la mayoría de ellas por debajo del límite fijado.

Conclusiones

Los tenores de cadmio total hallados en aguas subterráneas son en general bajos, similares a los medidos en este tipo de acuíferos por otros autores. No se evidencia una predominancia muy marcada en las concentraciones típicas (medianas) encontradas que pueda asociarse al flujo procedente de la Sierra de Comechingones o al de la Sierra de

Las Peñas. La fuente natural más probable de cadmio en la región estaría constituida por los depósitos loésicos que se encuentran presentes en toda la cuenca.

Se estimó que el valor característico de fondo natural (percentil 0,5) de cadmio total para la cuenca es 0,2 µg/L con un rango de valores de fondo natural entre 0,02 y 3,6 µg/L, quedando la mayor parte de las muestras analizadas (36) dentro del mismo.

En aguas subterráneas la mayor de las anomalías se determinó en el canal de la curtiembre y en la perforación más alejada del vertido, lo que se vincularía a pH inferior a 8, que permitiría su presencia en solución. Por el contrario, las más cercanas muestran valores similares al fondo natural y se asume que el Cd en el agua de estas perforaciones, que procedería de la laguna de efluentes, podría haber precipitado con carbonatos, dadas las condiciones geoquímicas en el entorno cercano. De este modo los valores hallados no permiten verificar una típica pluma de contaminación de Cadmio en el sentido del flujo de agua, aunque se verifica una pluma vinculada a la disminución de diversas sales disueltas.

Las anomalías que le siguen en orden de importancia (2,2 y 2,6 µg/L) se relacionaron a las excretas en cría intensiva (feed lots) principalmente de cerdos, donde el Cd podría estar asociado a suplementos dietarios con Zn.

En las muestras restantes, el 25 % la concentración varió entre 0,36 - 2,0 µg/L constituyendo leves anomalías vinculadas a establecimientos rurales donde se utilizan fertilizantes y/o se practica ganadería pudiendo corresponder también algunas de ellas a anomalías naturales, mientras que el 67 % presentó valores inferiores a 0,36 µg/L, propios de la mineralogía del acuífero.

En el sistema superficial, los valores anómalos de cadmio total corresponden al canal de efluentes (5,6 µg/L). En el arroyo la muestra A4 presenta valores bajos, evidenciando que el cadmio queda retenido en el humedal. Los mayores valores corresponden a A6 próxima al ex-vertedero de residuos (localidad de Elena) y A9 (abrevamiento de ganado y basural).

Mediante ensayos tipo Batch para los sedimentos dominantes en la cuenca y a pH entre 7,8 y 8, se obtuvo la isoterma de adsorción de Freundlich determinándose el Kd para cadmio total, el retardo (R) y una velocidad de transporte de 0,0004 m/d, indicando la baja posibilidad de transporte de este elemento.

En función de las concentraciones determinadas se pudo establecer además que, a diferencia de As y F, la presencia natural de

Cd en el acuífero libre de la zona de estudio no representa una amenaza para la población. El 92 % de las muestras cumplen con las normas, encontrándose la mayoría de ellas muy por debajo del límite fijado por el CAA (1 µg/L) para consumo humano. Así mismo, este tipo de estudios es de interés para evaluar el estado en que se encuentra en la actualidad el recurso agua, adquiriendo relevancia desde el punto de vista ambiental como valor a considerar en futuros monitoreos.

Agradecimientos

Este trabajo fue subsidiado por FONCyT - MINCyT - PID 35/08 y Secyt UNRC.

Referencias

- Alloway, B.J. 1995. Cadmium In, Heavy Metals in Soils, Second Edition (B.J. Alloway, ed.). 122-151. Blackie, New York.
- Appelo. C. y D. Postma, 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. 536 p. Balkema. Rotterdam.
- FAO/OMS. 2000. Informe de la 32ª reunión del comité codex sobre aditivos alimentarios y contaminantes de los alimentos. www.codexalimentarius.net.
- Galindo G. Herrero M., Flores M. y J. Fernández Turiel. 1999. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del río Salado, provincia de Buenos Aires, Argentina. Serie de Correlación Geológica N° 13. Ed. A Tineo. 251-261
- Grumelli M. 2010. Génesis y relaciones paleoclimáticas en suelos de Colonia Nueva Sampacho -Río IV-Cba -Arg. T. Doc.I. UNRC
- Lorenz S, Hamon R, McGrath S, Holm P, Christensen T. 1994. Applications of fertilizer cations affect Cd and Zn cc in soil solutions and uptake by plants. J.Soil 45: 159-165
- Matteoda E. M. 2012. Evaluación hidrodinámica e hidrogeoquímica de la cuenca del arroyo El Barreal para establecer línea de base ambiental, con énfasis en la geoquímica del cromo. Tesis doctoral. UNRC. Inédita. 397 p.
- Patterson J. 1991, Industrial wastewater treatment technology. But.Heinemann 37-50.
- Prasad M. 2008. Trace elements as contaminants and nutrients. Consequences in ecosystems and human health. J. Wiley & S.
- Smedley P., Macdonald D., Nicolli H., Barros A., Tullio J. y Pearce J. 2000. Arsenic and other quality problems in groundwater from Northern La Pampa prov Argentina. Nottingham. TRWC/99/36. British Geol. Survey.
- Šraček O. y J. Zeman. 2004. Introduction to Environmental Hydrogeochemistry. 106 p