

**EVALUACION HIDROQUIMICA Y DE LA CONTAMINACION QUIMICO-BIOLOGICA DE LA  
CUENCA EL CARRIZAL – ZONA NORTE – PROVINCIA DE MENDOZA  
REPUBLICA ARGENTINA**

**Pedro Lohn<sup>1</sup>; Ricardo Guimaraes<sup>2</sup> & Norberto Bucich<sup>3</sup>**

**Resumen** - Al oeste de la Provincia de Mendoza, República Argentina, se desarrolla una importante cuenca de aguas subterráneas, denominada Cuenca El Carrizal. En esta región se desarrolla una importante actividad industrial y agrícola.

Para la evaluación hidroquímica de la parte norte de la cuenca y determinar el nivel de contaminación química inorgánica, orgánica y biológica se recurrió a antecedentes hidrogeológicos e hidroquímicos. Si bien el estudio abarca el periodo 1992 a 1997, se han considerado antecedentes de años anteriores a fin de examinar los cambios producidos para algunas variables hidroquímicas del agua subterránea. Se analizó la evolución geográfica de la conductividad eléctrica, del contenido de aniones, oxígeno disuelto y el potencial redox.. En base a las mediciones del potencial redox entre los años 1992 hasta 1997 se delimitaron las zonas con comportamientos químicos diferenciados. En todos los casos se ubicaron por debajo de +210mV, valor que corresponde a fuentes contaminadas. Estos Eh indicarían que subsisten condiciones reductoras en el acuífero, por presencia de compuestos orgánicos y microorganismos.

Dado que este potencial sería un adecuado indicador de las condiciones químico-biológicas del acuífero y que determinaría el marco dentro del cual se pueden desarrollar reacciones modificadores del agua subterránea, se han estudiado sus correlaciones con las concentraciones de los aniones, en particular con los sulfatos y bicarbonatos.

**Palabras clave** – hidroquímica, contaminación, potencial redox

## **1. INTRODUCCION**

<sup>1</sup> Av. Ignacio de La Roza 125 E, 5400 San Juan – Argentina - Tel. +54-264-4214826; Fax +54-264-4212415  
– E-mail: [pablo.larrea@interredes.com.ar](mailto:pablo.larrea@interredes.com.ar)

<sup>2</sup> Av. Ignacio de La Roza 125 E, 5400 San Juan – Argentina - Tel. +54-264-4214826; Fax +54-264-4212415

<sup>3</sup> Av. Ignacio de La Roza 125 E, 5400 San Juan – Argentina - Tel. +54-264-4214826; Fax +54-264-4212415

La Cuenca El Carrizal – Zona Norte ubicada al W de la Provincia de Mendoza, República Argentina, es de gran importancia económica, debido al desarrollo agrícola e industrial. Esta última se encuentra instalada en plena zona de recarga de la cuenca, sobre terrenos muy permeables, por lo que el manejo de sus efluentes líquidos y sólidos tienen una gran influencia sobre la composición y calidad del agua subterránea. Estos factores pueden originar la contaminación del agua subterránea, particularmente con productos orgánicos, químicos y biológicos. Ello afecta también a la actividad agrícola desarrollada en toda la cuenca. Las mismas han generado en el tiempo un notable incremento de la explotación del recurso hídrico subterráneo, por lo que es importante conocer y monitorear sus características químicas, biológicas y los niveles de contaminación, como así también los efectos de las remediaciones implementadas a partir de 1992-1993.

## **2. OBJETIVO**

La finalidad del trabajo es realizar un análisis de algunas variables hidroquímicas a fin de determinar las características y los niveles de contaminación del agua subterránea por efecto de la actividad agro-industrial en la cuenca El Carrizal – Zona Norte en la Provincia de Mendoza, República Argentina.

## **3. CARACTERISITICAS GEOLOGICAS E HIDROGEOLOGIAS**

Los terrenos aflorantes corresponden al Preterciario (Paleozoico, Mesozoico) y del Cenozoico (Terciario y Cuaternario), Fig. 1, (Torres, C., 1986). Las rocas de edad terciaria y cuaternaria tienen gran importancia hidrogeológica e hidroquímica

Las primeras constituyen a prima facie la base hidrogeológica primaria (no impermeable) de la cuenca de agua subterránea, la que se comporta como un acuífero secundario. En cambio las segundas son las verdaderas portadoras acuíferas y por consiguiente las formaciones principalmente explotadas.

El cuaternario constituye el acuífero más importante y geológicamente está conformado por varios ciclos de sedimentación. El mismo rellena el valle El Carrizal alcanzando importantes espesores, constituyéndose en una importante cuenca de agua subterránea, explotada en la actualidad mediante una gran cantidad de perforaciones.

Los depósitos cuaternarios son de tipo fluvial, con participación de sedimentos eólicos y en menor cuantía, acumulaciones piroclásticas. Incluye, entre otros, materiales del cono aluvial del río Mendoza y sedimentos gruesos de la llanura pedemontana. Estas rocas se originan por desprendimientos, según la pendiente W-E, a partir de los relieves precordilleranos y de las cerrilladas pedemontanas (Torres, C., 1986), (Hernández, J., Mercado, N. y Rodríguez, J., 1983).

A lo largo de toda su historia geológica, el río Mendoza, al salir por la quebrada Cacheuta e

ingresar a la zona del valle, desarrolló diversos conos aluviales de grandes dimensiones. El cono principal tiene su ápice en la quebrada y se extiende hacia el E y SE. Está compuesto por una importante cantidad de aportes de rocas las que a su vez rellenan la cuenca. Estos sedimentos se encuentran interdigitados lateralmente con los provenientes de la llanura pedemontana.



Los materiales son gruesos, integrando formaciones con una elevadas permeabilidad, tanto horizontal como vertical, diferentes entre sí. También se han encontrado bloques y gravas gruesas con una matriz arenosa a areno-limosa.

Cubriendo a los sedimentos de granometría gruesa se ha reconocido la presencia de limos parecidos a loess. La información geofísica-geológica informada y reinterpretada por diversos autores, ha permitido detallar la configuración y conformación del subsuelo, principalmente en la zona norte del valle de El Carrizal.

A los efectos de contar con un mayor detalle del terreno, acorde con las mediciones efectuadas en distintas redes de pozos diseñadas con diferentes fines: geológicos, geofísicos, hidrogeológicos e hidroquímicos, se ha confeccionado un plano con curvas topográficas, tomando como base la información referida a la nivelación de pozos con relación al terreno, y las cotas de los sondeos eléctricos verticales realizados en el lecho del río Mendoza, Fig. 2.

El relieve que denota la topografía, indica con claridad la depresión que define el valle estudiado, comprendido entre las estructuras de la Precordillera-Cerro Cacheuta en el límite noroccidental y las bajadas pedemontanas Cacheuta-Tupungato al W y Lunlunta-Barrancas-Carrizal al E, Fig. 1, Mapa Geológico simplificado.

En la Fig. 3 se han trazado las curvas de igual espesor de los sedimentos cuaternarios (isopacas), que constituyen la formación acuífera principal. En la zona industrial estos espesores varían entre los 450 y 200 m. Al S del río Mendoza se encuentra una importante depresión con un desarrollo del orden de los 600 m, Fig. 4.

En dirección a Luján, al NE del río Mendoza, el relleno sedimentario alcanza un espesor máximo de 450 m hasta alcanzar la otra depresión definida por el relieve precuaternal, Figs. 3 y 4. Por este lugar habría circulado en algún momento el río Mendoza.

Dos altos estructurales marginan las depresiones mencionadas, Fig. 4. Una se corresponde con la prolongación en el subsuelo de la estructura Lunlunta-Carrizal; la otra se ubica por debajo del lecho del río,

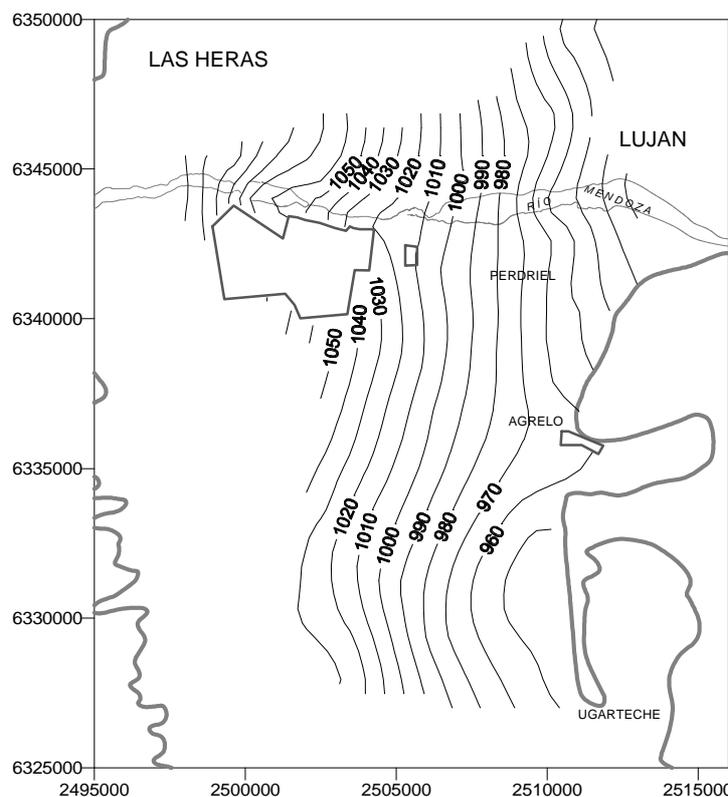


Figura 2. Mapa topográfico

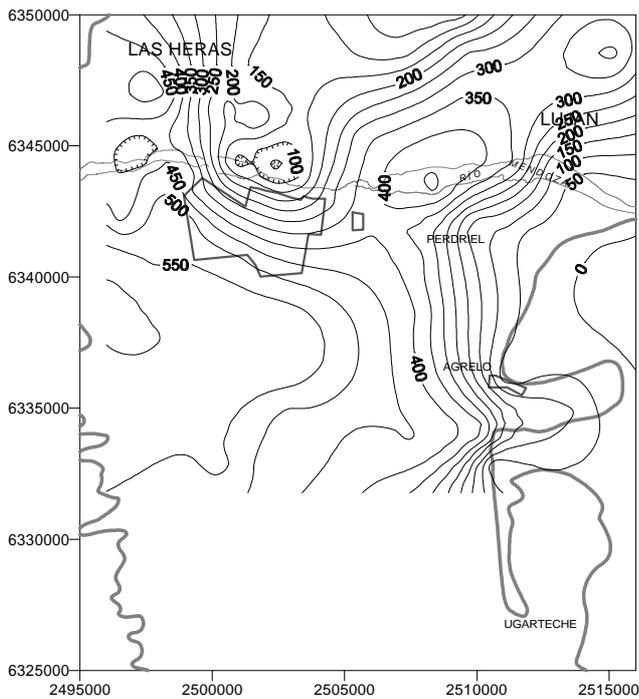


Figura 3. Mapa isopáquico

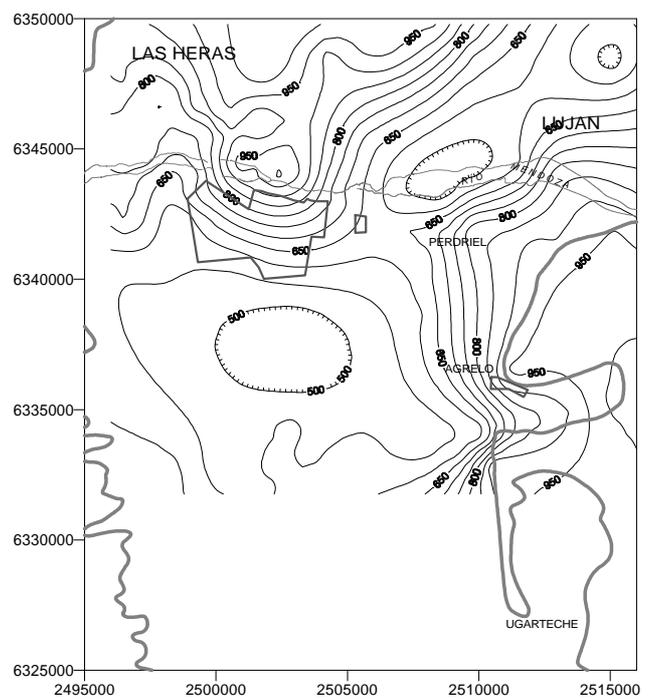


Figura 4. Mapa estructural

entre los diques Las Compuertas y Cipolletti. Ambas elevaciones están vinculadas mediante una dorsal de orientación NW-SE, ubicada a la latitud de Perdriel.

La dorsal juega un importante papel hidrogeológico debido a su influencia sobre el movimiento del agua subterránea, en particular porque provoca una divisoria del mismo. Tal es así que uno de los flujos se dirige predominantemente hacia el S-SE (cuenca El Carrizal) y el otro hacia el E-NE. Los sedimentos que rellenan la cuenca, con elevada permeabilidad, conforman en su mayor parte un acuífero libre. No se han encontrado en el subsuelo capas de sedimentos finos impermeables, de forma que impidan el ingreso de aguas superficiales. Esta característica es muy importante porque regula el comportamiento químico y biológico del agua subterránea.

En definitiva la morfología del sustrato terciario de la cuenca y la variación de los espesores de los sedimentos cuaternarios condicionan el movimiento del agua subterránea desde la zona de recarga. Teniendo en cuenta que la formación Mogotes subyacente puede ser acuífera, algunos pozos explotan la misma en ciertos sectores. Esta situación debe tenerse en cuenta al momento de evaluar la composición química del agua extraída de los mismos. . La Fig. 5 representa las isopiezas para agosto de 1996.

El río Mendoza atraviesa el sector norte del valle y sus caudales son variables y producen la principal recarga de la cuenca. La zona de mayor recarga se ubica entre la salida de la Quebrada de Cacheuta y el dique Cipolletti, teniendo en cuenta que éste último retiene gran parte de los caudales que circulan por su lecho. En épocas de elevados derrames, el río recarga aguas abajo, pero con una tasa de infiltración menor.

El módulo para el río Mendoza calculado para una serie de 30 años, (1967 – 1997). correspondió a 47,5 m<sup>3</sup>/seg. El derrame promedio alcanzó los 1496,7 Hm<sup>3</sup>/año, con un máximo de 2813,8 Hm<sup>3</sup>/año para

el año hidrológico correspondiente a las mediciones realizadas entre los meses de Septiembre de 1982 y Agosto de 1983.

Considerando la secuencia histórica de los derrames, los menores volúmenes se han producido en los períodos anuales: 1968-1969, 1970-1971 y 1996-1997, registrándose respectivamente 793,9 Hm<sup>3</sup>/año, 824,1 Hm<sup>3</sup>/año y 824,4 Hm<sup>3</sup>/año.

Existen otros aportes a la cuenca de carácter permanente y temporario, los que también contribuyen a la recarga de la cuenca.

En el sector centro-oeste, entre el río Mendoza y Tunuyán, se forma el arroyo El

Carrizal que escurre hacia el dique del mismo nombre, construido sobre el río Tunuyán. El mismo puede conducir importantes caudales, particularmente en épocas de lluvias. También existe en las cerrilladas Cacheuta-Tupungato y las áreas de su piedemonte, una importante red de drenaje con orientación W-E y W-SE, conformada por cauces de régimen temporario (Valero, E., Lohn, P., 1993), con escurrimientos eventuales por lluvia, especialmente de verano.

Teniendo en cuenta que la salinidad natural del agua del río Mendoza, expresada en términos de su conductividad eléctrica específica (CE), medida en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , depende en forma inversa de su Caudal (Q), se indicará la función matemática que representa esta relación de tipo exponencial (Alvarez, A., 1984):

$$\text{CE } (\mu\text{S}/\text{cm}) = 2.417 \cdot Q^{-0,267} \quad (r = 0,947)$$

siendo Q el caudal en m<sup>3</sup>/seg y r el coeficiente de correlación (95 %).

#### 4. EVALUACION DE ANTECEDENTES HIDROQUIMICOS

Para el estudio de la evolución hidroquímica y determinar los niveles de contaminación química inorgánica, orgánica y biológica en el agua subterránea de la cuenca El Carrizal, Zona Norte se muestreó un total de 381 perforaciones y se recopilaron 517 análisis con diferentes determinaciones, tanto de campo como de laboratorio. Si bien el estudio abarca el periodo 1992 a 1997, se han considerado antecedentes de años anteriores a fin de examinar los cambios producidos para algunas variables químicas del agua subterránea. Las redes de muestreo se diseñaron especialmente y se muestrearon con técnicas especiales.

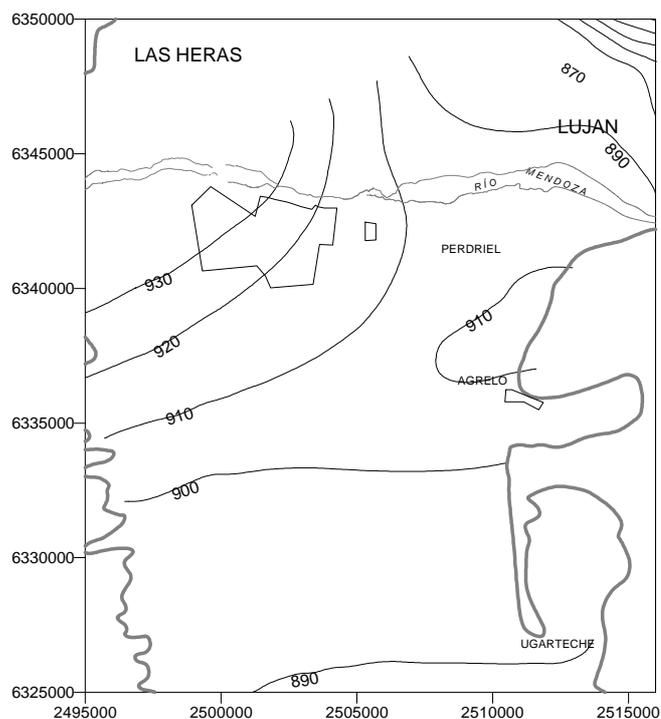


Figura 5. Mapa isopiezas

Los primeros antecedentes obtenidos correspondieron a 75 análisis que abarcan los años 1943 a 1994 (DGI), correspondiendo cada uno a la fecha de perforación del pozo, representando por lo tanto, los datos químicos iniciales al momento de iniciarse el bombeo en cada punto de la cuenca. La mayor cantidad de información corresponde al período 1970 a 1976, coincidente con bajos caudales en el río Mendoza, si bien el más representativo abarcó los años 58 a 76, considerados como el Primer Nivel de Base, a partir del cual se estimaron algunos cambios químicos.

Otro grupo de antecedentes químicos se recopiló para el período 1967 a 1991 (UNDP-PAS-CRAS). Los muestreos y los análisis químicos se ejecutaron en su propio laboratorio. Se recopiló 154 análisis físico-químicos correspondiente a 65 pozos, siendo representativos los correspondientes a 1976 a 1985, conformando el Segundo Nivel de Base.

Durante 1992 y 1997 la red de muestreo fue más desarrollada y complementada con análisis específicamente orientados para conocer el nivel de contaminación de la cuenca. Se muestrearon 262 pozos y se realizaron 388 análisis, (CRAS – INAS).

Para los análisis se aplicaron las técnicas incluidas en el Standard Methods (STM) de la Water Works Association, Edición 18, 1992. También se aplicaron métodos para el control de la calidad analítica para los análisis según Lohn, 1973 y el STM, 1992.

#### 4.1. EVALUACIÓN HIDROQUÍMICA PARA EL PERIODO DE MUESTREO 1992 A 1997

Para analizar los cambios de salinidad del agua subterránea ocurridos en el tiempo se tomó como referencia el Segundo Nivel de Base (1976-1985). Se comenzó con el año 1992 donde se muestrearon 94 perforaciones, con cuyos datos se trazaron las isocurvas de la conductividad eléctrica (CE), las que

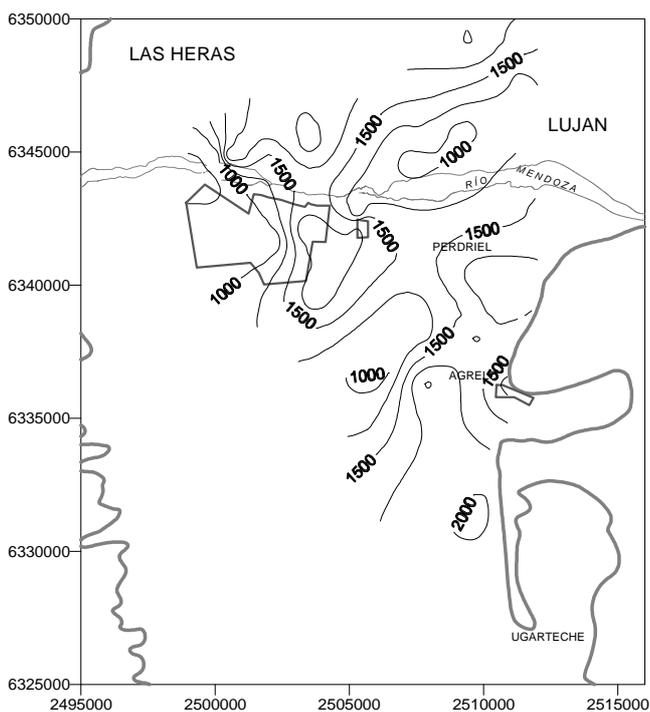


Figura 6. Conductividad eléctrica para el período 1976 - 1985

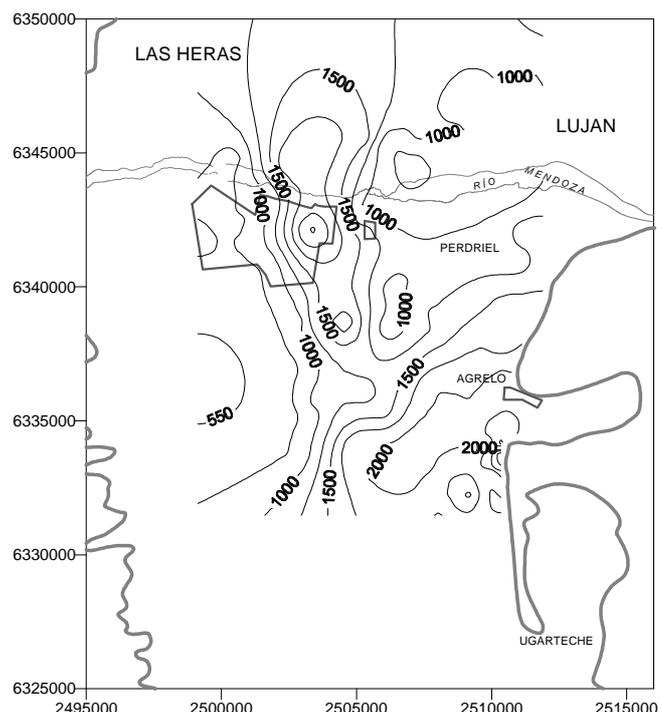


Figura 7. Conductividad eléctrica año 1992

mostraron su evolución geográfica y delimitaron las zonas con comportamientos químicos diferenciados. La salinidad determinada indica que ha disminuido respecto a los Niveles de Base, manteniéndose las zonas con las menores y mayores mineralizaciones, especialmente las diferenciadas mediante las curvas de 1500 y 1750  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Figs. 6 y 7). La mejora se visualiza adecuadamente al considerar la curva de 1250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ubicada al W, dado que es la que ha sufrido la mayor influencia del incremento del bombeo producido en el centro de la cuenca.

Las aguas con las menores salinidades, limitadas por las isocurvas de 750 y 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  se encontraron al W a lo largo del pedemonte de las cerrilladas Cacheuta-Tupungato (CE mínimo de 775  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y al NE próximo al río Mendoza. Esta última configura una superficie cerrada alrededor de la ciudad de Luján, y tiene su origen en la recarga del río a partir de la dorsal geológica. La deformación de su forma elipsoidal como la dirección de sus ejes indicarían la influencia del bombeo producido en sus alrededores.

Las zonas con mineralizaciones más elevadas se limitaron mediante la curva de 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , que incluye la de 1750  $\mu\text{S}/\text{cm}$  considerada al evaluar los antecedentes. La CE más alta, de 2560  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , se determinó en aguas ubicadas en las proximidades de la zona industrial de Agrelo. Existen dos áreas con CE superiores a 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

La primera conforma nuevamente una importante pluma salina (más delgada y alargada), situada en el centro del área de estudio y abarca al área industrial, Fig. 7. La misma experimentó una mejora respecto del Segundo Nivel de Base, Fig. 6. La disminución se relacionaría con aportes menos mineralizados del río y al mayor bombeo producido en zonas contiguas, el que induce el avance lateral de aguas con menor salinidad. En su centro y al E de la zona industrial se encontró una CE máxima de 2380  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

La segunda se sitúa al SE de la cuenca, limitada al E por el borde sedimentario cuaternario. Su núcleo salino está definido por la curva de 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Esta mineralización se relacionaría con las actividades industriales contiguas a la entrada a Barrancas, en donde se determinó una CE máxima de 2560  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . También influyen las aguas provenientes de la formación Mogotes, dado que algunos pozos explotan el basamento terciario grueso. Las pequeñas cuñas que se destacan en las curvas con orientación NW estarían inducidas por el bombeo del sector agrícola.

Las curvas topográficas, Fig. 2, indican en esta zona la existencia de una depresión (delimitada por la curva de 950 m.s.n.m.) hacia donde fluyen y se infiltran aguas superficiales provenientes de drenajes, escorrentías y efluentes derivados por la actividad industrial.

Las aguas comprendidas entre las isocurvas de 1250 y 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  que establecen la unión entre ambas áreas de aguas salinas, se han desplazado debido al bombeo, en dirección al SW.

La evolución salina ocurrida desde el muestreo del año 1992 y durante 1993, 1995, 1996 y 1997 se analizó respecto del primero, Fig. 7, eventualmente con el Segundo Nivel de Base, Fig. 6. Con este fin se

compararon las curvas de iso-CE trazadas para el periodo analizado. Por razones de espacio se representan solamente los correspondientes a los periodos 1992 y 1997, Figs. 7 y 8. Del análisis de los diferentes periodos muestreados se puede establecer que:

a. La superficie original de la pluma salina (curva de 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) disminuyó gradualmente desde 1992 hasta minimizarse en el año 1997, ubicándose en el extremo E de la zona industrial, Fig. 8. Esta menor salinidad estaría asociada a las mejoras introducidas en el manejo y la eliminación de los efluentes líquidos y la disposición de los sólidos industriales y agrícolas, lo que disminuyó y

mejoró la calidad de las aguas superficiales efluentes que se recargan puntualmente en éstos sectores.

b. A partir de 1993 la pluma se seccionó en dos partes debido a estas reformas y al bombeo que indujo el ingreso de aguas del subsuelo menos salinas y con un menor grado de contaminación provenientes del W y del E (Perdriel), próximas a la pluma. La composición del agua subterránea entre ambas partes del óvalo correspondería a una mezcla, función de la relación agua mineralizada/agua poco salina y a la tasa variable con que se movilizan las aguas de un sector al otro.

c. La zona salina del SE para el Segundo Nivel, Fig. 6, amplió su superficie significativamente a partir de 1995. La intensa explotación en el sector agrícola, particularmente en la parte centro-oeste, provocó un avance de aquellas aguas hacia el W, en particular a partir del núcleo salino ubicado frente a la Planta Agrelo y al ingreso a Barrancas, incrementando la salinidad y distorsionando la forma de las curvas (1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y superiores), con la conformación de cuñas de mayor concentración, Fig. 8.

En 1997 debido a la disminución de los derrames del río y por ende de su infiltración (824,4 y 147,3  $\text{Hm}^3/\text{año}$ ), se produjo una sobre explotación del acuífero, alterando el movimiento del agua subterránea en el sector más salino.

d. El agua subterránea con salinidades menores a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  se mantiene al NW, en las proximidades del río Mendoza y en el sector occidental adyacente al pedemonte de las cerrilladas Cacheuta-Tupungato. La recarga producida por cursos temporarios también influyeron sobre éste último. Debido al bombeo el sector se desplazó durante el período 1992 a 1997 en forma variable, principalmente hacia el E y el E-NW, Fig. 8.

La otra superficie con agua subterránea inferior a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  se encontró nuevamente al NE, próxima al río y al E de la pluma salina. Su superficie ovoide con su eje principal transversal (E-W)

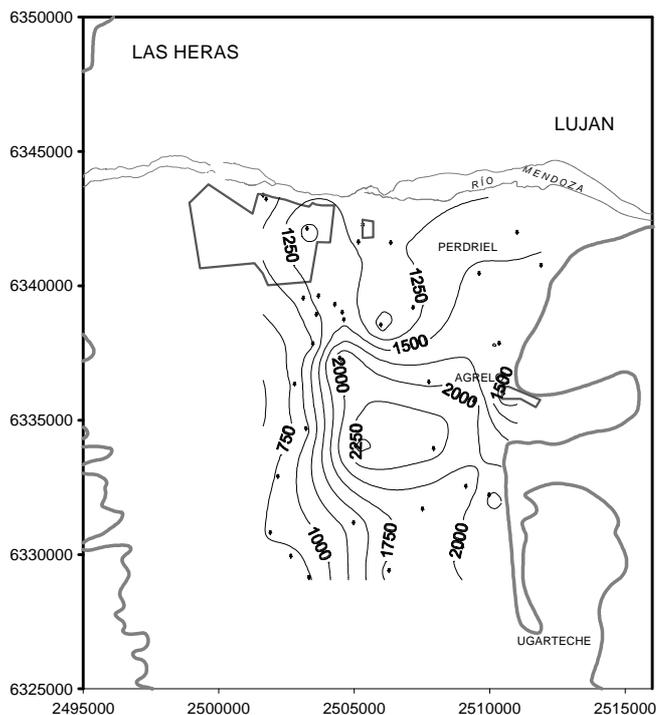


Figura 8. Conductividad eléctrica año 1997

disminuyó gradualmente en el tiempo a partir de 1993, desapareciendo para el muestreo de 1996. Estas aguas fueron reemplazadas por aquellas que tienen más de 1250  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de salinidad.

#### **4.2. EL POTENCIAL REDOX (EH) COMO UN INDICADOR DE LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA. COEXISTENCIA DE PROCESOS MICROBIOLÓGICOS**

No existen antecedentes para la zona sobre estudios en base al Eh del agua subterránea. Teniendo en cuenta las fundamentaciones físico-químicas para ésta variable, que permite estudiar procesos de óxido-reducción, tales como los que actuarían durante la posible contaminación del acuífero debido a la acción de diversas fuentes externas, este parámetro, conjuntamente con las correlaciones encontradas, permiten proponer un modelo conceptual para establecer la existencia y el nivel de la misma.

El potencial redox del agua mide la predisposición que tienen algunos componentes para oxidarse o reducirse en relación al medio en que se encuentran. Esta tendencia fue determinada utilizando un electrodo de platino (metal inerte) y un electrodo de referencia (plata/cloruro de plata) de potencial constante, referido a la temperatura standard de 25°C. Este Eh representa el potencial medio de los sistemas presentes, lo que no permite distinguir el potencial de equilibrio individual para cada sistema binario involucrado. Mediante la aplicación de técnicas especiales se pueden diferenciar los mismos. La determinación se realizó en boca de pozo por ser la forma analítica más adecuada. Si bien las mediciones presentan dificultades operativas, los datos representaron adecuadamente las condiciones del agua en el acuífero.

Se detectaron algunas variaciones en las determinaciones para una misma muestra, debido a que no se habría alcanzado el equilibrio redox, originando en algunos casos valores diferentes para un mismo pozo muestreado.

Las reacciones redox más comunes estuvieron relacionadas con los ciclos del carbono, hierro, nitrógeno, oxígeno y el azufre. Algunos de los sistemas óxido-reductores inorgánicos que se encontraron presentes fueron los siguientes:  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{NO}_3^- - \text{NO}_2^- - \text{NH}_4^+$ ;  $\text{SO}_4^{=}$  -  $\text{SH}^- - \text{H}_2\text{S}$ .

La actividad microbiológica y la presencia de compuestos orgánicos en el subsuelo cumplieron un rol fundamental sobre las variaciones detectadas en las concentraciones de algunos componentes del agua, tales como los  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . El carbono orgánico se oxida en presencia de bacterias específicas, liberando la energía necesaria para estabilizar termodinámicamente la reacción redox involucrada. Las reacciones que producen la mayor cantidad de energía dominarán estos cambios.

Algunos procesos de óxido-reducción encontrados en el sistema bajo estudio responderían a los modelos de reacciones propuestas por MARING, R. E., 1982, en donde el hidrato de carbono ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) representa en forma genérica a los compuestos orgánicos que se encontrarían en las aguas de la zona, como producto de la oxidación de ciertas moléculas orgánicas incorporadas durante la contaminación del

acuífero:

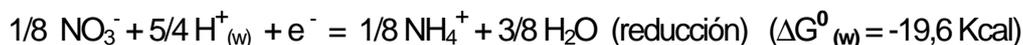
a. Oxidación de la materia orgánica:



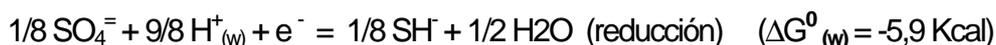
b. Respiración Aeróbica (más la reacción a)



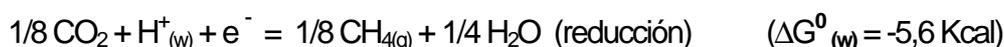
c. Reducción de Nitratos (más la reacción a)



d. Reducción de Sulfatos (más la reacción a)



e. Reducción de CO<sub>2</sub> (producción-fermentación de Metano) (más la reacción a)



Cada reacción libera una cantidad de energía, resultante de la oxidación biológica de los compuestos orgánicos presentes y a la consecuente reducción de los productos óxido-reductores disueltos en el agua. Esta energía ha sido definida para las especies acuosas (w), a un pH 7, como la energía libre standard ( $\Delta G^0_{\text{(w)}}$ ) expresada en Kcal por electrón. Estas energías se determinaron midiendo el potencial Eh expresado en mV en lugar de Kcal.

El orden de prelación para que tengan lugar estas reacciones dependerá de su  $\Delta G^0_{\text{(w)}}$ , y procederá en primer término la que produzca la mayor energía negativa (convención) respecto de las demás. La respiración aeróbica es la más negativa (libera la mayor energía), consumiendo en consecuencia parte o el total del oxígeno presente en el acuífero (ecuaciones a + b).

Cuando el O<sub>2</sub> presente en la formación se consume, lo que ha sido comprobado en las aguas muestreadas, las que dieron bajos contenidos OD en boca de pozo, comenzará la degradación de otras moléculas que contienen oxígeno, el que será utilizado para completar la oxidación inicial (a). De acuerdo al modelo expuesto cabe esperar que comience la reducción de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, continúe la de los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y se consuma el CO<sub>2</sub>.

Para que procedan estas reacciones deben coexistir en el medio microorganismos específicos catalizadores de cada una de ellas. Bass Becking et.al., 1960 propuso un gráfico en donde establece el ámbito de subsistencia para diversas bacterias hídricas en función del pH y el Eh del agua, **Fig. 9**.

El tipo de bacterias y la profundidad a la que sobreviven las mismas, depende de la porosidad-permeabilidad del acuífero, la salinidad del agua, la temperatura, las acciones óxido-reductoras dominantes en las formaciones portadoras y la disponibilidad de nutrientes entre otras condiciones.

Dadas las características del acuífero estudiado, estas condiciones se encontraron presentes en el sector muestreado, lo que aseguraría la existencia de bacterias, tales como las sulforeductoras detectadas. Las características ambientales del acuífero y las especies biológicas definirán cual y la forma

en que procederán las reacciones detalladas.

En una formación en donde se han incorporado nutrientes, es imposible que no existan bacterias, más aún teniendo en cuenta los valores de Eh-pH que tiene el agua. También debe tenerse presente que existen limitaciones y factores naturales que regulan la supervivencia y movilidad de algunas especies.

### 4.3. POTENCIAL DE OXIDO-REDUCCIÓN DE MUESTRAS TESTIGO DE AGUAS NO CONTAMINADAS CON COMPUESTOS ORGÁNICOS

Para establecer un Nivel de Base para el Eh de aguas no contaminadas en zonas similares a la cuenca en estudio, se determinaron los potenciales en pozos y otras fuentes ubicadas fuera de la misma.

Se tuvo especial cuidado que el agua no estuviese contaminada con compuestos orgánicos. Se incluyó un pozo ubicado en otra cuenca, alejada de la El Carrizal y sin actividad industrial.

Los valores obtenidos arrojaron un promedio de +231 mV, con un mínimo de +210 mV y un máximo de +245 mV (pozo). El potencial del agua del río Mendoza para la fecha fue de +239 mV.

### 4.4. VARIACIONES DE LOS POTENCIALES DE OXIDO REDUCCIÓN PARA EL PERÍODO 1992 A 1997

Los potenciales redox comenzaron a medirse a partir de 1992 hasta 1997, en todos los casos se ubicaron por debajo del mínimo de +210 mV de las fuentes testigos, y más aún de los +245 mV medidos en el pozo referente.

Los Eh máximos variaron levemente para los diferentes periodos, alcanzando los siguientes valores: +193,2 mV (1992), +168 mV (1993), +188 mV (1995), +170 mV (1996) y +206 mV (1997). Los mínimos disminuyeron respecto de 1992 de +17,8 mV, a -39 mV (1993), +37 mV (1995), -48 mV (1996) y -74 mV (1997).

Estos Eh indicarían que para el periodo subsisten condiciones reductoras en el acuífero, cambiantes en el tiempo y el espacio debido, entre otros factores, al desplazamiento (natural o inducido)

AMBITO DEL pH Y EL Eh PARA LA SUPERVIVENCIA DE BACTERIAS CON IMPORTANCIA GEOQUIMICA SEGUN BASS BECKING ET. AL. 1960

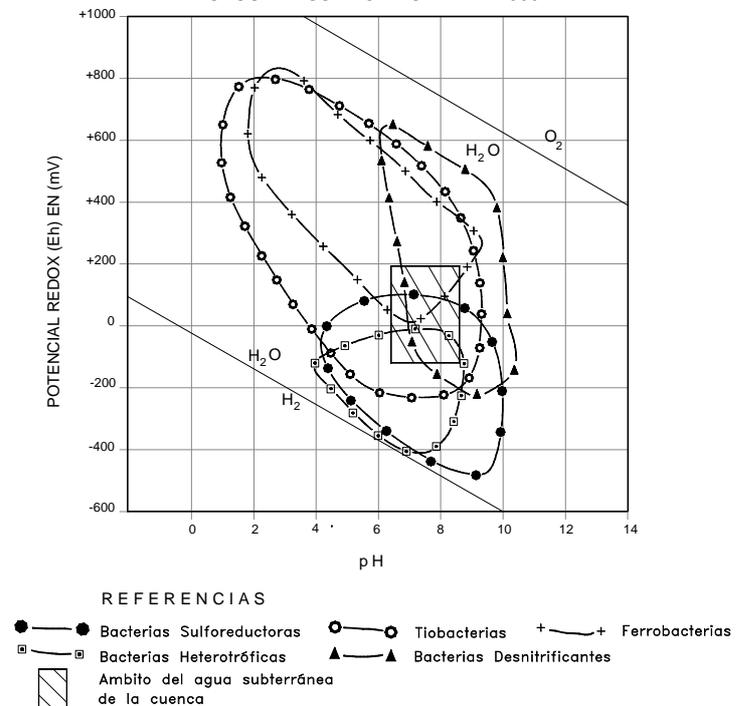


Fig. 9. diagrama de Bass Becking

del agua subterránea y a la cantidad y calidad de los aportes externos (efluentes y disposición de residuos industriales, excedentes del riego, aportes de fertilizantes, otros compuestos y nutrientes).

La disponibilidad de oxígeno y la autobiodegradación de las bacterias también influyen sobre la capacidad óxido-reductora final de los compuestos orgánicos. El grado de ocurrencia para que se produzcan las transformaciones descritas disminuirían en el tiempo por un efecto diluyente en el sentido del flujo del agua subterránea y a una disminución de la carga contaminante.

Las Figs. 10 a 14 incluyen las curvas de iso-Eh para los años 1992 a 1997. Las mismas representan la distribución y la variación areal de los potenciales y determinan los lugares en donde son mayores las probabilidades para la ocurrencia de los procesos reductores. Las curvas inferiores a +150 mV delimitan los sectores en donde han ocurrido cambios. Las mismas indican los lugares en donde los procesos redox-microbiológicos continuarían y tienen mayor significación (particularmente para Eh inferiores a

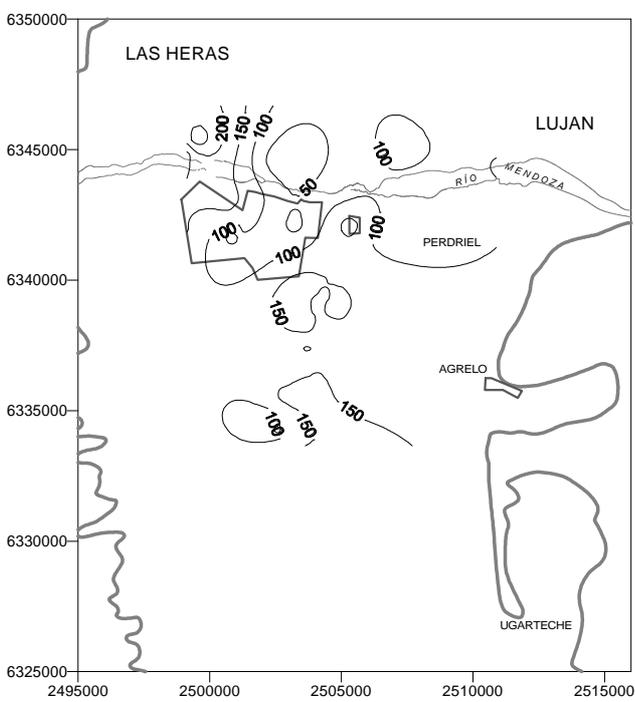


Fig. 10. Curvas de iso-Eh, periodo 1992.

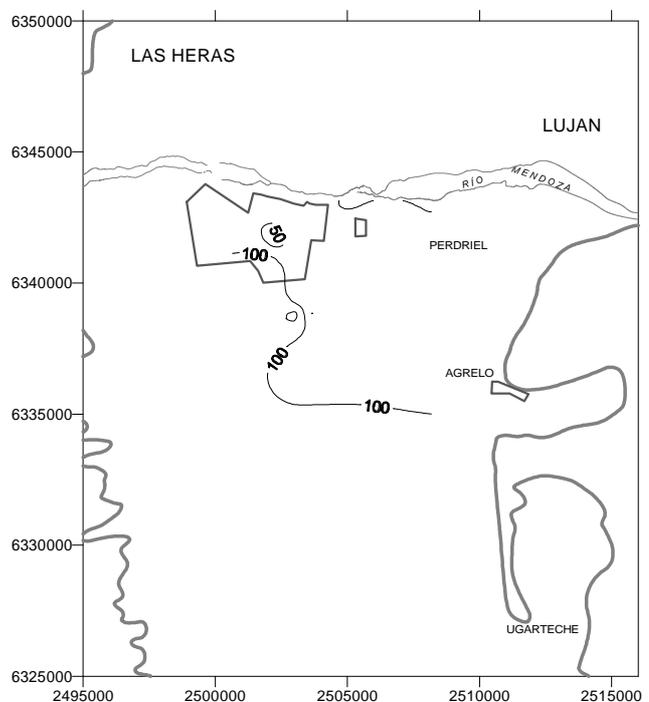


Figura 11. Curvas de iso-Eh, periodo 1993.

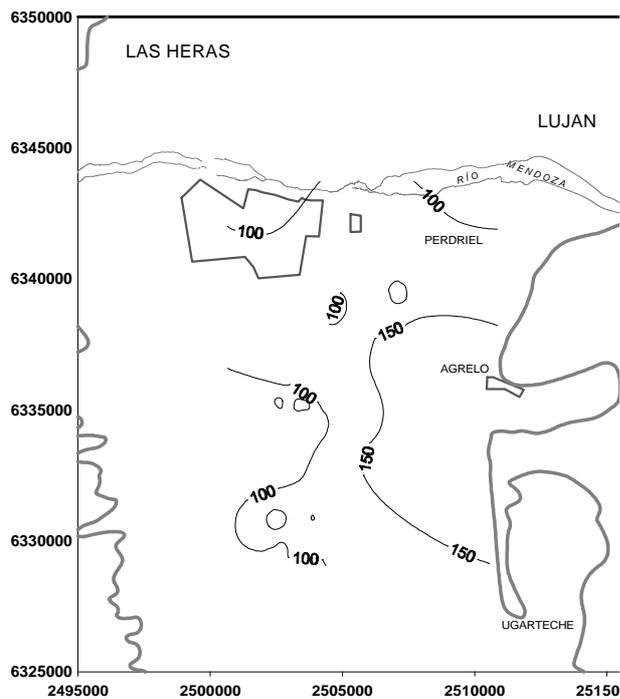


Figura 12. Curvas de iso-Eh, periodo 1995.

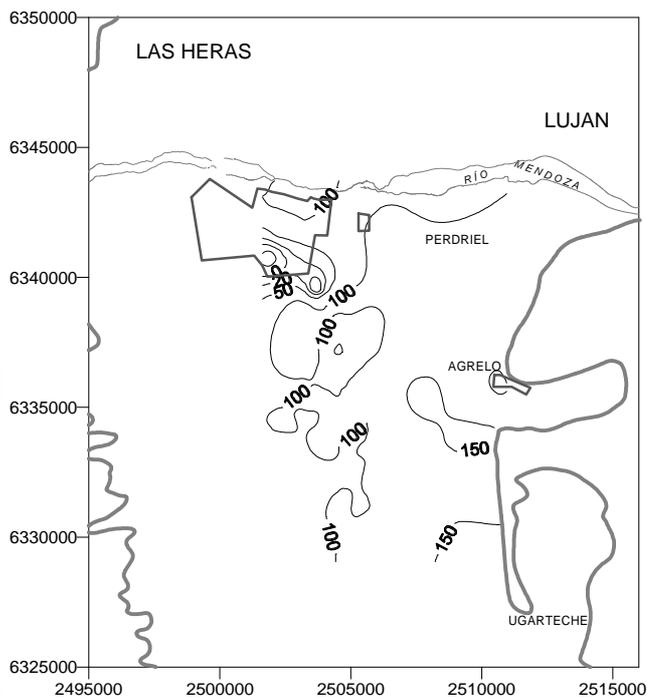


Figura 13. Curvas de iso-Eh, periodo 1996.

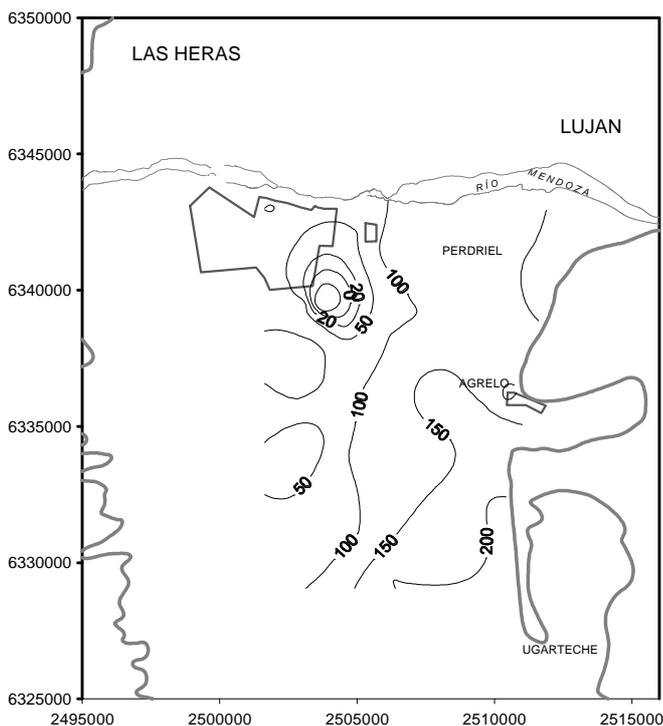


Figura 14. Curvas de iso-Eh, periodo 1997

+50 mV). Valores mayores (menores a +200mV) representan aquellos sectores en los cuales los cambios fueron más atenuados.

El desplazamiento de las curvas observadas para diferentes muestreos se debería a cambios en el flujo del agua subterránea debido al intenso bombeo, como a la menor infiltración vertical de efluentes que originan Eh bajos y variables. Los cambios graduales se deberían a las modificaciones introducidas por la actividad industrial y agrícola a partir de 1993-1994.

#### 4.5. CONTENIDO DE OXÍGENO DISUELT Y EL POTENCIAL DE OXIDO-REDUCCIÓN PARA

#### EL PERIODO 1992 Y 1996 A 1997

Los valores de OD normales para perforaciones ubicadas en la zona estudiada, de acuerdo a la altitud, presión atmosférica y temperatura, no contaminados, son superiores a 10 mg/l. El OD y los Eh determinados se vincularían con un acuífero contaminado. La Fig. 15 muestra las rectas de tendencia para los diversos periodos muestreados, el límite inferior del OD para pozos no contaminados y los límites establecidos para los testigos.

El OD mínimo para el año 1992 fue de 1,52 mg/l para un Eh de +34,60 mV y una profundidad total de 145 m, con un nivel estático de -100 metros. La temperatura del agua alcanzó 17,50 °C y el pH 7,02. Tanto el OD como el Eh resultaron muy bajos respecto de los normales esperados para un estado normal de la cuenca, lo que apoya la hipótesis de que ocurren procesos óxido-reductores. Estos valores se encontraron en el interior de la pluma salina y en el límite E de la zona industrial.

El promedio para el OD correspondió a 6,74 mg/l con un Eh promedio de +118,80 mV, valores menores a los usualmente esperados en aguas química y biológicamente inalteradas. El máximo de OD, 10,70 mg/l, próximo al normal, se determinó en el centro del área de estudio, adyacente al pedemonte de las cerrilladas Cacheuta-Tupungato, alejado de la zona anteriormente mencionada. El Eh fue de +171,40 mV próximo al máximo determinado, lo que indicaría que en este sector existe una menor o nula acción contaminante.

El agua con el mínimo valor para el Eh, +17,8 mV, se correspondió con un muy bajo contenido de OD, 2,3 mg/l (14,9 °C y pH de 7,41), y la muestra fue extraída en las proximidades al centro de la zona industrial, lo que se relacionaría con la presencia de compuestos orgánicos degradables en el subsuelo.

Las mediciones efectuadas entre 1993 y 1997 mostraron una leve tendencia al aumento del OD disponible en el acuífero. Esta mayor cantidad, si bien se mantiene por debajo de los 10 mg/l esperados, contribuiría en algunos sectores a que la reducción de los compuestos orgánicos disminuya, Fig. 15.

Únicamente los máximos de OD medidos: 11,39 mg/l (1996) y 9,46 mg/l (1997) se aproximaron a los valores normales.

Los OD mínimos se relacionan con zonas ubicadas en las proximidades de las plumas descritas, situadas en general en las proximidades del área industrial.

El OD mínimo para el muestreo de 1996 y 1997 fue de 2,28 mg/l y 1,18 mg/l. Los promedios para el período se encontraron por debajo de los valores normales, alcanzando 7,03 mg/l (1996) y 7,22 mg/l (1997).

#### **4.6. RELACIÓN DEL POTENCIAL DE OXIDO-REDUCCIÓN, LA PRESENCIA DE MICROORGANISMOS Y EL CONTENIDO DE LOS IONES $\text{SO}_4^{2-}$ Y $\text{HCO}_3^-$ PARA EL PERÍODO 1992 A 1997**

Visto que el potencial redox sería un adecuado indicador de las condiciones químico-biológicas del acuífero, y que delimitaría el marco dentro del cual se pueden desarrollar reacciones modificadoras (contaminantes) del agua subterránea, se han estudiado sus correlaciones con las concentraciones de los aniones sulfatos y bicarbonatos, Figs. 16 a 20.

La tendencia para el ion  $\text{SO}_4^{2-}$  en función de los Eh se incrementa en el tiempo, indicando una recuperación. Los valores de las pendientes de las rectas disminuyen de 0,0097 (1992) a 0,016 en 1993 y aumentan a 0,026 (1995), 0,041 (1996) y 0,036 en 1997.

Si bien las concentraciones de  $\text{SO}_4^-$  tienden a los valores antecedentes, los Eh para 1993-1997 fueron inferiores a los de 1992, los promedios variaron de +128,6 mV (1992) a +103 mV (año 1997), lo que indicaría que subsisten los procesos reductores en distintas partes del acuífero, variando únicamente la intensidad de su acción. En algunos pozos muestreados se ha percibido el olor a gas  $\text{H}_2\text{S}$ , enmascarado por la presencia de otros producidos por la descomposición bacteriológica de los compuestos orgánicos presentes.

Para estos aniones se observa una dispersión de las concentraciones en más y en menos respecto de las tendencias.

Los contenidos inferiores de sulfatos son significativos para interpretar el modelo conceptual que justificaría la contaminación del agua subterránea. Los mismos están representados por los puntos ubicados por debajo de las rectas de correlación en particular de aquellas con ordenadas al origen disminuidas en  $-0,5$  a 1 unidades. Por el contrario los mayores valores responden a ordenadas aumentadas en  $+0,5$  a 1 unidades.

Este comportamiento para los sulfatos, tanto en relación con la salinidad como con el Eh, estaría regulado por las reacciones de reducción (descriptas), debido a la presencia de sustancias orgánicas y microorganismos (bacterias sulforeductoras). Esta reducción ya se distinguió al comparar las pendientes

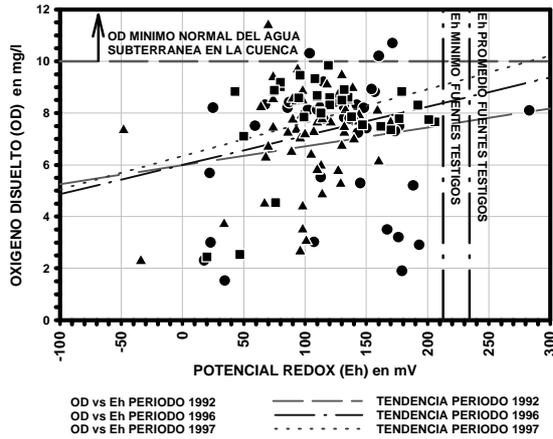


Figura 15. Relación Eh vs Oxígeno Disuelto Periodos 1992,1996 y 1997

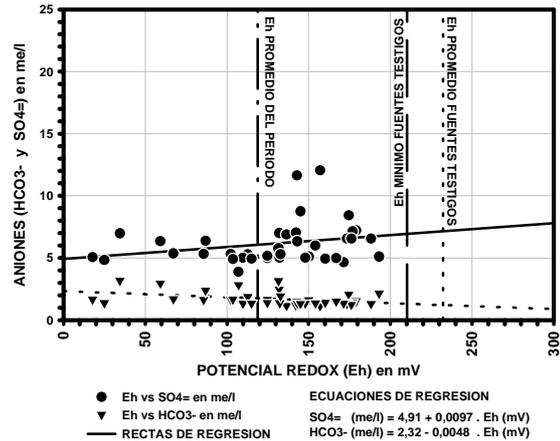


Figura 16. Relación Eh vs SO4 y HCO3-Periodo 1992

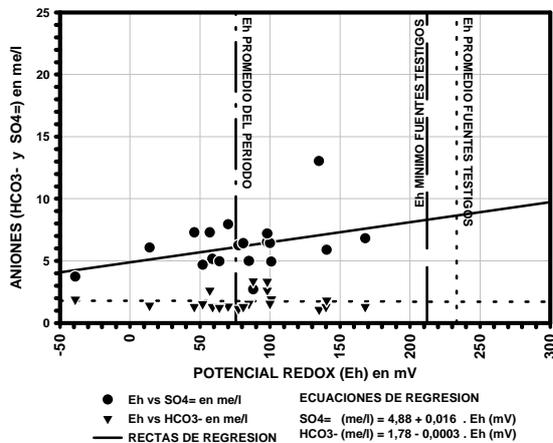


Figura 17. Relación Eh vs SO4 y HCO3-Periodo 1993

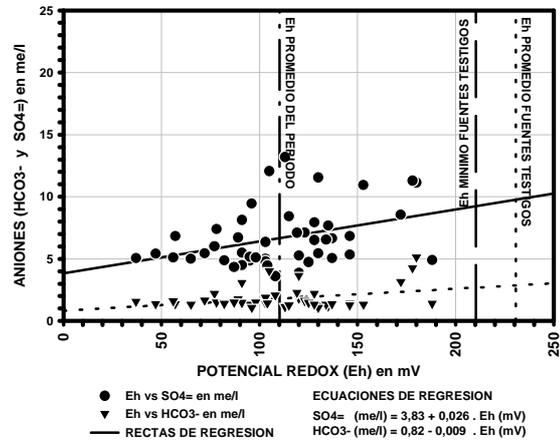


Figura 18. Relación Eh vs SO4 y HCO3-Periodo 1995

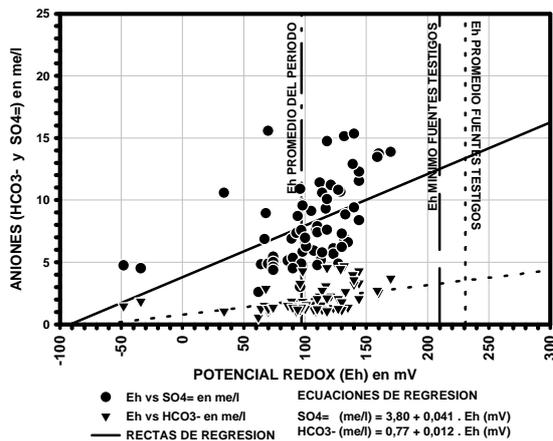


Figura 19. Relación Eh vs SO4 y HCO3-Periodo 1996

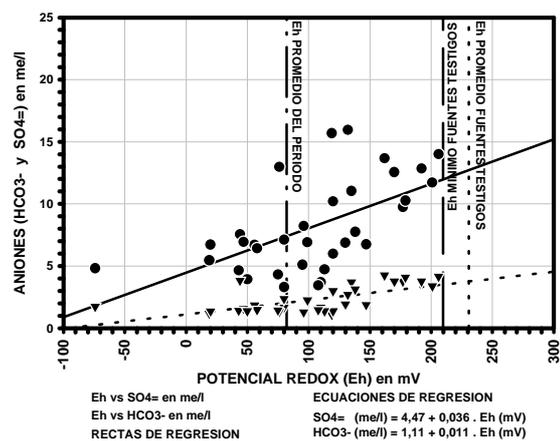


Figura 20. Relación Eh vs SO4 y HCO3-Periodo 1997

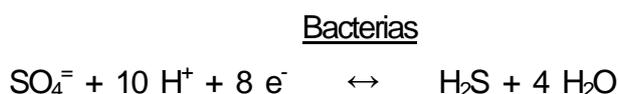
de las rectas de regresión en los gráficos CE vs  $SO_4^{=}$ . La consideración de las rectas tendencia en función del Eh muestra que la concentración de  $SO_4^{=}$  disminuye con el potencial, (Figs. 16 a 20).

De acuerdo con el diagrama de Bass las condiciones que regulan la reducción de sulfatos se encuentran comprendidas dentro del rango de pH entre 4 y 10 y Eh entre -450 mV y +160 mV. Tanto los

valores de Eh y pH determinados por el muestreo total se ubican dentro de este entorno, Fig. 9, lo que justifica la presencia de las bacterias sulforeductoras determinadas.

En general los Eh se hallaron por debajo del mínimo de los testigos (+210 mV), como así también los promedios calculados reflejaron esta situación. Por otro lado todos los valores de Eh fueron inferiores al límite superior de Bass (+160 mV) fijado para que existan las bacterias mencionadas.

En consecuencia las bajas concentraciones de sulfatos encontradas en el agua subterránea se originarían debido a los procesos de reducción bacteriana en presencia de los compuestos orgánicos aportados por las diversas fuentes contaminantes superficiales y otros focos no visibles en superficie. La siguiente reacción generaliza este proceso:



Las isocurvas trazadas para el Eh definieron que la mayor superficie corresponde a los potenciales comprendidos entre +50 y +150 mV, a la que le correspondieron los bajos contenidos de OD. Esta situación indica la baja influencia que tiene el agua de recarga del río Mendoza (+239 mV) sobre el contenido de los  $\text{SO}_4^{=}$  en relación con los procesos reductores que lo modifican en las zonas contaminadas. Las isocurvas sugieren que los mecanismos óxido-reductores estarían dispersos en todo el área muestreada.

Los menores contenidos de  $\text{SO}_4^{=}$  a los esperados, ubicados por debajo de las rectas de correlación, también estarían vinculados con el mayor bombeo de agua subterránea, el que incorpora y desplaza los compuestos orgánicos, nutrientes y microorganismos aportados por efluentes industriales y agrícolas, los que escurren por cauces no impermeabilizados construidos sobre los terrenos muy permeables. Las condiciones anaeróbicas dominantes en la cuenca, donde el agua subterránea tiene una elevada profundidad, favorecen la ocurrencia de estos procesos.

Por el contrario mayores concentraciones indicarían que estos efectos han sido menores en algunos sectores de la cuenca, particularmente en la zona en donde los Eh son superiores a +150 mV (Figura 14).

Para los iones  $\text{HCO}_3^{-}$  también se comprobó un comportamiento hidroquímico particular en relación al Eh del agua subterránea. Durante el periodo se produjo un ascenso de los  $\text{HCO}_3^{-}$ , tendencia contraria al comportamiento para los iones  $\text{SO}_4^{=}$ . A pesar de existir esta leve recuperación, el contenido de  $\text{HCO}_3^{-}$  continuaría dependiendo de la disponibilidad de  $\text{CO}_2$ , el que se relaciona con las reacciones microbiológicas descriptas. Los gradientes de las rectas de correlación variaron de -0,0048 en 1992, 0,0003 (1993), 0,009 (1995), 0,012 (1996) a 0,011 en 1997, Figs. 16 (1992), 17 a 20 (1993-1997).

En los gráficos se aprecian los puntos representativos de sectores en donde existen mayores disminuciones del  $\text{HCO}_3^{-}$  respecto de la tendencia. En los mismos se detectó la presencia de  $\text{CH}_4$ ,

producto final de la reducción del CO<sub>2</sub>. De acuerdo a los valores de pH, Eh, la subsistencia de compuestos orgánicos y los bajos contenidos de OD y de acuerdo a las condiciones expuestas en el gráfico de Baas Biecking, cabe esperar la presencia de las bacterias que activan los procesos biológicos que consumen CO<sub>2</sub>. Sin embargo los valores de Eh se encuentran en un rango en donde la metanización de la materia orgánica se produce con mayores dificultades.

La pérdida de CO<sub>2</sub> desplazará hacia la izquierda la siguiente reacción, con la consecuente disminución de los iones bicarbonatos:



provocando una precipitación de carbonatos, en particular en donde el agua tiene mayores concentraciones de Ca<sup>2+</sup>. Se ha observado en los sedimentos investigados cementaciones calcáreas.

Esta contaminación con productos orgánicos es posible que continúe por un tiempo, desplazándose de un lugar a otro en razón del flujo, bombeo, de la tasa de recarga, y mientras se mantengan los aportes superficiales contaminantes. Los procesos podrán disminuir y aún detenerse si se produce una profunda autobiodegradación, si se realizan mejoras en el sistema o bien si se efectúa la remediación de la cuenca a fin de eliminar los compuestos orgánicos y destruir las bacterias, lo que parece poco probable teniendo en cuenta los aspectos tecnológicos y económicos que se verían involucrados.

El intenso bombeo como un importante proceso de autobiodegradación también puede favorecer la disminución de la contaminación del agua del subsuelo y aún de los suelos.

## 5. CONCLUSIONES

- A partir de los datos evaluados se estableció la existencia de una pluma salina, cuya superficie original (curva de 1500 µS/cm) disminuyó gradualmente desde 1992 hasta minimizarse en el año 1997, ubicándose en el extremo E de la zona industrial. La menor salinidad estaría asociada a mejoras introducidas en el manejo y eliminación de los efluentes líquidos y la disposición de los sólidos industriales y agrícolas, lo que mejoró en cantidad y calidad las aguas superficiales efluentes que recargan puntualmente diversos sectores.

- A partir de 1993 la pluma se seccionó en dos partes debido a estas reformas y al bombeo que indujo el ingreso de aguas del subsuelo menos salinas y con un menor grado de contaminación provenientes del W y del E (Perdriel), próximas a la misma.

- Otra zona salina, ubicada al SE según los antecedentes del Segundo Nivel, amplió su superficie a partir de 1995. La intensa explotación en el sector agrícola, particularmente en la parte centro-oeste, provocó un avance hacia el W de las aguas mineralizadas ubicadas al E, en particular provenientes del núcleo salino situados frente a la Planta Agrelo.

- La presencia de compuestos orgánicos y la actividad microbiológica en el subsuelo cumplieron un

rol fundamental sobre las variaciones detectadas en las concentraciones de algunos componentes del agua, tales como los  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{NO}_3^-$ .

- Los Eh determinados indicarían que para el periodo subsisten condiciones reductoras en el acuífero, variables en el tiempo y espacio debido, entre otros factores, al desplazamiento (natural o inducido) del agua subterránea y a la cantidad y calidad de los aportes externos (efluentes y disposición de residuos industriales, excedentes del riego, aportes de fertilizantes, otros compuestos y nutrientes).

- Las probabilidades para la ocurrencia de los procesos reductores se ubican en las zonas definidas por las isocurvas de Eh inferiores a +150 mV particularmente para Eh menores a +50 mV.

- El OD mínimo correspondió para el año 1992 de 1,52 mg/l para un Eh de +34,60 mV, una profundidad total de 145 m, y un nivel estático de -100 metros. La temperatura del agua alcanzó 17,50 °C y el pH 7,02. Para el muestreo de 1996 y 1997 fue de 2,28 mg/l y 1,18 mg/l. Los promedios calculados para el OD fueron de 6,74 mg/l (1992), 7,03 mg/l (1996) y 7,22 mg/l (1997). Tanto el OD como el Eh son muy bajos respecto de los esperados para un estado normal de la cuenca, con aguas química y biológicamente inalteradas, apoyando la hipótesis de que ocurren los procesos óxido-reductores mencionados. Estos valores se determinaron dentro de la pluma salina, al E de la zona industrial.

- La baja presencia de OD (comprobada en boca de pozo) originó la degradación de moléculas orgánicas y de otras que contienen oxígeno, a fin de completar la oxidación de las primeras. El modelo expuesto determinó que el orden de la reducción de los iones comenzó con los  $\text{NO}_3^-$ , continuó con los  $\text{SO}_4^-$  y los  $\text{HCO}_3^-$  debido al consumo de  $\text{CO}_2$ .

- Los mínimos de OD se relacionaron con zonas ubicadas en la proximidades de las plumas descritas, situadas en las proximidades de las áreas industriales.

- Si bien las concentraciones de  $\text{SO}_4^-$  tienden a las concentraciones antecedentes, los Eh para 1993-1997 fueron inferiores a los de 1992, los promedios variaron de +128,6 mV (1992) a +103 mV (año 1997), lo que indicaría que subsisten los procesos reductores en distintas partes del acuífero, variando únicamente la intensidad de su acción. En algunos pozos muestreados se percibió olor a gas  $\text{H}_2\text{S}$ , producto de su reducción.

- Este comportamiento para los sulfatos, tanto en relación con la salinidad como con el Eh, estaría regulado por las reacciones de reducción (descritas), debido a la presencia de sustancias orgánicas y de las bacterias sulforeductoras. La reducción se distinguió al comparar las pendientes de las rectas de regresión en los gráficos CE vs  $\text{SO}_4^-$ . La consideración de las rectas tendencia en función del Eh también muestran que la concentración de  $\text{SO}_4^-$  disminuye con el potencial.

- De acuerdo con el diagrama de Bass Becking, las condiciones que regulan la reducción de sulfatos se encuentran dentro del rango de pH entre 4 y 10 y Eh entre -450 mV y +160 mV. Los valores de Eh y pH determinados por el muestreo se ubicaron dentro de este entorno, lo que justifica la presencia

de las bacterias sulforeductoras determinadas.

- Para los iones  $\text{HCO}_3^-$  también se comprobó un comportamiento hidroquímico particular en relación al Eh del agua subterránea. Durante el periodo se produjo un aumento de los  $\text{HCO}_3^-$ , tendencia contraria al comportamiento para los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ . A pesar de ello, el contenido de  $\text{HCO}_3^-$  es bajo y dependería de la disponibilidad de  $\text{CO}_2$ , el que disminuye por su reducción, produciendo  $\text{CH}_4$ , gas que fue detectado en diversas perforaciones.

## 6. BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, A. (1984) Evaluación hidroquímica del recurso hídrico de la zona Noroeste. Provincia de Mendoza. CRAS-San Juan. P-271.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (1980) Standard Methods. For the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 15 Ed.

BASS BECKING, L. G. M., KAPLAN I. R., MOORE, D. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation - Reduction potentials, Geol., Vol. 68, 243-284.

CRAS, Centro Regional de Aguas Subterráneas. San Juan, Argentina.

DGI, Departamento General de Irrigación, Información hidroquímica. Mendoza, Argentina.

HERNÁNDEZ, J. MERCADO, N., RODRÍGUEZ, J., ROBLES, J., MARTINIS, N. (1983) Estudio de la recarga artificial en el río Mendoza, con énfasis en la subcuenca Carrizal. Provincia de Mendoza. CRAS-San Juan. P-265.

INAS, Instituto de Aguas Subterráneas. San Juan, Argentina.

LOHN, P. (1980) Evaluación realizada de las Metodologías utilizadas para las Determinaciones Físico-Químicas en Análisis de Aguas y la Aplicación de Métodos de Control de la Calidad Analítica de los Análisis de Aguas Naturales. Informe Final de la Asesoría realizada a la División Química Inorgánica de la Companhia de Tecnologia y Saneamiento Ambiental (CETESB). Organización Panamericana de la Salud (OPS). San Pablo. Brasil.

MARING, R. E. , HARRIS, P. G. (1982) Hydrogeochemical study of groundwater from an unconfined aquifer in the vicinity of Perth, W. A. Australian Water Resources Council. Technical Paper No. 67.

PAS, Plan de Aguas Subterráneas. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Información hidroquímica e hidrogeológica. San Juan, Argentina.

TORRES, C. (1996) Aspectos hidrogeológicos en el área de recarga de la cuenca de Carrizal. CRAS-San Juan. IT-181.

VALERO, E. (1992) Reinterpretación geológica-geofísica de la cuenca El Carrizal. CRAS-San Juan. Inédito.

VALERO, E., LOHN, P. (1993) Digitalización y reconocimiento de cursos temporarios y Paleocauces en

la cuenca El Carrizal-Zona Norte. CRAS-San Juan. Inédito.