

**EVALUACIÓN DE LA GENERACIÓN DE DRENAJE ÁCIDO  
SULFATADO EN PASIVOS AMBIENTALES ASOCIADOS A UNA  
ANTIGUA FÁBRICA DE ÁCIDO SULFÚRICO: IMPACTOS SOBRE  
EL SUELO Y AGUA SUBTERRÁNEA**

TRABAJO FINAL DE LA LICENCIATURA EN GEOLOGIA DE LA FACULTAD  
DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA  
PLATA, ARGENTINA

SEPTIEMBRE, 2020

**AUTOR: Albiero Germán**

**DIRECTORAS: Dra. Carol Eleonora, Dra. Santucci Lucía**

## RESUMEN

Los pasivos ambientales se han convertido en uno de los problemas más importantes a nivel ambiental, especialmente aquellos que se hallan en áreas urbanas. Dentro del ámbito de la planicie costera del Río de la Plata, los desechos industriales abandonados por una antigua fábrica de ácido sulfúrico en un sector del Polo Petroquímico adyacente al Canal Este, constituyen un pasivo ambiental compuesto principalmente por fragmentos de azufre nativo y material de la demolición de la estructura de la fábrica. El objetivo del trabajo Final de Licenciatura es evaluar, a partir de ensayos de laboratorio, la generación de drenaje ácido sulfatado en dichos pasivos ambientales con el fin de determinar los impactos que éstos generan sobre el suelo y el agua subterránea. Para ello se efectuó una caracterización geológica, geomorfológica y geohidrológica del área de estudio a nivel regional. Posteriormente para el estudio en detalle del pasivo ambiental se definió una red de muestreo de sedimentos y desechos a distintas profundidades cubriendo el área de afectación. Asimismo, se tomaron muestras de agua freática y del Canal Este adyacente al pasivo ambiental. Sobre las muestras de sedimento se realizaron ensayos de pH de incubación, pH de oxidación, medición de conductividad eléctrica y concentración de sulfatos en los extractos de suelo luego de cada ensayo. Con los resultados obtenidos se confeccionaron mapas de isolíneas para pH, conductividad eléctrica y concentración de sulfatos, tomando en cuenta la profundidad a la que fue tomada cada muestra; sumado a esto se construyeron gráficos bivariantes de dispersión para estas variables. En las muestras de agua se determinó la concentración de sulfatos y los resultados se representaron en un gráfico de burbujas a fin de visualizar su variación espacial. Los resultados obtenidos permiten concluir que el pasivo ambiental asociado a la antigua fábrica de ácido sulfúrico constituye una fuente de drenaje ácido sulfatado que afecta localmente al suelo y al agua subterránea. El proceso por el cual el suelo se acidifica y libera importantes cantidades de sulfatos en solución al agua subterránea se asocia a que el azufre nativo diseminado en los sedimentos reacciona con el agua de lluvia bajo condiciones oxidantes en la zona no saturada. La interacción con el agua de lluvia ocasiona la oxidación del azufre nativo liberando protones y sulfatos que ingresan al agua subterránea a través del agua de infiltración, generando la acidificación del medio. Los resultados obtenidos en esta tesis aportan datos de utilidad en el manejo de pasivos ambientales, los cuales constituyen una problemática de relevancia ambiental y cuya normativa para la gestión y mitigación es aún un tema controversial.

## ABSTRACT

Environmental liabilities have become one of the most important problems on an environmental level, especially those located in urban areas. Within the area of the Río de la Plata coastal plain, industrial waste abandoned by an ancient sulfuric acid industry in a sector of the Petrochemical Pole adjacent to the Este Canal, constitutes an environmental liability composed mainly of fragments of native sulfur and material from the demolition of the industry structure. The aim of this work is to evaluate, through laboratory tests, the generation of sulfated drainage in the environmental liabilities in order to determine the impact on the soil and groundwater. For this purpose, a geological, geomorphological and geohydrological characterization of the study area was carried out at regional level. Subsequently, for the detailed study of the environmental liability, a sediment and waste sampling network were defined at different depths, covering the affected area. Likewise, samples of groundwater and the Este Canal adjacent to the environmental liability were taken. On the sediment samples, tests of incubation pH, oxidation pH, measurement of electrical conductivity and sulfate concentration in the soil extracts were carried out. Based on the results obtained, isoline maps were made for pH, electrical conductivity and sulfate concentration, taking into account the depth at which each sample was taken. In addition to this, bivariate dispersion graphs were constructed for these variables. In water samples, the sulfate concentration was determined and the results were represented in a *bubble chart* in order to visualize their spatial variation. The results obtained allow us to conclude that the environmental liability associated with the ancient sulfuric acid industry constitutes a source of sulfated acid drainage that locally affects the quality of the soil and groundwater. The process by which the soil becomes acidic and releases significant amounts of sulfates in solution to the groundwater is associated with the fact that the native sulfur, disseminated in the sediments, reacts with the rainwater under oxidizing conditions in the unsaturated zone. The interaction with the rainwater causes the oxidation of the native sulfur releasing protons and sulfates that enter the groundwater through the infiltration water, generating the acidification of the environment. The outcome of this work provides useful data in relation with the management of environmental liabilities, which constitute a problem of environmental relevance and whose regulation for management and mitigation is still a controversial issue.

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVO .....	7
3. HIPÓTESIS .....	7
4. METODOLOGÍA .....	7
4.1. Caracterización geológica, geomorfológica, hidrológica y climática .....	7
4.2. Ubicación y relevamiento de muestras de sedimento .....	8
4.3. Red de monitoreo de agua y toma de muestras.....	10
4.4. Determinaciones en laboratorio sobre muestras de sedimentos .....	12
4.5. Determinaciones en laboratorio sobre muestras de agua.....	15
4.6. Procesamiento de los datos .....	16
5. RESULTADOS.....	17
5.1. Caracterización climática del área de estudio.....	17
5.2. Características geológicas, geomorfológicas e hidrológicas .....	19
5.3. Descripción del sitio de estudio .....	20
5.4. Estudio de la alteración de los componentes de S del residuo y su influencia en el pH y CE y liberación de $\text{SO}_4^{2-}$ desde los sedimentos .....	22
5.4.1. Ensayos de pH .....	22
5.4.1.1. pH de incubación .....	22
5.4.1.2. pH de oxidación.....	24
5.4.2. Conductividad eléctrica.....	26
5.4.3. Contenido de sulfatos .....	29
5.4.4. Relaciones entre pH, CE y $\text{SO}_4^{2-}$ .....	31
5.5. Estudio del pH, conductividad eléctrica y contenidos de sulfatos en el agua superficial y subterránea en las adyacencias del pasivo ambiental.....	33
6. DISCUSIÓN .....	35
7. CONCLUSIONES.....	37
8. BIBLIOGRAFÍA.....	38

## 1. INTRODUCCIÓN

Los pasivos ambientales, según la Ley provincial 14343 del 2011, conforman el conjunto de daños ambientales, en términos de contaminación del agua, del suelo, del aire, del deterioro, de los recursos naturales y de los ecosistemas, que constituyan un riesgo permanente y/o potencial para la salud de la población, el ecosistema circundante y la propiedad, y que haya sido abandonado por el responsable.

En Argentina los pasivos ambientales constituyen una problemática ambiental en muchas áreas industrializadas debido, principalmente, a la escasa legislación ambiental que existía antes de la década del 90. El cierre de industrias y abandono de residuos en sus alrededores, sumado al crecimiento urbano sobre estas áreas, constituyen un problema para el sistema ambiental y la salud humana (De Sousa, 2001; García et al., 2004). Dentro de todos los productos químicos industriales, el ácido sulfúrico presenta usos a gran escala no sólo dentro de la industria química, sino también en otras industrias (Campbell et al., 1993; Müller, 1994).

La planicie costera del Río de la Plata se desarrolla en el litoral noreste y este de la provincia de Buenos Aires (Fig. 1). La misma es el resultado de la depositación de sedimentos marino - estuárico - fluviales (denominados Sedimentos Postpampeanos) producto de las oscilaciones cuaternarias del nivel del mar (Cavallotto, 2002; Schnack et al., 2005; Fucks et al., 2017). Como ocurre en la mayoría de las planicies costeras del mundo, su posición estratégica como vía portuaria ha propiciado el asentamiento de numerosas industrias. El Polo Petroquímico asociado al puerto de La Plata se instala sobre la planicie costera del Río de la Plata en el litoral medio del estuario, y el mismo comenzó a construirse a principios del siglo XX siendo uno de los más importantes de Argentina. Dicho polo ocupa un área aproximada de 600 ha transversal a la costa del Río de la Plata y está limitado por tres canales (Conclusión, Este y Oeste) y por el puerto, ubicado hacia el norte (Fig. 1). Durante su construcción y la del puerto se requirió del relleno y canalización del área naturalmente anegable de la planicie costera, modificaciones que originaron fuertes cambios en el comportamiento hidrológico de este sector (Santucci, 2020).



Figura 1. Ubicación regional y local del área de estudio.

Dentro de este sector industrial, Fabricaciones Militares contaba con una fábrica de ácido sulfúrico ubicada sobre una de las márgenes del Canal Este, la cual comenzó a funcionar en 1952. En la década de 1970 se produjo el cierre de dicha fábrica quedando un pasivo ambiental en las inmediaciones del Polo Petroquímico. Actualmente, la antigua edificación se encuentra derrumbada dentro del predio del Polo Petroquímico y parte de los residuos industriales de esta fábrica se han depositado sobre el suelo, sin ningún tipo de impermeabilización y quedando expuestos a la intemperie, en las adyacencias de la fábrica, dentro y fuera del predio del polo. Estudios previos han demostrado que este pasivo ambiental afecta localmente la calidad del agua subterránea, registrándose en este sector elevadas concentraciones de sulfatos tanto en el acuífero freático como en el semiconfinado subyacente (Santucci et al., 2018). Si bien se conoce que estas elevadas concentraciones de sulfatos derivan de la oxidación del azufre nativo que compone el pasivo ambiental (Santucci et al., 2018), no se cuenta con estudios de detalle que evalúen la capacidad de generación de drenaje ácido sulfatado de estos residuos y que expliquen los impactos detectados. Comprender estos procesos permitirá analizar el grado de afectación que este pasivo ambiental puede generar no sólo en el agua subterránea sino también en los suelos sobre los que se apoya el mismo y los sectores adyacentes. Asimismo, este estudio aportará las bases para el manejo ambiental de esta zona y para la generación de posibles medidas de mitigación que tiendan a minimizar el impacto ambiental que estos pasivos generan.

## **2. OBJETIVO**

El objetivo general del plan de tesis es evaluar, a partir de ensayos de laboratorio, la generación de drenaje ácido sulfatado en pasivos ambientales asociados a una antigua fábrica de ácido sulfúrico con el fin de determinar los impactos que éstos generan sobre el suelo y el agua subterránea.

## **3. HIPÓTESIS**

Se postula como hipótesis de trabajo que los residuos, compuestos principalmente por restos de azufre nativo que se encuentran dispersos en el suelo en las adyacencias de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, reaccionan con el agua de lluvia acidificando el suelo y aportando con el agua de infiltración sulfatos al agua subterránea y superficial del canal adyacente.

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1. Caracterización geológica, geomorfológica, hidrológica y climática**

Las características geológicas, geomorfológicas e hidrológicas del sector de planicie costera del Río de la Plata, en el que se encuentra el área de estudio, fueron definidas a partir de información antecedente, interpretación de imágenes satelitales (Google Earth) y relevamientos de campo. Para la caracterización climática se emplearon los datos de precipitación y temperatura de la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata y de la Estación de Ezeiza respectivamente, dada su proximidad al área de estudio y además por contar con un registro continuo de precipitación y temperatura desde 1968. Se realizaron cálculos para determinar los promedios anuales y mensuales de la temperatura y las precipitaciones para verificar la existencia de variaciones estacionales.

Por otro lado, para el cálculo de la evapotranspiración potencial (ETP) se utilizó la fórmula de Thornthwaite y Mather (1957).

$$ETP = K * \mathcal{E}$$

Donde:

$$\mathcal{E} = 16(10t / I)^a$$

$$I = \sum i$$

$$i = (t/5)^{1,514}$$

$$a = (6,75 \cdot 10^{-9})I^3 - (7,71 \cdot 10^{-5})I^2 + (1,792 \cdot 10^{-5})I + 0,49239$$

$$K = (N/12)(d/30)d$$

siendo  $t$  la temperatura media mensual en grados centígrados,  $N$  el número máximo de horas de sol según latitud y mes, del número de días del mes y  $I$  un índice térmico que depende de las temperaturas medias mensuales del año considerado.

#### **4.2. Ubicación y relevamiento de muestras de sedimento**

Se efectuó el relevamiento de los sedimentos afectados por el pasivo ambiental en los alrededores de la antigua fábrica de ácido sulfúrico. A partir de su disposición, se identificó la zona de ubicación de los residuos industriales donde se realizaron los muestreos de sedimentos. Para el muestreo se definió un sector adyacente al Canal Este cubriendo toda el área afectada por residuos industriales, así como también las zonas adyacentes sin residuos (Fig. 2a).

Dentro del sector de muestreo se estableció una grilla que comprende 4 transectas paralelas al Canal Este, la cual cuenta con un total de 19 puntos de muestreo (Fig. 2b), donde se extrajeron en la mayoría de ellos sedimentos a dos profundidades diferentes (0-20 cm y 40-60 cm de profundidad). Una excepción la constituyen los sedimentos obtenidos en el canal (muestras 0C, 1C, 2/3C, 4 C y 5C), ya que en este caso se extrajo sólo una muestra del lecho por punto. La indicación de la muestra de sedimentos E indica un sector en donde se ha observado la presencia de un efluente proveniente de caños de drenaje que se vierten en el canal y aquí también se tomó sólo una muestra de sedimento del lecho. La nomenclatura R de las muestras corresponden a aquellos sedimentos procedentes del sector adyacente a las instalaciones del Polo Petroquímico y son las muestras más alejadas del Canal Este, mientras que la nomenclatura C en las muestras indican que éstas fueron obtenidas desde el cauce del canal. Las muestras que poseen letras A o B asignadas dentro de la grilla corresponden a aquellas ubicadas en las proximidades del pasivo ambiental, más alejadas y más cercanas al canal respectivamente.

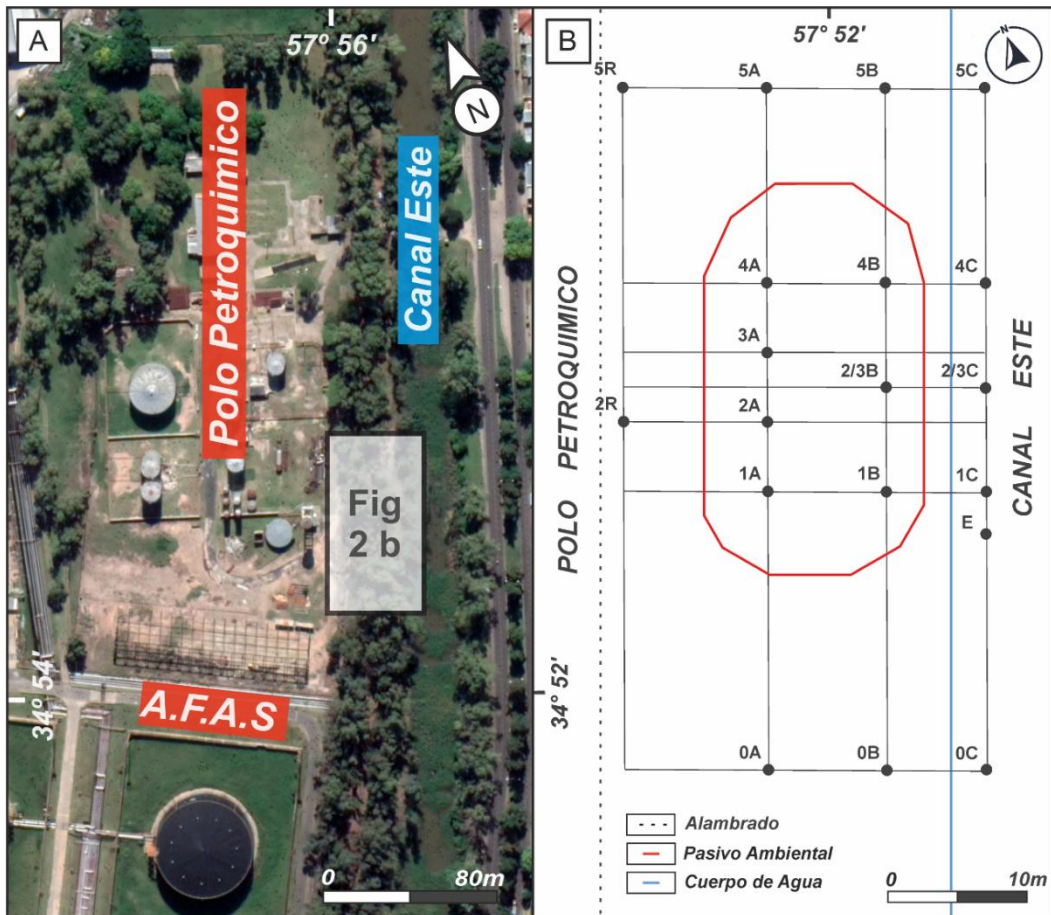


Figura 2. A. Sección en detalle del área de estudio y el sector donde se tomaron las muestras de sedimento (rectángulo blanco), A.F.A.S = Antigua fábrica de ácido sulfúrico. B. Grilla de muestreo de sedimentos, representada en la Fig. 2A en el rectángulo blanco.

En general, las muestras se tomaron con barreno manual (Fig. 3a) procurando la limpieza de la herramienta en cada toma, y su extracción se realizó desde el núcleo del barreno para evitar la contaminación entre muestras. El uso de barreno permitió el muestreo y la descripción de los sedimentos, los cuales fueron envasados en bolsas de polietileno una vez recolectados y posteriormente transportados al laboratorio de forma refrigerada. En el caso de las muestras de sedimento del canal, éstas se recolectaron directamente del cauce (Fig. 3b y c) con uso de bolsas plásticas.



Figura 3. A. Toma de muestra de sedimentos con barreno manual, zona entre la antigua fábrica de ácido sulfúrico y la bajada al Canal Este. B y C. Recolección de sedimentos en el cauce del Canal Este.

#### 4.3. Red de monitoreo de agua y toma de muestras

A fin de caracterizar el impacto del pasivo ambiental dejado por la fábrica de ácido sulfúrico en el agua, se definió una red de monitoreo de agua subterránea somera y superficial en el Canal Este (Fig. 4). La red correspondiente al agua subterránea está compuesta por 4 frentímetros que alcanzan una profundidad de hasta 6 metros. Las muestras de agua superficial fueron obtenidas en 3 puntos del Canal Este, uno cercano al sector del pasivo y dos más, uno aguas arriba y otro aguas abajo del mismo, además de una muestra obtenida del efluente (Fig. 4).



Figura 4. Ubicación de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea (A.F.A.S = Antigua fábrica de ácido sulfúrico).

Las muestras de agua subterránea fueron tomadas desde los freáticos (Fig. 5a y b), para cuya extracción los pozos se limpiaron previamente extrayéndose el agua equivalente a tres veces el volumen del caño mediante un bailer y almacenándose en botellas plásticas. Por otro lado, las muestras de agua superficial y efluente se tomaron con botellas plásticas directamente desde el cauce del canal (Fig. 5c) o caños de drenaje (Fig. 5d). En todos los casos las botellas fueron enjuagadas tres veces con el agua a muestrear y se almacenaron refrigeradas hasta su determinación química en laboratorio. Además, en cada punto de muestreo, se determinó pH, temperatura y conductividad eléctrica (CE) del agua con un equipo multiparamétrico portátil marca Lutron modelo WA-2017SD, y la toma de muestras de agua se efectuó según las normas estandarizadas (APHA, 1998), expuestas anteriormente.



*Figura 5. A. Estructura de la antigua fábrica de ácido sulfúrico de fondo y freatímetro desde donde se tomó una de las muestras de agua subterránea. B. Freatímetro desde donde se tomó una muestra de agua subterránea. C. Toma de muestras de agua superficial mediante el uso de botellas plásticas. D. Descarga de efluente en el Canal Este.*

#### **4.4. Determinaciones en laboratorio sobre muestras de sedimentos**

Las muestras de sedimento extraídas se secaron en estufa a 40°C y se molieron con mortero de porcelana (Fig. 6a y b). Luego, se separó, rotuló y pesó cada una de las muestras (Fig. 6c) y se efectuó un cuarteo para determinar posteriormente el pH de incubación y pH de oxidación.

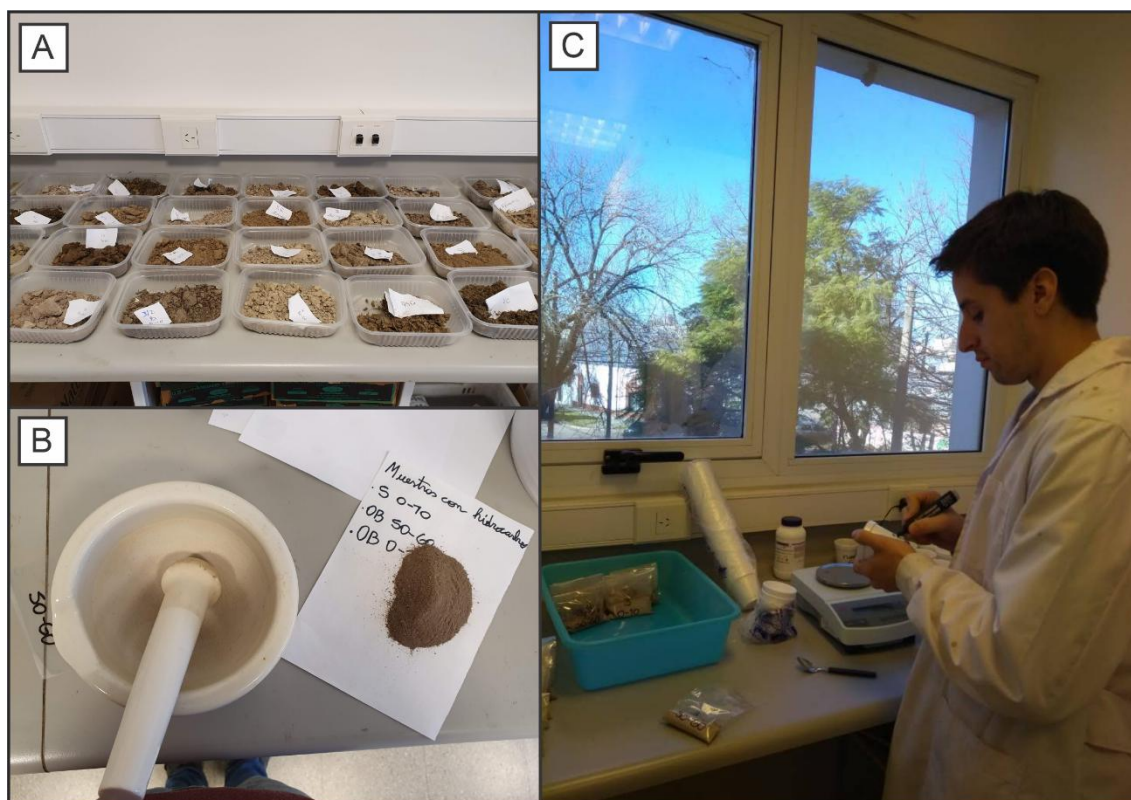
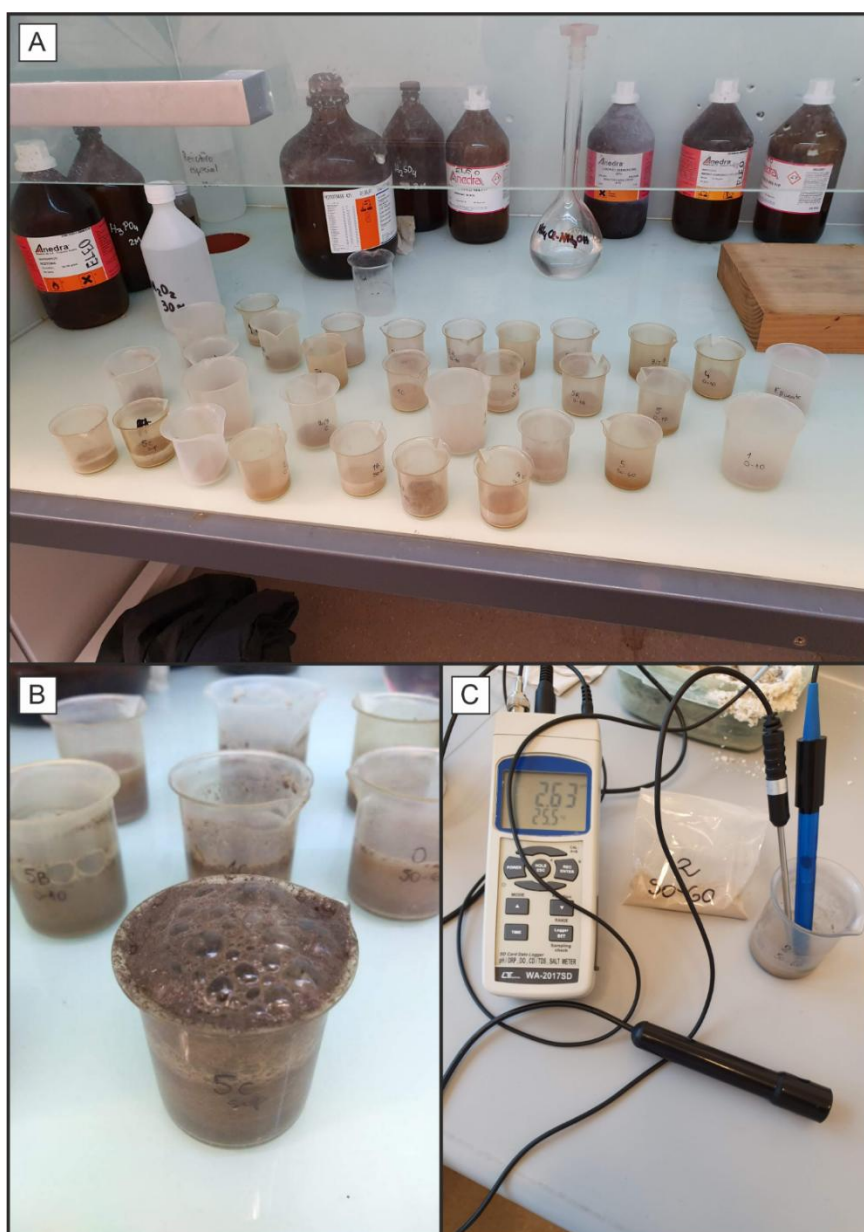


Figura 6. A. Muestras de sedimento separadas en envases plásticos. B. Muestra molida con mortero de porcelana. C. Pesaje y colocación de rótulos en las muestras para realizar los ensayos estandarizados.

La técnica de pH de incubación fue realizada según la norma internacional NF ISO 10390, 1994 y Konsten et al. 1988, y la misma se llevó a cabo durante 8 semanas en todas las muestras de sedimento. De cada muestra a analizar se tomaron 10 gr de sedimento seco, previamente molido y tamizado en malla de 2 mm, y se lo dispuso en un vaso plástico donde se agregó 50 ml de agua destilada en proporción 1:5 (suelo: agua). Los vasos se llevaron a una mesa oscilante durante 30 minutos y luego se los dejó decantar otros 30 minutos. Teniendo la precaución de no agitar las muestras, se midió el pH sumergiendo el electrodo en la pasta y se realizó el mismo procedimiento para medir la conductividad eléctrica para lo que se utilizó un equipo multiparamétrico Lutron Modelo WA-2017SD.

La determinación del pH de oxidación se realizó en todas las muestras de sedimento según la metodología Watling et al., 2004. En el procedimiento se pesaron 2 gr de muestra de suelo seco que fue posteriormente colocado en vasos de precipitado de vidrio para realizar el ensayo. A continuación, se colocó en forma de gotas una solución al 30% de peróxido de hidrógeno y se agitó con una varilla de vidrio bajo campana (Fig. 7a). Las muestras fueron clasificadas cualitativamente según la intensidad de la efervescencia generada utilizando una escala que comprende desde

baja reacción hasta una reacción extrema al peróxido de hidrógeno (Tabla 1; Fig. 7b). Previo a realizar las mediciones, se dejó reposar 15 minutos a cada muestra para que todas las reacciones tuvieran lugar y para que se enfriaran, debido a que este tipo de reacciones son exotérmicas y por ello puede elevar la temperatura de la solución en más de 90°C. Con posterioridad se midió el pH de la pasta con el mismo pHmetro Lutron utilizado con anterioridad (Fig. 7c). Este ensayo de laboratorio permitió evaluar la máxima oxidación de los residuos de azufre nativo contenidos en las muestras de sedimento.



*Figura 7. Muestras de sedimento tratadas para realizar la medición del pH de oxidación. A. Muestras de sedimento reaccionando con la solución de peróxido de hidrógeno bajo campana. B. Muestra de sedimento obtenida del cauce del Canal Este (5C) reaccionando con la solución de peróxido de hidrógeno. C. Medición de pH de oxidación correspondiente al ensayo.*

Tabla 1. Intensidad de las reacciones de las muestras de sedimento expuestas a peróxido de hidrógeno. Tomado de Watling et al. 2004.

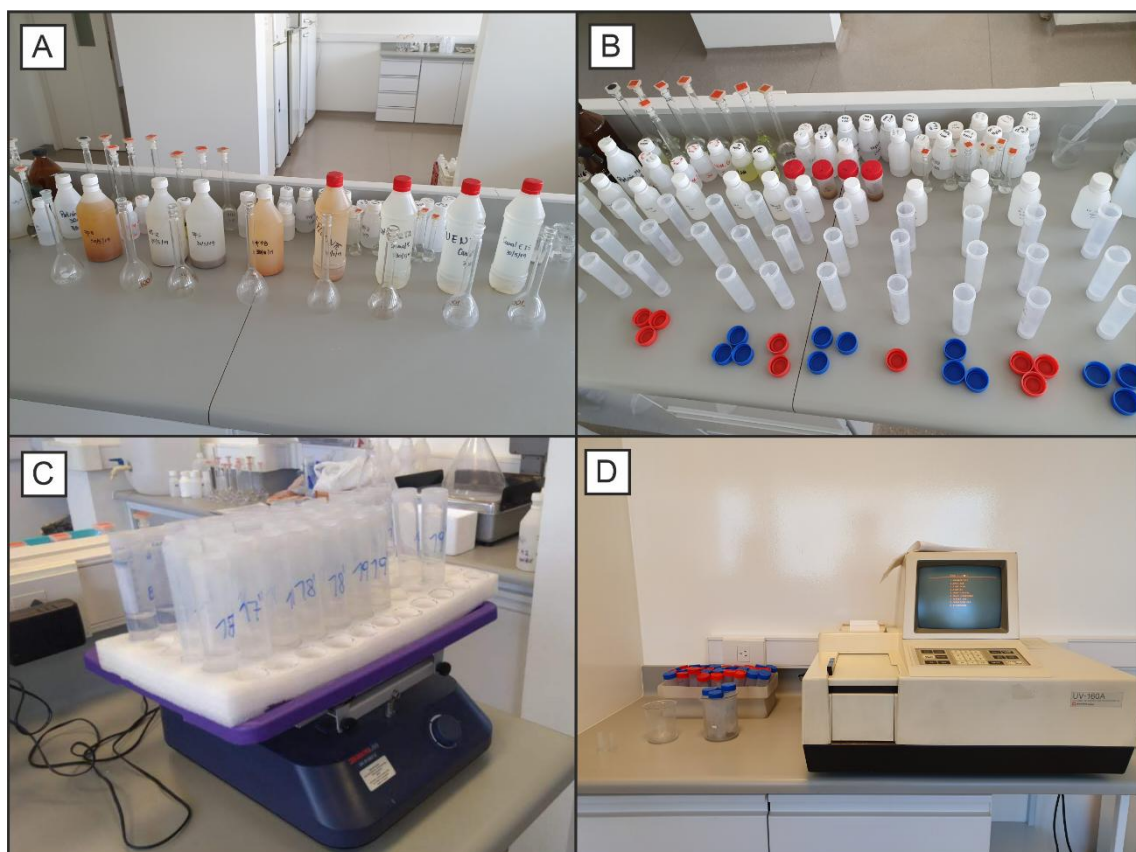
Escala de la reacción	Intensidad de la reacción
X	Reacción leve
XX	Reacción moderada
XXX	Reacción alta
XXXX	Reacción extrema

#### 4.5. Determinaciones en laboratorio sobre muestras de agua

En las muestras de sedimento donde se determinó tanto el pH de oxidación como en las que se midió el pH de incubación, se extrajo el sobrenadante generado producto de la realización de dichas técnicas, sobre el cual se determinó el contenido en sulfatos (Fig. 8). Pese a que la técnica de pH de incubación se realizó durante 8 semanas, se analizó el contenido de sulfatos en el sobrenadante obtenido en las semanas número 1, 4, 8 y en el sobrenadante obtenido del análisis del pH de oxidación.

El contenido de sulfatos en los sobrenadantes fue medido mediante el método turbidimétrico estandarizado 02074 (APHA, 1998) utilizando un espectrofotómetro UV-Visible de doble haz Shimadzu UV-160A. La determinación de sulfatos en las alícuotas de pH de incubación permitirá evaluar la oxidación del azufre contenido en el residuo industrial producto de la infiltración del agua de lluvia, así como también los aportes de sulfatos al agua subterránea producto de la infiltración. Por otro lado, la determinación de sulfatos en la alícuota extraída del ensayo del pH de oxidación permitirá evaluar la máxima oxidación de los residuos de azufre nativo contenidos en el suelo, así como también el máximo aporte de sulfatos al agua subterránea derivados de éstos.

En las muestras de agua subterránea y aquellas obtenidas del Canal Este y efluente se efectuó también la determinación del contenido en sulfatos (Fig. 8) a modo de evaluar la afectación actual del recurso hídrico dada por la oxidación del azufre procedente de los residuos industriales.



*Figura 8. Análisis del contenido de sulfatos en las muestras de agua. A. Dilución de las muestras de agua. B. Triplicado de cada muestra para obtener un dato más preciso. C. Muestras de agua a analizar colocadas en mesa oscilante previo a la medición de sulfatos. D. Espectrofotómetro UV-visible utilizado para determinar la concentración de sulfatos en las muestras de agua.*

#### 4.6. Procesamiento de los datos

Tanto la información de campo como la de laboratorio se analizó de manera integral a fin de explicar los procesos geoquímicos que ocurren en el suelo y que, por generación de drenaje ácido, afectan al suelo y al agua subterránea somera.

La variación espacial de los valores de pH y conductividad eléctrica se analizó a partir de la realización de mapas de isolíneas mediante el uso del software Q-GIS. Si bien los valores de pH y conductividad eléctrica fueron medidos en las 8 semanas del ensayo de incubación, estos gráficos fueron efectuados para los valores de pH correspondientes a las semanas 1, 4 y 8, y aquellos obtenidos en los ensayos de oxidación. Respecto a la conductividad eléctrica, estos gráficos también se realizaron para las semanas 1, 4 y 8 de los ensayos de incubación. Se tomaron en consideración los datos de las semanas 1, 4 y 8 para los valores de conductividad eléctrica para poder compararlos con los datos de  $\text{SO}_4^{2-}$  cuyos análisis también se realizaron en

esas semanas; a excepción del ensayo de oxidación donde no se realizaron registros de la conductividad eléctrica.

Por otro lado, la representación de la variación espacial de las concentraciones de sulfato en el sobrenadante obtenido en los ensayos de incubación (semanas 1, 4 y 8) y de oxidación se efectuó mediante la elaboración de mapas de isocontenido utilizando el software previamente mencionado. Los contenidos de sulfatos en las muestras de agua subterránea, muestras de agua superficial del canal y del efluente se analizaron espacialmente con un gráfico de burbujas, donde el tamaño de las mismas varía en función de la concentración de sulfatos que presenta la muestra.

Los datos de campo permitirán determinar el área afectada por el pasivo ambiental y evaluar el impacto actual en los sedimentos y el agua subterránea. Por otro lado, los ensayos de laboratorio permitirán evaluar los impactos futuros.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Caracterización climática del área de estudio

El clima del área de estudio es templado y húmedo siendo la precipitación media anual registrada en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata de 1049 mm (periodo 1968-2018). La precipitación anual máxima del período fue de 1615 mm y se registró en el año 2014, mientras que la mínima fue de 582 mm en el año 1979 (Fig. 9).

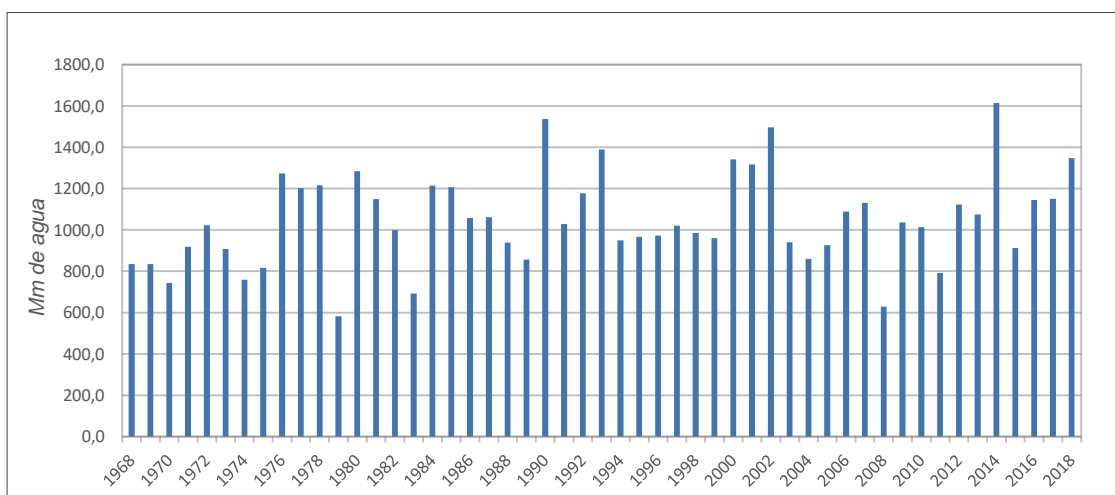


Figura 9. Precipitaciones medias anuales registradas en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata en el periodo 1968-2018.

El análisis de las precipitaciones medias mensuales para el mismo periodo evidencia que éstas presentan una variación estacional. Las mayores precipitaciones se producen en los meses de verano, siendo el mes más lluvioso Febrero (111 mm) y las menores precipitaciones se registran durante los meses de invierno, particularmente en Junio, mes en el que se registra un promedio de 54 mm (Fig.10).

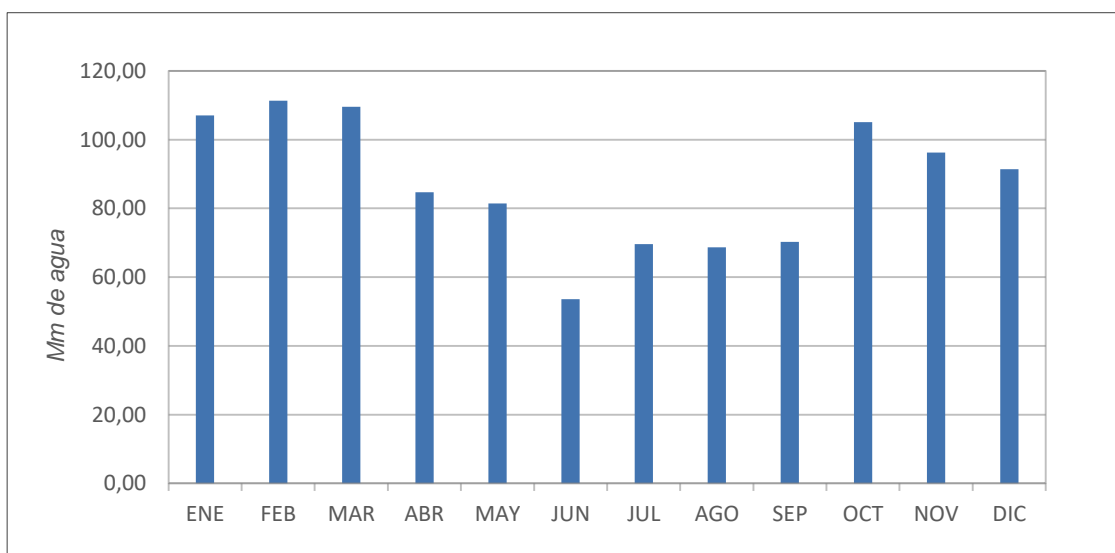


Figura 10. Precipitación media mensual registrada en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata durante el periodo 1968-2018.

La temperatura media anual registrada en la Estación de Ezeiza para el mencionado período es de 15 °C. Si se analizan los promedios mensuales para el mismo periodo (Fig. 11), se observa que Enero es el mes más cálido con una temperatura promedio de 24 °C y, Julio el más frío con una media de 10 °C.

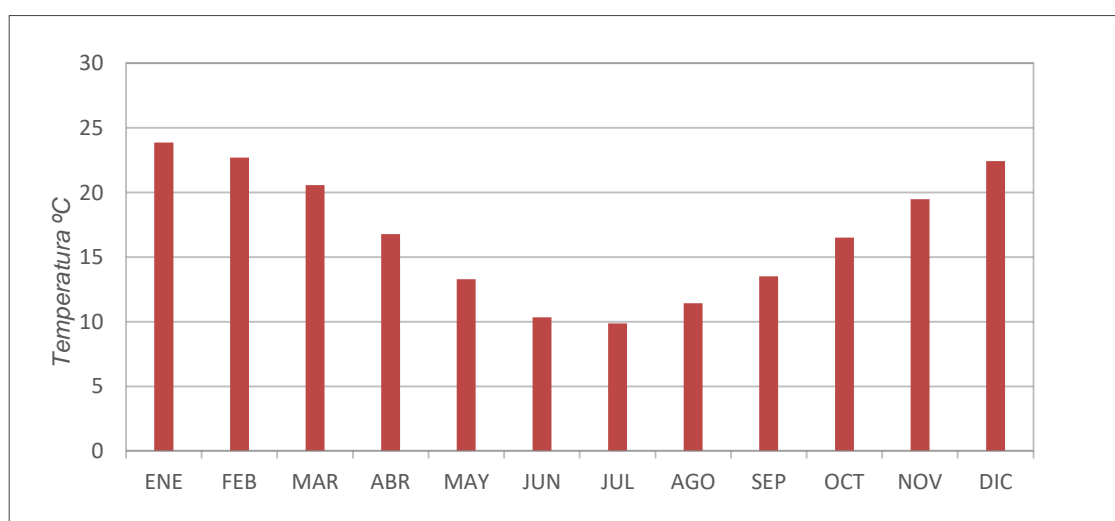


Figura 11. Temperatura media mensual registrada en la Estación de Ezeiza para el periodo 1968-2018.

La evapotranspiración potencial se calculó con el método de Thornthwaite y Mather (1957). El gráfico de la figura 12 representa los valores promedio de las precipitaciones, el valor de la evapotranspiración potencial y las temperaturas medias mensuales del periodo 1968 - 2018. De acuerdo al gráfico, durante los meses de verano (de Diciembre a Enero) la evapotranspiración potencial supera a las precipitaciones, mientras que, en el resto del año, la precipitación supera a la evapotranspiración potencial, periodo donde se generan los mayores excesos hídricos.

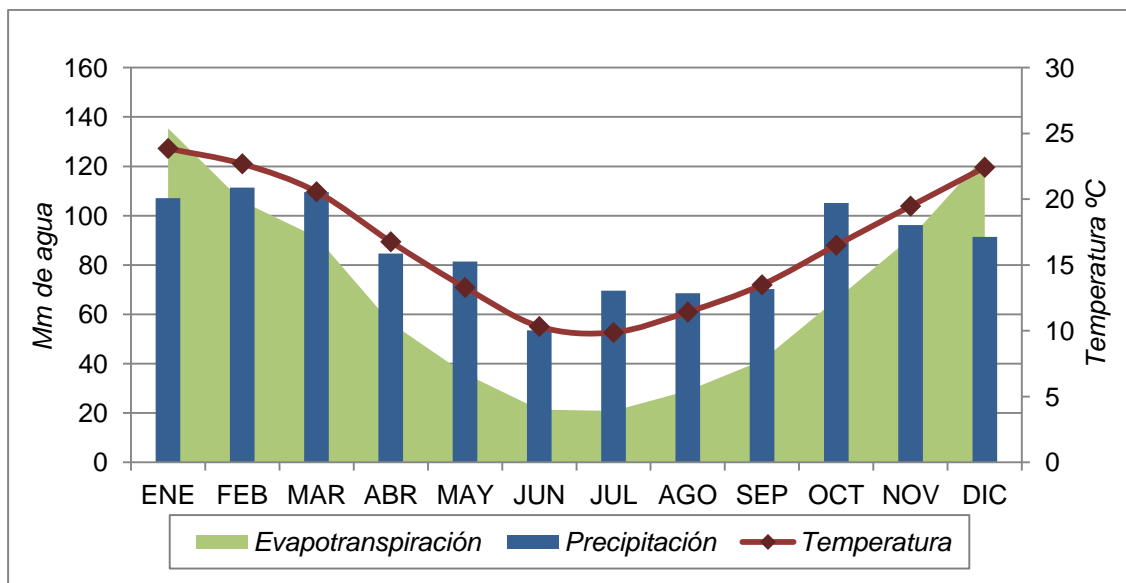


Figura 12. Precipitación, temperatura y evapotranspiración potencial calculada para el periodo 1968-2018 con la fórmula de Thornthwaite y Matter (1957).

## 5.2. Características geológicas, geomorfológicas e hidrológicas

En base al análisis geomorfológico realizado se puede observar que en la zona de estudio se desarrollan dos unidades principales: una llanura continental y una planicie costera. El ambiente de llanura continental está dominado por los depósitos eólicos loessicos de edad Pleistocena, asociados a los Sedimentos Pampeanos. Hacia el noroeste la llanura continental limita, por medio de un acantilado relíctico, con la planicie costera.

Dentro de la planicie costera se diferencian dos subunidades principales, por un lado, una antigua llanura de marea y por otro, una planicie con cordones y barras litorales asociada a depósitos recientes de albardón en el sector más costero (Fig. 13). La planicie costera se apoya en su conjunto sobre una plataforma de abrasión labrada sobre los Sedimentos Pampeanos y generada durante la transgresión Holocena.

La antigua llanura de marea se desarrolla entre el límite de la llanura continental y el albardón costero. La misma constituye un área deprimida de escasa pendiente en donde se desarrolla una red de antiguos canales de marea de forma sinuosa. Este sector se caracteriza por presentar dos bañados; el bañado Ensenada al oeste en la localidad homónima y el bañado Maldonado al este de la localidad de Berisso.

Por otro lado, la unidad geomorfológica correspondiente al albardón costero representa los depósitos arenosos actuales del Río de la Plata y ocupa la franja costera elevándose hasta aproximadamente 3 m s.n.m. Su formación está relacionada con la acumulación de material arenoso proveniente del río, y su progresivo crecimiento ha dado origen a la Isla Santiago e Isla Paulino (Fig. 13).

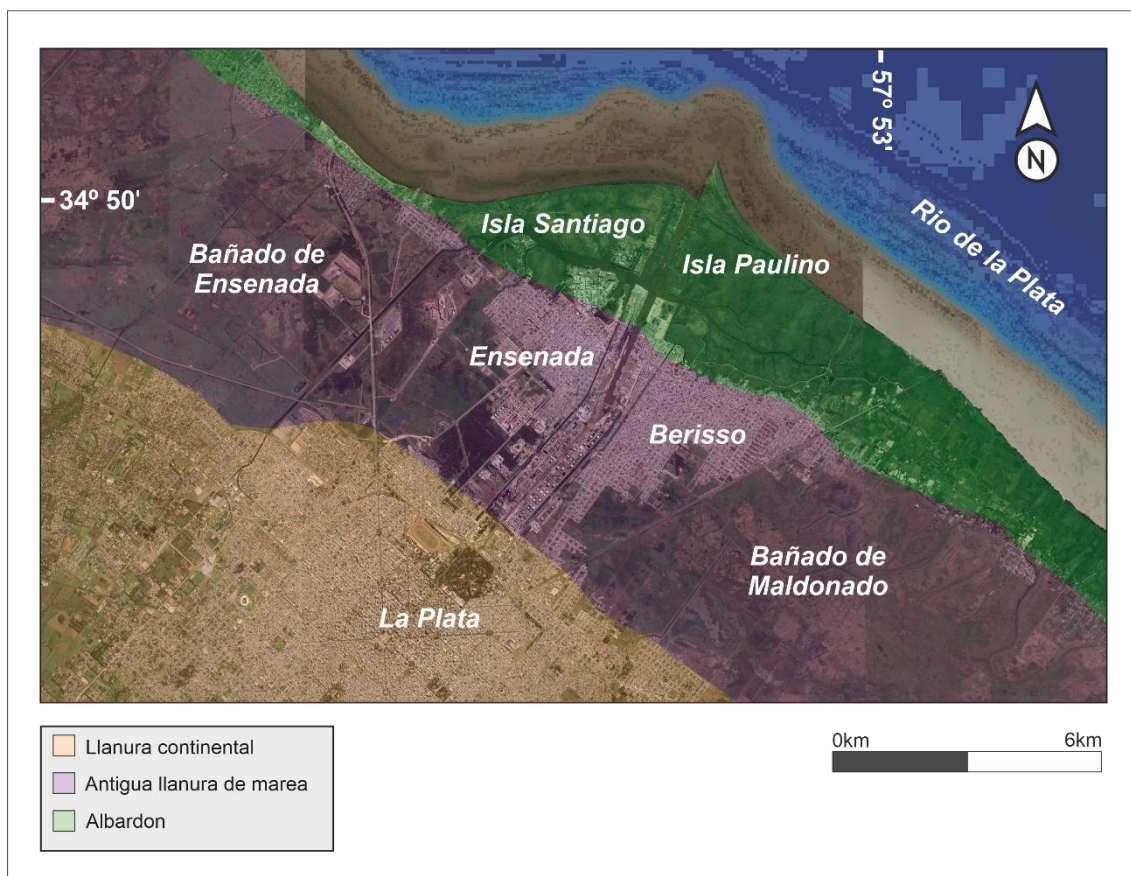


Figura 13. Unidades geomorfológicas de llanura continental y planicie costera del Río de la Plata en el área de estudio.

### 5.3. Descripción del sitio de estudio

El sitio de estudio se ubica en las cercanías del Polo Petroquímico comprendido entre las localidades de Berisso y Ensenada. Este sector industrial ocupa

unas 605 Ha y está dispuesto de forma transversal al estuario del Río de la Plata. Está limitado por tres canales (Conclusión, Este y Oeste) y por el puerto de La Plata hacia el Norte. Dado que este sector se encuentra dentro del área deprimida de antigua llanura de mareas, su cota ha sido elevada aproximadamente 2 m sobre el nivel natural del suelo mediante relleno durante la construcción del complejo industrial. En general, el relleno proviene de la llanura continental y se trata de un material predominantemente limo-arcilloso con concreciones calcáreas.

Dentro del Polo Petroquímico, el sitio de estudio se encuentra adyacente al Canal Este el cual discurre paralelo a dicho polo hacia el sector costero. Este sitio comprende un pasivo ambiental proveniente de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, en el cual los residuos se presentan dispuestos en montículos o esparcidos por el suelo de forma diseminada (Fig. 14a). Dentro de los residuos se reconocen abundantes fragmentos de azufre nativo, a los que acompañan escombros de construcción, procedentes probablemente de la demolición de la antigua fábrica (Fig.14 b y c).



Figura 14. A. Vista del sector de pasivo ambiental observándose detrás las estructuras del Polo Petroquímico. B. Detalle de los fragmentos de azufre nativo (color amarillo) y restos de sedimentos de relleno y construcción. C. Muestreo de sedimentos.

## **5.4. Estudio de la alteración de los componentes de S del residuo y su influencia en el pH, CE y liberación de $\text{SO}_4^{2-}$ desde los sedimentos**

### **5.4.1. Ensayos de pH**

#### **5.4.1.1. pH de incubación**

En los ensayos de pH de incubación efectuados durante 8 semanas los sedimentos registraron pH ácidos (< a 7) observándose un leve aumento desde la primera semana hasta la última de ensayo, tanto en las muestras obtenidas entre 0-10 cm de profundidad como en las extraídas entre 50-60 cm de profundidad (Tabla 2). Los valores de pH registrados en los sedimentos superficiales varían entre 1,40 y 6,57 en la semana 1 (S1), entre 2,47 y 6,58 en la cuarta semana (S4), mientras que, para la semana 8 (S8) el valor mínimo y máximo fue de 3,00 y 6,82 respectivamente. Por su parte, en profundidad los valores de pH varían entre 1,76 y 4,55 en la primera semana (S1), entre 2,78 y 4,78 en la cuarta semana (S4) y entre 3,27 y 5,00 en la última semana (S8).

Del análisis de la distribución espacial de las muestras, se observa que los valores de pH más bajos para cada semana se registran en el mismo punto de muestreo en ambas profundidades el cual se ubica en la parte central del pasivo ambiental y corresponde a la muestra 3A (Fig. 2b y Fig.15b, c, f y g). Por otro lado, los valores menos ácidos están representados en los márgenes de los mapas, tanto en las muestras más superficiales como aquellas obtenidas a mayor profundidad. Asimismo, al examinar los mapas de curvas de igual valor de pH se evidencia que hacia el Canal Este existe un desplazamiento de los valores de pH más bajos (Fig.15b, c, d, f, g y h).

Tabla 2. Datos de pH obtenidos de los ensayos de incubación para las semanas 1, 4 y 8 (indicado como pH S); y en los ensayos de oxidación (indicado como pH AO). La ubicación de las muestras se indica en la grilla de la Figura 2b.

<u>Muestra</u>	<u>Tag</u>	<u>pH AO</u>	<u>pH S1</u>	<u>pH S4</u>	<u>pH S8</u>
0 0-10	1	4,13	4,87	4,73	4,72
0 50-60	2	3,72	4,04	4,25	4,48
0B 0-10	3	2,26	3,44	3,56	3,73
0B 50-60	4	2,84	3,59	4,14	4,39
0C	5	4,04	5,25	5,68	5,78
1 0-10	6	2,57	2,67	3,19	3,46
1 50-60	7	2,49	2,89	3,36	3,48
1B 0-10	8	2,58	3,04	3,52	3,66
1B 50-60	9	2,34	2,74	3,09	3,32
1C	10	3,94	4,57	4,78	4,67
2R 0-10	11	3,76	4,26	4,47	5,15
2R 50-60	12	4,51	4,55	4,78	4,96
2 0-10	13	2,49	2,49	3,07	3,29
2 50-60	14	2,64	3	3,4	3,41
2/3B 0-10	15	3,97	5,61	6,58	6,82
2/3B 50-60	16	2,21	3,49	4,15	4,46
2/3C	17	2,58	3,93	4,14	4,05
3 0-10	18	1,35	1,4	2,47	3
3 50-60	19	1,57	1,76	2,78	3,27
4 0-10	20	2,48	2,75	3,29	3,55
4 50-60	21	2,64	3,05	3,41	3,46
4B 0-10	22	2,68	3,15	3,51	3,81
4B 50-60	23	2,08	2,36	2,95	3,43
4C	24	4,79	5,98	6,44	5,93
5R 0-10	25	3,47	3,97	4,5	4,72
5R50-60	26	3,64	4,06	4,74	5
5 0-10	27	3,28	3,71	4,21	4,53
5 50-60	28	3,44	3,7	3,97	3,92
5B 0-10	29	3,28	4,19	4,7	4,63
5B 50-60	30	2,89	3,29	3,61	3,81
5C	31	5,95	6,57	6,33	6,65
Efluente E	32	3,1	3,73	4,03	3,95

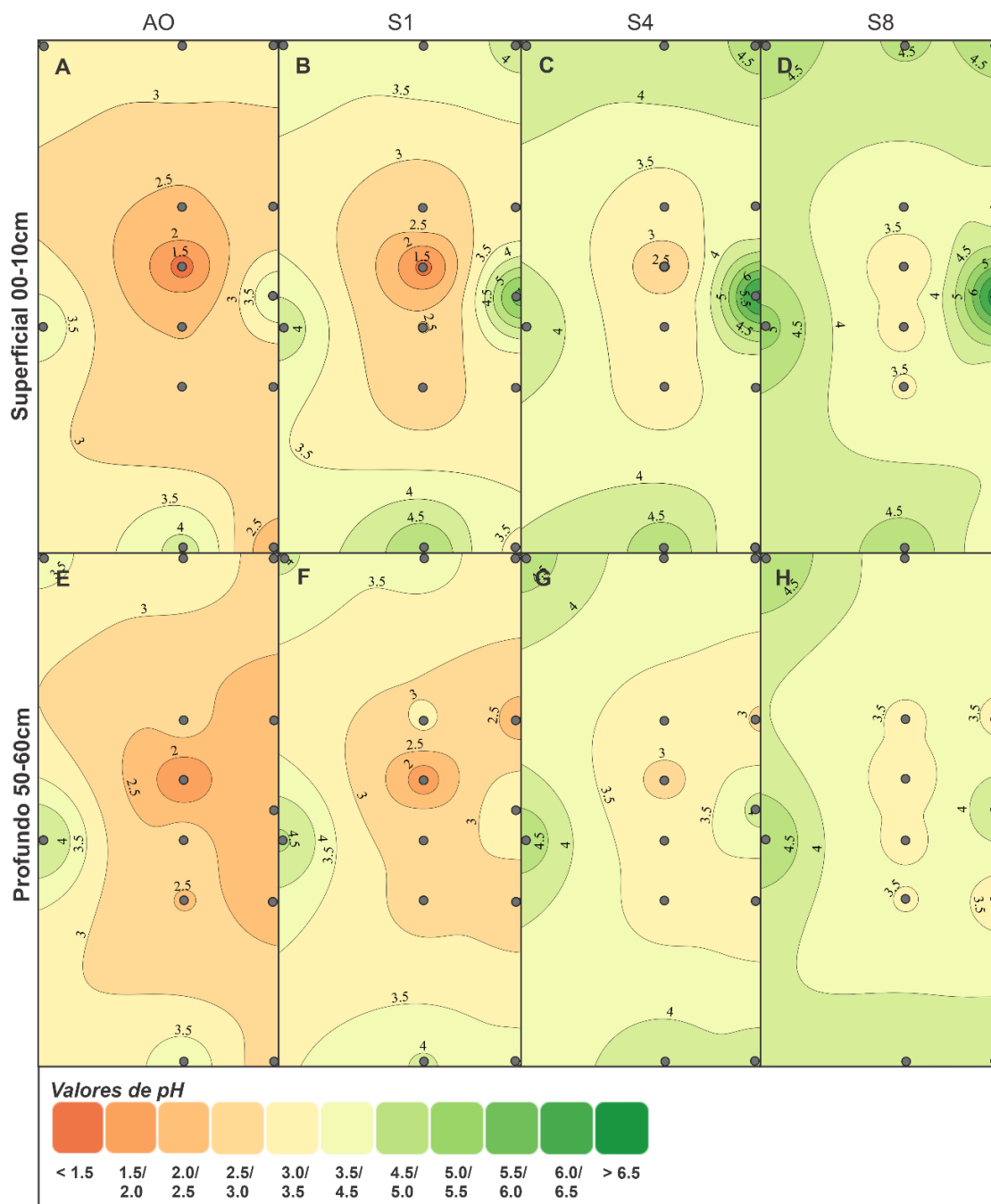


Figura 15. Mapas de curvas de iguales valores de pH obtenidos para los sedimentos analizados en el sector, tanto superficiales (0-10 cm de profundidad) como profundos (50-60 cm de profundidad), para la semana 1, 4 y 8 del ensayo de pH de incubación (S1, S4 y S8) y para el ensayo de pH de oxidación (indicado como AO).

#### 5.4.1.2. pH de oxidación

En los ensayos de pH de oxidación se observa que, en base a la escala de reacción, 13 de las muestras de sedimento mostraron efervescencia leve luego de

aplicar la solución con peróxido de hidrógeno (Tabla 3), correspondiendo a las muestras ubicadas en la segunda transecta respecto al límite del Polo Petroquímico (ver grilla de la Fig. 2b), es decir muestras desde 0A hasta 4A en las dos profundidades medidas. Por otro lado, 16 de las muestras presentaron una reacción de efervescencia moderada (Tabla 3), comprendiendo principalmente aquellas ubicadas a lo largo de la tercer transecta respecto al Polo Petroquímico (ver grilla de la Fig. 2b); es decir aquellas muestras asociadas al sector cercano al margen del Canal Este, y también algunas muestras obtenidas directamente del cauce del canal y la muestra de sedimento asociada al sector donde se ubica la descarga del efluente. Además, 2 de las muestras de sedimento mostraron una alta reacción de efervescencia (Tabla 3), de las que una de ellas corresponde al punto 2R, adyacente al Polo Petroquímico, obtenida a los 50-60 cm y la otra corresponde al punto 4C, muestra obtenida directamente del cauce del canal. Por su parte, una de las muestras reaccionó de manera extrema a la solución de peróxido de hidrógeno (Tabla 3), la cual es aquella muestra obtenida en el cauce del canal en el punto 5C.

Tabla 3. Intensidad cualitativa de reacción de los sedimentos sometidos a peróxido de hidrógeno en los ensayos de oxidación. X= reacción leve, XX= reacción moderada, XXX=reacción alta, XXXX=reacción extrema.

<u>Muestra</u>	<u>Intensidad de la reacción</u>	<u>Muestra</u>	<u>Intensidad de la reacción</u>
0A 0-10	X	2/3C	XX
0A 50-60	X	3A 0-10	X
0B 0-10	XX	3A 50-60	X
0B 50-60	XX	4A 0-10	XX
0C	XX	4A 50-60	X
1A 0-10	X	4B 0-10	XX
1A 50-60	X	4B 50-60	X
1B 0-10	XX	4C	XXX
1B 50-60	XX	5R 0-10	XX
1C	XX	5R50-60	XX
2R 0-10	XX	5A 0-10	XX
2R 50-60	XXX	5A 50-60	X
2A 0-10	X	5B 0-10	X
2A 50-60	X	5B 50-60	X
2/3B 0-10	XX	5C	XXXX
2/3B 50-60	XX	Efluente E	XX

Los valores de pH obtenidos en las muestras de sedimentos superficiales expuestas a peróxido de hidrógeno en solución oscilan entre 1,35 y 5,95 (Fig. 15a) mientras que para las de mayor profundidad fueron entre 1,57 y 4,51 (Fig. 15e). Nótese que, al igual que como ocurre en el pH de incubación, los valores más ácidos se encuentran en el centro del área de estudio donde la acumulación de residuos es mayor. Asimismo, se observa un desplazamiento en los valores bajos de pH hacia el Canal Este (Fig. 15a y e).

#### **5.4.2. Conductividad eléctrica**

Los datos de conductividad eléctrica obtenidos de las muestras de sedimento superficiales variaron entre un mínimo de 130 y un máximo de 5374  $\mu\text{s/cm}$  para la primera semana (S1), 49,2 y 3280  $\mu\text{s/cm}$  para la semana 4 (S4) y 18,8 y 1821  $\mu\text{s/cm}$  para la semana 8 (S8). Las muestras de sedimento obtenidas a mayor profundidad presentaron valores entre 236 y 8430  $\mu\text{s/cm}$  para la primera semana (S1), entre 70,3 y 2210  $\mu\text{s/cm}$  para la semana 4 (S4) y entre 22 y 1509  $\mu\text{s/cm}$  para la última semana (S8) (Tabla 4).

Durante la primera semana (S1) en la que se realizaron los ensayos, se observaron los mayores valores de conductividad eléctrica, tanto a nivel superficial como más profundo y éstos se corresponden con las muestras extraídas del sector donde se encuentra diseminado el pasivo ambiental (Fig. 16a y d). En particular, para las muestras de sedimentos más profundos, se observa un incremento hacia el sector de la margen superior derecha de la grilla (Fig.16d). Hacia la semana 4 (S4), puede observarse a través de los mapas de curvas de isoconductividad eléctrica que los valores disminuyen notoriamente, pero igualmente los valores más elevados se centran tanto en las muestras de sedimentos superficiales como los más profundos en el sector donde se dispone el pasivo ambiental (Fig.16b y e). Para la semana 8 (S8), los valores de conductividad eléctrica disminuyen tanto para las muestras de sedimento superficial como las más profundas a los valores más bajos registrados durante los ensayos (Fig.16c y f).

Tabla 4. Conductividad eléctrica (CE, en  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) para las semanas 1, 4 y 8. La ubicación de las muestras se indica en la grilla de la Figura 2b.

<u>Muestra</u>	<u>Tag</u>	<u>CE S1</u>	<u>CE S4</u>	<u>CE S8</u>
0A 0-10	1	130	69	38
0A 50-60	2	236	115	34
0B 0-10	3	226	165	111
0B 50-60	4	498	126	43
0C	6	430	111	72
1A 0-10	7	3598	1901	1059
1A 50-60	8	3598	2120	939
1B 0-10	9	278	180	95
1B 50-60	10	986	420	214
1C	11	776	512	294
2R 0-10	12	334	77	19
2R 50-60	13	1186	560	331
2A 0-10	14	5374	2260	1512
2A 50-60	15	8430	1443	1091
2/3B 0-10	16	324	194	1346
2/3B 50-60	17	442	180	88
2/3C	18	794	541	278
3A 0-10	19	4918	3280	1821
3A 50-60	20	5425	2210	1509
4A 0-10	21	2714	1473	578
4A 50-60	22	2566	1335	1364
4B 0-10	23	360	159	75
4B 50-60	24	3598	642	156
4C	25	498	293	223
5R 0-10	26	438	114	37
5R50-60	27	278	70	22
5A 0-10	28	518	196	43
5A 50-60	29	2510	1422	1207
5B 0-10	30	148	49	37
5B 50-60	31	3158	1127	330
5C	32	354	356	136
Efluente E	33	3982	617	445

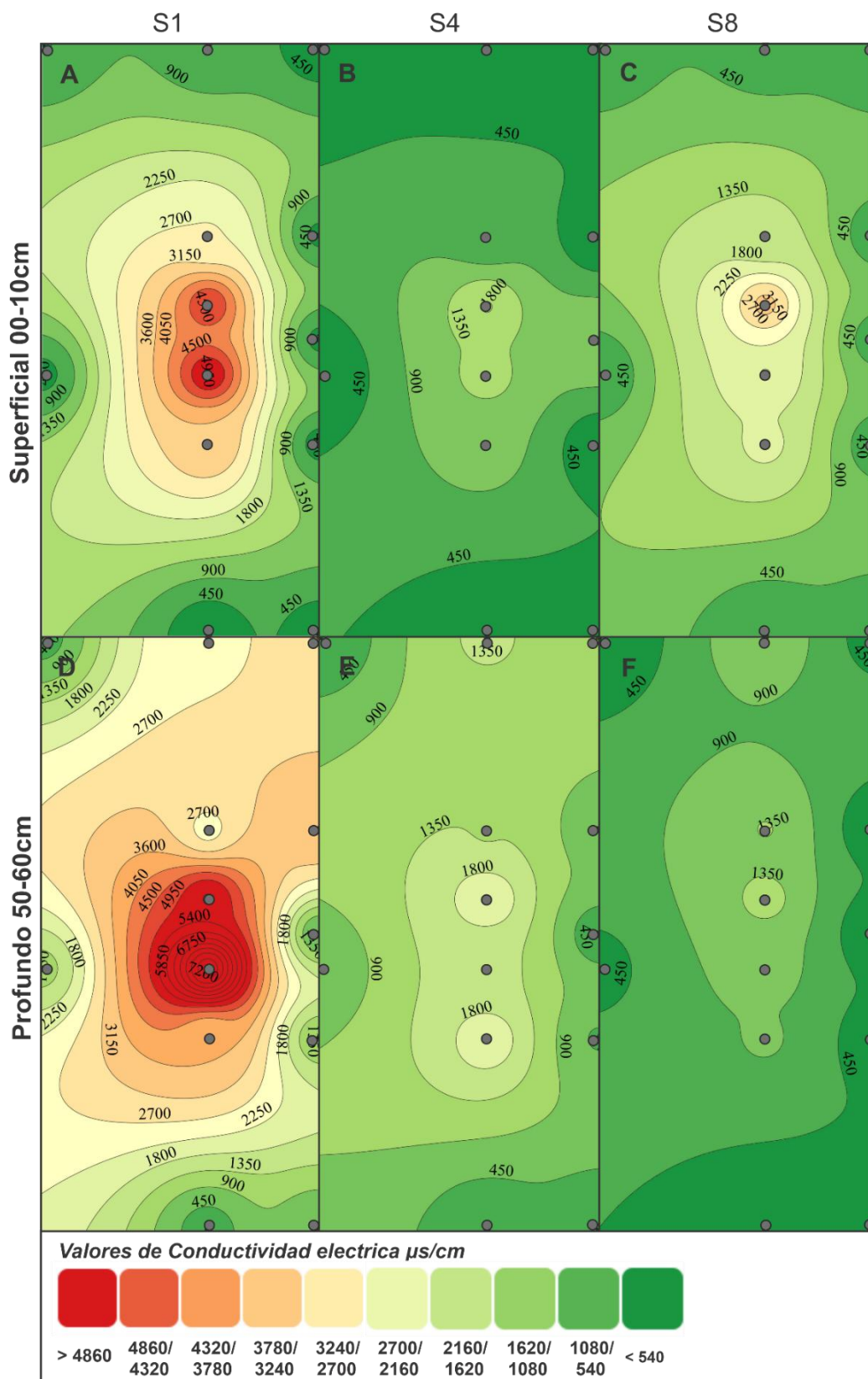


Figura 16. Mapas de isoconductividad eléctrica ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) obtenidos para los sedimentos analizados en el sector, tanto superficiales (0-10cm de profundidad) como profundos (50-60 cm de profundidad), y para la semana 1, 4 y 8 del ensayo de pH de incubación (S1, S4 y S8).

### 5.4.3. Contenido de sulfatos

Los contenidos de sulfato obtenidos en las alícuotas procedentes de los ensayos de pH de incubación de las muestras de sedimento superficiales variaron entre 34,06 mg/L y 2936,39 mg/L en la semana 1, entre 6,81 mg/L y 333,84 mg/L en la semana 4, y 9,54 mg/L y 357,68 mg/L en la semana 8. Las muestras de sedimento obtenidas a mayor profundidad presentaron valores entre 40,88 mg/L y 2043,89 mg/L, 1,70 mg/L y 313,40 mg/L, y 18,40 mg/L y 188,38 mg/L de sulfatos para la primera, cuarta y octava semana respectivamente (Tabla 5). Esto muestra que existe una disminución en las concentraciones de sulfatos conforme suceden las semanas, la cual puede apreciarse claramente en los mapas de isocontenidos de sulfato (Fig. 17)

Asimismo, en los mapas de isocontenidos se observa que los valores de sulfatos más altos durante la semana 1 se concentran en el sector central de la grilla de muestro correspondiente a las muestras 3A y 2A (ver grilla en Fig. 2b), tanto en superficie como en profundidad (Fig. 17b y f). Hacia la semana 4 hay una disminución evidente en la concentración de sulfatos en ambas profundidades con valores que no superan los 400 mg/L (Fig. 17c y g); en contraste con la semana 1 donde los valores más altos rondaron los 2000 mg/L de sulfato en el área central de la grilla mencionada. Esta tendencia se mantiene en la octava semana con una disminución en la concentración más atenuada con valores máximos que oscilan los 100 mg/L de sulfato (Fig. 17d y h). En todos los casos se aprecia que las concentraciones de sulfato disminuyen hacia los bordes del pasivo ambiental, tanto hacia el sector del Canal Este como hacia el área del Polo Petroquímico.

Por su parte, los datos de sulfato obtenidos en las muestras a las que se le añadió peróxido de hidrógeno en los ensayos de oxidación, muestran concentraciones entre 81,76 y 3706,25 mg/L en las muestras superficiales y entre 245,27 y 1873,57 mg/L en las muestras obtenidas a mayor profundidad (Tabla 5). A nivel superficial, se observa un aumento del contenido de sulfatos hacia el sector del margen superior derecho del mapa con valores que llegan hasta 3706,25 mg/L de sulfato (Fig. 17a). En los niveles más profundos, las mayores concentraciones del anión sulfato se registraron en la zona central de la grilla de muestreo (valores entre 1200 y 1800 mg/L), siendo coincidente con el sector de mayor ocurrencia de los fragmentos de azufre diseminados (Fig. 17e).

Tabla 5. Concentración de sulfatos (mg/L) en los extractos de los ensayos de pH de incubación para las semanas 1,4 y 8; y de los ensayos de oxidación. La ubicación de las muestras se indica en la grilla de la Figura 2b.

<u>Muestra</u>	<u>Tag</u>	<u>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> AO</u>	<u>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> S1</u>	<u>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> S4</u>	<u>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> S8</u>
0A 0-10	1	812,11	95,38	6,81	35,09
0A 50-60	2	494,62	40,88	1,70	67,45
0B 0-10	3	170,32	129,45	13,63	47,01
0B 50-60	4	1021,94	122,63	17,03	45,65
0C	5	844,81	54,50	17,03	41,22
1A 0-10	6	490,53	933,38	34,06	173,73
1A 50-60	7	1423,91	912,94	40,88	92,66
1B 0-10	8	335,20	265,71	44,28	21,12
1B 50-60	9	1062,82	306,58	85,16	18,40
1C	10	1335,34	367,90	112,41	357,68
2R 0-10	11	388,34	204,39	6,81	64,72
2R 50-60	12	381,53	490,53	17,03	46,67
2A 0-10	13	531,41	1096,89	333,84	190,42
2A 50-60	14	1226,33	1635,11	194,17	132,51
2/3B 0-10	15	426,49	47,69	17,03	40,88
2/3B 50-60	16	367,90	231,64	17,03	19,42
2/3C	17	1478,41	688,11	18,74	43,60
3A 0-10	18	1257,67	2936,39	299,77	188,38
3A 50-60	19	1873,57	2043,89	231,64	188,38
4A 0-10	20	463,28	340,65	28,96	90,61
4A 50-60	21	694,92	299,77	64,72	167,60
4B 0-10	22	613,17	122,63	36,79	9,54
4B 50-60	23	430,58	286,14	48,03	58,59
4C	24	957,90	81,76	34,41	15,67
5R 0-10	25	2084,77	136,26	27,59	65,06
5R50-60	26	245,27	68,13	73,92	45,99
5A 0-10	27	1062,82	143,07	53,14	72,56
5A 50-60	28	531,41	381,53	51,10	144,43
5B 0-10	29	3706,25	218,01	20,44	88,91
5B 50-60	30	245,27	224,83	313,40	37,13
5C	31	81,76	34,06	10,22	12,26
Efluente E	32	1716,87	408,78	17,03	18,05

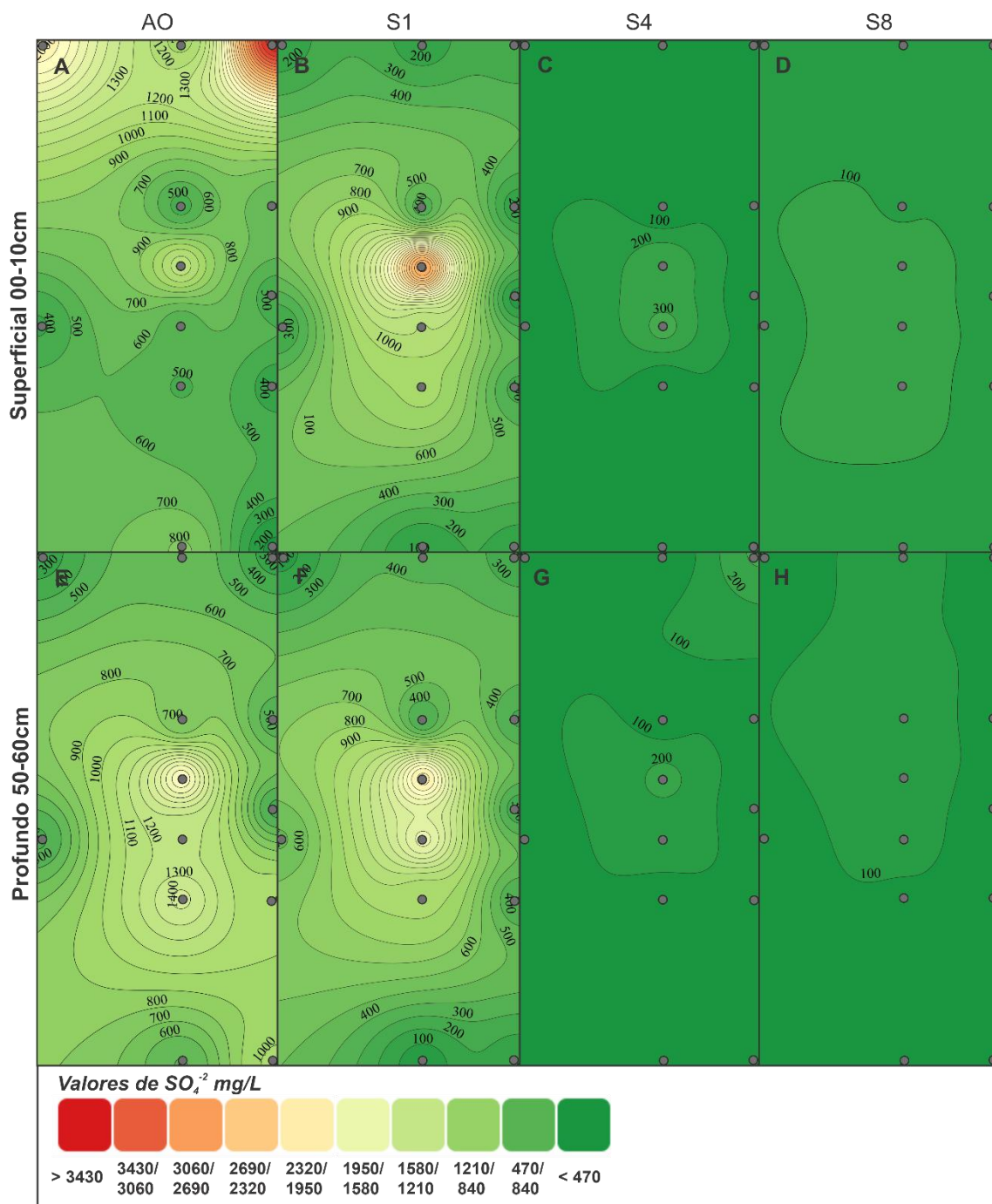


Figura 17. Mapas de isocontenido de sulfato (mg/L) obtenidos para los sedimentos analizados en el sector, tanto superficiales (0-10 cm de profundidad) como profundos (50-60 cm de profundidad), y para la semana 1, 4 y 8 del ensayo de pH de incubación (indicado como S1, S4 y S8) y para el ensayo de pH de oxidación (indicado como AO).

#### 5.4.4. Relaciones entre pH, CE y $\text{SO}_4^{-2}$

En el gráfico pH vs  $\text{SO}_4^{-2}$  se observa como los valores de pH en las muestras de sedimento disminuyen conforme los valores de  $\text{SO}_4^{-2}$  aumentan al transcurrir las semanas 1, 4 y 8 de los ensayos de incubación, tanto en las muestras más

superficiales como en aquellas obtenidas a mayor profundidad (Fig. 18). Cabe destacar que los mayores valores de sulfato se observan en la semana 1 del ensayo de incubación realizado. Además, algunas muestras que presentan valores de pH entre 5 y 7 corresponden a muestras obtenidas superficialmente, mientras que las muestras más profundas suelen tener menores valores de pH (Fig. 18).

Las muestras con valores de pH más bajo en general corresponden a aquellas muestras en las que se realizaron los ensayos de pH de oxidación, sin embargo, los valores de sulfato no superan los 4000 mg/L.

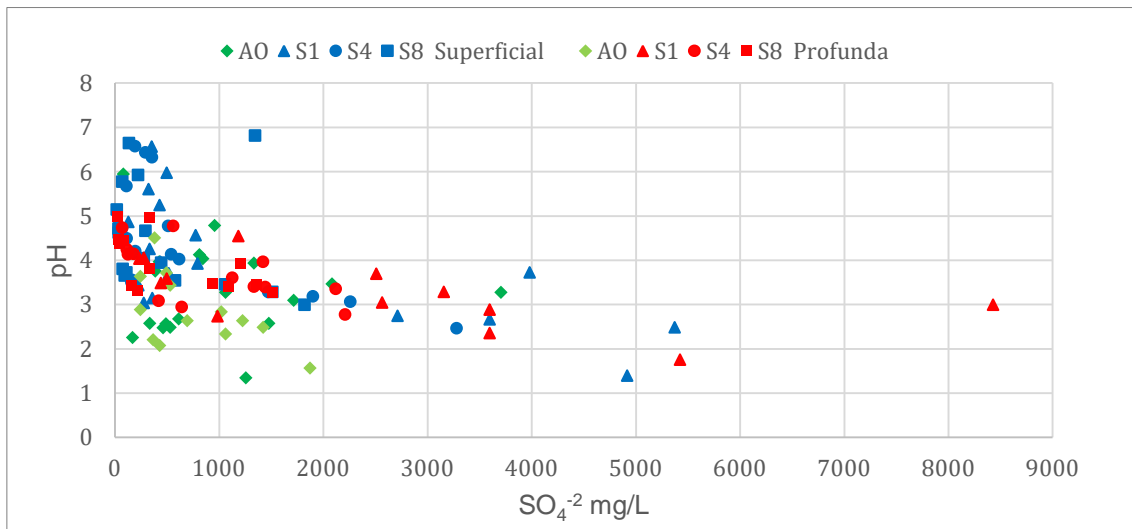


Figura 18. Gráfico de dispersión bivalente de pH vs  $SO_4^{-2}$ .

Cuando se comparan el pH y conductividad eléctrica obtenidos en las muestras de sedimento se observa, al igual que en el caso anterior, que los valores de pH disminuyen conforme aumenta la conductividad eléctrica tanto en las muestras más superficiales como en aquellas obtenidas a mayor profundidad (Fig. 19).

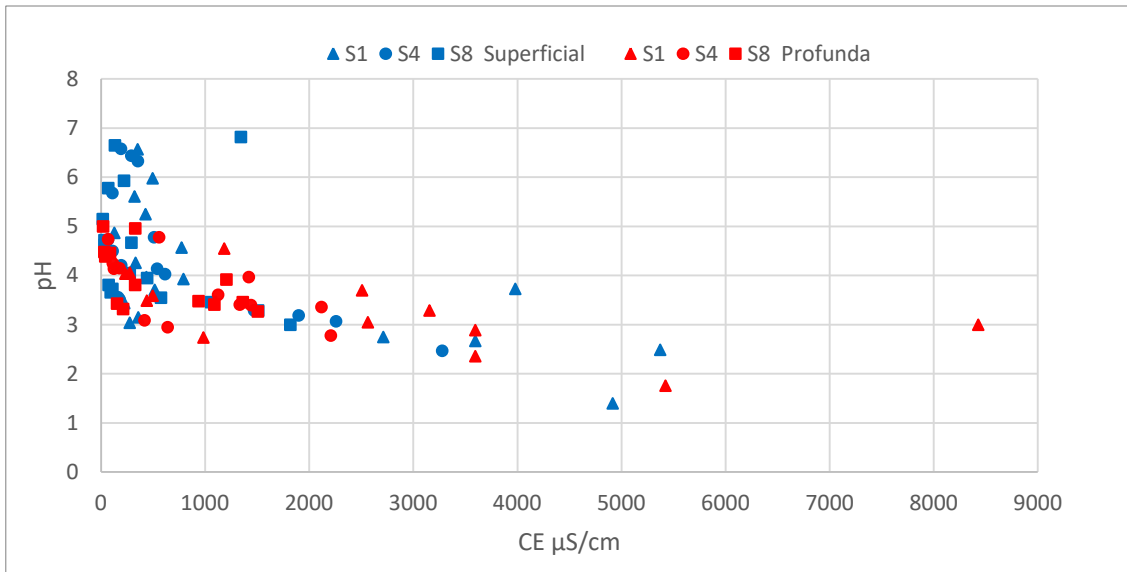


Figura 19. Gráfico de dispersión bivalente de pH vs conductividad eléctrica.

Por otro lado, en el gráfico de la Figura 20, puede observarse que a mayores valores de  $\text{SO}_4^{2-}$  obtenidos en los ensayos de incubación, mayores son los valores de conductividad eléctrica. Como se mencionó anteriormente, los mayores valores de sulfato y conductividad eléctrica se observan en la semana 1 del ensayo de incubación realizado, tanto en muestras superficiales como profundas.

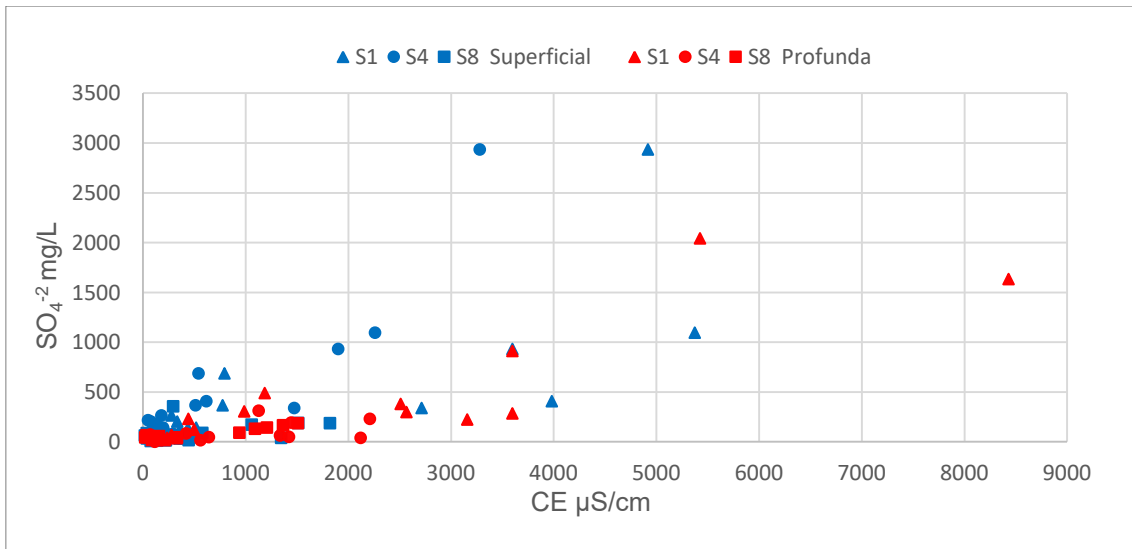


Figura 20. Gráfico de dispersión bivalente de  $\text{SO}_4^{2-}$  vs conductividad eléctrica.

### 5.5. Estudio del pH, CE y contenidos de $\text{SO}_4^{2-}$ en el agua superficial y subterránea en las adyacencias del pasivo ambiental

El pH en las muestras de agua superficial presenta valores entre 7,38 y 7,50 (muestras U y S respectivamente; Tabla 6), mientras que en las muestras de agua

subterránea el pH varió entre 4,26 y 7,24 (muestras Y y W respectivamente; Tabla 6). Además, se obtuvo un valor de pH de 3,84 para la muestra tomada en el efluente (muestra Z).

Los datos de conductividad eléctrica presentan valores entre 675 y 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para las muestras de agua superficial (muestras T y U; Tabla 6) y de 6590  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para la muestra del efluente (muestra Z; Tabla 6). Por otro lado, las muestras de agua subterránea presentan valores entre 5610 y 11590  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (V y X respectivamente; Tabla 6).

La composición química del agua respecto a la concentración en sulfatos registra variaciones tanto en las muestras de agua subterránea como superficial del Canal Este y efluente en diferentes sectores del área de estudio aledaña a la antigua fábrica de ácido sulfúrico (Tabla 6, Fig. 21). El agua subterránea presenta contenidos de sulfato entre 735,80 y 1819,06 mg/L, registrándose los valores más altos hacia el sector noreste del pasivo (muestra W; Fig. 21, Tabla 6) y los más bajos hacia el suroeste (muestra Y; Fig. 21, Tabla 6). Por su parte, en las muestras de agua superficial obtenidas del Canal Este el contenido de sulfato varía entre 13,63 y 25,44 mg/L (muestras T y U respectivamente; Fig. 21, Tabla 6), mostrando que las concentraciones de sulfatos no presentan variaciones importantes a lo largo del Canal Este. La muestra tomada en el efluente registra elevados contenidos de sulfato en comparación con las muestras de agua superficial anteriormente mencionadas, con valores de 1267,21 mg/L de sulfato (muestra Z en Fig. 21; Tabla 6).

Tabla 6. Valores de pH, conductividad eléctrica y concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  en las muestras de agua superficial, subterráneas y efluente.

<i>Muestra</i>	<i>Tipo</i>	<i>pH</i>	<i>CE (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</i>	<i><math>\text{SO}_4^{-2}</math> (mg/L)</i>
S	Superficial	7,50	853	20,44
T		7,40	675	13,63
U		7,38	900	25,89
V	Subterránea	5,82	5610	1008,32
W		7,24	11510	1819,06
Y		4,26	6440	735,80
X		6,84	11590	1301,28
Z	Efluente	3,84	6590	1267,21

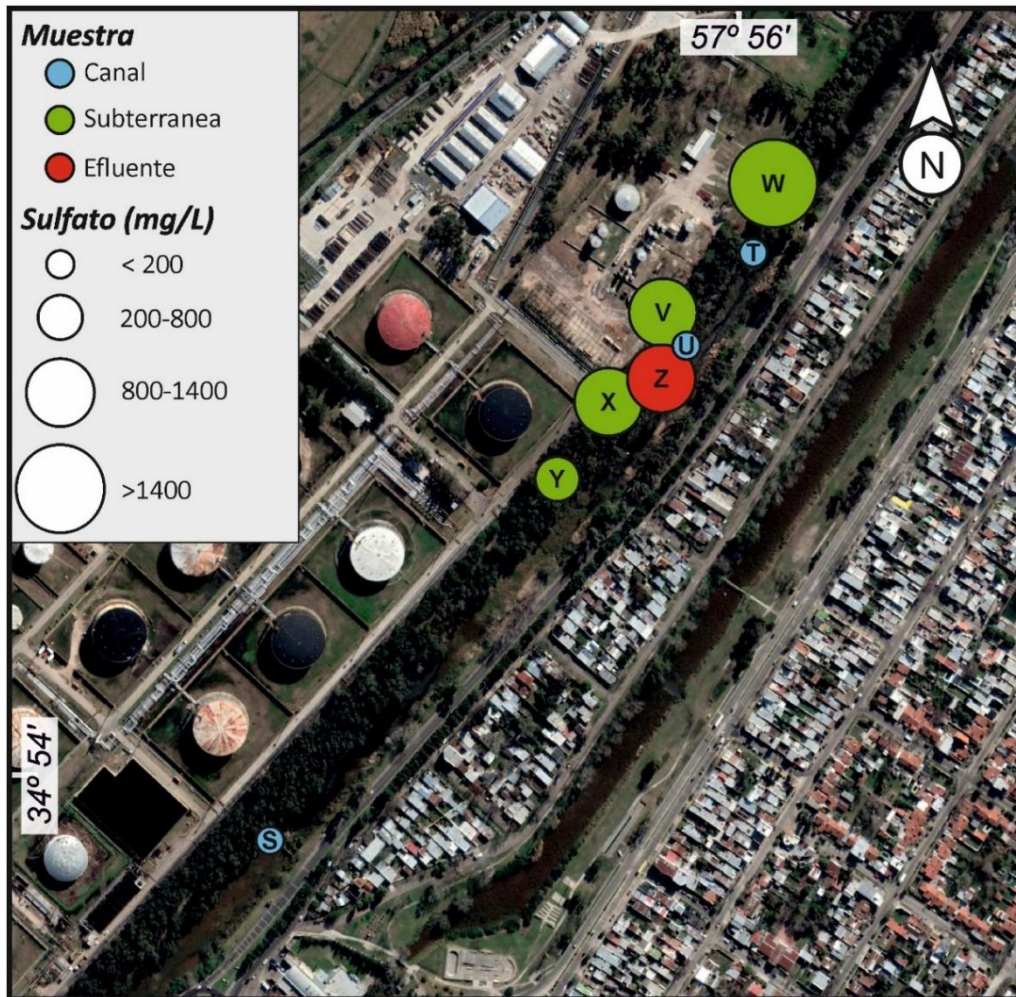


Figura 21. Contenido de sulfatos en muestras de agua subterránea, superficial y efluente.

## 6. DISCUSIÓN

Los pasivos ambientales constituyen, en la actualidad, una de las problemáticas más importantes que afecta tanto a la calidad de los suelos como del agua. Los estudios de drenaje ácido son frecuentes en pasivos ambientales asociados a desechos mineros derivados de la explotación de sulfuros (Pons, 1973; Nordstrom, 1982; Lin, 1997; Jennings et al., 2000; Ludwig et al., 2001; Devasahayam, 2006; Nieva et al., 2016; Idaszkin et al., 2017; Lecomte et al., 2017; Nieva et al., 2018). En este tipo de pasivos ambientales, los sulfuros se oxidan a sulfatos generando un drenaje ácido que afecta al suelo y libera al agua grandes cantidades de sulfatos y metales pesados (Lövgren et al., 1990; Turner y Kramer, 1992; Schwertmann y Fitzpatrick, 1993; Konner, 1993; Lin y Qvarfort, 1996; Lin, 1997; Bigham y Nordstrom, 2000; Yang et al., 2009). El pasivo ambiental estudiado, sin embargo, se compone principalmente por restos de azufre nativo, mezclados con material de construcción proveniente de la demolición de la antigua fábrica de ácido sulfúrico.

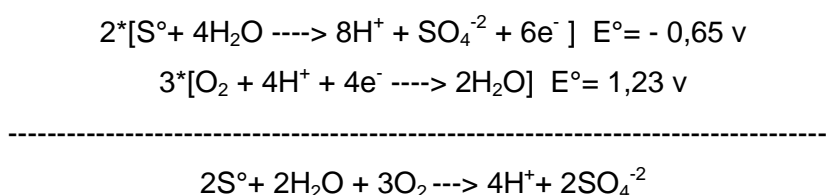
Los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio realizados sobre los sedimentos del pasivo ambiental evidencian que los residuos constituyen una fuente potencial para el desarrollo de un drenaje ácido en los sedimentos que afecta también al agua subterránea y superficial en los alrededores del pasivo. Los ensayos de incubación muestran como la interacción del agua con los sedimentos que componen al pasivo ambiental ocasiona una acidificación de los sedimentos, los cuales alcanzan valores de pH inferiores a 2 en el sector central del pasivo. Dentro de este ensayo, el agua del extracto obtenido representa al agua que, luego de interactuar con los sedimentos, puede infiltrar hacia el acuífero freático. Respecto de ésta, nótese que el descenso en el pH de los sedimentos es acompañado por un aumento en la conductividad eléctrica y contenidos de sulfato en el agua del extracto. Esto muestra que el pasivo ambiental afectaría al agua subterránea ocasionando un aumento en la concentración de sulfatos el cual sería también responsable del aumento en la conductividad eléctrica del agua subterránea. Asimismo, esta interacción del agua con los sedimentos afecta al agua del Canal Este, al cual ingresa desde el sector del pasivo ambiental por escurrimiento superficial o descarga de agua subterránea.

Por otro lado, los resultados obtenidos en los ensayos de pH de oxidación estarían representando la máxima acidez que pueden alcanzar los sedimentos, así como también la mayor cantidad de sulfatos que puedan ser liberados al acuífero. En estos ensayos, el área afectada por acidificación es mayor registrándose en la mayoría de las muestras valores de pH inferiores a 3. Respecto a la liberación de sulfatos, es importante señalar que aquí toman relevancia principalmente los procesos redox, por cuanto los sulfatos aquí liberados se asociarían mayormente a la oxidación del azufre nativo. Esto no descarta que existan otras fuentes de sulfatos (por ejemplo, yeso) que puedan liberarse en adición en los ensayos de incubación.

La determinación de pH, conductividad eléctrica y contenido de sulfatos efectuada en el agua subterránea extraída de pozos de exploración someros localizados en las adyacencias del pasivo ambiental, permite evidenciar la afectación que actualmente produce éste en el recurso hídrico subterráneo. Nótese que las muestras de agua subterránea localizadas en el sector del pasivo ambiental y aguas debajo de éste alcanzan valores de sulfatos superiores a 1400 mg/L, mientras que aguas arriba y en la zona de refinería éstos son inferiores a 200 mg/L (Logan et al., 1999; Ainchil y Kruse, 2002; Santucci et al., 2018). Por su parte, en el Canal Este los contenidos de sulfatos son bajos y esto puede explicarse por el lavado periódico que produce el ingreso de la marea en el canal. Cabe destacar que en zonas aledañas a la zona de estudio la presencia de facies sulfatadas se asocia a la oxidación de pirita sedimentaria, principalmente en las zonas de bañados (Logan y Nicholson, 1998), a

diferencia del sector del Polo Petroquímico donde los aportes de sulfatos derivan de residuos industriales (Santucci et al., 2018).

En relación a los procesos que involucran la generación del drenaje ácido acompañado de la liberación de sulfatos, éstos ocurrirían principalmente en la zona no saturada donde dominan condiciones oxidantes. Dentro de la zona no saturada, el agua de lluvia que infiltra en los sedimentos del pasivo ambiental entra en contacto con los fragmentos de azufre nativo el cual se oxida, mientras que el  $O_{2(g)}$  disuelto en el agua se reduce liberándose al agua en estas reacciones iones  $SO_4^{-2}$  y  $H^+$ , lo que causa la acidificación del medio.



El conjunto de estas reacciones explica la generación de drenaje ácido y el aporte de sulfatos hacia el agua subterránea con la infiltración del agua de lluvia. Sin embargo, no se descarta que puedan existir otras reacciones redox que estén involucradas en dichos procesos y afecten el pH del suelo y la calidad del agua subterránea.

## 7. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que el pasivo ambiental asociado a la antigua fábrica de ácido sulfúrico que se encuentra en un sector del Polo Petroquímico adyacente al Canal Este, constituye una fuente de drenaje ácido sulfatado que afecta localmente al suelo y al agua subterránea.

La presencia de importantes cantidades de azufre nativo en los sedimentos que componen el pasivo ambiental es la principal causa de generación de drenaje ácido sulfatado. Este pasivo ambiental se encuentra en la zona estudiada desde hace cerca de 50 años y es el responsable de las elevadas concentraciones de sulfatos registradas en el agua subterránea en las adyacencias del mismo. Por su parte, el agua del Canal Este es afectada en menor medida ya que el ingreso periódico de la marea permite la renovación y lavado del agua del canal.

Los ensayos de laboratorio efectuados (pH de oxidación e incubación) evidenciaron que los desechos constituyen una fuente potencial de drenaje ácido sulfatado que seguirá afectando a futuro aún más al suelo y agua subterránea. El

proceso por el cual el suelo se acidifica y libera importantes cantidades de sulfatos en solución al agua subterránea se asocia a que el azufre nativo reacciona con el agua de lluvia bajo condiciones oxidantes en la zona no saturada. La interacción con el agua de lluvia ocasiona la oxidación del azufre nativo liberando protones y sulfatos, que ingresan al agua subterránea con el agua de infiltración generando la acidificación del medio.

Los resultados obtenidos en esta tesis aportan datos de utilidad en el manejo de pasivos ambientales, los cuales constituyen una problemática de relevancia ambiental y cuya normativa para gestión y mitigación es aún un tema controversial. Asimismo, la investigación realizada contribuirá a definir las pautas de manejo que permitan llevar a cabo una remediación del predio que evite el continuo drenaje ácido de sulfato en el futuro.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- APHA (American Public Health Association), (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, twentieth ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Ainchil, J., Kruse, E. (2002). Características hidrogeológicas de la Planicie Costera en el Noreste de La Plata, Buenos Aires, Argentina. *Groundwater and Human Development. Mar del Plata (Argentina)*, 606-612.
- Bigham, J. M., Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 40(1), 351-403.
- Campbell, F.T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J.F. (1993). Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. edición. Weinheim-VCH, Deerfield Beach, Florida, USA, pp. 635-699.
- Cavallotto, J. L. (2002). Evolución holocena de la llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57(4), 376–388.
- De Sousa, C., (2001). Contaminated sites: the Canadian situation in an international context. *J. Environ. Manag.* 62 (2), 131e154.
- Devasahayam, S. (2006). Chemistry of acid production in black coal mine washery wastes. *International Journal of Mineral Processing*, 79(1), 1-8.
- Fucks, E., D'Amico, G., Pisano, M.F., Nuccetelli, G. (2017). Evolución geomorfológica de la región del Gran La Plata y su relación con eventos catastróficos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 74(2), 141-154.

- García, M.A., Chimenos, J.M., Fernández, A.I., Miralles, L., Segarra, M., Espiell, F., (2004). Low-grade MgO used to stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere* 56 (5), 481e491.
- Idaszkin, Y. L., Carol, E., Alvarez. M. (2017). Mechanism of removal and retention of heavy metals from the acid mine drainage to coastal wetland in the Patagonian marsh. *Chemosphere*, 183, 361-370
- Jennings, S. R., Dollhopf, D. J., Inskeep, W. P. (2000). Acid production from sulfide minerals using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry*, 15 (2), 235-243.
- Konner, Z. S. (1993) Comparative study of adsorption behaviour of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous system. *Environ Geol* 21: 242–250
- Konsten, C. J. M., Brinkman, R., Andriessse, W. (1988). A field laboratory method to determine total potential and actual acidity in acid sulphate soils. In *Selected papers of the Dakar symposium on acid sulphate soils: Dakar, Senegal, January 1986*, 106-134.
- Lecomte, K. L., Maza, S. N., Collo, G., Sarmiento, A. M., Depetris, P. J. (2017). Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1630-1647.
- Ley N° 14343. (2011). Regulación de la identificación de los Pasivos Ambientales. Decreto n° 148b del 29/12/2011. OPDS. Provincia de Buenos Aires.
- Lin, Z. (1997). Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden. *Environmental Geology*, 30(3-4), 152-162.
- Lin, Z., Quvarfort, U. (1996). Predicting the mobility of Zn, Fe, Cu, Pb, Cd from roasted sulfide (pyrite) residues—a case study of wastes from the sulfuric acid industry in Sweden. *Waste Management*, 16(8), 671-681.
- Lövgren, L., Sjöberg, S., Schindler, P. W. (1990). Acid/base reactions and Al (III) complexation at the surface of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5), 1301-1306.
- Logan, W., Nicholson, R. (1998). Origin of dissolved groundwater sulphate in coastal plain sediments of the Rio de la Plata, Eastern Argentina. *Aquatic-Geochemistry* 3, 305–328.
- Logan, W. S., Auge, M. P., Panarello H. O. (1999). Bicarbonate, sulfate, and chloride water in a shallow, clastic-dominated coastal flow system, Argentina. *Ground water* 37, 287–295.

- Ludwig, B., Prenzel, J., Obermann, P. (2001). Modelling ion composition in seepage water from a column experiment with an open cut coal mine sediment. *Journal of Geochemical Exploration*, 73(2), 87-95.
- Müller, H., (1994). Sulfuric acid and sulfur trioxide. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* 35, 141-211.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., Locati, F., García, M. G. (2016). Mineralogical control on arsenic release during sediment–water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. *Science of the Total Environment*, 550, 1141-1151.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., García, M. G. (2018). Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. *Environmental pollution*, 242, 264-276.
- Nordstrom, D. (1982). Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid sulfate weathering*, 10, 37-56.
- Santucci, L., Carol, E., Tanjal, C. (2018). Industrial waste as a source of surface and groundwater pollution for more than half a century in a sector of the Río de la Plata coastal plain (Argentina). *Chemosphere*, 206, 727-735.
- Santucci, L. (2020). Dinámica de la relación agua superficial - agua subterránea como condicionante de los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata.
- Schnack, E., Isla, F., De Francesco, F., Fucks, E. (2005). Estratigrafía del cuaternario marino tardío en la provincia de Buenos Aires. En De Barrio, R., Etcheverry, R., Caballé, M. y Llambías E. (eds.) Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires, 16 Congreso Geológico Argentino, Relatorio 159–182, La Plata.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R. W. (1993). Iron minerals in surface environments. *Catena Supplement*, 21, 7-7.
- Thorntwaite, C. W., Mather, J. R. (1957). Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publ. Climatol.*, 10 185–311.
- Turner, L. J., Kramer, J. R. (1992). Irreversibility of sulfate sorption on goethite and hematite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 63(1-2), 23-32.
- Pons, L. J. (1973). Outline of the genesis, characteristics, classification and improvement of acid sulphate soils. In Proceedings of the 1972 (Wageningen, Netherlands) *International Acid Sulphate Soils Symposium* (Vol. 1, pp. 3-27).
- QGIS.org (2020). QGIS Sistema de Información Geográfica. Proyecto de Fundación Geoespacial de Código Abierto. [Http://qgis.org](http://qgis.org).

- Watling, K. M., Ahern, C. R., Hey, K. M. (2004). 1 ACID SULFATE SOIL FIELD pH TESTS. Acid Sulfate Soils Laboratory Methods Guidelines. Queensland Department of Natural Resources, Mines and Energy, Indooroopilly, Queensland, Australia. p. H1-1 û H1-4.
- Yang, C., Chen, Y., Li, C., Chang, X., Wu, Y. (2009). Trace element transformations and partitioning during the roasting of pyrite ores in the sulfuric acid industry. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 835-845.