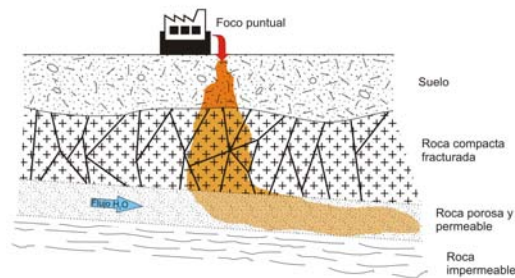


Transporte de contaminantes en aguas subterráneas

Ricardo Oyarzún L.

CEAZA-Chile



1.- Aspectos generales

1.1. Definiciones

Existen principalmente dos tipos de procesos físicos por los cuales los elementos químicos son transportados mediante fluidos en el medio ambiente: advección y difusión.

1.1.1. Advección

Este proceso se debe al movimiento del fluido, ya sea aire o agua (convección, término similar, normalmente se asocia al movimiento vertical de advección debido a diferencias de densidad). Luego un elemento químico presente en el aire o en el agua será pasivamente llevado por este movimiento advectivo de masas.

El movimiento advectivo es descrito matemáticamente por la dirección y la magnitud de su velocidad, dado que a pesar de la ocurrencia de dispersión, el centro de masa del elemento químico que es transportado por advección, se mueve a la velocidad promedio del fluido, siempre y cuando no se produzca adsorción y retardo (que será tratado más adelante).

La tasa a la cual un elemento químico es transportado por unidad de área (perpendicular a la dirección del movimiento) se expresa generalmente en términos de densidad de flujo (J) de acuerdo a la siguiente expresión: $J = C \cdot v$, donde J : densidad de flujo [M/L^2T], C : concentración del químico [M/L^3] y v : es la velocidad del fluido [L/T].

1.1.2. Difusión (transporte difusivo o "Fickiano")

En este segundo tipo de proceso, el elemento químico se mueve desde un lugar donde su concentración es relativamente alta hacia otro donde es menor, por efecto de un movimiento aleatorio de las moléculas (difusión molecular), a un movimiento aleatorio del aire o agua que acarrea al elemento químico (difusión turbulenta) o por una combinación de ambos.

La primera ley de Fick es usada para describir la densidad de flujo debido a difusión turbulenta (y también para difusión molecular), y se expresa, para una dimensión, como $J = -D(dC/dx)$, donde J : densidad de flujo [M/L^2T], D : coeficiente de transporte de masa de Fick [L^2/T], C : concentración del elemento o compuesto químico [M/L^3] y x : distancia sobre la cual se consideran cambios en la concentración [L].

La primera ley de Fick puede ser también expresada en 3 dimensiones usando notación vectorial en la forma $\vec{J} = -D\nabla C$, donde ∇ es el operador gradiente y D es similar en todas las direcciones

A veces el movimiento del fluido no es enteramente aleatorio, si no que posee un patrón discernible pero complejo de caracterizar. Además, la velocidad de movimiento del fluido es relativamente baja, por lo que no se produce un efecto de remolino que caracteriza la difusión turbulenta. En este caso, típico de las aguas subterráneas, el agua sigue un camino tortuoso alrededor de las partículas del suelo en la medida que se traslada desde un punto a otro, como se esquematiza en la figura 1.

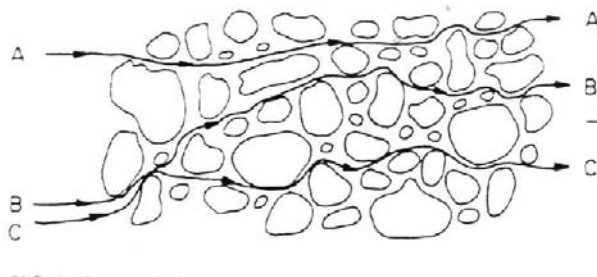


Figura 1. Transporte por dispersión ("Fickiano") en la medida que el agua fluye por un medio poroso como el suelo.

Es así como, la tortuosidad provoca una mezcla y en definitiva el transporte del químico desde zonas de alta concentración a zonas de menor concentración.

Este proceso de transporte se denomina dispersión, y a pesar de la diferente causa que origina la mezcla, el transporte neto de masa es análogo a aquel causado por difusión turbulenta, por lo que es tratado comúnmente como un proceso "Fickiano" (expresado por la primera ley de Fick). La diferencia sólo es que D se conoce ahora como coeficiente de dispersión mecánica [L^2/T]. En una dimensión, este coeficiente puede ser determinado como $D = \alpha \cdot v$, donde α : dispersividad del acuífero, aproximadamente igual al diámetro medio de las partículas que conforman el acuífero [L], y v : velocidad del flujo, [L/T].

Dado que el agua (fluido) puede moverse libremente alrededor de los granos o partículas del suelo, se reconocen dos tipos de dispersión, representadas en la figura 2: longitudinal (D_L), que se produce a lo largo de las líneas de flujo, y transversal (D_T), causada por el paso hacia líneas de flujo adyacentes como consecuencia de difusión.

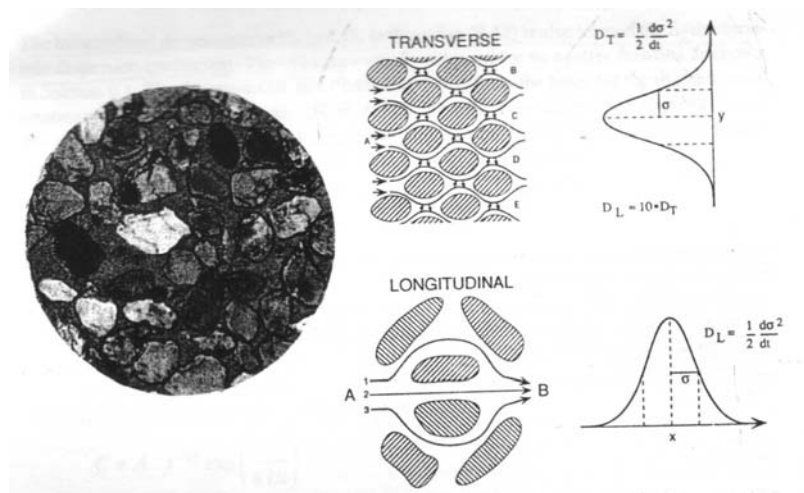


Figura 2. Dispersión longitudinal y transversal vistas a escala microscópica.

Tal como se aprecia en la figura, el fenómeno de dispersión posee una naturaleza probabilística, es decir, la "elección" del fluido de ir hacia la izquierda o derecha cuando se encuentra con una partícula de suelo conlleva automáticamente a una interpretación probabilística del proceso (el flujo

es desviado tantas veces que se obtiene una distribución normal o gaussiana de las líneas de flujo). Esto se ve reflejado en las ecuaciones que definen el transporte de contaminantes en aguas subterráneas y que serán analizadas a continuación. En un acuífero anisotrópico, los componentes de D presentan una relación diferente con respecto a la velocidad del agua dependiendo de la dirección del flujo y de los ejes de anisotropía. Sin embargo, para flujos en 2 ó 3 dimensiones, la dispersión longitudinal (en la dirección del flujo) suele ser mucho mayor que la dispersión transversal (perpendicular al flujo).

Finalmente, es interesante señalar que el proceso de difusión, en pequeños períodos de tiempo, puede ir a la par con el proceso de advección, pero para grandes períodos de tiempo (y, por lo tanto, para grandes distancias), el flujo advectivo se vuelve cada vez más importante (excepto para el caso de acuícluos y acuitardos, donde el flujo advectivo es usualmente insignificante). Además, la dispersividad que ocurre en los acuíferos tiende a aumentar con la distancia, por lo que se considera como una propiedad escala-dependiente, en contraste con los valores que se obtienen a partir de ensayos en columnas u observaciones puntuales. Esto se puede expresar a modo general como $\alpha_L = 0,1 * x$, es decir, la dispersividad longitudinal es alrededor de un 10% de la distancia recorrida.

Relacionado con lo anterior, se reconoce que la dispersión puede ocurrir también a grandes escalas, como por ejemplo el caso de aguas subterráneas que deben desviarse cuando se encuentran con zonas con suelos de relativamente baja permeabilidad o por efecto de depósitos estratificados con intercalación de materiales de diferentes conductividad hidráulica. En este caso, ya no es el tamaño de partícula individual si no los tiempos de flujo variables a lo largo de zonas de baja permeabilidad lo que determina la dispersividad. A esta escala, el proceso se denomina macrodispersión.

1.2. Balance de masa en un volumen de control infinitesimal: ecuación de advección-dispersión-reacción

Esta ecuación, que describe el principio de conservación de masas en un volumen infinitesimal, establece que la tasa de cambio de almacenamiento del compuesto o elemento químico en cualquier punto del espacio, dC/dt , es igual a la razón de ingreso y salida del químico por medios físicos, más la razón de producción interna (fuentes menos sumideros). Los ingresos y salidas ocurren por

medios físicos, advección y difusión (transporte "Fickiano"), y se expresan en términos de la velocidad del fluido (v), el coeficiente de difusión/dispersión (D), y el gradiente de concentración del químico en el fluido (dC/dx). Las entradas y salidas asociadas con fuentes o sumideros internos se denotan por r . Así, en una dimensión, la ecuación para un punto fijo es

$$\frac{dC}{dt} = -v * \frac{dC}{dx} + \frac{d}{dx} \left(D * \frac{dC}{dx} \right) + r \quad [1]$$

Esta ecuación nos dice que la concentración del elemento o compuesto puede cambiar (dC/dt) si existe una concentración diferente en alguna parte del fluido y esta es transportada al punto de interés ($v * dC/dx$), o debido al transporte "Fickiano" si es que existe una variación espacial en la concentración del fluido ($(d/dx)(D * (dC/dx))$). Cambios en la concentración también pueden ocurrir como consecuencia de reacciones biológicas o químicas, que remueven o introducen el compuesto o elemento de interés (r).

Esta expresión constituye una poderosa herramienta que puede ser aplicable en situaciones ambientales de gran escala. Su integración corresponde a la solución matemática para el estudio de la distribución y concentración de elementos químicos en muchos sistemas físicos.

Para una situación tridimensional, la ecuación de advección-dispersión-reacción puede ser sucintamente representada usando notación vectorial, donde ∇ es el operador gradiente, de la siguiente forma, asumiendo que D es igual en todas las direcciones:

$$\frac{dC}{dt} = -\vec{V} * \nabla C + \nabla * D(\nabla C) + r$$

1.3. Reacciones de superficie

Las reacciones entre los solutos y la superficie de los sólidos juega un importante rol en el control de la composición química de las aguas subterráneas. Además, pueden retardar e incluso minimizar el transporte de contaminantes.

Las relaciones de equilibrio entre el agua que contiene un elemento traza y los sólidos granulares que conforman el acuífero se representan a través de isothermas de adsorción, que se pueden

determinar experimentalmente ("bach test"). Las isothermas no tienen una forma definida, pudiendo ser lineal cóncava, convexa, o una combinación de ellas, como se muestra en la figura 3.

Dos de las relaciones más comunes son la isoterma del tipo Freundlich $S = KC^n$, y la del tipo Langmuir: $S = (Q^0KC) / (1+KC)$, donde K : es el coeficiente de partición que refleja la magnitud de la sorción, n es una constante (normalmente entre 0,7 y 1,2) y Q^0 : capacidad de sorción máxima de la superficie.

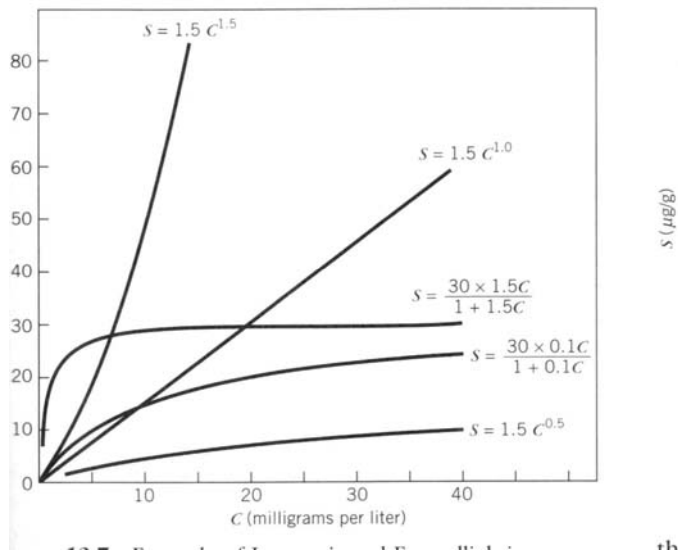


Figura 3. Ejemplos de isothermas de adsorción tipo Freundlich y Langmuir

Una isoterma de Freundlich con $n=1$ es un caso especial ya que este tipo de isoterma, lineal, es de fácil incorporación en los modelos de transporte de masa. Así, esta relación se expresa como $S = K_dC$, donde K_d : coeficiente de distribución (pendiente de la línea de adsorción) se expresa en $[L^3/M]$

1.4. Modelación del transporte de contaminantes disueltos, aproximación analítica

1.4.1. Base teórica

Las soluciones analíticas han probado ser de mucha importancia para el estudio de los procesos de transporte de contaminantes en aguas subterráneas. Reescribiendo la ecuación [1] como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ y considerando las siguientes condiciones iniciales o de borde: } C(0,t) = C_0$$

(para $x = 0$ y para todo tiempo, la concentración es C_0 , es decir, fuente continua) y $C(x,0) = 0$ (para todo punto x , al tiempo 0, la concentración es 0), es posible obtener una solución exacta de la ecuación de advección-dispersión para una fuente continua, que se conoce como ecuación de Ogata-Banks (1961) y se expresa como:

$$[2] \quad \frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} * \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{(x-vt)}{2(Dt)^{1/2}} \right] + \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc} \left[\frac{(x+vt)}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right), \text{ donde}$$

D : coeficiente de dispersión hidrodinámica

erfc : función del error complementario

v : velocidad lineal del agua subterránea.

Dado que el segundo término de la ecuación [2], suele carecer de importancia para muchas situaciones prácticas, y si se considera que $D = \alpha_x v$ (al ignorar el efecto de la difusión en la dispersión hidrodinámica), la ecuación [2] puede reescribirse como:

$$[3] \quad \frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} * \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{(x-vt)}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right] \right)$$

La función del error complementario aparece frecuentemente en soluciones de la ecuación de advección-dispersión. Es una función tabulada, por lo que gráficos o tablas nos entregan valores numéricos. En general resulta conveniente expresarla como $\operatorname{erfc}(\beta)$, donde

$$\beta = \frac{x-vt}{2(\alpha_x vt)^{1/2}},$$

siendo β el argumento de la función del error complementario. Valores para $\operatorname{erfc}(\beta)$ y $\operatorname{erf}(\beta)$ (o función del error de β) para varios valores del argumento β se presentan en la tabla 1.

β	Erf (β)	Erfc (β)
0	0	1.0
0.1	0.11246	0.88754
0.2	0.22270	0.77730
0.3	0.32863	0.67137
0.4	0.42839	0.571608
0.5	0.52050	0.47950
0.6	0.60386	0.39614
0.7	0.67780	0.322120
0.8	0.74210	0.25790
0.9	0.79691	0.20309
1.0	0.84270	0.15730
1.1	0.88021	0.11970
1.2	0.91031	0.08969
1.3	0.93401	0.06599
1.4	0.95229	0.04772
1.5	0.96611	0.03390
1.6	0.97635	0.02365
1.7	0.98379	0.01621
1.8	0.98909	0.01091
1.9	0.99279	0.00721
2.0	0.99532	0.00468

Tabla 1. Valores de *erfc* (β) y *erfc* (β) para valores positivos de β .

Ahora bien, el argumento de *erfc* posee un significado físico. Comenzando con el numerador, $x-vt$ (ambas longitudes) identifica el punto de observación x con respecto al frente advectivo vt . El punto de observación puede estar en uno de tres posibles lugares: (a) en el frente advectivo, (b) adelante o (c) atrás del frente.

a) En el frente advectivo, $x = vt$, luego $x - vt = 0$, $erfc(0) = 1$ y la ecuación [3] queda simplemente como $C = 0,5 C_0$, lo que se puede observar en la figura 4.

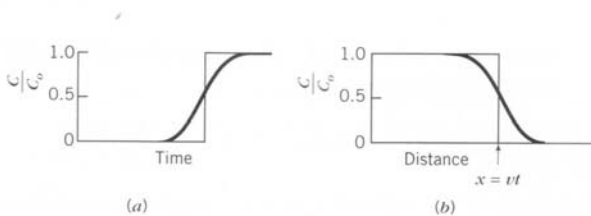


Figura 4. Curvas de avance en una columna

b) Más allá del frente advectivo, donde $x \gg vt$, el argumento β es positivo y tiende a infinito, por lo que $erfc(\infty) = 0$ y, de la ecuación [3], $C = 0$. En otras palabras, el punto de observación se encuentra tan lejano de la zona de dispersión que no se ha generado mezcla y la concentración original del fluido es la que se observa.

c) Si el punto de observación está detrás del frente advectivo, $x < vt$ y, por lo tanto, $\beta < 0$, y en la medida que tiende a $-\infty$, $erfc(-\infty)$ tiende a 2, lo que se observa mejor en la figura 5, y significa que $C = C_0$.

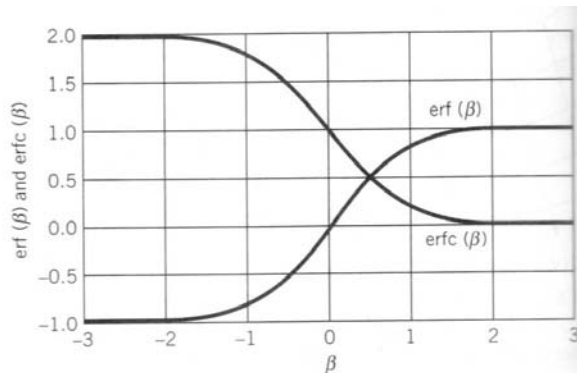


Figure 18.3 erf (β) and erfc (β) plotted versus β .

Figura 5. Gráfico de $erf(\beta)$ y $erfc(\beta)$ versus β

De este modo, se advierte que la expresión [3] nos entrega información sobre la dispersión longitudinal. En primer lugar, sólo considera el movimiento de masa adelante del frente advectivo en un tubo de flujo. Además, en la medida en que la distancia en la cual se ubica el frente advectivo desde la fuente continua se incrementa, con el paso del tiempo, la dispersión de vuelve mayor en torno del frente advectivo. Finalmente, en alguna posición $x \ll vt$, la concentración se mantiene igual a la de la fuente original C_0 .

La solución de Ogata-Banks no es una "ecuación de campo" si no de laboratorio debido a que sin importar cuan lejos esté el punto de observación de la fuente continua, predice que la concentración máxima será eventualmente igual a la concentración de la fuente. Esta condición es irrealista, pero corresponde a la naturaleza de los modelos que sólo consideran advección y dispersión longitudinal como procesos operativos.

Para una fuente puntual o discontinua la solución para un flujo unidimensional de la ecuación de advección-dispersión, para las condiciones iniciales en que $C = C_0$ cuando $t = t_0$ (es decir, la concentración es máxima al momento de la inyección del elemento o sustancia) se expresa como:

$$[4] \quad C(x,t) = \frac{N}{n\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-vt)^2 / 4Dt} , \text{ donde } C(x,t): \text{ es la concentración del trazador [M/L}^3], N: \text{ es la}$$

masa de trazador inyectado por unidad de área de columna [M/L²], x : distancia a favor del gradiente desde el punto de inyección [L], D : coeficiente de transporte de Fick [L²/T], n : porosidad [L³/L³], t : es el tiempo desde la inyección [T], y v : es la velocidad del flujo [L/T].

La ecuación [4] muestra que la concentración máxima disminuye en la medida que aumenta el tiempo y la distancia recorrida en la columna, como se muestra en la figura 6.

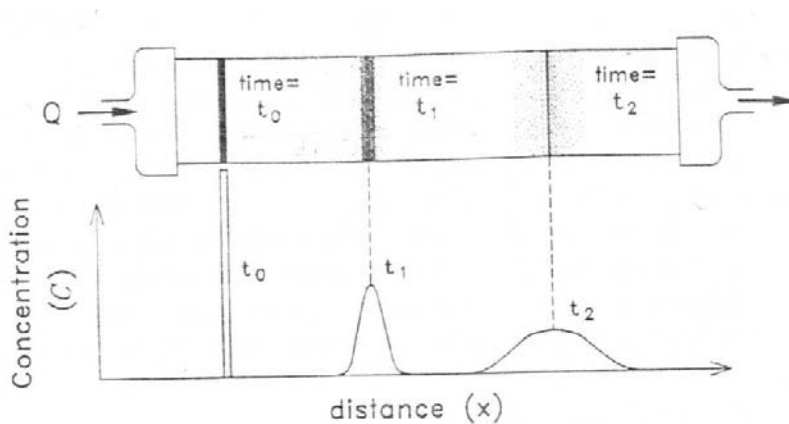


Figura 6. Dispersión de un trazador inyectado puntualmente en un experimento de columna

Cabe destacar que la ecuación [4] presenta esencialmente la forma de la función de distribución normal $n(x) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(x-x_0)^2 / 2\sigma^2}$, donde x_0 es el promedio (en [4] $x_0=0$) y σ^2 es la varianza de la distribución, lo que confirma lo señalado previamente en el sentido que la difusión o dispersión pueden ser vistos básicamente como procesos estadísticos-probabilísticos.

Finalmente, es importante señalar que en el caso de sustancias radioactivas se debe agregar, tanto a la ecuación [3] como la [4] el término e^{-kt} , donde k corresponde a la constante de decaimiento de primer orden.

1.4.2. Ecuación de retardo

La ecuación que gobierna el transporte de masas considerando adsorción lineal se expresa como

$$[5] \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_x}{Rf} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{V_x}{Rf} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad \text{donde } Rf = 1 + \left(\frac{1-n}{n} \right) \rho_s K_d. \text{ Así, el efecto de la sorción es}$$

disminuir el valor de los parámetros de transporte D y v . La solución a [5], para las mismas condiciones usadas en la ecuación de Ogata-Banks (1961) y considerando una fuente continua queda como:

$$[6] \quad \frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} * \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{(Rfx - v_w t)}{2(\alpha_x v_w t Rf)^{1/2}} \right] \right).$$

Cabe hacer notar que si $Rf=1$, se obtiene la ecuación [3]. Además, v_w es la velocidad del agua, que no coincide con la velocidad de las especies sometidas a adsorción. En términos simples, la velocidad del contaminante es menor que la del agua subterránea, condición representada por la siguiente expresión conocida como ecuación de retardo:

$$[7] \quad v_c = \frac{v_w}{Rf} = \frac{v_w}{1 + \frac{(1-n)}{n} * \rho_s * K_d}.$$

Esta ecuación ha sido de gran utilidad en la evaluación de problemas de contaminación por compuestos orgánicos, y en menor grado, para compuestos radioactivos y metales traza.

1.4.3. Ejemplos de uso de la solución de Ogata-Banks

a) A través de una columna cilíndrica de 10 cm de diámetro y 1,5 m de largo, llena con arena, de 0,5 mm de diámetro, se hace circular una solución salina con una concentración inicial de 5 mg/L con una velocidad de flujo de 1 m/hora. Determinar la concentración de sal a una distancia de 0,9 m del inicio de la columna transcurridos 60 minutos.

Solución: En primer lugar se determina D considerando que $D = \alpha x * V$

$\Rightarrow 0,05 \text{ (mm)} * 1 \text{ (m/hr)} * (1 \text{ m} / 1000 \text{ mm}) = 5 * 10^{-4} \text{ (m}^2\text{/hr)}$. Luego, usando la ecuación [3], se tiene

$$C(x, t) = \frac{1}{2} * 5 \text{ (mg / L)} * \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{(0,9 \text{ (m)}) - 1 \text{ (m / hr)} * 1 \text{ (hr)}}{2(5 * 10^{-4} \text{ (m}^2 \text{ / hr)} * 1 \text{ (hr)})^{1/2}} \right] \right) \Rightarrow C = 2,5 * \operatorname{erfc}(-2,2) \Rightarrow C =$$

4,995 mg/L

b) Un elemento que no es adsorbido avanza en una columna de 30 cm de longitud a una velocidad de 0,01 cm/s. Una proporción de C/C_0 de 0,42 se mide a los 46,6 minutos después de iniciada la prueba. Determine la dispersión longitudinal.

Usando nuevamente la ecuación [3] se tiene:

$$0,42 = \frac{1}{2} * \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{(30 - 28)}{2(\alpha_x 28)^{1/2}} \right] \right) \Rightarrow 0,84 = \operatorname{erfc}(\beta) \Rightarrow \beta = 0,14 . \text{ Luego reemplazando en}$$

$$\beta = \frac{x - vt}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \text{ se tiene } 0,14 = \frac{30 - 28}{2(\alpha_x 28)^{1/2}} \Rightarrow \alpha_x = 1,8 \text{ cm.}$$

1.4.4. Dispersión transversal

La figura 7 ilustra el modelo advectivo con dispersión transversal (lateral). La masa no está restringido a un solo tubo de flujo, si no que se esparce en una dirección transversal al flujo tanto en forma lateral como vertical.

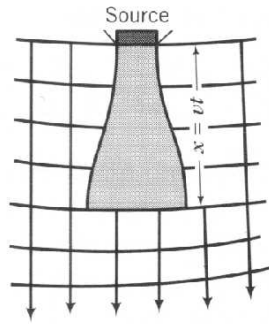


Figura 7. Advección y dispersión transversal

Las concentraciones, C , son siempre menores que la de la fuente, C_0 , excepto en $x = 0$. Esto se debe a que la masa se distribuye igualmente en la pluma del contaminante, pero el volumen ocupado aumenta en la medida que se incrementa la distancia desde la fuente.

En el caso de la dispersión transversal, las dimensiones y geometría de la fuente originaria adquiere importancia en la definición de las ecuaciones que gobiernan el transporte de contaminantes, lo que dificulta la solución analítica del problema.

1.4.5. Modelos tridimensionales de transporte

El transporte multidimensional incluye advección y dispersión longitudinal y transversal, como se aprecia en la figura 8.

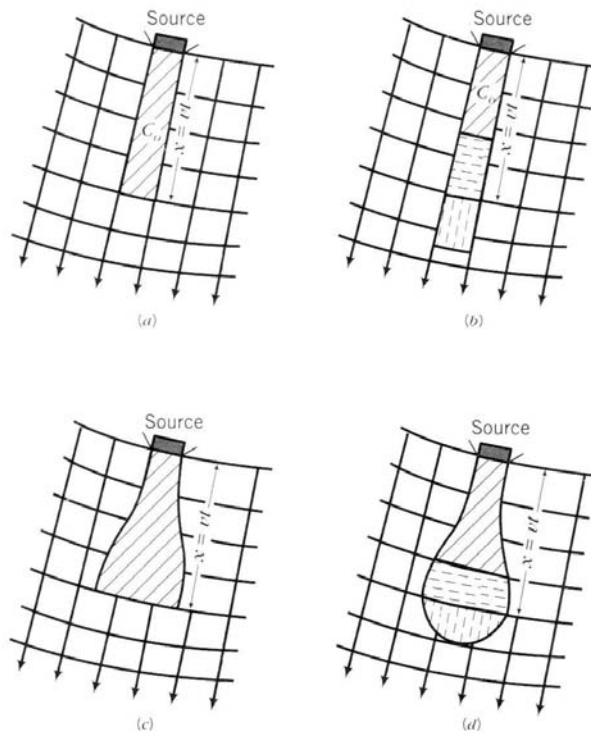


Figura 8. Idealización de los procesos de dispersión considerando a) sólo un tubo de flujo; b) dispersión longitudinal; c) dispersión transversal y d) dispersión longitudinal y transversal

La forma más compleja de la ecuación de advección dispersión capaz de ser solucionada en forma analítica incluye 3 componentes de dispersividad, una velocidad advectiva constante, y un término cinético, y se expresa como:

$$[8] \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{k}{n} C$$

matemática.

Las soluciones de la ecuación [8] permiten determinar la distribución de concentraciones resultantes tanto para fuentes continuas como puntuales.

a) Fuente continua. La solución analítica de [8] se expresa como

$$\frac{C(x, y, z, t)}{C_0} = \left(\frac{1}{8}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{(x-vt)}{2(\alpha_x vt)^{1/2}}\right] \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{(y+Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{(y-Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}}\right] \right\} \left\{ \operatorname{erf}\left[\frac{(z+Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{(z-Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}}\right] \right\}$$

b) Fuente puntual instantánea. La solución analítica de [8] es

$$C(x, y, z, t) = \left[\frac{C_0 V_0}{8(\pi t)^{3/2} (D_x D_y D_z)^{1/2}} \right] \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_x t} - \frac{y^2}{4D_y t} - \frac{z^2}{4D_z t} - \lambda t \right]$$

2.- Metales pesados en aguas subterráneas

El tema de los metales pesados (elementos de transición, ubicados al centro de la tabla periódica) en aguas subterráneas tiene dos aspectos: a) las condiciones químicas bajo las cuales los elementos se mantienen en solución y, por lo tanto, pueden ser transportados, y b) las interacciones químicas del agua subterránea en el acuífero, ya sea con minerales o materia orgánica sólida o con otros fluidos (mezcla de aguas). De hecho, de todos los procesos que influyen el transporte de solutos, la disolución y precipitación son dos de los más importantes en términos de su influencia en la química de las aguas subterráneas.

En general, los metales en aguas subterráneas son más móviles en ambientes ácidos o de bajo pH, bajo la forma de iones metálicos con carga. Sin embargo, existen condiciones diferentes para los distintos metales bajo las cuales éstos se presentan en solución o precipitan, lo que condiciona evidentemente la posibilidad de ser transportados en los sistemas de aguas subterráneas. De hecho, a pH muy básicos algunos metales (Se, V, As, Cr) pueden volver a movilizarse bajo la forma de aniones solubles complejos, formando hidroxicomplejos. Además, el potencial redox (Eh) influye en el estado (oxidado o reducido) del ión metálico y, por lo tanto, su mayor o menor movilidad.

Considerando lo anterior, se analizará a continuación algunos aspectos básicos de solubilidad y precipitación de elementos químicos, haciendo referencia a la situación particular de algunos metales de importancia. Posteriormente se .

2.1. Condiciones químicas bajo las cuales los elementos están en solución

2.1.1. Base conceptual

2.1.1.1. Tipos de soluciones

Un elemento químico puede estar en solución bajo diferentes formas.

a) Solución iónica. Es el caso de la sal común, asociado directamente a la ionización de un compuesto formado por un catión y un anión: $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. La solubilidad de distintas sales se expresa por su producto de solubilidad (Kps), que es el producto de las concentraciones molares de los elementos que conforman la sal.

Cuando existen otros iones presentes en la solución, el valor de solubilidad de un sólido es diferente a su valor en agua pura, disminuyendo por el efecto del "ión común" (por ejemplo, si se agrega NaCl a una solución que contiene CaCl_2 , aumenta la concentración relativa del Cl y disminuye la del Ca^{2+}).

b) Solución iónica compleja. Similar al anterior, sólo que en este caso el metal está disuelto en forma de un complejo (2 o más átomos). Por ejemplo, Hg^{2+} forma con S^{2-} un sulfuro muy poco soluble, $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}$; pero en exceso de S^{2-} , la reacción es $\text{HgS} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HgS}_2^{2-}$, el cual es un ión complejo soluble (es decir, su K_{ps} con Na^+ u otros metales es alto).

c) Solución molecular. Es el caso del azúcar disuelto en agua, no como ión si no en forma de moléculas.

d) Solución Coloidal. Corresponde a sustancias disueltas en grandes "agrupaciones moleculares" que no precipitan debido a que poseen cargas eléctricas similares en superficie que les impide unirse y flocular. Es el por ejemplo del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en condiciones de pH intermedio, en que se "cubre" de cargas eléctricas negativas. Esto además le permite atraer cationes (por ejemplo Cu^{2+}).

2.1.1.2. Procesos que llevan a la precipitación de metales

Es importante conocer los procesos que influyen en la presencia de metales en solución o su precipitación, ya que ello influirá en la posibilidad de que cierto metal sea transportado en los sistemas de aguas subterráneas o no. De hecho, este fenómeno remueve gran parte de los metales presentes en la pluma de un contaminante de pH bajo en la medida que la dispersión y otros procesos favorecen un aumento del pH del agua subterránea.

a) Saturación. Ocurre cuando se sobrepasa el K_{ps} . Se debe recordar que la solubilidad práctica de un metal está dada por la concentración del anión con el cual posee un K_{ps} más bajo.

b) Hidrólisis. El fenómeno de hidrólisis implica un cambio del pH del agua (recordar que $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$) debido a que en la presencia de un catión débil se forma un hidróxido no disociado (no ionizado) o bien un ácido no disociado.

En el caso de la hidrólisis de un catión débil, como el Al^{3+} , ocurre una acidificación del medio. Consideremos por ejemplo el caso de sulfato de aluminio. Su disociación será $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ mientras que simultáneamente se tiene $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^{2-}$ (siempre existe un pequeño grado de disociación de la molécula de agua). Entonces, el SO_4^{2-} puede reaccionar con 2H^+ , formando H_2SO_4 , pero éste se disocia de inmediato (no "pasa nada"): $\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. En cambio, $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$, hidróxido que no se ioniza, si no que tiende a flocular y precipitar. Por lo tanto, el agua queda "empobrecida" en $[\text{OH}^-]$ ("se va" con el Al^{3+}), por lo que el pH pasa a ser ácido (queda un exceso de $[\text{H}^+]$).

La tendencia de los cationes a hidrolizarse (potencial) depende de la relación entre su radio iónico y su valencia ($\text{Pot} = \text{Radio} / \text{Valencia}$), en un "fenómeno" inverso a la tendencia a ionizarse y mantenerse en solución. Los de valencia +1 y +2 no tienden a hidrolizarse, pero sí los de valencia +3. Por eso que, por ejemplo, cuando el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , se produce una hidrólisis. Esto implica que un proceso de oxidación puede conllevar uno de hidrólisis, y de ahí la importancia de los diagramas Eh-pH (redox), de uso común en estudios de problemas ambientales relacionados con actividad minera como es el caso del drenaje ácido, que será tratado más adelante. Los diagramas redox son así usados para expresar la estabilidad de las especies disueltas y de los minerales como función del pH y del Eh.

2.1.2. Procesos Redox y diagramas Eh-pH

Las reacciones de oxidación-reducción, normalmente mediadas por bacterias que las utilizan como fuente de energía, implican la transferencia de electrones desde un átomo hacia otro, y se caracterizan por ser generalmente lenta. De hecho, se conocen como reacciones cinéticas, caracterizadas por que progresan de un modo paulatino, su velocidad de reacción es lenta y dependen en gran parte de la presencia de catalizadores, a diferencia de las reacciones de equilibrio que son reacciones instantáneas o suficientemente rápidas respecto al transporte de solutos.

Los procesos redox tienen un papel importante en los problemas de contaminación de aguas subterráneas. En el caso de iones metálicos, influyen en su capacidad de ser transportados en solución.

Cuando se produce una “semi-reacción” de oxidación-reducción (se habla de semi-reacción ya que, para que exista una oxidación, o pérdida de electrones, debe producirse también una reducción, que reciba los electrones cedidos), por ejemplo $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$, es posible establecer el potencial eléctrico (voltaje) que ella implica.

La suma de los distintos estados correspondientes a los diversos pares de óxido-reducción de un ambiente dado se denomina su Eh.

En el caso del Fe, por ejemplo, se tiene una familia de curvas, que dependen en parte de la concentración de Fe), como se presenta en la figura 9.

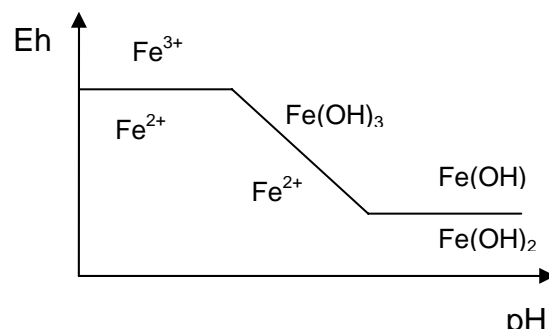


Figura 9. Esquema del diagrama Eh-pH para el Fe

A la izquierda, existe Fe^{3+} a mayores valores de Eh (es decir, ambientes más oxidantes) y Fe^{2+} a valores menores. Además, dado que a pH bajo existe una concentración también baja de OH^- , el Fe^{3+} no se hidroliza. Sin embargo, en la medida que aumenta el pH, se necesita un menor potencial Redox (Eh) para que el Fe^{2+} se oxide y luego hidrolice.

Existen ecuaciones de primer grado que relacionan pH con Eh para las reacciones $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ y $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, como por ejemplo:

$$\text{Eh} = 1,06 - 0,1777 \text{ pH} ; [\text{Fe}^{2+}] = 1\text{M} , \text{ ambiente ácido}$$

$$\text{Eh} = 0,27 - 0,059 \text{ pH} , \text{ ambiente alcalino.}$$

2.1.3. Ejemplo de comportamiento químico de ciertos metales en sistemas acuosos

a) Metal que precipita al formar compuestos de bajo Kps: Cuando los minerales se oxidan, se forman sulfatos (dado que son sulfuros como PbS, CuS, ZnS, CuFeS₂). Luego, en el caso del plomo, cuyo sulfato y carbonato (dos iones principales y "obscuros") tienen bajo Kps, éste tiende a precipitar, por lo que generalmente está en muy bajas concentraciones en aguas subterráneas y también superficiales, excepto en aquellas del tipo clorurado, pobres en sulfatos y carbonatos.

b) Metal que precipita al hidrolizarse: Es el caso del Cu, en medios levemente ácidos a neutros. La reacción se escribe como $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$

c) Metal que se hidroliza al oxidarse: Es el caso del Fe. En sistemas de aguas subterráneas, en los cuales generalmente existen ambientes moderadamente reductores, el Fe²⁺ se mueve sin grandes problemas. Pero cuando el agua subterránea aflora en vertientes, y si la cantidad de Fe²⁺ es importante, se forman costras de color rojizo, producidas por precipitaciones de Fe(OH)₃, debido a que el ambiente superficial oxigenado lo lleva a oxidarse y, por lo tanto, a hidrolizarse.

d) Metal que, al contrario del Fe, migra en condiciones alcalinas y oxidantes: Es el caso del molibdeno, el cual es muy soluble en esas condiciones. La reacción se expresa como $\text{MoO}_3 + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, siendo el MoO₄²⁻ un ión metálico complejo. Esto ocurre por ejemplo en los tranques de relaves de minerales ricos en Mo, como los pórfidos cupríferos (El Teniente), que almacenan el residuo de la concentración de minerales de Cu.

e) Metal que precipita al encontrar ambientes reductores: Es el caso del uranio, el cual se moviliza con facilidad en ambientes acuáticos, superficiales o subterráneos, en forma del ión uranilo (de valencia +6): UO₂²⁺. Sin embargo, si existen zonas ricas en materia orgánica en el acuífero, entonces ocurre la precipitación de este ión, lo que se expresa como $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2 \downarrow$

2.2. Interacciones químicas del agua subterránea en el acuífero

2.2.1. Interacciones con la fase sólida

La litología de los acuíferos es determinante en la composición del agua subterránea, modificando la proporción de cationes y aniones

Estas interacciones pueden ocurrir ya sea con cristales (granos clásticos) o bien con material de la matriz, arcillas, con o el "cemento" de la roca. Por ejemplo, en acuíferos con presencia de CaCO_3 , la interacción con el agua le confiere un pH cercano a 8.0, lo que puede llevar a la precipitación de metales que se hidrolizan bajo tales condiciones, como el Cu. De igual forma, puede causar la precipitación del metal como carbonato, si este tiene bajo Kps, como ocurre con el caso del Pb, ya expuesto (PbCO_3).

En el caso de arcillas, al igual que materia orgánica activa, puede producirse cambio de bases o adsorción, donde la arcilla (preferentemente la montmorillonita) recibe un catión metálico a cambio de H^+ o de otro catión, modificando la composición del agua. Similar fenómeno ocurre con los minerales denominados zeolitas.

Con respecto a acuíferos formados por rocas ígneas, las reacciones agua-acuífero (material sólido) tienden a neutralizar o hacer levemente básico el pH del medio, por efecto de la hidrólisis de los silicatos, lo que se puede expresar en las siguientes relaciones $2\text{H}^+ + \text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ (neutraliza acidez) , o bien $\text{MgSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2(\text{OH})^-$ (confiere acidez).

2.2.2. Interacciones con la fase líquida

Pueden ocurrir de dos maneras. La primera corresponde a mezclas de aguas subterráneas de distinta procedencia en un sector del acuífero. Su resultado puede ser la precipitación de distintos metales y aniones, ya sea por cambio de pH o por la formación de compuestos de bajo Kps. Por ejemplo, supóngase el caso de aguas que poseen BaCl_2 . Dado que este compuesto posee un Kps alto, el Ba^{2+} puede migrar sin problemas. Sin embargo, si esta agua clorurada se llega a mezclar con aguas sulfatadas, se forma BaSO_4 , el cual precipita debido a su menor Kps. Igual proceso sucede

con Pb y otros metales cuyo sulfato tiene bajo Kps (y que están disueltos sin problema en aguas cloruradas)

El segundo modo corresponde a la reacción del agua del acuífero con residuos acuosos presentes en forma de inclusiones o de agua de interfase (situada como “pegamento” entre granos de arcilla por ejemplo). Los mecanismos son similares, siendo su efecto más restringido.

2.2.3. Interacciones con fases gaseosas

En los acuíferos hay distintas fases gaseosas, si bien generalmente tienden a estar disueltas en el agua. De especial interés es el caso del metano (CH₄), ya que implica un ambiente reductor afectando la solubilidad o precipitación de diversos metales (por ejemplo provoca la precipitación del uranio el cual requiere un ambiente oxidante para migrar).

2.3. El problema del drenaje ácido

2.3.1. Marco teórico

Los minerales de un importante grupo de elementos (“metales de base”) como Cu, Mo, Zn, Pb, Ni, Co, están constituidos por sulfuros. Incluso el Fe, del cual se explotan principalmente los óxidos (Fe₂O₃ y Fe₃O₄), también está presente junto a los sulfuros de Cu, Zn, entre otros, en forma de pirita (FeS₂).

Cuando los sulfuros se oxidan, se forman sulfatos, lo que provoca una acidificación del agua (dado la formación de hidróxidos, que precipitan, y el “enriquecimiento” relativo del medio en [H⁺]). El mayor generador de acidez es pirita, puesto que posee un átomo de azufre “de más”, que forma directamente H₂SO₄, un ácido fuerte: $FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4 + 4H^+$. A ello se une la posterior oxidación del Fe y su consiguiente hidrólisis, lo que implica la formación de más hidrogeniones ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, y $Fe^{3+} + 3H^+OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$), es decir, más acidez.

De esta manera el drenaje ácido, vale decir agua ácida generada por oxidación de sulfuros en un yacimiento no explotado, en una mina (yacimiento explotado) o en los depósitos residuales generados por la explotación y beneficio de minerales (desmontes o pilas de mineral d baja ley,

ripos de lixiviación, relaves) puede migrar a través de las aguas superficiales y subterráneas. Como en una mina se generan abundantes nuevas superficies de contacto roca/aire/agua ("ingredientes necesarios"), a la manera de vasos capilares, es mayor la posibilidad de ocurrencia de este problema, así como su magnitud.

El drenaje ácido tiene dos consecuencias: a) acidifica el agua, normalmente a pH 3 – 3,5 (puede llegar a 2 o menos), lo que genera corrosión, daño a raíces de plantas, mortalidad de fauna acuícola, y b) facilita el transporte de metales como Cu y Zn, que se hidrolizarían en un medio neutro, pero son muy solubles en ambiente ácido.

El drenaje ácido moviliza también mucho hierro, si bien éste tiende igualmente a formar $\text{Fe}(\text{OH})_3$, coloreando el agua. Naturalmente, también implica grandes concentraciones de sulfatos en el agua.

2.4. Toxicidad y efectos carcinogénicos de algunos metales y metaloides

A diferencia de los metales de los grupos 1A y 2A, que tienden a concentrarse en los fluidos corporales, los metales pesados se asocian a estructuras moleculares mayores, como enzimas y proteínas, y su eliminación del cuerpo es más lenta. Varios metales pesados son esenciales, en dosis moderadas, para el normal funcionamiento del organismo. Otros en cambio, como mercurio, no tienen función conocida. Si embargo, todos poseen efectos tóxicos en dosis elevadas

La toxicidad de un metal puede relacionarse con: a) la respuesta a un efecto específico, como ocurre con el mercurio, el cual al tener una fuerte afinidad sulfófila bloquea los grupos sulfhidrilos (HS-) esenciales para la estabilidad de proteínas y enzimas; b) interferencia con la acción de un metal esencial, generándose "toxicidad por defecto", como ocurre con el molibdeno que dificulta la absorción de cobre por el organismo, y c) al efecto negativo de dosis normales del metal si la persona sufre de insuficiencia genética, como ocurre en la enfermedad de Wilson (destrucción del tejido hepático debido a la incapacidad del organismo para eliminar el exceso de cobre)

Por otra parte, la forma química del metal puede afectar su grado de absorción así como su toxicidad y efecto cancerígeno. Con respecto a lo primero, un buen ejemplo es el mercurio, ya que su absorción y, por lo tanto, sus efectos tóxicos, aumentan desde su forma metálica pura a la

combinación inorgánica (Ej. HgCl_2) y es máxima como compuesto organo-metálico. El caso de la bahía de Minamata, Japón, es un ejemplo clásico de esto último. Allí, una industria petroquímica contaminó durante años los sedimentos de la bahía. En ellos, el metano formado por acción bacteriana en los sedimentos finos reductores, reaccionó con el mercurio formando metil-mercurio. Este compuesto organo-metálico fue asimilado por los peces e invertebrados marinos, base de la alimentación de los poblados de la zona. Pese a los graves síntomas y a la mortalidad producida, pasaron 9 años (1950-1959) antes que se estableciera el origen del problema.

Con respecto a la relación entre la forma química del metal y su toxicidad, un claro ejemplo es el dispar efecto sobre el organismo de las formas tri y hexavalentes del cromo (caso representado en la película "Erin Brokovich", 2000, basada en un hecho real). Mientras la primera es necesaria, en dosis moderadas, para el metabolismo de las grasas, la forma hexavalente es reconocida como cancerígena, por lo que su oportuna detección es de gran importancia.

Un factor adicional de complejidad surge de las variadas condiciones de oxidación/reducción y acidez de los sistemas acuosos naturales. Por ejemplo, en presencia de dióxido de manganeso (MnO_2), el cromo trivalente puede ser oxidado a hexavalente. Lo anterior reafirma la utilidad de los diagramas Eh-pH como herramienta termodinámica para estimar la forma química probable de un metal en un medio acuoso en particular.

A continuación se describirá el efecto toxicológico de algunos metales:

- Arsénico (As): metaloide tóxico y cancerígeno (cáncer a la piel, cáncer gástrico), forma parte del mineral cuprífero enargita (sulfo-arseniuro de cobre), por lo que está presente en importantes yacimientos chilenos como Chuquicamata y El Teniente. Presenta especial riesgo en la región cordillerana del norte de Chile. De hecho, los problemas más graves se registran en la Región de Antofagasta.
- Cadmio (Cd): este metal, componente de menas polimetálicas, presenta toxicidad renal. No es abundante en las menas chilenas, pero exhibe algunas concentraciones mayores en áreas específicas del norte y centro del país, asociada a minerales cupríferos.

- Cromo (Cr): La única fuente natural de cromo hexavalente, forma cancerígena, conocida en Chile está asociada a los campos de nitratos de Tarapacá y Antofagasta, donde se presenta en forma de iodato - cromato de calcio, lo que puede implicar cierto riesgo de contaminación de aguas subterráneas dada la solubilidad de ese mineral.

- Mercurio (Hg): Tiene efectos tóxicos sobre los sistemas nervioso, gastrointestinal y renal. Entre los síntomas a la intoxicación aguda por mercurio, que puede ser mortal, están los temblores, pérdida de equilibrio corporal, ceguera parcial, trastornos mentales y parálisis.

- Plomo (Pb): Además de su efecto tóxico renal, daña el sistema nervioso, en particular el de niños, con efectos irreversibles. El territorio chileno, exceptuando la Región de Aysén, es relativamente pobre en yacimientos de plomo. En general, las concentraciones de este metal en el agua tienden a ser bajas, aún en presencia de drenaje ácido, lo que se debe a la baja solubilidad de las sales de este metal, incluida la del sulfato, que es el anión formado por la oxidación de los sulfuros de los metales pesados.

3.- Nitratos en aguas subterráneas

3.1. Compuestos nitrogenados en el ambiente

El nitrógeno es un componente importante del ciclo biogeoquímico (Figura 9), constituyendo un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales (formando parte de las proteínas). Puede ser encontrado en la materia orgánica (fase sólida), como especie disuelta o como gas. En cambio, minerales que contengan N son generalmente muy solubles por lo que casi no existen en la naturaleza (a pesar que la adsorción de NH_4^+ suele ser de cierta importancia).

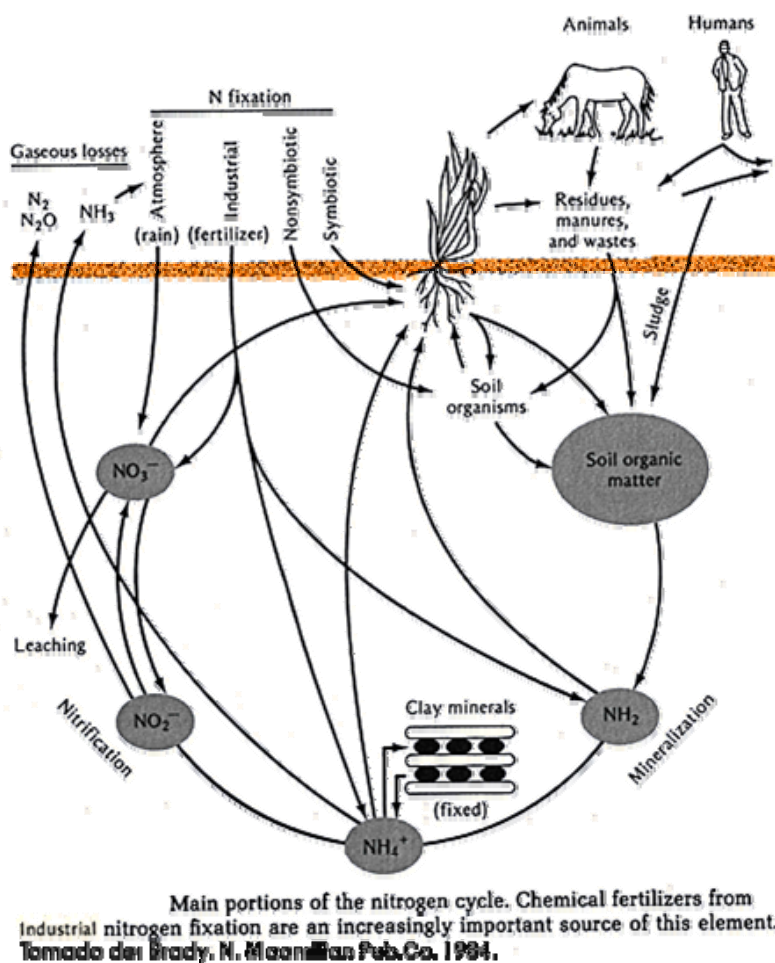


Figura 9. Ciclo del nitrógeno y transformaciones

El N se encuentra en la naturaleza con valencias que van de +5, en el NO_3^- , a -3, en el NH_4^+ , como se muestra con mayor detalle en la tabla 2.

Compuesto nitrogenado	Fórmula	Estado de Oxidación
Amonio	NH_3	-3
Ión amonio	NH_4^+	-3
Nitrógeno molecular (gas)	N_2	0
Ión nitrito	NO_2^-	+3
Ión nitrato	NO_3^-	+5

Tabla 2. Formas nitrogenadas de interés ambiental

3.2. Nitratos

De los compuestos mostrados en el cuadro 2, particular importancia adquiere el nitrato, en lo que se refiere a contaminación de aguas subterráneas, especialmente cuando éstas se utilizan para consumo humano, debido a sus efectos en la salud, los que se mencionan más adelante. La concentración de nitratos admisible en aguas usadas para bebida es de 50 mg/l NO_3^- , correspondiente a 11 mg/l de NO_3^- -N, y el nivel recomendado es menor a 25 mg/l de NO_3^- .

La presencia de nitratos en aguas subterráneas se debe a varias fuentes puntuales y difusas, como tanques sépticos, planteles de animales, oxidación del N orgánico del suelo y precipitación. Sin embargo, la principal causa de las crecientes concentraciones de este ión en acuíferos superficiales es la intensiva y extensiva utilización de fertilizantes, abonos y pesticidas en la actividad agrícola a partir de la década de los '60, lo que ha provocado en los últimos años un creciente interés y preocupación por el tema.

En lo que se refiere a la evaluación de la calidad de los recursos hídricos y el riesgo de contaminación por nitratos, adquiere importancia entender como se transporta y cuales son las transformaciones químicas que pueden ocurrir en el acuífero y, por lo tanto, afectar su concentración.

3.3. Transporte y transformación del NO₃⁻

El nitrato es transportado como un compuesto conservativo, que no forma minerales insolubles que podrían precipitar ni es adsorbido en forma significativa en las condiciones típicas de los acuíferos. Luego, el único mecanismo in situ por el cual puede ser removido de las aguas subterráneas es la reducción. Consecuentemente, se requiere la presencia de elementos dadores de electrones para que ocurra esta reacción.

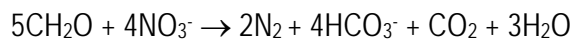
El nitrato es principalmente reducido a N₂, pudiendo expresarse las reacciones de un modo general como $2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Esta reacción comprende la transferencia de 5 electrones por átomo de N y transcurre a través de reacciones intermedias complejas que incluyen intermediarios como NO₂⁻, NO_(g) y N₂O_(g), caracterizándose los dos últimos por ser compuestos inestables. Es importante señalar también que esta reacción es irreversible, no existen bacterias que oxiden N₂ a NO₃⁻ en forma directa.

3.3.1. Agentes desnitrificadores

Para que se produzca una reducción sustancial de los niveles de nitratos en acuíferos con problemas de contaminación, debe existir el "potencial de reducción" en los sedimentos que conforman el acuífero. Ejemplo de fases sólidas que comúnmente se encuentran en ellos y que termodinámicamente pueden reducir nitratos son la materia orgánica, pirita, y silicatos con Fe.

a) Reducción de NO₃⁻ por materia orgánica.

La reducción de nitratos, o desnitrificación, por materia orgánica se encuentra bien estudiada y documentada para suelos y sedimentos marinos. Además, numerosos estudios han mostrado que puede ser también importante en acuíferos. El proceso es catalizado por bacterias, y puede ser escrito como:

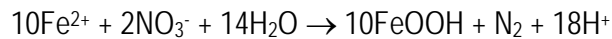
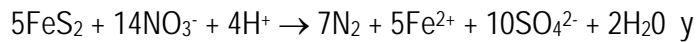


Compuestos intermedios del proceso de reducción, como nitrito, se encuentran generalmente en bajas concentraciones en los sistemas de aguas subterráneas, y son buenos indicadores de que se está desarrollando el proceso de desnitrificación, pero la especie final predominante es N₂.

Aunque en principio tanto la disponibilidad de materia orgánica como la presencia de nitrato pueden influir en que se lleve a cabo la desnitrificación, parece ser en la mayoría de los casos que es la reactividad de la materia orgánica el factor realmente limitante y condicionante de esta reacción.

b) Reducción de NO_3^- por pirita.

Este proceso incluye la oxidación del S y del Fe^{2+} , y puede ser escrita como:



Es así entonces como la oxidación del sulfuro de pirita es el principal dador de electrones para la reducción del NO_3^- , en ambientes en que tanto la oxidación de materia orgánica como de pirita- Fe^{2+} son procesos menores (por ejemplo, en sedimentos que contienen materia orgánica inactiva o difícilmente degradable como lignina).

c) Reducción de NO_3^- por Fe^{2+}

El tercer proceso reconocido de reducción de nitrato es la reacción con Fe^{2+} , lo que se puede expresar como: $10\text{Fe}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{FeOOH} + \text{N}_2 + 18\text{H}^+$.

Dado que las concentraciones de Fe^{2+} disuelto en aguas subterráneas difícilmente exceden los 0,1 mmol/l y las cargas de nitratos son mayores, resulta evidente que se requiere una fuente de Fe^{2+} en los sedimentos que conforman en acuífero para que esta reacción tenga importancia.

Tal fuente de Fe^{2+} puede ser la oxidación de pirita, como se describió en el punto anterior, o la disolución de Fe^{2+} que forma parte del recubrimiento de minerales como magnetita, anfíbolos y piroxenos, o Fe^{2+} adsorbido por minerales de arcilla como esmectitas.

Este tipo de reacción es muy lenta inorgánicamente, pero al parecer es catalizada por bacterias. Además, otro efecto catalizador es la presencia de Cu^{2+} , lo que demuestra la compleja interacción entre los distintos elementos, sus estados, y las fases que se presentan en los sistemas de aguas subterráneas.

3.4. Problemas a la salud asociados a la ingesta de nitratos

Según el uso que se le dé al agua subterránea, tanto las personas como los animales, cultivos y algunos procesos industriales pueden verse afectados.

La toxicidad del nitrato en humanos se debe a que en el cuerpo en NO_3^- se reduce a NO_2^- , reacción que ocurre en la saliva de personas de cualquier edad y en el conducto gastrointestinal de niños. La toxicidad del nitrito se ha demostrado por sus efectos cardiovasculares y vasodilatadores a altas dosis, por producir metahemoglobinemia a bajos niveles y por su probable efecto cancerígeno.

La metahemoglobinemia se refiere al proceso en que la hemoglobina se oxida a metahemoglobina, disminuyendo la capacidad de conducción de oxígeno y produciendo cianosis. Cabe señalar eso sí que los efectos de la metahemoglobinemia son rápidamente reversibles y no significan un problema acumulativo, pero sí afectan de especial manera a los menores de 3 meses (síndrome del “bebé azul”).

La segunda preocupación se refiere a la posibilidad, evidenciada por numerosos estudios, de desarrollo de cáncer gástrico debido a la ingesta simultánea de nitritos y aminas. Sin embargo, debe señalarse que un mayor riesgo de cáncer gástrico se correlaciona no sólo con el nitrato (nitrito) sino también con otros factores ambientales y de ingesta de alimentos. En resumen, se puede señalar que a pesar de que aún no se ha podido establecer si el nitrito, por sí sólo, produce cáncer, sí se sabe con certeza que actúa como precursor de nitrosaminas, compuestos carcinogénicos.

4. Comentarios finales

Sin lugar a dudas, el estudio del transporte de sustancias (contaminantes) en fluidos (gases, agua) y particularmente en sistemas de aguas subterráneas, es bastante complejo. Existen algunos desarrollos analíticos simples, pero que sólo representan situaciones idealizadas y bastante controladas. Con seguridad, para representar con mayor exactitud los fenómenos naturales adquiere importancia el uso de métodos numéricos con ayuda del computador, los que requieren, eso sí, mayor cantidad de información para su implementación.

Con respecto a la presencia de metales pesados en acuíferos, es evidente que gran parte de la modelación del transporte y comportamiento de éstos pasa por entender los procesos químicos que influyen en el estado de los compuestos y sus reacciones. La situación se complica un poco si se observa que diferentes elementos, bajo las mismas condiciones, presentan un comportamiento distinto.

Finalmente, con respecto a los nitratos, se evidencia que su estudio y modelación es un poco más simple, dadas las características de este ión. Sin embargo, existen elementos anexos, como por ejemplo la reacción de otros compuestos nitrogenados con las fases del acuífero, que pueden influir en la concentración y dinámica de los nitratos.

Volver a Temas Ambientales

5. Literatura consultada

- Appelo, C.A.J. y Postma, D. 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, Holanda. 2da edición, 420 p.
- Canter, L.W. 1997. *Nitrates in Groundwaters*. Lewis Publishers, Boca Ratón, EEUU. 263 p.
- Domenico, P.A. y Schwartz, F.W. 1998. *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley and Sons Inc., EEUU. 506 p.

- Hemond, H.F. y Fechner, E.J. 1994. Chemical Fate and Transport in the Environment. Academic Press, San Diego, EEUU. 338 p.

- Oyarzún, J. 1998. Apuntes de curso, Geoquímica Ambiental, Universidad de La Serena. Documento sin edición.