

PEDOGÉNESIS DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS Y DRAGADOS DEL RÍO RECONQUISTA- EVALUACIÓN Y DIAGNÓSTICO

SILVIA ELISA RATTO^{1*}; NATALIA KIRSANOV¹; LILIANA MARBÁN¹⁻² & LIDIA GIUFFRÉ¹

Recibido: 21-10-13

Recibido con revisiones: 11-04-16

Aceptado: 13-04-16

RESUMEN

Se efectuó una evaluación de sitio sobre un relleno de sedimentos dragados al río Reconquista y dispuestos sobre geomembrana, con sauces criollos como vegetación. Se tomaron muestras de sedimentos hasta una profundidad de 1 m. Se midieron variables físicas, químicas, biológicas y presencia de contaminantes potenciales. En superficie hubo acumulación de carbono orgánico y cambio de color. La densidad aparente fue menor a 1 g cm^{-3} y la porosidad fue por grietas. El pH medido fue ácido: 3,8 *in situ* y 4,5 en los ensayos, explicando la presencia de Al, Cd, Ni y Zn en la solución del suelo (relación 1:2,5) luego de 7 años de la disposición. En superficie, la cantidad total de Cd fue de $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$; Cr $16,6 \text{ mg kg}^{-1}$; Cu $43,9 \text{ mg kg}^{-1}$; Ni 14 mg kg^{-1} ; Pb $32,9 \text{ mg kg}^{-1}$ y Zn $131,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Mediante espectrometría de masa se identificaron compuestos orgánicos volátiles (PHAs) confirmando la contaminación original de los sedimentos. La distribución de carbono orgánico en el perfil permitió inferir un proceso de atenuación natural. Se aplicó el test TCLP (de calidad de lixiviados) para evaluar técnicas de estabilización de metales, con cinco tratamientos: testigo, cal en dos dosis de enmienda-sedimento 1:20 y 1:50, cemento en idénticas dosis y fertilizante superfosfato triple en dosis 1:40. El TCLP produjo estabilización al 100% de Al, Cd y Ni pero no de Zn para las enmiendas con cal y cemento en ambas dosis. El tratamiento con fertilizante disminuyó el pH de equilibrio favoreciendo la solubilidad del Al en todo el perfil, del Cd y Ni a profundidad intermedia, sin modificar la solubilidad del Zn. Las técnicas de estabilización con enmiendas cálcicas serían la mejor alternativa para disminuir el riesgo de biomagnificación por entrada de los metales solubles en la cadena trófica y podrían generar mejores condiciones para la atenuación de los hidrocarburos.

Palabras clave. TCLP- metales pesados-hidrocarburos-aluminio.

PEDOGENESIS OF DREDGED CONTAMINATED SEDIMENTS FROM RECONQUISTA RIVER- ASSESSMENT AND DIAGNOSIS

ABSTRACT

A site evaluation was conducted on a landfill of dredged sediment from the Reconquista River on top of a geomembrane with spontaneous willow tree vegetation. Sediment samples were taken up to a depth of 1 m, and were analyzed for potential contaminant presence as well as soil variables. The results showed an incipient pedogenesis and presence of Cd, Ni and Zn metals in the soil solution 7 years after disposal. Organic carbon accumulation, sediments particle size, and color change were detected. Bulk density was found to be less than 1 g cm^{-3} and porosity was large, mainly due to cracks. pH was very low, (3,8 *in situ*, 4,5 in the laboratory), enhancing these elements' solubility. On surface, total amount of Cd was 1.2 mg kg^{-1} ; Cr 16.6 mg kg^{-1} ; Cu 43.9 mg kg^{-1} ; Ni 14 mg kg^{-1} ; Pb 32.9 mg kg^{-1} and Zn 131.7 mg kg^{-1} . Volatile organic compounds (PHAs) were identified by mass spectrometry confirming the original sediment contamination. The C distribution in the soil profile suggests a natural attenuation process. The TCLP test (leached quality) was used to evaluate possible metal stabilization techniques. Five treatments were applied: control, two rates of lime-sediment, 1:20 and 1:50; cement with the same two rates and calcium superphosphate fertilizer 1:40. Metals and metalloids found in the soil solution were Al, Cd, Ni and Zn. The TCLP test was applied to the control and to all treatments, stabilized and prevented 100% leaching of Al, Cd and Ni but not for Zn. The fertilizer treatment decreased equilibrium pH throughout the profile increasing Al solubility in the entire soil profile, of Cd and Ni at intermediate depth, while Zn solubility was not modified. Stabilization techniques with calcium amendments would be the best alternative to reduce the biomagnification risk through the entrance of metals in the food chain and could create better conditions for the attenuation of hydrocarbons which could be hazardous for the population's health.

Key words. TCLP, hydrocarbons, metals, aluminum.

¹ Cátedra de Edafología.FAUBA

² INGEIS.CONICET

* Autor de contacto: sratto@agro.uba.ar

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos acuáticos actúan como receptores naturales de sustancias tóxicas (metales pesados, contaminantes orgánicos) y ellas están presentes, en muchos casos, por encima de los límites aceptados por convenciones internacionales (EPA, 1997; Lors *et al.*, 2004; Förstner, 2004). Para la EPA (2014) es frecuente encontrar cinco grandes tipos de contaminantes en los sedimentos: 1-nutrientes, (principalmente fósforo y nitrógeno); 2-hidrocarburos que engloban aceites y grasas; 3-hidrocarburos halogenados u orgánicos persistentes (DDT y PCB se encuentran en esta categoría); 4-hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs); 5-metales, tales como hierro (Fe), manganeso (Mn), plomo (Pb), cadmio (Cd), cinc (Zn) y mercurio (Hg); semimetales como arsénico (As) y no metal como selenio (Se). Los sedimentos como material generador de suelo de relleno, en consecuencia, pueden ser portadores de distintos y variados contaminantes (Förstner & Calmano, 1998; Vandecasteele *et al.*, 2002; Sigua, 2005). Los contaminantes mencionados pueden ser tóxicos para diversas plantas, animales y seres humanos, en función de su cantidad y biodisponibilidad. La importancia radica en su toxicidad por acumulación y en el riesgo que conllevan para la vida silvestre, para el hombre y el ambiente en su conjunto. Los metales pesados constituyen un problema en prácticamente la totalidad de los sedimentos, cualquiera sea su procedencia, y su inmovilización y la evaluación del riesgo de contaminación de napas por metales debe ser resuelto dentro de un marco de equilibrio ambiental (Salomons, 1998; Borma *et al.*, 2003). Muchos contaminantes orgánicos persistentes y algunos metales se biomagnifican a medida que transitan por la cadena alimentaria (Kabata Pendías, 2002). Con respecto a los contaminantes orgánicos, es aún escasa la información que existe; son considerados de alta peligrosidad por ser carcinógenos, mutágenos y teratógenos. Parrish *et al.* (2006) comprobaron la absorción de compuestos orgánicos por parte de lombrices y plantas y Bergknut (2006) sostiene que el aumento de riesgo carcinogénico es mayor cuando aumenta la cantidad de anillos aromáticos.

El río Reconquista pertenece a una cuenca muy contaminada (Defensor del Pueblo de la Nación, 2005 y 2007). Abarca 18 partidos de la metrópolis y comprende 134 cursos de agua que recorren 606 kilómetros. En la parte baja se bifurca en dos cursos naturales—el río Tigre y el Reconquista Chico—y en un tercer canal artificial, el canal Aliviador. Los tres cursos desembocan en el río Luján que termina en el río de la Plata. Según Saltiel & Romano, (1997), en el caso

del "Proyecto de Saneamiento Ambiental de la Cuenca del río Reconquista", los estudios realizados determinaron que, antes de darse inicio a las obras, debía diseñarse un Plan de Gestión de los Sedimentos del Río como una de las acciones mitigadoras de los impactos ambientales. Las áreas asignadas a relleno serían usadas como hábitat natural o instalaciones recreativas y parqueizadas. Se consideró que parte de los sedimentos a remover contenían metales y compuestos orgánicos contaminantes en exceso, superando los valores guía de calidad, tomando como referencia "New Dutch List" (2000), y es por ello que se debían disponer en sitios considerados "seguros" (Saltiel & Romano, 1997; UNIREC, 2000). El presente trabajo se desarrolló sobre uno de estos sitios en los que se depositaron sedimentos dragados, en la cuenca inferior del río Reconquista.

Según Förstner & Calmano (1998), los suelos que se forman a partir de sedimentos contaminados muestran una modificación en la secuencia natural de los horizontes, y pueden dar origen a un proceso de contaminación difusa (Tack & Vandecasteele, 2013). Las propiedades físicas y químicas de los suelos pueden y deben aplicarse en la evaluación de la calidad de los sedimentos posibles formadores de suelos (Singer & Ewing, 2000). La estructura, densidad aparente, estabilidad de agregados, infiltración, profundidad del suelo superficial, capacidad de almacenamiento del agua y conductividad hidráulica saturada son las características físicas del suelo que se han propuesto como indicadores de la calidad de los sedimentos (Bautista Cruz *et al.*, 2004). La acidez del suelo influye en la disponibilidad de los metales pesados (Zhu & Alva, 1993; Madrid, 1999; Alva *et al.*, 2000; Pierini & Ratto, 2013). Las operaciones de dragado y la disposición de los sedimentos son responsables de las variaciones físico-químicas de los sedimentos, por ejemplo, a través de la oxidación o reducción del sistema, modificando de esta manera las condiciones de retención-movilidad de los metales pesados (Rendina *et al.*, 2001; Borma *et al.*, 2003; Di Nanno *et al.*, 2007).

Entre los métodos utilizados para estabilizar los metales pesados contaminantes del suelo están el control de pH, del potencial redox (Eh) y los procesos químicos que forman carbonatos, sulfuros o precipitados de sílice, capaces de reducir la solubilidad (Lothenbach *et al.*, 1997). Los tratamientos aconsejados para provocar la inmovilización de los metales incluyen sales de calcio, cemento y en algunos casos las sales de P (Bonetto *et al.*, 2005; Yukselen *et al.*, 2000). Varias investigaciones destinadas a reducir la dis-

ponibilidad de metales en suelo incorporan la aplicación de carbonato de calcio, fosfatos, óxidos de Fe y Mn, compost y zeolitas (Mulligan *et al.* 2010; Fukue *et al.*, 2006; Mench *et al.*, 2000; Mc Bride, 1989). El proceso de estabilización/solidificación, tiene por objeto reducir la reactividad química ó solubilidad de los materiales afectados a través de su entrapamiento físico (encapsulado) o cambiando su estado químico. Es una de las vías considerada más promisoría para disponer sedimentos con alta concentración de metales pesados (Mulligan *et al.*, 2010 y 2001, Wang *et al.*, 2001). Se considera un método barato, que al disminuir la movilidad de los contaminantes reduce el riesgo ambiental.

La pregunta que surge es ¿cómo continuar con la limpieza y mejora de las cuencas más contaminadas con el mínimo de riesgo para la población y los ecosistemas? En el presente trabajo se planteó un esquema metodológico para elaborar un diagnóstico ambiental en un sitio que ha sido depositario de sedimentos contaminados dragados del río Reconquista, en zona de humedal y sobre geomembrana (Saltiel & Romano, 1997). Considerando que el sedimento expuesto se convierte en material parental para el desarrollo de suelo, el objetivo de esta investigación fue el de evaluar el estado del predio a través de la medición de algunas variables de caracterización edafológica que pudiesen dar indicios de pedogénesis, identificación de los contaminantes orgánicos y medición de los inorgánicos. También se comparan alternativas de estabilización de metales potencialmente contaminantes con una técnica de evaluación de lixiviados para poder trazar una hoja de ruta que permita orientar en futuras acciones y evaluaciones de sitio.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se desarrolló en tres etapas: la primera (A) correspondió a la descripción y caracterización del sitio y los sedimentos; la segunda (B) a la realización de un experimento de estabilización de sedimentos con ensayos de recuperación para validar la metodología utilizada, y (C) en la tercera se reunieron los elementos de juicio para elaborar un diagnóstico de situación.

A-Descripción del Sitio. El estudio se llevó a cabo sobre un lote de 1 ha en el partido de Tigre, provincia de Buenos Aires ubicándose en 34°43' 71" ' de latitud sur y 58°61' 12" ' longitud oeste. La zona analizada se encuentra en una posición

topográfica baja, potencialmente inundable. En el año 2000, estos terrenos fueron rellenados con sedimentos provenientes del río Reconquista bajo el denominado Plan de Saneamiento Ambiental y Control de las Inundaciones en la Cuenca del río Reconquista (UNIREC, 2000). Para la disposición de estos residuos considerados peligrosos de acuerdo a la evaluación hecha por los autores, se levantaron terraplenes de endicamiento que fueron revestidos con geomembrana con la finalidad de evitar la lixiviación de los tóxicos a estratos inferiores (cumplimiento de la Ley N° 24.051 Decreto 831/93). También se incorporó una sustancia no identificada que actúa como floculante para minimizar el riesgo de resuspensión de los contaminantes. Finalizado el relleno se forestó con estacas de sauces nativos (*Salix humboldtiana*) sin realizar tareas posteriores de mantenimiento. Al momento de realizar el muestreo de suelos se observó homogeneidad en tamaño y forma de estos árboles. Originalmente estaba previsto cubrir los sedimentos con 1 m de sedimento "limpio" (Saltiel & Romano, 1997) pero la crisis política suspendió las tareas de dragado y tratamiento de los sitios y éstos quedaron con los sedimentos expuestos a la fauna silvestre y a los humanos que transitan por allí. El monitoreo previsto para el agua de salida de estos rellenos contemplaba la medición de cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu) mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), cinc (Zn) e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PHAs) (Saltiel & Romano, 1997), contaminantes que se tomaron en consideración para la evaluación del sitio.

Muestreo. Se realizó un reconocimiento del área de estudio para evaluar la variabilidad espacial en el lote. Luego de algunos ensayos preliminares se optó por tomar muestras compuestas. Se tomaron muestras superficiales de sedimentos-suelo al azar en toda la superficie (1 ha), conformando 10 muestras compuestas de 0-10 y 0-20 cm. Se hicieron 3 calicatas al azar en el área, desde la superficie hasta el metro de profundidad, y se tomaron 3 muestras en cada calicata y espesor para la descripción morfológica (Ratto *et al.*, 2010). La línea de base con que se cuenta es la que informan Saltiel & Romano (1997) para todos los sitios de disposición en los que se utilizó este procedimiento de disposición de sedimentos.

Caracterización físico-química de los sedimentos. Se midieron las variables edáficas composición granulométrica (textura) (Bouyoucos, 1962); color en seco y en húmedo (tabla de Munsell); densidad aparente (método del cilindro, Blake, 1965); pH en solución acuosa usando una dilución 1:2,5 (pH actual); conductividad eléctrica en extracto de saturación (Rhoades, 1982); carbono oxidable (Nelson & Sommers, 1982); fósforo disponible (Bray & Kurtz, 1945); capacidad de intercambio catiónico y bases de cambio (Ac NH_4 pH7).

Compuestos orgánicos. Se evaluó la presencia e identificación de componentes orgánicos con la técnica de micro-

extracción en fase sólida, (MEFS) utilizando un equipo Shimadzu, GCMS y biblioteca NIST.

Metales. Se midieron como **solubles** los que estaban presentes en solución en el extracto en una relación sedimento-agua 1:2,5 (muestras tomadas en los perfiles cada 10 cm). El contenido **total** de metales se midió con agua regia como solución extractora (muestras cada 20 cm) (McGrath & Cunncliffe, 1985) leyendo en ambos casos por emisión espectrométrica inducida por plasma (ICP).

Actividad biológica. Se midió por la presencia de DNA con el método del BD Oxygen Biosensor System (Garland *et al.*, 2003), en muestras de 0-20 cm.

B-Ensayos de estabilización de sedimentos. Se aplicó en laboratorio el test TCLP de riesgo de lixiviación (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*, Method 1311; 1992) que está diseñado para determinar la movilidad de los analitos inorgánicos y orgánicos presentes en los residuos multifásicos. Los 5 tratamientos fueron: sedimento sin alterar como muestra testigo (C0); con agregado de cal en dos dosis: relación cal-sedimento 1:20 (Ca1) y 1:50 (Ca2); cemento en la misma proporción 1:20 (Ce1) y 1:50 (Ce2) y superfosfato triple en relación SPT-sedimento 1:40 (SPT) con tres repeticiones para cada tratamiento. A cada muestra de sedimento de 5 g se le agregó 100 mL de extractante con la siguiente formulación: 5,7 mL ácido glacial acético y 64,3 mL hidróxido de Na 1 N y se llevó a 500 mL con agua destilada ajustando el pH final a 4,93 (Method 1311, EPA; 1992). Se mantuvieron las muestras en agitador de vaivén durante 18 horas a 30 golpes por minuto. Se filtró el extracto, se midió pH y se agregaron gotas de NO_3H (1/10 v/v) para asegurar el estado iónico de los metales (pH 2). Los extractos se mantuvieron refrigerados a 4 °C hasta el momento de la lectura. La determinación de metales se efectuó mediante espectrometría de emisión inducida por plasma, (ICP). Los metales medidos con esta metodología fueron: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn.

Ensayo de recuperación. En un grupo de extractos del ensayo TCLP se implementó un ensayo de recuperación para evaluar el efecto de la matriz y el pH sobre el proceso de medición de metales (Cd, Ni, y Zn) y metaloide (Al) leídos en los extractos, efectuando el agregado interno de 1 mg L⁻¹ de cada elemento (patrón "Certipur") previo a la lectura.

Todos los resultados obtenidos, tanto de caracterización del sitio como de resultado de los tratamientos aplicados para evaluar diferencias en el contenido de metales, fueron evaluados estadísticamente a través de la aplicación del ANVA. Las medias significativamente diferentes entre sí fueron separadas usando el test de Tukey ($p < 0,05$).

Filtrados. Una de las reacciones colaterales del uso del floculante al efectuar la disposición para impedir la resuspensión de los sedimentos (Saltiel & Romano, 1997), fue la formación de flóculos al filtrar las suspensiones obtenidas de la aplica-

ción del TCLP (Fig. 1), previo a la cuantificación. Para impedir la formación de los flóculos y asegurar la ionización completa del extracto, además del agregado de ácido nítrico diluido, se programó una lectura inmediata con agitación permanente en las suspensiones de los tratamientos C0, Ca1 y Ce1.

Obtención de flóculos. Con el propósito de evaluar la composición de los flóculos que se generaban en el equilibrio dentro de los extractos se hizo una nueva extracción y luego de 24 horas de reposo, se separaron por filtrado los flóculos formados. Se disolvieron con un ataque ácido y se midió la cantidad de Al, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn. Los resultados se dirigen a analizar e identificar los metales que quedaban atrapados y que tenían potencialidad para la neoformación de minerales.

C-En cumplimiento de la tercera etapa (Fig. 1) se enumeran los estudios que se hicieron y los resultados para la caracterización del sitio, se indica el camino a seguir para la evaluación del riesgo ecotoxicológico en el predio y se consideran alternativas de recuperación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Físico-Química

En la Tabla 1 se presentan los datos promedio de las variables edáficas medidas para todas las muestras y profundidades estudiadas. Según Donard *et al.* (2001) uno de los puntos más críticos de la caracterización ambiental para los elementos potencialmente tóxicos, es la enorme heterogeneidad de su composición química, que puede agudizarse cuando hay procesos de contaminación. En este contexto se presentan los datos obtenidos.

La clase textural del sedimento, medida por el método de Bouyoucos, y acorde al triángulo textural (USDA) fue arcillosa en la profundidad de 0-20 cm y franco arcillosa para el resto del perfil modal (Tabla 1). La mayor proporción de partículas de menor tamaño (arcilla) se presenta en superficie ($P < 0,05$), hay aumento del limo en los 40 cm y de la arena a los 80 cm (Tabla 1). La arcilla disminuye con la profundidad. La variabilidad del tamaño de partículas de los sedimentos, cuando son dragados y dispuestos, dificulta hacer mayores inferencias ya que la distribución de las partículas respondería principalmente a las características originales del depósito y a la técnica de dragado (Ratto *et al.*, 1997). La densidad aparente, medida con el método del cilindro en la capa de 0-20 cm, presentó valores de 0,98 g cm⁻³. Este valor es muy bajo y se atribuye a que la porosidad observada es semejante a las grietas o fracturas, (Novak *et al.*, 2000), sin haber detectado la presencia de bioporos. Según Imbellone (2013), este valor de densidad

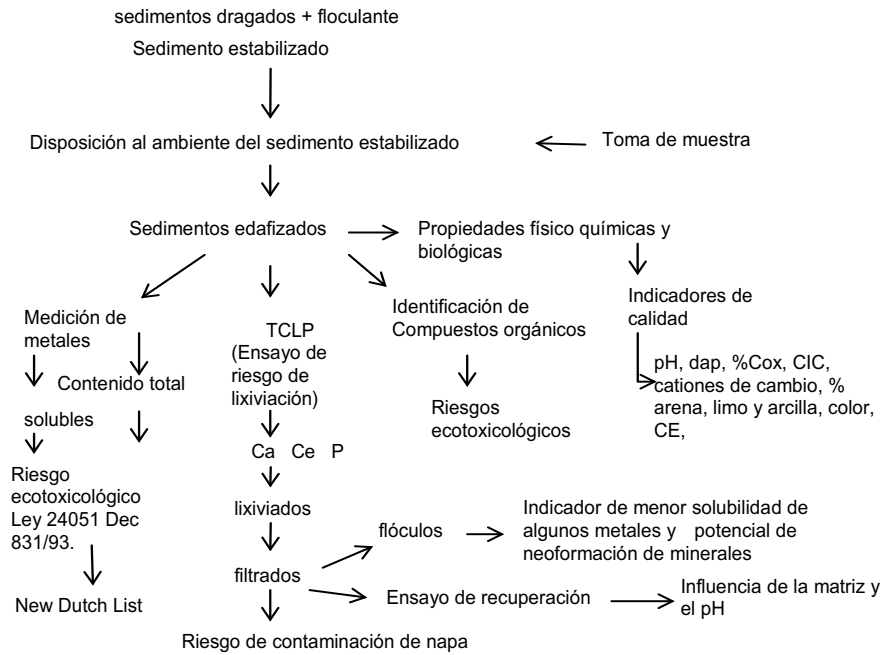


Figura 1. Esquema de la metodología aplicada en la evaluación de los sedimentos.

Figure 1. Framework for sediments evaluation.

Tabla 1. Valor medio para las variables medidas: pH en agua (1:2,5); carbono orgánico, conductividad eléctrica, fósforo extraíble, porcentaje de arcilla, arena y limo; cationes de cambio y capacidad de intercambio iónico en el perfil de sedimentos dispuestos. Medias seguidas por la misma letra: a, b ó c, indican que no hay diferencia significativa entre medias, (P<0,05) (n:10).

Table 1. Mean value of the variables measured in sediments profile: pH (1:2.5); organic carbon; electrical conductivity; extractable phosphorus; clay, lime and sand; cation exchange; and cation exchange capacity. Values followed by the same letter indicate no significant differences between means, (P<0,05) n:10.

Variables edáficas	Profundidad (cm) de muestra				
	0-20	20-40	40-60	60-80	80-100
pH en agua 1:2,5	4,46ab	4,85a	4,25b	4,35b	4,39b
Carbono orgánico (g kg ⁻¹)	11,21a	8,71b	7,10b	7,80b	15,50a
CE (dS m ⁻¹)	1,40b	1,44b	1,84b	2,00ab	2,40a
P (Bray-Kurtz) mg kg ⁻¹	11,07b	13,03b	14,30ab	18,11a	15,15a
Arcilla%	42,50a	40,00ab	37,50b	35,00b	37,50b
Arena%	22,22b	16,67c	24,07b	31,48a	25,93b
Limo%	35,28b	43,33a	38,43b	33,52b	36,57ab
Textura	Arcillosa arcillosa	Franco arcillosa	Franco arcillosa	Franco arcillosa	Franco
Cationes de cambio cmolc kg ⁻¹					
Ca ++	0,33ab	0,25b	0,21b	0,29ab	0,45a
Mg ++	1,02a	0,55b	0,56b	0,73b	1,12a
Na +	1,12b	0,67c	0,81c	1,49b	2,91a
K+	6,31a	3,24	3,33b	5,00ab	7,93a
Suma de bases, cmol _c kg ⁻¹	8,77	4,70	4,90	7,51	12,41
CIC cmolc kg ⁻¹	18	10,9	18,6	12,8	17,7
Saturación de bases, %	48,74	43,12	26,35	58,68	70,12

aparente suele presentarse en sedimentos antrópicos donde los sucesivos aportes generan macro y mesoporosidad subhorizontal en los materiales. En el terreno hay grietas de distinto tamaño lo que dificulta hacer un diagnóstico de movilidad del sistema acuoso y consecuente riesgo de migración de los metales, ya que la circulación preferencial se produce por las vías de mayor tamaño. Las grietas superficiales, características de un material con propiedades intrínsecas de contracción y expansión (38,2% de arcilla total, en el perfil promedio), llegan a profundidades variables a lo largo del año en función de la dinámica de desecación del material, ya sea por condiciones naturales y/o influencia de la geomembrana subyacente. En los materiales en cuestión, se observan numerosas grietas que modifican la densidad aparente: subhorizontales por el proceso de deposición y subverticales por el proceso de desecación.

El pH medido en el laboratorio fue muy ácido en todo el perfil, entre 4,25 y 4,85 (Tabla 1), favoreciendo la solubilidad de los metales. *In situ*, en superficie, se midieron muestras con pH inferior a 4 (pH: 3,72-3,86). La oxidación de los sedimentos, cuando se disponen en tierra firme, se asocia a un proceso de acidificación producto de la conversión del azufre que se encuentra formando sulfuros en los sedimentos, a sulfatos (Tack *et al.*, 1997; Borma *et al.*, 2003; Förstner, 2004; Di Nanno *et al.*, 2007). El fósforo extraíble tuvo valores muy bajos en todas las muestras y mostró tendencia al aumento en profundidad, oscilando entre 11 y 18 mg kg⁻¹ (Tabla 1). Con respecto a las bases de cambio (Tabla 1), el aumento medido en la cantidad de bases en la capa más profunda se relaciona con la presencia de la membrana que impide la lixiviación de los cationes, lo que aumenta el valor de saturación de cambio. El catión más abundante en todos los casos es el potasio (K) y el menor valor de CIC a los 60 cm se asocia con el aumento de la arena y la disminución de la arcilla. La escasa saturación de bases se atribuye a la elevada acidez en todo el perfil.

La distribución del carbono orgánico promedio medido en las muestras de sedimentos a distintas profundidades evidencia la fijación producida por la vegetación (Tabla 1). El carbono orgánico en el perfil modal muestra un brusco aumento a los 80-100 cm, lo que se considera un remanente de la contaminación original de los sedimentos con hidrocarburos y del proceso de atenuación natural (degradación y disipación natural de los compuestos orgánicos presentes en el sedimento) que aún no ha finalizado (EPA, 1995). En la Tabla 2 se presentan los datos de color

medidos con la tabla de Munsell en húmedo y en seco en las distintas capas de sedimentos. La matiz, en la capa 0-20 cm es similar a la mayoría de los suelos de la Región Pampeana (10YR, *yellow red*), tanto en seco como en húmedo, aunque con valores superiores en intensidad y luminosidad (Imbellone *et al.*, 2010). La medida de color en seco mostró matiz YR en todo el perfil. Cuando se mide en húmedo, de 20 a 100 cm, el color cambia bruscamente a matriz de 2.5 Y (*yellow*). Para 0-20 cm en húmedo la matiz es YR y señala la entrada de oxígeno al sistema con la consecuente oxidación de compuestos en los primeros 20 cm. Aunque la vegetación incide actuando como una bomba potente a través de la evapotranspiración, durante la época de lluvias abundantes el agua se acumula sobre la geomembrana, se genera y mantiene la anaerobiosis por períodos prolongados en los sedimentos dispuestos y ello se manifiesta en la matriz Y, propia de ambientes reductores.

El aumento del carbono orgánico en la parte superior del relleno siguiendo el proceso de melanización, (Imbellone *et al.*, 2010), junto con el cambio de color, son los signos de pedogénesis más importantes producidos en estos años.

Componentes orgánicos. En el cromatograma correspondiente a la extracción en los sedimentos (Fig. 2) se observan picos correspondientes a hidrocarburos alifáticos ramificados (Tr 13,658 minutos), hidrocarburos alifáticos con un ciclohexano en su estructura (Tr 14,058 minutos), hidrocarburos alifáticos (Tr 15,008 minutos), hidrocarburos conteniendo grupo bencilo (Tr 21,450 minutos) y compuestos conteniendo un resto alquilico con dos anillos aromáticos (m/z 207) (Tr 23,008 minutos).

Los compuestos identificados para el primer pico, en la Figura 3, son el 1-cloro octadecano, con peso molecular (PM) 288, (ácidos grasos insaturados, hidrogenados y

Tabla 2. Notación color de los sedimentos en profundidad, en seco y en húmedo, con tabla Munsell.

Table 2. Munsell color sediments notation at depth, dry and moisturized.

Profundidad cm	Húmedo	Seco
	10 YR	
0-20	4/1	5YR 6/2
20-40	2.5 Y 3/2	5YR 6/2
40-60	2.5 Y 3/2	5YR 6/2
60-80	2.5 Y 3/2	5YR 6/2
80-100	2.5 Y 3/2	5YR 6/2

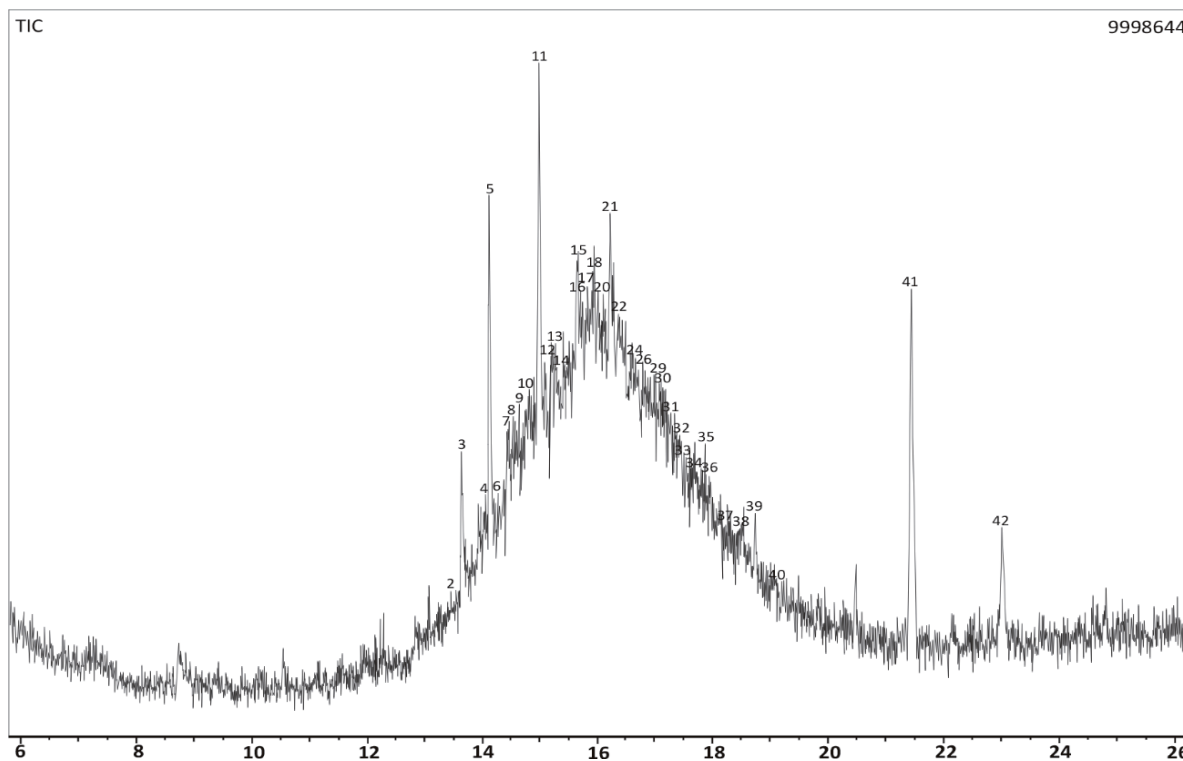


Figura 2. Cromatograma (equipo GCMS SHIMATSU) indicando la presencia de compuestos orgánicos en los sedimentos dragados con picos a los 13,658; 14,058; 15,008; 21,450 y 23,008 minutos.

Figure 2. Chromatogram (SHIMATSU GCMC) showing organic components in sediment dredged, peaks at 13.658; 14.058; 15.008; 21.450 and 23.008 minutes.

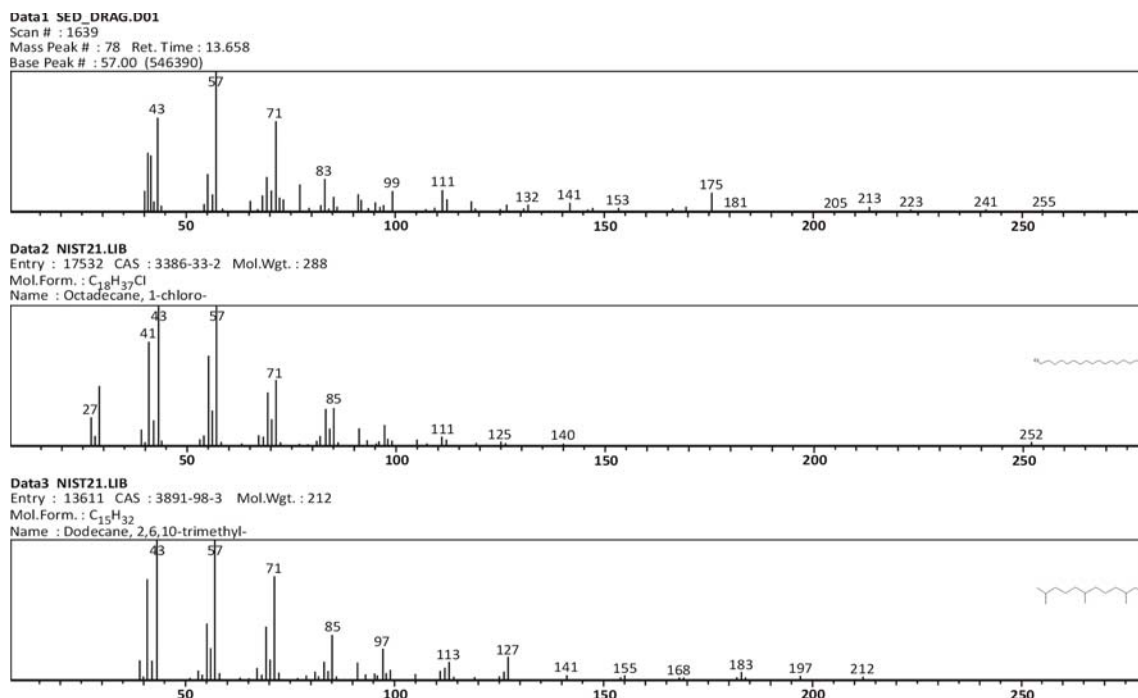


Figura 3. Identificación por biblioteca NIST (equipo GCMS SHIMATSU), de los compuestos extraídos a los 13,658 minutos: 1-Cl-octadecano y 2,6,10-trimetil-dodecano.

Figure 3. 1-Cl-octadecane and 2,6,10-trimethyl-dodecane identified according to NIST library (GCMS SHIMATSU, 13.658 minutes).

polimerizados con etilendiamina y octadecan-1-ol) y el 2,6,10 dodecano trimetil, con PM 212, combustible sintético (Won *et al.*, 2014). Las propiedades farmacológicas y toxicológicas de esta última sustancia no han sido totalmente caracterizadas aun, aunque debe ser considerada peligrosa de acuerdo con las Regulaciones de la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (European Chemicals Agency, ECHA, 2013) y regulaciones aplicables de los Estados Unidos. Se ha comprobado que es un producto dañino o fatal si es ingerido. Puede alcanzar los pulmones y causar daños y resta aún tener otras pruebas completas. Ambos compuestos son frecuentes cuando se trabaja en contaminación por hidrocarburos de la industria del petróleo. En la Figura 4 se identificaron el 5-ciclohexil-dodecano, PM 252, para el que no se encontraron referencias toxicológicas y el 3-ciclohexil-decano, PM 224. De acuerdo con un estudio realizado en laboratorio y sobre muestras colectadas en un área contaminada con hidrocarburos (Hernández Rivera *et al.*, 2002) existen cepas del género *Vibriocapaces* de atacar esta sustancia y degradarla a compuestos más simples.

En la Figura 5 se muestra la identificación del 2,6,10 trimetil dodecano, PM 212. Este compuesto ha sido identificado dentro de los compuestos orgánicos volátiles que se pueden liberar cuando se practica compostaje de biosólidos a partir de aguas residuales domiciliarias. Como en el caso anterior, el haber encontrado el compuesto a 7 años de su disposición y haberlo identificado, señala la dificultad del medio para procesar los compuestos, por ser recalcitrantes o la gran cantidad existente en el sedimento dispuesto. El otro compuesto es el dotriacontano, PM 450, compuesto común en la industria petrolera (Busby, 2006). Los alcanos, denominación que los incluye, son compuestos de cadena abierta, saturada y de poca reactividad química por lo que persisten en el sistema. Las mezclas de alcanos se detectan con frecuencia cuando hay residuos de la industria del petróleo.

La Fig. 6 identifica al 5-iodopentil benceno, PM 274 y 3-nitropropil benceno, PM 165. La mayoría del benceno se produce a partir del petróleo; también es utilizado por industrias para fabricar otros productos químicos y ciertos tipos de caucho, lubricantes, tinturas, detergentes, medi-

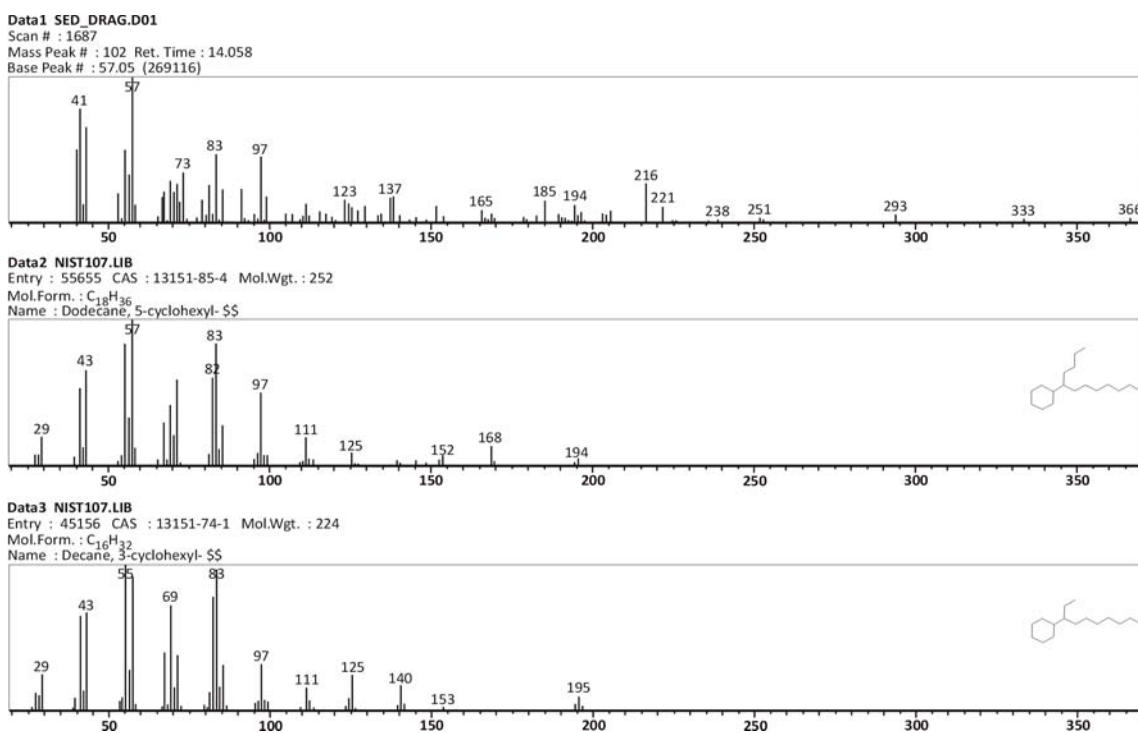


Figura 4. Identificación por biblioteca NIST (equipo GCMS SHIMATSU) de los compuestos orgánicos a los 14,058 minutos: 5-ciclohexil dodecano y 3-ciclohexil decano en muestra de sedimentos dispuestos.

Figure 4. 5-cyclohexyl dodecane and 3-cyclohexyl decane identified according to NIST library (GCMS SHIMATSU, 4.058 minutes) in sediments sample.

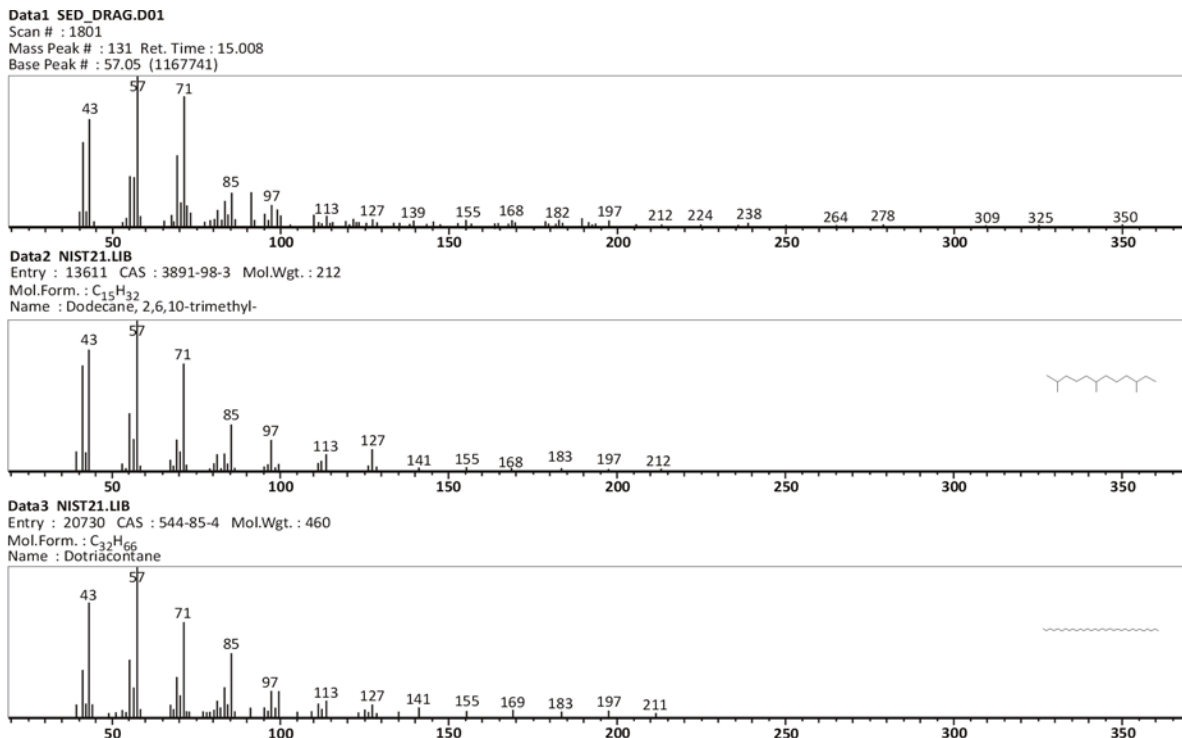


Figura 5. Identificación por biblioteca NIST (equipo GCMS SHIMATSU) de los compuestos extraídos a los 15,008 minutos: 2,6,10 trimetil dodecano y dotriacontano.

Figure 5. 2,6,10 trimethyl dodecane and dotriacontano. Identified according to NIST library (GCMS SHIMATSU, 15.008 minutes).

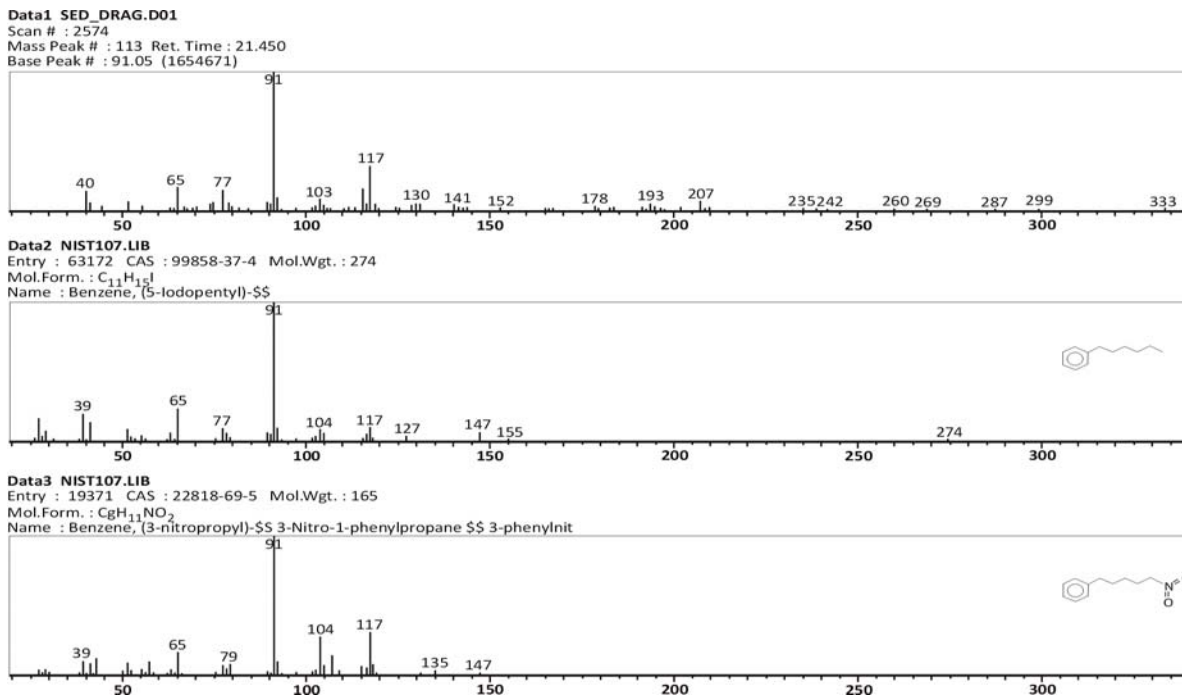


Figura 6. Identificación por biblioteca NIST (equipo GCMS SHIMATSU) de los compuestos extraídos a los 21,45 minutos. 5-iodopentil benceno y 3-nitropropil benceno.

Figure 6. 5-iodopentil benzene and 3-nitropropil benzene. Identified according to NIST library (GCMS SHIMATSU, 21.45 minutes).

camentos y plaguicidas. El benceno es poco soluble en agua y puede pasar a través del suelo hacia el agua subterránea lo que resalta la decisión de colocar la geomembrana. El riesgo para la salud depende de la cantidad de benceno a que se ha expuesto el organismo y la duración de la exposición (<http://geosalud.com/Ambiente/benceno.htm>). En la Figura 7 se reconocen el S-1,3 difenil-2-butenil ester N,N-dimetil, ácido tiocarbámico, PM 311 y el 1,1-difenil-2-metil-3-(2-ciclopentenil) 1-propeno, PM 274. Aunque hay abundante bibliografía acerca de la descomposición de los hidrocarburos por parte de la biota del suelo y sedimentos, (Harayama *et al.*, 1999; Leahy & Colwell, 1999) el pH tan ácido del medio no es propicio para la descomposición biológica en estos sedimentos (Martínez-Alonso & Gaju, 2005). Stapleton *et al.* (1998) y Margesin & Schinner (2001) sostienen que una gran cantidad de organismos tienen habilidad para producir la descomposición de hidrocarburos en ambientes marginales como los extremadamente ácidos pero que el conocimiento es aún incompleto. Esto abre un interrogante sobre la calidad del sitio en un futuro

cercano debido al riesgo que conllevan para la salud de la población (Bergknut, 2006). Aunque la distribución del C en el perfil sugiera el efecto de una atenuación natural de los hidrocarburos presentes originalmente, con acumulación en profundidad por efecto de la membrana, la presencia de los contaminantes es un problema por el impacto que pudiesen tener sobre los organismos.

Actividad biológica. Se hizo una extracción para caracterizar el ADN de la muestra de suelo con un equipo BD *Oxygen Biosensor System* (prototipo del Dr. Garland, 2003). La absorbancia medida fue de 0,05 equivalente a 3,6 ng/mL lo que impidió continuar con los estudios de caracterización como el PCR (técnica de replicación del ADN) y estudio de enzimas por falta de actividad biológica. Si bien en el horizonte superficial hay acumulación de carbono orgánico, la ausencia de una concentración suficiente de ADN para poder caracterizar la actividad biológica está indicando que la mera presencia del carbono no asegura una actividad biológica intensa y que es probable que los organismos se encuentren en formas resistentes

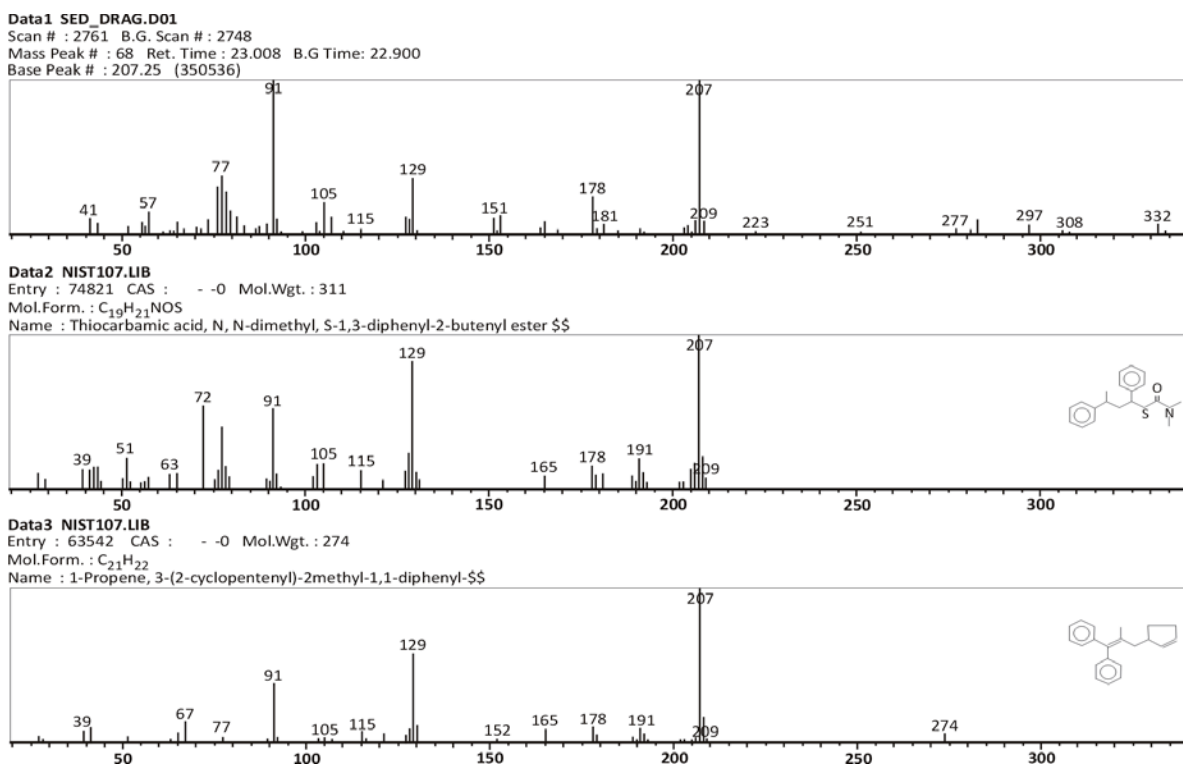


Figura 7. Identificación por biblioteca NIST (equipo GCMS SHIMATSU) de compuestos extraídos a los 23 minutos: S1-3-difenil-2 butenil ester ácido tiocarbámico y 1,1 difenil 2 metil a propeno. 3-(2-ciclopentenilo).

Figure 7. S1-3-diphenyl-2-butenyl ester and thiocarbamic acid and 1,1-diphenyl-2-methyl propeno. Identified according to NIST library (GCMS SHIMATSU, 23.08 minutes).

que requieren de un proceso previo que les asegure condiciones favorables para poder ser medidos. El pH del medio (Tabla 1), entre 4 y 4,5, inhibe generalmente, el crecimiento de las bacterias y favorece la de los hongos, mientras que los contaminantes orgánicos actúan inhibiendo el desarrollo de muchas poblaciones (Alexander, 1999). En las observaciones realizadas a campo se vieron algunos micelios de hongos y larvas de gusanos blancos. Llamó la atención que todos los hormigueros estaban construidos sobre la superficie del suelo y que las únicas plantas desarrolladas, aparte de los sauces, eran del tipo *Ipomea*, especies que no profundizan sus raíces en el suelo (Ratto *et al.*, 2010).

Metales y Metaloides. El contenido de metales en la solución del suelo es importante porque su presencia señala la movilidad y participación activa en los ciclos biogeoquímicos (Martinez *et al.*, 2003), con posibilidad de entrada en la cadena trófica cuando aumenta la fracción soluble. La medida de metales y metaloides se hizo en extracto relación sedimento-agua 1:2,5 a partir de muestras de todo el perfil (Tabla 3), Aunque Saltiel y Romano (1997) indican como contaminantes al Cd, Cr, Pb y Zn, en el presente estudio se detectaron Al, Cd, Ni y Zn en la solución (Tabla 3) en una concentración superior a la media de suelos de distintas partes del mundo (Kabata Pendías, 2002). El Cd, Ni y Zn se encontraron como solubles desde la superficie hasta los 40 cm y disminuyeron su concentración en profundidad. El Al, (metaloides), se presentó como soluble entre los 20 y los 40 cm (Tabla 3). A pesar de su conocida capacidad para migrar grandes distancias (Kabata

Pendías y Pendías, 2002) el Al, al secarse, tiene una gran afinidad con el Fe y forma compuestos de menor solubilidad y ello explicaría su ausencia en forma soluble en los primeros centímetros del relleno (Bohn, 2001). El Pb, Cu y Cr no se detectaron en el extracto y ello se atribuye a la menor solubilidad y tendencia a la complejación (Kabata Pendías y Pendías, 2002).

Contenido total de metales en los sedimentos. El contenido total de metales y metaloides no superó en ningún caso los límites superiores más restrictivos acordados por la Ley 24051 de Residuos Peligrosos (1991) con Decreto Reglamentario 831 (1993) para uso agrícola o residencial (Tabla 4). En la misma tabla se incluyen los valores de fondo y los de "intervención" por ser considerados de riesgo para los ecosistemas en la "new Dutch List" (2000, 2012). La *new Dutch List* calcula estos valores para suelos con 10% de materia orgánica y 25% de arcilla por ser componentes del suelo que minimizan el riesgo de la presencia de metales. Sólo el valor de Cr en la profundidad mayor supera el valor de intervención de la ley argentina de Residuos Peligrosos y de la *new Dutch List*. A pesar del elevado valor del Cr, no se detectó en la suspensión 1;2.5

Tabla 3. Metales y Metaloides medidos en el extracto 1:2,5 de los sedimentos desde la superficie hasta el metro de profundidad. ND: no detectado.

Table 3. Metals and metalloids measured in the 1:2.5 extract sediment from the surface to 1 meter depth. ND: no detected.

Profundidad (cm)	Al	Cd	Ni	Zn
		(ug L ⁻¹)		
0-5	ND	0,2	0,45	1,17
5-10	ND	0,08	0,26	0,84
10-20	10	0,11	0,26	0,99
20-30	8,5	0,09	0,24	0,62
30-40	5,7	0,13	0,24	ND
40-50	ND	ND	ND	ND
50-60	ND	0,07	ND	0,63
60-80	ND	0,06	ND	0,45
80-100	ND	0,06	ND	0,45

Tabla 4. Valores promedio del contenido total de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en un perfil de sedimentos dispuestos para una profundidad de 100 cm. Se comparan con los valores límites para contenido de los elementos estudiados en la ley de Residuos Peligrosos 24051 Dec. Reglamentario 831/93 para sitios destinados a uso urbano, residencial o industrial y se agregan los valores aceptables de fondo y los de intervención para la *New Dutch List*.

Table 4. Average values of total Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediments profile up to a depth of 100 cm. Values are compared with threshold levels established in Law 24051 Hazardous Waste Regulatory Dec. 831/93 for sites at urban, residential or industrial use and acceptable background intervention values for *New Dutch List* are included.

Prof. (cm)	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹					
0-20	1,2	16,6	43,9	14	32,9	131,7
20-40	0,8	129,2	36,8	11,9	23,9	107,4
40-60	0,8	148,7	34,9	11	21,9	107,7
60-80	1	229,7	47,9	13	32	127,8
80-100	2,2	422	69,3	15,8	40,6	193,2
Ley 24051						
Suelos	3	250	100	100	375	600
The New Dutch List						
Valores de fondo	0,8	100	36	35	85	140
De intervención	12	380	190	210	530	720

(Tabla 3) lo cual disminuye el riesgo de toxicidad. Sin embargo, el efecto conjunto de varios metales en cantidad elevada en un mismo ambiente es considerado un riesgo sólo evaluable por ensayos ecotoxicológicos.

Aplicación del test TCLP. Los resultados obtenidos en laboratorio para los tratamientos CO, Ca1, Ca2, Ce1, Ce2 con la aplicación del test TCLP (*Toxicity characteristic leaching procedure, 1992*) se presentan en la Tabla 5. El tratamiento SPT se evalúa por separado. Con el tratamiento TCLP, CO sólo mostró Al, Cd y Zn en solución y ello se puede atribuir a la regulación del pH del extractante y la mayor dilución, comparando con los elementos medidos en solución en relación 1:2,5 (Tabla 3) (Zhu & Alva, 1993; Pierini & Ratto, 2013). Para los tratamientos Ca1, Ca2, Ce1, Ce2 se observa que las enmiendas fueron eficientes en la estabilización de los metales y metaloide estudiados ya que, con excepción del Zn, no se detectaron en la suspensión

Tabla 5. Valores medios de Al, Cd, Ni y Zn en $\mu\text{g L}^{-1}$ luego de la aplicación del test TCLP para la profundidad 0-20 cm. Tratamientos: testigo (CO); cal en dos dosis: relación cal-sedimento 1:20 (Ca1) y 1:50 (Ca2); cemento en la misma proporción 1:20 (Ce1) y 1:50 (Ce2). ND: no detectado.

Table 5. Mean values of Al, Cd, Ni and Zn in $\mu\text{g L}^{-1}$ after application of the TCLP test for depth 0-20 cm. Treatments: CO, control; Ca1, lime 1:20; Ca2, lime 1:50; Ce1, cement 1:20; Ce2, cement 1:50. ND: no detected.

Tratamiento	Al	Cd	Ni	Zn
	($\mu\text{g L}^{-1}$)			
CO	10	0,2	ND	3,1
Ca1 1:20	ND	ND	ND	0,8
Ca2 1:50	ND	ND	ND	0,7
Ce1 1:20	ND	ND	ND	12,8
Ce2 1:50	ND	ND	ND	0,4

Tabla 6. Ensayo de recuperación con el agregado de 1 mg L^{-1} de Al, Cd, Ni y Zn a la suspensión de cada tratamiento: testigo (CO); cal en dos dosis: relación cal-sedimento 1:20 (Ca1) y 1:50 (Ca2); cemento en la misma proporción 1:20 (Ce1) y 1:50 (Ce2) y lectura para evaluar la cantidad soluble.

Table 6. Recovery test with the addition of 1 mg L^{-1} of Al, Cd, Ni and Zn to each treatment suspension: control (CO); lime in two doses: 1:20 lime-sediment (Ca1) and 1:50 (Ca2) relationship; cement in proportion 1:20 (Ce 1) and 1:50 (Ce2) and measurement of the soluble amount.

Tratamientos	Al	Cd	Ni	Zn
	mg L^{-1}			
CO	100%	98%	100%	99%
Ca1	100%	95%	84%	90%
Ce1	66%	83%	86%	80%

(Tabla 5). Varias investigaciones destinadas a reducir la disponibilidad de metales en suelo incorporan la aplicación de carbonato de calcio, fosfato, óxidos de Fe y Mn, compost y zeolitas como estabilizadoras por formación de complejos o precipitación (Mench *et al.*, 2000; McBride *et al.*, 1989). La limitante de la aplicación de estos compuestos es la posibilidad de reversión del proceso si cambian las condiciones ambientales (Mulligan, 2010). Sin embargo, el bajo costo, fácil implementación y seguridad ambiental que brinda, los indican como una de las técnicas preferidas para los tratamientos de sitios contaminados con metales (Du *et al.*, 2010), previo ajuste de las condiciones locales.

Ensayo de recuperación. Para validar las lecturas de metales hechas en los filtrados del test TCLP, que pudieran estar afectadas por el comportamiento de la matriz, se efectuó el agregado interno de 1 mg L^{-1} de cada uno de los elementos a medir en un grupo de muestras (solución multielemental "Centipur" IV) y su posterior lectura. Se aceptó como límite de recuperación 95 a 105%. Los resultados (Tabla 6) indicaron que en CO y en el tratamiento Ca1, la recuperación se encuentra dentro del rango aceptable mientras que para Ce1, hay adsorción de Al y Zn (Tabla 6) por parte de la matriz.

En la Tabla 7 se presentan los resultados promedios del contenido de Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn medidos en los flóculos formados antes de la disolución con ácido (Fig. 1).

Tabla 7. Cantidad de Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn retenido en los flóculos formados en la suspensión del TCLP para los distintos tratamientos: testigo (CO); cal en dos dosis: relación cal-sedimento 1:20 (Ca1) y 1:50 (Ca2); cemento en la misma proporción 1:20 (Ce1) y 1:50 (Ce2) ND: no detectado. Pb: Los valores seguidos por la misma letra indican que no hay diferencia significativa entre medias, $P < 0,05$.

Table 7. Amount of Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in formed flocs retained in suspension for the different treatments TCLP: control (CO); lime in two doses: cal-sediment 1:20 (Ca1) and 1:50 (Ca2) relationship; cement in proportion 1:20 (Ce1) and 1:50 (Ce2) ND: not detected. Values followed by the same letter indicate no significant differences between means, Tukey test, $P < 0.05$.

	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg L^{-1}						
CO	45,40	0,21	0,31	1,09	0,52	0,56b	1,85
Ce1	33,60	ND	0,42	0,66	9,84	2,20a	0,62
Ce2	58,80	0,26	0,26	0,32	0,92	1,14a	2,72
Ca1	42,40	ND	0,22	1,92	ND	1,63a	0,86
Ca2	21,40	0,24	0,2	0,24	0,83	1,52a	1,64

En las tablas anteriores no se registró cuantificación de Pb, Cu y Cr y ello obedece a la tendencia de estos elementos a formar compuestos insolubles con capacidad para la formación de nuevos minerales (Bohn *et al.*, 2001). Sauve *et al.* (1998; 2000) justifican la falta de detección de Pb en la solución del suelo como consecuencia de la tendencia a la adsorción, en este caso en los flóculos.

Los resultados del TCLP para el tratamiento SPT, se presentan por separado por haber generado un efecto muy diferente: hubo solubilización de metales. Se aplicó el tratamiento TCLP no sólo en las muestras de superficie sino en todo el perfil para tener una mayor proyección acerca de la posibilidad de movilidad de los elementos en profundidad y de las derivaciones de la aplicación del tratamiento. En la Figura 8 se muestra la distribución de los metales y metaloides para los tratamientos CO y SPT desde la superficie hasta 1 m. Se observa que la aplicación del fertilizante fosfatado produce un aumento en la solubilización del Al hasta los 100 cm (Fig. 8^a) con su mayor expresión en la profundidad 40-80 cm, asociado con el pH más bajo de todo

el perfil (Tabla 1). Para el Cd (Fig. 8^b) el aumento de liberación del elemento por el agregado del fertilizante se produce a partir de 40 cm en profundidad hasta los 60 cm. El Ni tuvo un comportamiento semejante al del Cd, su liberación aumentó a partir de los 40 cm (Fig. 8^c) coincidiendo también con el aumento de la acidez. Para el Zn (Fig. 8^d) se observa que la aplicación del fertilizante no mostró diferencias significativas entre los tratamientos. Los resultados muestran que el tratamiento SPT aumentó la solubilidad del Al en todo el perfil y a profundidad intermedia la del Cd y Ni, sin alterar la del Zn. El ensayo con fósforo disminuyó el pH de equilibrio en los extractos del TCLP, con un valor de pH entre 4,43 y 4,45 favoreciendo la solubilización de los metales. La gran cantidad de Al presente puede haber inmovilizado parte del P, disminuyendo su cantidad en el equilibrio de acuerdo al esquema de solubilidad de los compuestos de P y de Al, acorde al pH de la suspensión.

Veith y Spósito (1977) encontraron que la reacción entre el Al³⁺ y el PO₄³⁻ en medio acuoso tiende a formar

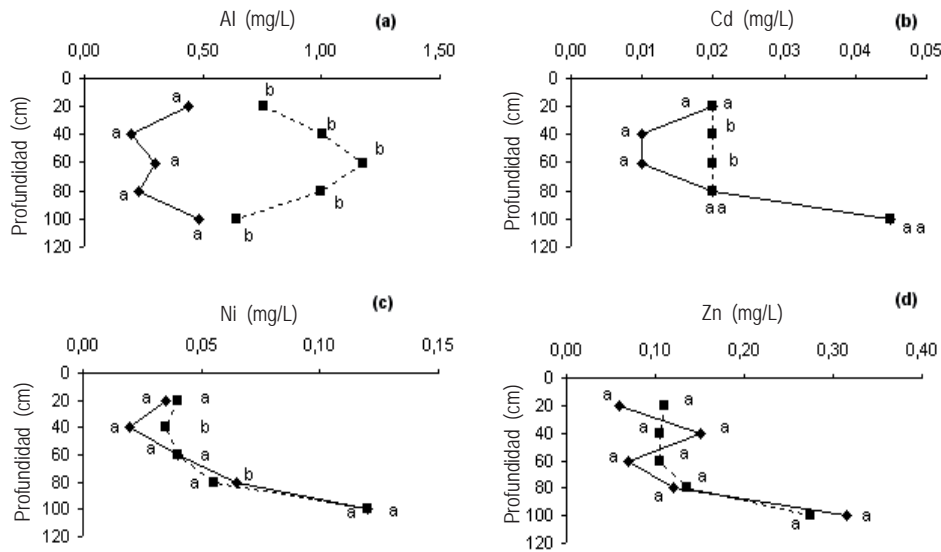


Figura 8. Distribución en profundidad del Al (a); Cd (b); Ni (c); Zn (d) medidos en la suspensión del TCLP para los distintos tratamientos: testigo (CO); (línea llena); fertilizante superfosfato triple en relación fertilizante sedimento 1:40 (línea discontinua); con tres repeticiones para cada tratamiento. Letras diferentes indican diferencias significativas P<0,05 entre testigo y fertilizante para cada profundidad.

Figure 8. (a) Al, (b) Cd, (c) Ni, (d) Zn. Mean metals depth distribution values measured in TCLP suspension. Treatments: control, (full line); triple superphosphate applied at a 1:40 relationship with sediment dashed line).

Values followed by the same letter indicate no significant differences between means, Tukey test, P<0,05).

variscita amorfa con una energía libre de $-2143,0$ k/joul favoreciendo netamente la formación de un neomineral (Bohn *et al.*, 2001). El aumento de Cd, Ni y Zn con la profundidad puede relacionarse con la existencia de la geomembrana que actúa como contención para evitar la profundización de los elementos (Fig. 8b,c,y d). Este efecto no se manifiesta sobre el Al. Wang *et al.* (2001) logran la estabilización de elementos estudiados combinando el uso de fertilizante con el de carbonato de calcio, apelando a la disminución de la acidez. La diferencia entre la estabilización obtenida con las enmiendas Ca1, Ca2, Ce1, Ce2 y la movilidad de los elementos con la aplicación del fertilizante fosfatado, se explicó básicamente por el diferente pH medido en la suspensión en muestras individuales y al azar (Fig. 9). Mientras que para las enmiendas cálcicas el pH del equilibrio fue mayor al del testigo, en el caso del fertilizante el menor valor de pH respondió al agregado de los fosfatos. Si bien las enmiendas utilizadas en esta experiencia pueden ser portadoras de alguna impureza, consideraciones prácticas, de economía y manejo de la mismas aconsejan su uso para los ensayos en lugar de drogas puras. En este trabajo se tuvieron en cuenta distintos aspectos y escalas de trabajo como las características del sitio, el manejo de la disposición de los sedimentos, la evaluación del riesgo y el monitoreo luego de años de finalizadas las tareas, tal como se muestra en la Figura 1, y esta visión integral fundamental para futuros emprendimientos que con seguridad se llevarán a cabo para mejorar la calidad de las cuencas (Apitz & White, 2003). La floculación inducida puede dar origen a la forma-

ción de nuevos minerales en medio ácido. Los valores de pH medidos y los contaminantes orgánicos identificados actúan inhibiendo probablemente el desarrollo de muchas poblaciones de microorganismos constituyendo un riesgo pendiente de evaluación ecotoxicológica. Los resultados obtenidos confirman que el pH es el regulador por excelencia de la solubilidad de los metales y alerta sobre la reversión de los procesos en caso de modificarse las condiciones.

Sin embargo, los resultados obtenidos no son de aplicación directa a condiciones de campo sino orientativos por la dificultad de establecer equilibrios semejantes a los que se generan al agitar el sedimento con las enmiendas. La experiencia adquirida con la remediación de sitios contaminados en los últimos 10 a 15 años ha aumentado considerablemente el conocimiento del problema y las posibilidades de abordaje, indicando que no siempre la aplicación de una técnica de remediación es capaz de resolver todos los problemas. Cada caso de contaminación por disposición de sedimentos es diferente y por ende la forma de gestionarlos difiere, dentro de los límites marcados por la política y las posibilidades económicas, junto con una evaluación cuidadosa de todos los factores relevantes (Rulkens *et al.*, 1998).

CONCLUSIONES

La fijación de carbono en superficie y los cambios en el color son los rasgos más importantes de edafización que se han producido sobre los sedimentos en superficie. Los

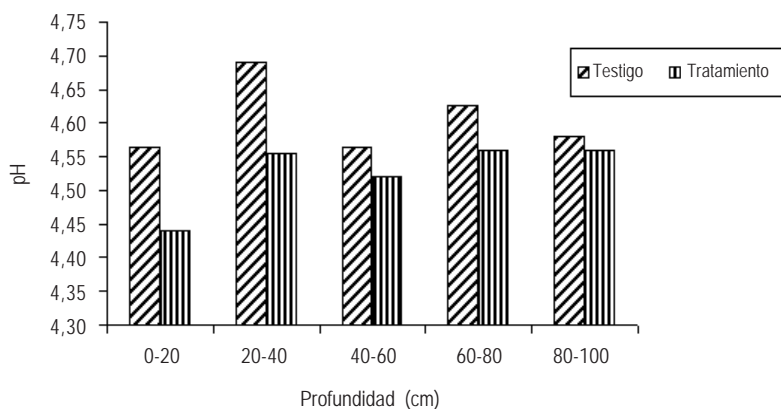


Figura 9. Valor del pH en la suspensión proveniente del ensayo TCLP en todo el perfil, comparando testigo (CO) y tratamiento de superfosfato triple (SPT) en relación 1:40 fertilizante-sedimento.

Figure 9. Mean pH value in TCLP suspension at different depth, comparing control (CO) and SPT 1:40 treatment.

tratamientos de lixiviados (TCLP) produjeron una estabilización de metales para la cal y el cemento, no así para el fertilizante fosfatado. El Cd, Ni y Zn resultaron los elementos más solubles en las condiciones experimentales. Los valores totales para todos los metales y metaloides son altos pero inferiores a los que la ley 24051 Decreto reglamentario 831/93 establecen como de riesgo y la *Dutch list* de intervención. Esto confirma que el mayor riesgo inicial ha sido la presencia de los compuestos orgánicos, algunos de los cuales han sido identificados a pesar del tiempo transcurrido.

Esta experiencia alerta sobre el peligro de la utilización de enmiendas que generen la disminución del pH y favorezcan la lixiviación de contaminantes (reversión) y propone la utilización de compuestos como cal y cemento, con resultados positivos.

Aunque los sedimentos depositados son por definición un residuo peligroso, el poder de atenuación y de remediación natural de la vegetación y de los organismos han permitido que funcionen como un sitio de fijación de carbono y de hábitat para las especies más resistentes a los contaminantes, manteniéndose el riesgo de entrada de contaminantes en la cadena trófica. La recuperación del sitio parece factible aceptando la disminución de su calidad, mientras se produce la regeneración y se evalúan los usos futuros de la tierra junto con la práctica del monitoreo permanente.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto UBACYT y lectura crítica de la Prof. Perla Imbellone.

BIBLIOGRAFÍA

- Alexander, M. 1999. Biodegradation and Bioremediation. 2nd ed. Academic Press, San Diego, California, USA.
- Alva, AK; B Huang & S Paramasivam. 2000. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. *Soil Sci Soc Am J* 64: 955-962.
- Apitz, S & S White. 2003. *JSS* 3(3): 132-138.
- Bautista Cruz, A; J Etchevers Barra; RF del Castillo & C Gutiérrez. 2004. La calidad del suelo y sus indicadores. *Revista ecosistemas* 13(2): 90-97.
- Bergknot, M. 2006. Characterization of PAH-contaminated soil focusing on availability, chemical composition & biological effects. Tesis doctoral. ISBN: 91-7264-095-2. www.diva-portal.org/smash/diva.2:144540/FULLTEXT01.pdf. 68pp. consultado en mayo 2014.
- Blake, GR. 1965. «Bulk density». In: «Methods of Soil Analysis». Ed: Black C A. Agronomy N°9. Part 1. pag. 375-377.
- Bohn, HL; BL McNeal & GA O'Connor. 2001. Soil Chemistry. 3rd ed. John Wiley and Sons, New York. USA.
- Bonetto, JP; S López; S Ratto; V Schindler & E Schnug. 2005. «Uranium leaching during short term application of pit-water on a carbonate containing soil in the Mendoza province of Argentina». 2005. In: «Uranium in the environment. Mining Impact and Consequences». Ed. B Merkel & A Hasche-Berger. Springer -Verlag Berlin Heidelberg. The Netherlands. Pag. 287-298.
- Borma; L de S; M Errlich & MC Barbosa. 2003. Acidification and release of heavy metals in dredged sediments. *Can. Geotech. J.* 40: 1154-1163.
- Bouyoucos, G. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54: 464-465.
- Bray, RH & LT Kurtz. 1945. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.* 59: 39-45.
- Busby, RL. 2006. Proubasta D. Glossary of the Petroleum Industry-English-Spanish, Spanish-English. ISBN 13 978-1-59370-041-6. Penn VWell Corporation. Tulsa Oklahoma. USA.
- Defensor del pueblo de la Nación; Asociación Vecinos de la Boca; Centro de estudios legales y sociales; Defensoría adjunta de la ciudad de Buenos Aires; FARN; Fundación Ciudad, Poder Ciudadano; UTN. UNLM. Greenpeace. Fundación Metropolitana. 2005. Informe especial de seguimiento. Cuenca Matanza-Riachuelo. www.defensor.gov.ar/informes.
- Defensor del Pueblo de la Nación; FARN; Fundación Protigre y Cuenca del Plata, y otros. 2007. Informe especial Cuenca del río Reconquista primera parte. 294 pag. www.defensor.gov.ar/informes/info08-
- Di Nanno, MP; G Curutchet & S Ratto. 2007. Anaerobic sediment potential acidification and metal release risk assessment by chemical characterization and batch re-suspension experiments. *J Soil Sediment* 7(3): 187-194.
- Donard, OFX; G Lespes; D Amouroux & R Morabito. 2001. Organotin compounds in the environment: still a critical issue. In: «Trace Elements Speciation for Environment, Food and Health». Ebdon L; L Pitts; R Cornelis; H Crews; O F X Donard; P Quevauviller (eds) RSC, Cambridge. 142-175pp.
- Du, YJ; SY Liu; ZB Liu; L Chen; F Zhang & F Jin. 2010. An overview of Stabilization/ Solidification Technique for Heavy Metals Contaminated Soils. *Advances in Environmental Geotechniques*. Pp. 760-766.
- EPA. 1995. Selected Alternative and Innovative Treatment Technologies for Corrective Action and Site Remediation: EPA Information Resources, enero de 1995, EPA 542-B-95-001.
- EPA. 1997. Environmental Protection Agency. The incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of the United States National Sediment Quality Survey. Vol.1. EPA 823-R-97-006, Office of Water, Washington DC.
- EPA. 2014. <http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/contaminants.cfm>. Consulta en febrero 2014.
- European Chemicals Agency. 2013. Guidance on the Application of the CLP Criteria. <http://echa.europa.eu>. Consultada en mayo de 2014.
- Förstner, U. 2004. Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 23(3): 217-236.
- Förstner, U & W Calmano. 1998. Characterization of dredged materials. *Water Sci & Technology* Vol 38(11): 157-159.
- Fukue, M; K Kita; M Ohtsubo & R Chaney. 2006. Contaminated Sediments: Evaluation and Remediation Techniques. STP 1482. ASTM. Lancaster, PA. USA. 385 pp.

- Garland, J; MS. Roberts; LH Levine & L Mills. 2003. Community-Level Physiological Profiling Performed with an Oxygen-Sensitive Fluorophore in a Microtiter Plate. *Appl Environ Microbiol* 69(5): 2994-2998.
- Harayama, S; H Kishira; Y Kasal & K Shutsubo. 1999. Petroleum biodegradation in marine environments. *J Mol Microbiol Biotechnology* 1(1): 62-70.
- Hernández Rivera, SA; J Martínez Gándara; J Samuel Sánchez Cruz & R Ramos. 2002. Capacidad biodegradativa de cepas del género *Vibrio* sobre una mezcla de Hidrocarburos. *Foresta Veracruzana* 4(2): 29-38.
- <http://geosalud.com/Ambiente/benceno.htm>. 2013. El Benceno y su Impacto en la Salud Pública. Consultado febrero 2015.
- Imbellone, P; JE Giménez & JL Panigatti. 2010. Suelos de la Región Pampeana. Procesos de formación. Ed. INTA. Buenos Aires. 320 pp.
- Kabata Pendías. 2002. Trace elements in soils and plants. 3rd ed. CRC press. Florida. USA. 331.pp.
- Leahy JG & RR Colwell. 1990. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol Rev* 54(3): 305-315.
- Ley N° 24051/91. Reglamentación Decreto 831/93. República Argentina. 76 pp.
- Lors, C; C Triffreau & A Laboudigue. 2004. Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere* 56(6): 619-630.
- Lothenbach, B; G Furrer & R Schedulin. 1997. Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31: 1452-1462.
- Madrid, L. 1999. Metal retention and mobility as influenced by some organic residues added to soils: A case study. In: Fate and transport of heavy metals in the vadose zone. Selim HM; IK Iskandar. Lewis Publishers, Boca Ratón, FL. pag 201-223.
- Margesin, R & F Schinner. 2001. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. *Appl Microbiol Biotechnol.* 56(5-6): 650-663.
- Martínez, CE; AR Jacobson & MB McBride. 2003. Aging and temperature effects on DOC and elemental release from metal contaminated soil. *Environ Pollut* 122: 135-143.
- Martínez-Alonso, M & N Gaju. 2005. El papel de los tapetes microbianos en la biorrecuperación de zonas litorales sometidas a la contaminación por vertidos de petróleo. *Ecosistemas* 14(2): 79-91.
- McGrath, S & CH Cunliffe. 1985. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J Sci Food Agr* 36: 794-8.
- Mc Bride, MB. 1989. «Reactions controlling Heavy Metal Solubility in Soils». *Adv Soil S.* 10: 1-56. Springer-Verlag New York. Inc.
- Mench, MJ; A Manceau; J Vangronsveld; H Clijsters & B Mocquot. 2000. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agron Sustain Dev France* 20: 383-397.
- Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. EPA 1311. 1992. (<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>)
- Mulligan, CN; RN Yong & BF Gibbs. 2001. An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *J Hazard Mater* 85: 145-163.
- Mulligan, CN; M Fukue & Y Sato. 2010. Sediments Contamination and Sustainable Remediation. Boca Raton. CRC Press, USA. 305 pp.
- Nelson, DW & LE Sommers. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. Pp. 539-579. In: AL Page (ed). Methods of soil analysis. Part 2. American Society of Agronomy, USA.
- Novák, V; J Šimunek & MTh van Genuchten. 2000. Infiltration of water into soil with cracks. *J Irrig Drain E-Asce* 126: 41-47.
- New Dutch List. 2000. HYPERLINK «<http://www.esdat.net/Dutch>» www.esdat.net. Dutch Target end Intervention Values.
- New Dutch List. 2012. HYPERLINK «<http://www.continateland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm>» www.continateland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm
- Parrish, ZD; JC White; M Isleyen; MPN Gent; W Iannucci-Berger; BD Eitzer; JW Kelsey & M Incorvia Mattina. 2006. Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species. *Chemosphere* 64: 609-618.
- Pierini, V & SE Ratto. 2013. Site-Specific Remediation of Weathered Sediments from Reconquista River (Argentina), Contaminated with Metals and Hydrocarbons. *Journal of Environment* 2(02): 52-59.
- Ratto, SE; L Giuffré & L Marbán. 1997. Recuperación de costas por rellenado: evaluación del riesgo de contaminación. *Gerencia Ambiental*. Convenio UBA 33: 294-295.
- Ratto, SE; V Pierini; M Vanier & L Giuffré. 2010. Indicadores Edáficos Aplicados a Sedimentos Dragados Contaminados del Río Reconquista en Disposición Final, (Pcia. Buenos Aires). *Ciencia* Vol 5(13): 35-45. ISSN 1668-2009.
- Rendina, A; L de Cabo; S Arreghini; M Bargiela & A Fabrizio de Iorio. 2001. Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 17(4): 187-192.
- Rhoades, JD. 1982. Soluble salts. In: AL Page; RH Miller & DR Keendy. Ed. Methods of soil Analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. 2nd Ed. Madison, Wisc., Am Soc Agron, pp. 167-179. (Agronomy Series N° 9).
- Rulken, WH; R Tichy & JTC Grotenhuis. 1998. *Water Science and Technology* 37: 27-35.
- Salomons, W. 1998. Biogeodynamics of contaminated sediments and soils: perspectives for future research. *J Geochem Explor* 62: 37-40.
- Saltiel, G & L Romano. 1997 Situación ambiental en la cuenca hídrica del Río Reconquista, (2da parte), Plan de gestión de los sedimentos. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental* 32: 29-36 pp.
- Sauvé, S; C Martínez; M Mc Bride & W Hendershot. 2000. Adsorption of free lead (Pb²⁺) by pedogenic oxides, ferrihydrite and leaf compost. *Soil Sci Soc Am J*, 64: 595-599.
- Sauvé, S; M Mc Bride & W Hendershot. 1998. Soil solution speciation of lead (II): Effects of organic matter and pH. *Soil Sci Soc Am J* 62: 618-621.
- Sigua, G. 2005. Current and future outlook of dredged and sewage sludge materials in agriculture and environment. *J Soils & Sediments* 5(1): 50-52.
- Singer, MJ & S Ewing. 2000. Soil Quality. In: Handbook of Soil Science. Chapter 11 (ed. Sumner, ME). CRC Press, Boca Raton, Florida. 271-298.

- Stapleton, RD; DC Savage; GS Saylor & G Stacey. 1998. Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons in an Extremely Acidic Environment. *Appl Environ Microbiol* 64(11): 4180-4184.
- Tack, FM; F Lapauw & MG Verloo. 1997. Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Talanta* 44: 2185-2192.
- Tack, FM & BVandecasteele. 2013. <http://www.e3s-conferences.org> <http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130133009>
- UNIREC.2000. Dragado de sedimentos contaminados del río Reconquista y programa de monitoreo ambiental. Unidad Coordinadora del Proyecto de Saneamiento Ambiental y control de las inundaciones en la Cuenca del río Reconquista. *AIDIS*. Mayo-Junio. 50: 60-66.
- Vandecasteele, B; B De Vos & FMG Tack. 2002. Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt river (Belgium) affected by historical upland disposal of dredged materials. *Sci.Total Environ* 290(1-3): 1-14.
- Veith, J & G Spósito. 1977. Reactions of aluminosilicate, aluminium, hydrous oxide and aluminium oxide with o-phosphate: The formation of X-ray amorphous analogs of variscite and montebasite. *Soil Sci Soc Am J* 41: 870-876.
- Wang, YM; TC Chen; BJ Yeh & MF Shue. 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *J Hazard Mater* 88: 63-74.
- Won, SH; S Dooley; PS Veloo; HW Wang; MA Oehlschlaeger; MA Dwyer & YG Ju. 2014. The combustion properties of 2,6,10-trimethyl dodecane and a chemical functional group analysis. *Combust Flame* 161(3): 826-834.
- Yukselen, MA; B Alpaslan; B Calli & O Gokyay. 2000. 'The Effect of Land-Based Sea Pollution in an Old Mining Region: A Case Study from Northern Cyprus'. IWA World Water Congress, Paris 2000.
- Zhu, BA & K Alva 1993. Distribution of trace metals in some sandy soils under citrus production. *Soil Sci Soc Am J*. 57: 350-355.

