

SISTEMA REDOX EN UN ACUÍFERO CARBONATADO AFECTADO POR LIXIVIADO DE BASUREROS

R. GÓNZALEZ¹
I. VADILLO²
R. RODRÍGUEZ³
F. CARRASCO²

RESUMEN

La infiltración del lixiviado del basurero de la ciudad de Mérida (Yucatán, México) en el acuífero carbonatado subyacente, provoca el desarrollo de una pluma de contaminantes en el sentido del flujo. La pluma de contaminantes, reconocida con el ión cloruro, alcanza una extensión aproximada de 400 metros. Se ha estudiado el sistema redox generado por la pluma contaminante, a través de la representación de las especies caracterizadoras del estado redox. Esto ha permitido reconocer la distribución de cuatro zonas redox a lo largo de la pluma contaminante: (1) la zona sulfato reductora, (2) zona hierro reductora, (3) zona de nitrificación y (4) zona aerobia.

Palabras clave: Basurero, acuífero carbonatado, especies redox, zonas redox, Yucatán.

ABSTRACT

The leachate generated in the landfill of the city of Merida (Yucatán, México) is infiltrating in the carbonated aquifer and developing a typical contamination plume along the groundwater flow path. The delineation of the contamination plume with the chloride concentration, shows a length of 400 m, approximately. The created redox system along this contamination plume was studied, by way of the distribution and concentration of the redox sensitive species. Four redox zones have been recognized in the contamination plume: (1) sulfate reduction zone, (2) iron reduction zone, (3) nitrification zone and aerobic zone.

Keywords: Landfill, carbonated aquifer, redox sensitive species, redox zones, Yucatán.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de acuíferos por sitios de disposición de residuos sólidos urbanos es un campo con una amplia referencia bibliográfica, tanto desde el punto de vista de migración de contaminantes, como de los procesos hidrogeoquímicos y bioquímicos (BAEDECKER y BACK, 1979; CHERRY J.A., 1983; CHRISTENSEN *et al.*, 1994; CHRISTENSEN *et al.*, 2001). Los estudios de contaminación en los que el agente contaminante conlleva la introducción de alta carga orgánica al sistema, y por tanto, una alta demanda química para su oxidación, deben estudiarse atendiendo al concepto de estado redox del sistema, en donde especies del sistema no contaminado "aceptan" electrones de las especies reducidas del

lixiviado. Dentro de este marco de estudio es importante caracterizar el sistema redox de un acuífero carbonatado ya que son acuíferos cuya vulnerabilidad a la contaminación es muy alta. Desde el punto de vista hidrodinámico, predominan las reacciones hidrodispersivas del sistema que, en la mayoría de los casos, y debido a la heterogeneidad y/o a la existencia de conductos decamétricos, están muy atenuadas. Hidroquímicamente, la baja concentración de especies disueltas, como NO_3^- o SO_4^{2-} , o la ausencia de fases minerales oxidadas (óxidos e hidróxidos de metales) conlleva que a menudo el único oxidante del medio sea el oxígeno disuelto, lo que implica que una vez consumido este, se desarrollarán zonas reductoras (zonación redox) aguas abajo de la fuente contaminante.

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, 97111. Yucatán, México.

E-mail: gherrera@tunku.uady.mx

² Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071, Málaga. España.

Vadillo@uma.es, fcarrasco@uma.es

³ Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geofísica, Departamento de Recursos Naturales. México DF. rrdz@tonatiuh.igeofcu.unam.mx

La dificultad de caracterizar adecuadamente el potencial redox de un sistema acuoso natural con electrodos de platino (HERON, 1994; CHRISTENSEN *et al.*, 2000; CHRISTENSEN *et al.*, 2001) se solventa estudiando las especies que controlan el sistema redox en el agua.

Marco de estudio

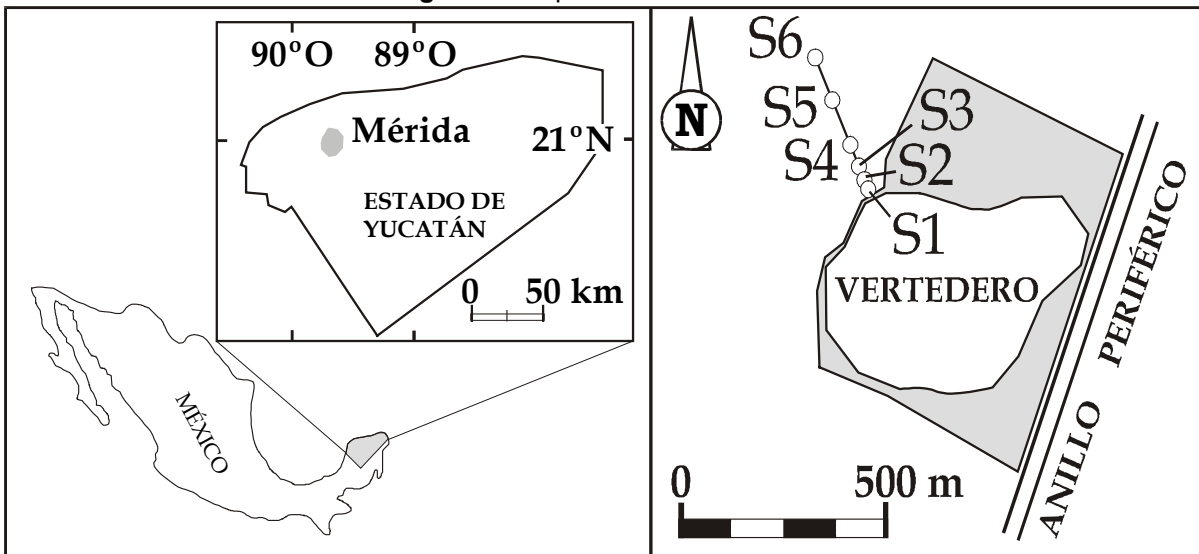
El sitio de disposición de residuos sólidos urbanos de la ciudad de Mérida, la cual cuenta con más de 700.000 habitantes (INEGI, 2000), se localiza al noroeste de la ciudad del mismo nombre (Figura 1). Desde 1979 hasta 1998 se han acumulado residuos urbanos, aunque durante el período 1979-1992 la basura se quemaba para su eliminación. Los residuos tienen principalmente un origen urbano, aunque la gestión incontrolada y la existencia de otras industrias, favorecían la acumulación de residuos industriales y sanitarios. El basurero no está impermeabilizado en su base, ni se han realizado obras conducentes a su clausura, por lo que la precipitación pluvial en el lugar provoca que el

lixiviado generado se infiltre hacia la roca subyacente (GONZÁLEZ, 1996).

La Península de Yucatán está formada por calizas de edad Eoceno Superior-Oligoceno (BONET y BUTTELIN, 1962), con una orografía plana y ausencia de una capa edáfica. Los piezómetros de investigación indican que la columna litológica está constituida por una caliza alterada muy fracturada, superpuesta a una secuencia de areniscas calcáreas que alternan con areniscas de alto contenido fosilífero por debajo de la cual, y hasta los 50 m, dan paso a una caliza parcialmente recristalizada y bien cementada.

Los rasgos geomorfológicos de la zona están dominados por procesos kársticos que provocan la ausencia de cursos de agua superficiales y la infiltración total del agua de recarga al acuífero (LESSER y WEIDIE, 1988). La conductividad hidráulica se ha estimado entre 10^{-4} y 10^{-8} m/s, y el flujo subterráneo se produce de sureste a noroeste, con un gradiente de 0.08 ‰ (SÁNCHEZ, 1989).

Figura 1: Esquema de situación.



El acuífero, cuyo nivel freático se sitúa a 5 m de profundidad, está estratificado al existir dos tipos de agua: (1) una capa de agua dulce hasta los 50 metros de profundidad, superpuesta a (2) una capa de agua salada, producto de la intrusión salina. El agua del acuífero de Yucatán, en la zona de estudio, presenta una facies bicarbonatada-cálcica debida a la circulación del agua a través de las rocas carbonatadas. Son aguas con altos contenidos en oxígeno (> 3.0 mg/l), caracterizadas por una baja conductividad eléctrica ($500 \mu\text{S}/\text{cm}$), cuyos iones predominantes son HCO_3^- (350 mg/l) y Ca^{2+} (90 mg/l) y concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- por debajo de 20 mg/l y 15 mg/l,

respectivamente. Los contenidos en Cl^- no son bajos ($100 - 150$ mg/l) debido a la contaminación por aguas residuales de la ciudad de Mérida, que no cuenta con un sistema de alcantarillado. El carbono orgánico disuelto (COD) arroja valores de 10 mg/l, y las especies analizadas de Nitrógeno, en su forma reducida (NH_4^+) y orgánica (Nitrógeno Kjeldahl (NKT)), presentan valores de 0 mg/l.

El lixiviado generado en el basurero presenta una conductividad eléctrica por encima de $10000 \mu\text{S}/\text{cm}$ y pH básico ($7 - 8.5$). El Cl^- ($1000 - 8750$ mg/l) es el anión predominante, con también altas concentraciones de NH_4^+ ($50 - 1500$ mg/l). El lixiviado presenta un estado muy

reducido, puesto de manifiesto por las medidas de potencial redox (+135 mV - (-300 mV)) y las altas concentraciones de los parámetros orgánicos analizados (COD (190 - 3300 mg/l); DBO₅ (100 - 1000 mg/l); DQO (600 - 8150 mg/l) y NKT (100 - 1700 mg/l)).

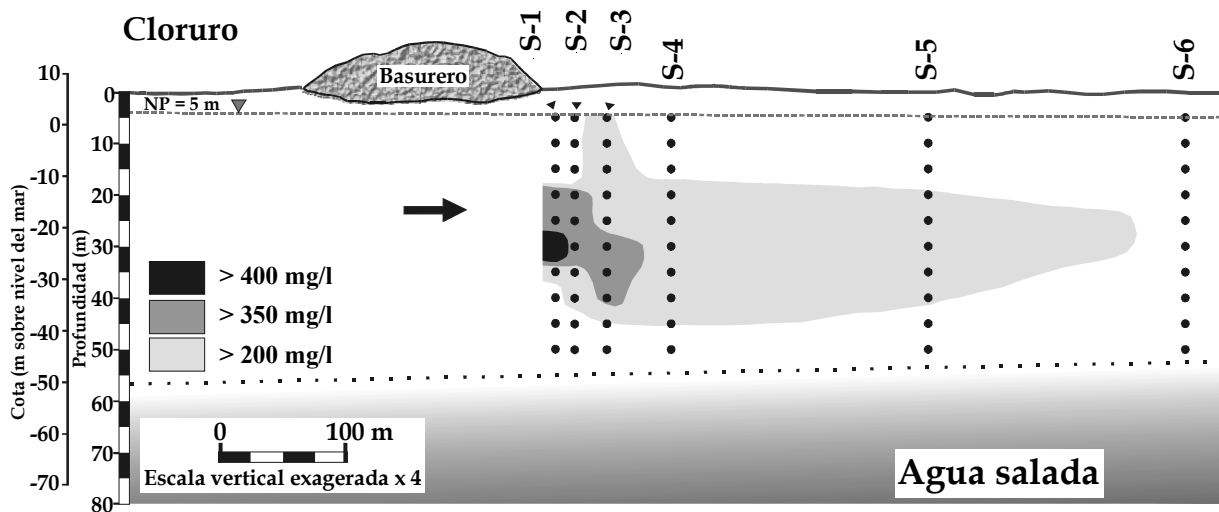
Para el estudio de la contaminación por el lixiviado se perforaron seis piezómetros de control a lo largo de la línea de flujo (ver Figura 1). Las profundidades de perforación nunca fueron superiores a los 50 metros, ya que a partir de ese punto se encontraba el agua salada. Se tomaron muestras de agua subterránea cada 5 metros, mediante una bomba peristáltica cuyo caudal de extracción era siempre inferior a 1 litro por minuto. Además mediante una sonda multiparamétrica (O₂, Eh, pH, Conductividad eléctrica, T) se han realizado perfiles continuos en cada piezómetro. A cada muestra se le han realizado análisis de los componentes mayoritarios, minoritarios y

parámetros físico-químicos, pero para el presente trabajo sólo se muestran aquellos parámetros relacionados con el sistema redox.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para caracterizar la pluma contaminante generada por el basurero, se ha representado el Cl⁻ (Figura 2) como ión que no se ve afectado por reacciones hidroquímicas de atenuación (precipitación - disolución, oxidación - reducción, interacción con superficies minerales, complexación); es decir, es un ión conservativo que sólo manifiesta los procesos hidrodispersivos en el acuífero. En el perfil se han representado las muestras correspondientes a la campaña llevada a cabo en Octubre de 2000, período inmediatamente posterior a la época de lluvias en esta zona. Se puede observar que la pluma se ha desarrollado hasta los 400 metros de distancia, aproximadamente, con concentraciones de más de 400 mg/l en el punto S1 y mínimos de 200 mg/l en el punto S5.

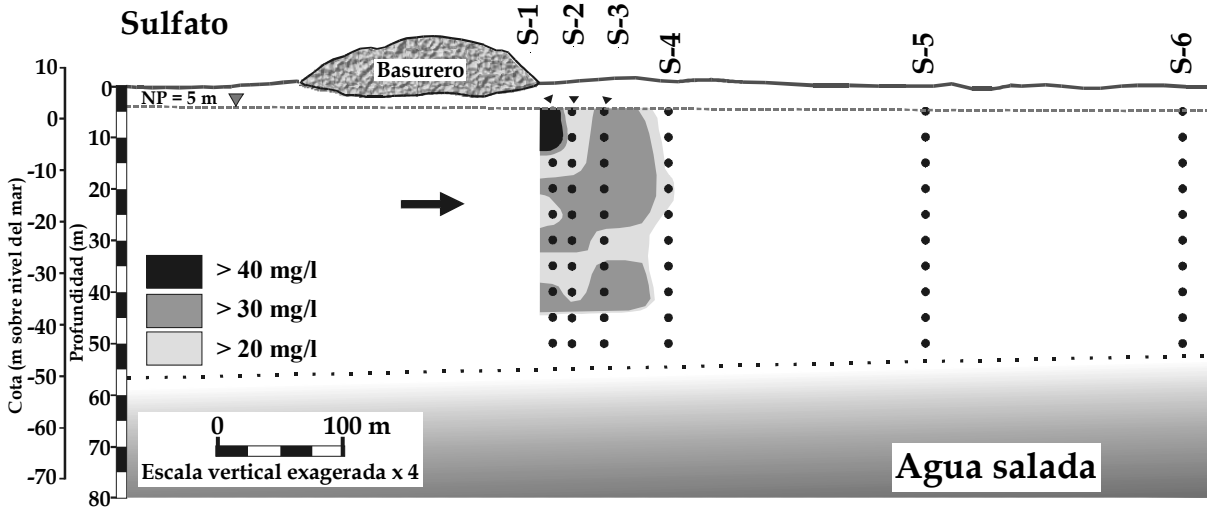
Figura 2: Perfiles de isoconcentración de Cl⁻ y situación de los piezómetros de control aguas abajo del basurero de Mérida. Las muestras fueron colectadas cada 5 metros en la vertical de los puntos.



Especies de azufre

Aunque no se pudo analizar la concentración de sulfuro en el agua, otros criterios como el olor de la muestra y la cantidad de sulfato (Figura 3) pueden indicar el estado en el que se encuentra el azufre en el medio. Así, durante el muestreo de los puntos S1 y S2, se constató olor de ácido sulfúrico (H₂S) lo que es indicativo de la presencia de S²⁻ y HS⁻ y, por tanto, de una zona reductora de la pluma redox.

Este estado se mantiene hasta el punto S2 (25 metros), ya que en el piezómetro S3, situado a 50 metros, (1) no se percibía olor de ácido sulfúrico en la muestra y (2) la concentración de NO₃⁻ era superior a 5 mg/l (ver apartado de especies de nitrógeno más adelante), lo que indica un medio oxidante, incompatible con la presencia de S²⁻ y HS⁻ y (3) a partir del punto S2 aumenta el contenido de oxígeno disuelto en agua (Figura 5).

Figura 3: Perfiles de isoconcentración de SO_4^{2-} 

El azufre, en ambas formas reducidas (S^{2-} y HS^-), debe haberse atenuado por (1) oxidación a sulfatos y (2) precipitación de sulfuros metálicos. El primer caso se constata por un incremento en la concentración de sulfatos (Figura 3), desde valores por debajo de 30 mg/l en el S1, hasta un predominio de valores por encima de 30 mg/l en el punto S3; mientras que el proceso de precipitación de sulfuros metálicos está soportado por la similitud en la distribución entre Fe^{2+} (Figura 4) y la presencia de ácido sulfúrico (S^{2-} y HS^-) en el agua. Sin embargo, como se verá más adelante, en el apartado dedicado a especies de hierro, las reacciones de precipitación de sulfuros metálicos se atenúan en gran medida a partir del punto S1, ya que las concentraciones de $\text{Fe}(\text{II})$ aumentan en el punto S2 (Figura 4). Esto permite afirmar que la presencia de sulfuros se debe limitar en gran medida al punto S1 y debe verse muy atenuada en el punto S2.

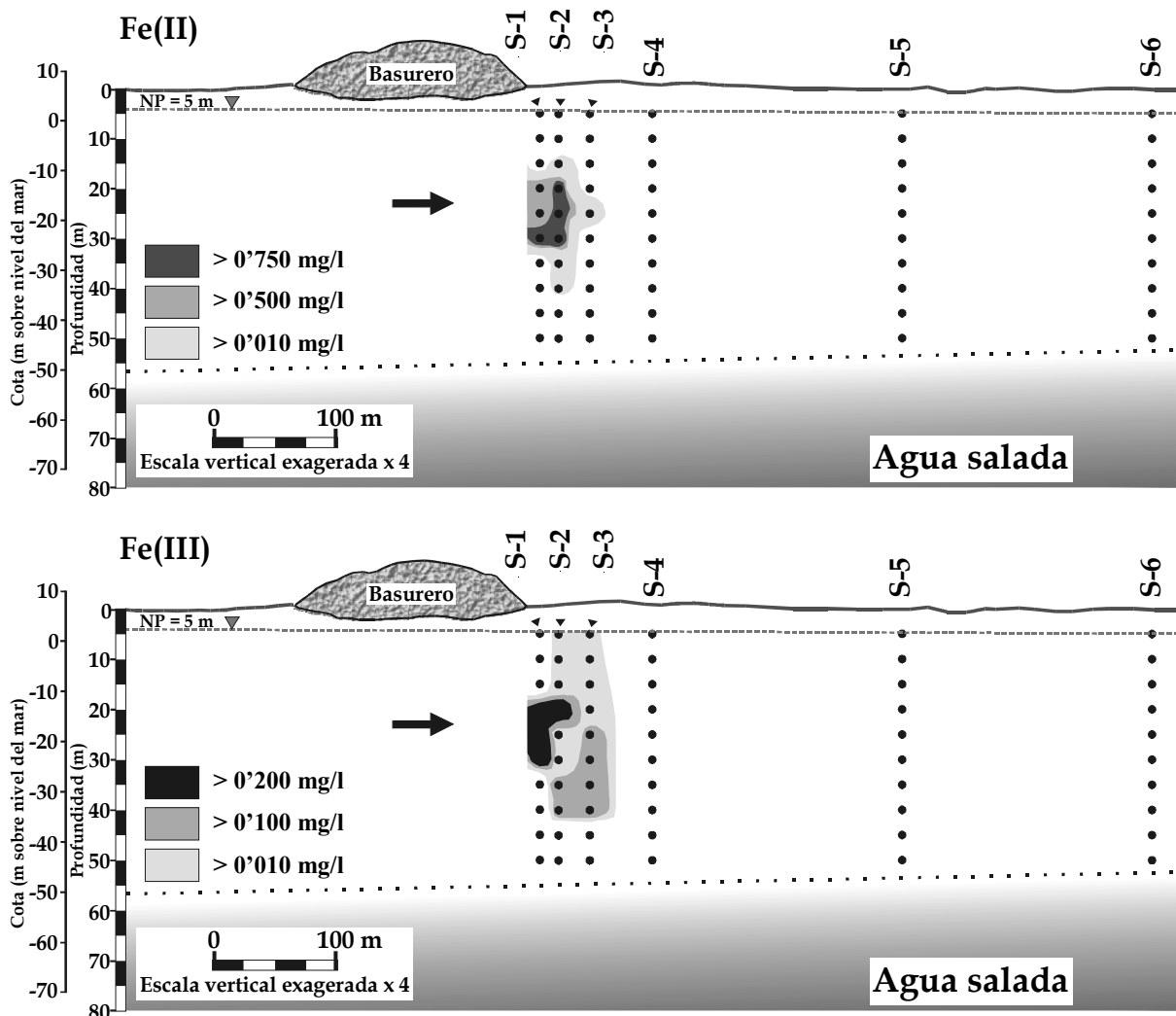
Especies de hierro

La concentración de $\text{Fe}(\text{III})$ en los puntos S1, S2 y S3 (Figura 4) se encuentra por encima

del límite de detección del método analítico (0.010 mg/l) y es en el punto S4 cuando el $\text{Fe}(\text{III})$ disminuye por debajo de ese límite. El $\text{Fe}(\text{II})$ sólo se encuentra mayoritariamente en los 25 metros más cercanos al basurero, y a profundidades entre 15 y 35 metros. A partir de los 25 metros de distancia (punto S2) se observa un solo punto (25 m, S3) con presencia de $\text{Fe}(\text{II})$ por encima del límite de detección de 0.010 mg/l. A partir del punto S4 no se detecta hierro en concentraciones por encima de 0.010 mg/l.

En la distribución de $\text{Fe}(\text{II})$ se puede observar: (1) un aumento de concentración para el punto S2 con valores por encima de 0.750 mg/l y (2) una clara atenuación en el punto S3. El aumento en la concentración de $\text{Fe}(\text{II})$, como se ha visto en el apartado dedicado a las especies de azufre, está provocada por la ausencia de sulfuros del medio. Los mínimos de oxígeno disuelto (Figura 5) en el S2 ayudan a que se alcancen estos máximos ya que el $\text{Fe}(\text{II})$, a los pH medidos en las aguas subterráneas (6.5 – 6.8) y en ausencia de oxígeno (< 1.0 mg/l), es cuando alcanza su mayor grado de estabilidad.

Figura 4: Perfiles de isoconcentración de Fe²⁺ y Fe³⁺.



La atenuación de Fe(II) a partir del punto S2 no es debida a la precipitación de sulfuros metálicos, ya que estos se atenuaron entre el punto S1 y S2. La explicación debe encontrarse en dos procesos principales: (1) oxidación del Fe(II) a Fe(III) y (2) precipitación de minerales de Fe(II); ya que las reacciones de superficie no son procesos principales como mecanismos de atenuación del Fe(II), en comparación con los procesos de precipitación-disolución y redox (CHRISTENSEN *et al.*, 2000).

El Fe(III) no es una especie usual en aguas naturales a los pH encontrados en el

estudio (6.5-6.8). Sin embargo, se pueden encontrar como fase móvil formando complejos orgánicos a pH de ese orden (LANGMUIR, 1998). Es posible observar altas concentraciones de carbono disuelto (Fig. 6) coincidiendo con la presencia de Fe(III); las mayores concentraciones de Fe(III) en el S2 y S3, localizadas en las muestras a partir de 30 metros, siguen el mismo patrón que el carbono disuelto, lo que lleva a pensar en procesos de complejación de hierro por materia orgánica.

Figura 5: Perfiles de isoconcentración de oxígeno disuelto.

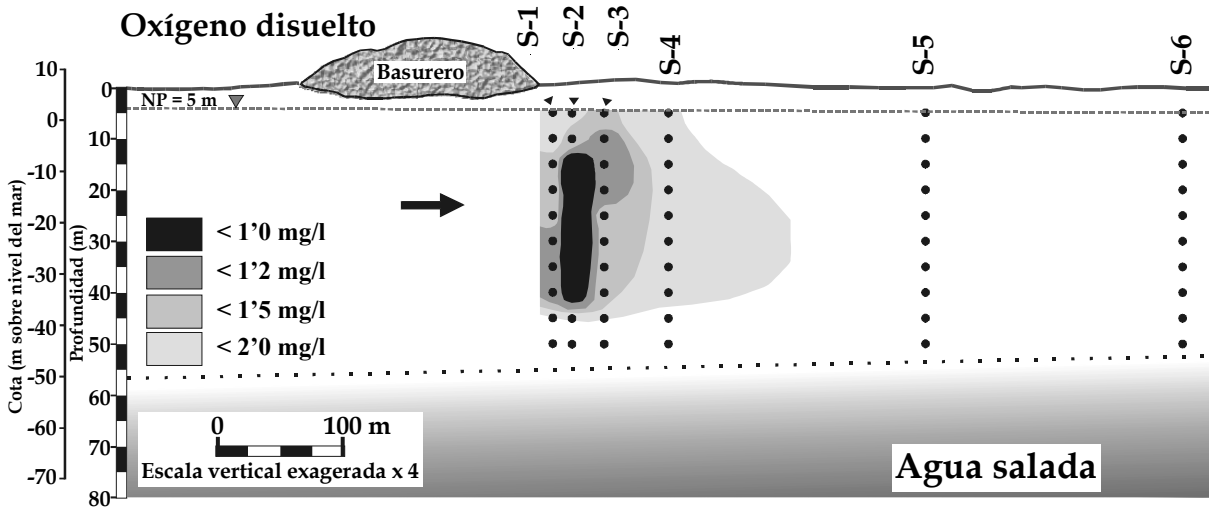
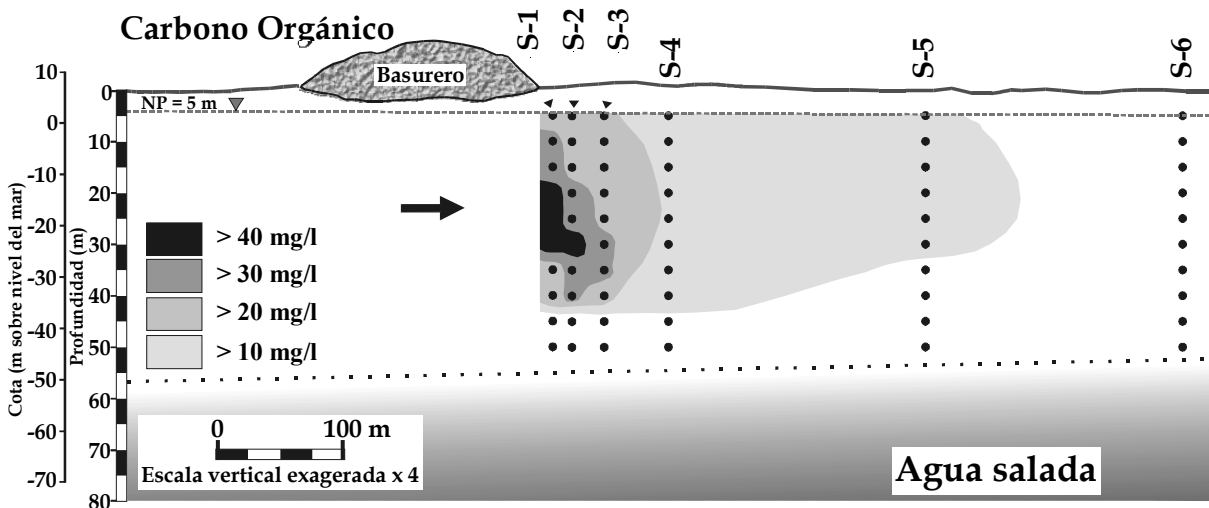


Figura 6: Perfiles de isoconcentración de carbono orgánico.

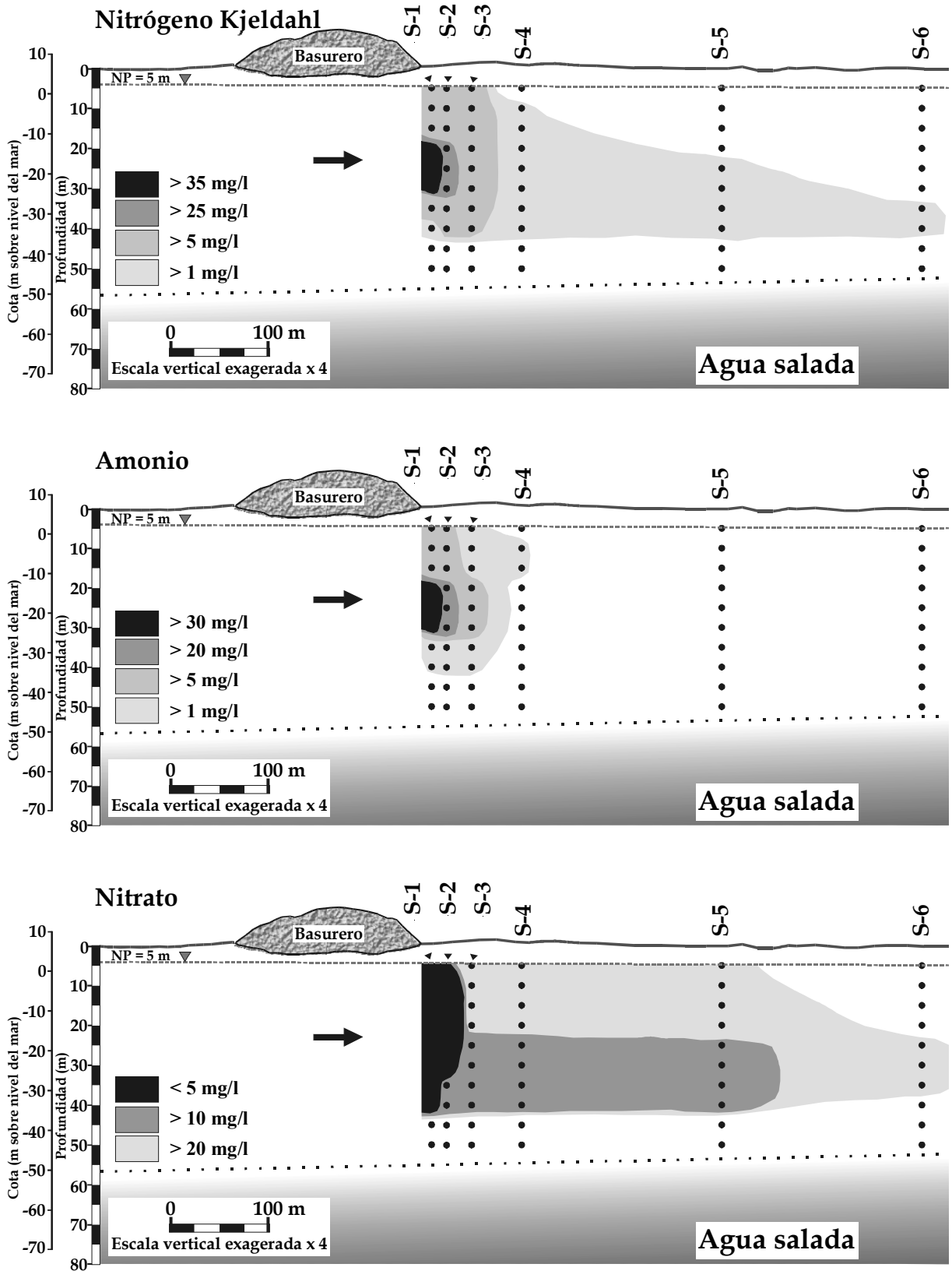


Especies de nitrógeno

En los puntos S1 y S2 (Figura 7) predomina el nitrógeno en su forma reducida (NH_4^+) y el nitrógeno Kjeldahl (NKT), en contraposición a las bajas concentraciones de NO_3^- en el agua. Los valores de NH_4^+ como de NKT en el punto S3 (50 m) sufren una disminución severa, al mismo tiempo que el NO_3^- aumenta por encima de 10 - 20 mg/l, situación que se mantiene, en general, hasta los últimos

puntos de control, situados a 500 metros. A partir del punto S4 (100 m) desaparece el amonio del medio. Se observa que la presencia de NH_4^+ y NO_3^- siguen patrones de distribución opuestos, debido a que el NO_3^- no es una forma presente en un sistema reductor, como el que se genera en el entorno más inmediato del basurero. Sólo cuando se pasa de condiciones reducidas a oxidantes el amonio se oxida a NO_3^- .

Figura 7: Perfiles de isoconcentración de nitrógeno Kjeldahl, NH_4^+ y NO_3^- .



Este proceso de nitrificación coincide con la desaparición de las formas de hierro (Figura 4) y disminución del carbono orgánico a

concentraciones por debajo de 20 mg/l (Figura 6). Estas evidencias van unidas al hecho de que el oxígeno disuelto (Figura 5) aumenta desde

concentraciones cercanas a 1 mg/l a valores de casi 2 mg/l, lo que avala una mezcla con aguas oxidantes del acuífero.

La presencia de altos valores de NH_4^+ y NO_3^- conjuntamente en el punto S3, indican que en ese punto se sigue produciendo oxidación de NH_4^+ aunque en etapas finales, ya que la concentración remanente de NH_4^+ es inferior a 10 mg/l.

CONCLUSIONES

El punto más cercano al basurero (S1) está caracterizado por el desarrollo de una zona sulfato reductora que se aprecia por la existencia de H_2S (S^{2-} y HS^-), bajas concentraciones de oxígeno y NO_3^- , altas concentraciones de carbono orgánico, atenuación de Fe(II), comparado con el punto S2 y las mayores concentraciones de NH_4^+ y Nitrógeno Kjeldahl. En el punto 2 se sigue manteniendo la zona reductora, apoyada por altas concentraciones de NH_4^+ y NKT y presencia de H_2S , pero han disminuido las reacciones sulfato reductoras para

dar paso a una zona hierro reductora, manifestada por la disminución de sulfuro y el aumento de SO_4^{2-} y Fe(II). Entre el punto S2 y S3 se ha generado la zona de nitrificación, puesta de manifiesto por el aumento de NO_3^- y oxígeno disuelto, paralelamente a una disminución de NH_4^+ , desaparición de Fe(II) y las últimas etapas de degradación de la materia orgánica. Finalmente, a partir del punto S4 se genera la zona aerobia con concentraciones de oxígeno disuelto por encima de 1.5 mg/l, aumento de la concentración de NO_3^- y ausencia de NH_4^+ y NKT.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es una aportación al proyecto YUC – 2002 – C01 – 8724 del Fondo Mixto de Fomento a la Investigación Científica y Tecnológica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y el Gobierno del Estado de Yucatán (México), al Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-308 y al proyecto de la UNESCO IGCP-448.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAEDECKER M.J. y BACK W. Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill. *Ground Water*, 17(5): 429-437, 1979.
- BONET, F. y BUTTERLIN, J. *Stratigraphy of the northern part of the Yucatan Peninsula*. New Orleans Geological Society, 52-57, 1962.
- BREWERTON, L. R. *Aquifer Properties of Samples from Merida, Yucatan, Mexico*. British Geological Survey Technical Report WD/93/50, 1993.
- CHERRY J.A. GUEST-EDITOR. Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. *Journal of Hydrology*, 63(Special Issue): 1-197, 1983.
- CHRISTENSEN, T.H., KJELDSEN P., ALBRECHTSEN H.J., HERON G., NIELSEN P.H., BJERG P.L. y HOLM P.E. Attenuation of pollutants in landfill leachate polluted aquifers. *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.*, 24: 119-202, 1994.
- CHRISTENSEN, T.H., BJERG, P.L., BANWART, S.A., JAKOBSEN, R., HERON, G. y ALBRECHTSEN, H.J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, (45): 165–241, 2000.
- CHRISTENSEN, T.H., KJELDSEN P., BJERG P.L., JENSEN, D.L., CHRISTENSEN, J.B., BAUN, A., ALBRECHTSEN, H.J. y HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16: 659-718, 2001.
- GONZÁLEZ, R.A. *Evaluación de la Contaminación del Agua Subterránea en Relación con el Basurero Municipal de Mérida, Yucatán*. Informe Técnico de Proyecto CONACYT, clave 498100-5-1864-T9212, 1996.
- HERON, G. *Redox buffering in landfill leachate contaminated aquifers*. Ph.D. thesis, Institute of Environmental Science and Engineering Groundwater Research Centre Technical University of Denmark, 1994.
- INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA Y VIVIENDA. *Censo Nacional de Población y Vivienda*. INEGI, 2000. Aguas Calientes, México, 2000.
- LANGMUIR, D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey. 600 p, 1998.
- LESSER, J.M. y WEIDIE, A.E. Region 25. Yucatan Peninsula. En: Back, W., Rosenhein, J.S., Seaber, P.R., (Eds). *Geology of North America*. Vol. O-2. Chapter 28. Hydrogeology. The Geological Society of America. Boulder, 237-241, 1988.
- SANCHEZ, P. I. *Estudio del Comportamiento de la Contaminación del Agua Subterránea Generada por la Disposición de Desechos Sólidos a Cielo Abierto (Study of the Behaviour of the*

Groundwater Contamination Generated by Solid Waste Disposal at the Open Air). Informe final del Proyecto de Investigación 89-01-0801. Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de Ingeniería. Unidad de Posgrado e Investigación, 1989.