



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

**ELEMENTOS TRAZA EN EL AGUA SUBTERRÁNEA. ROL DE LA
ZONA NO SATURADA COMO FUENTE DE APORTE DE FLÚOR**

TOMO II

Fabiana Limbozzi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011

CAPÍTULO 4

COMPOSICIÓN DE LA TOSCA Y DE LOS SEDIMENTOS LOÉSSICOS

RESULTADOS OBTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS

4.1 Tosca

4.1.1 Análisis químicos de tosca

4.2 Sedimentos loésicos

4.2.1 Determinación de la humedad gravimétrica

4.2.2 Difractometría de rayos X

4.2.3 Obtención de agua intersticial

4.2.4 Granulometría

4.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET

4.2.6 Análisis químicos de sedimentos

4.2.7 Análisis químicos de vidrio volcánico

4.2.8 Relación en contenido de elementos del material litológico

4.2.9 Ensayos *batch* en sedimentos y vidrios volcánicos

4.3 Resumen del capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

Fig. 4.1 Relación entre profundidad y humedad gravimétrica en todas las muestras de suelos y sedimentos obtenidas en la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 4.2 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación I (Dupuy) a 13,3 y 19,3 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.3 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación III (Tres Picos) a 11,0 y 18,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.4 Difractograma de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación IV (García del Río) a 40,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.5 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación V (Napotá) a 3,0, 15,0 y 39,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.6 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación VI (San Pedro) a 8,0 y 12,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.7 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación VIII (Izaguirre) a 4,5, 10,5 y 15,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.8 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación IX (Los Mirasoles) a 12,0 y 20,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.9 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación X (Grünbein) a 3,0, 15,0 y 26,0 metros bajo boca de pozo.

Figura 4.10 Relación entre la humedad gravimétrica de los sedimentos loésicos y el volumen de agua intersticial extraído de los mismos.

Figura 4.11 Relación entre profundidad y humedad gravimétrica de las muestras de sedimentos loésicos a partir de las cuales pudo ser obtenido un volumen igual o superior a 30 mL de agua intersticial mediante el método de desplazamiento por líquidos inmiscibles.

Figura 4.12 Tendencias en la distribución de tamaño de grano en función de la profundidad para sedimentos loésicos en la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 4.13 Imagen de vidrios volcánicos ácidos obtenidos a partir de sedimentos loésicos de la estación III (Tres Picos) en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 4.14 Imagen de vidrios volcánicos ácidos obtenidos a partir de sedimentos loésicos de la estación VI (Izaguirre) en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 4.15 Relación en el contenido de elementos en el material litológico analizado para la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 4.16 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de la estación V (Napotá) a diversas profundidades.

Figura 4.17 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de la estación III (Tres Picos) a diversas profundidades.

Figura 4.18 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de las estaciones I (Dupuy) VII (La Vitícola) y IX (Los Mirasoles) a diversas profundidades.

Figura 4.19 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en vidrios volcánicos (VA) y fracciones finas (FF) obtenidos a partir de sedimentos loésicos de las estaciones III (Tres Picos- 18 m.b.b.p), VIII (Izaguirre-10,5 m.b.b.p) y X (Grünbein -15 m.b.b.p).

Figura 4.20 Liberación de arsénico en función del tiempo de contacto en vidrios volcánicos (VA) y fracciones finas (FF) obtenidos a partir de sedimentos loésicos de las estaciones III (Tres Picos- 18 m.b.b.p), VIII (Izaguirre-10,5 m.b.b.p) y X (Grünbein -15 m.b.b.p).

TABLAS

Tabla 4.1 Porcentajes de óxidos obtenidos y concentraciones calculadas de sus elementos en muestras de tosca extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.2 Contenido de elementos mayoritarios en muestras de tosca extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.3 Contenido de elementos minoritarios y traza en muestras de tosca extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.4 Posicionamiento geográfico, profundidad, humedad gravimétrica y volumen de agua intersticial obtenido en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Tabla 4.5 Distribución de tamaño de grano y clasificación de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 4.6 Área BET determinada en muestras de la fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus parámetros estadísticos.

Tabla 4.7 Porcentajes de óxidos obtenidos y concentraciones calculadas de sus elementos en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.8 Concentraciones de elementos mayoritarios en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.9 Concentraciones de elementos minoritarios y traza en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.10 Porcentajes de óxidos obtenidos, concentraciones calculadas de sus elementos y porcentajes de carbonatos determinados en fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.11 Concentraciones de elementos mayoritarios en fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.12 Concentraciones de elementos minoritarios y traza en fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.13 Contenido de óxidos principales en dos muestras de la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) de sedimentos loésicos de la estación V en la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 4.14 Contenido de elementos mayoritarios en concentrados de vidrios volcánicos obtenidos de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 4.15 Contenido de elementos minoritarios y traza en concentrados de vidrios volcánicos obtenidos de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 4.16 Valores objetivo y valores de intervención para remediación del suelo (MHSPE, 2000) y concentraciones máximas de los elementos en el material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande (valores en mg.Kg^{-1}).

CAPÍTULO 4

COMPOSICIÓN DE LA TOSCA Y DE LOS SEDIMENTOS LOÉSSICOS

RESULTADOS OBTENIDOS

4.1 Tosca

4.1.1 Análisis químicos de tosca

De acuerdo a lo visto en los incisos 1.4.2.2 y 1.4.3.2, teniendo en cuenta su posible participación en la dinámica del flúor y otros elementos, se llevó a cabo el relevamiento y análisis químico de muestras de tosca obtenidas a nivel de superficie en las estaciones I a X.

La tabla 4.1 presenta los porcentajes de óxidos obtenidos y las concentraciones calculadas de sus elementos constituyentes en las muestras de tosca extraídas y sus correspondientes parámetros estadísticos. Las tablas 4.2 y 4.3, por su parte, muestran el contenido de elementos mayoritarios y elementos minoritarios y traza, respectivamente, para todas las muestras de tosca colectadas.

4.2 Sedimentos loésicos

4.2.1 Determinación de la humedad gravimétrica

La determinación de la humedad gravimétrica se efectuó tanto en las muestras de suelo obtenidas a nivel de superficie como en las muestras subsuperficiales de sedimentos loésicos provenientes de los perfiles de los pozos cavados existentes en las estaciones I a X. En todas las estaciones se tomaron tres muestras subsuperficiales, según se detalló en el inciso 1.4.2.2.1, si bien en particular para las estaciones I y II se tomaron cuatro y cinco muestras subsuperficiales, respectivamente. Por otra parte en las estaciones IV, VI, VIII y X no fueron colectadas muestras a nivel superficial debido a que en el momento de la toma de muestra en esos sitios ya había sido determinado que la obtención de agua intersticial en sedimentos superficiales no se llevaría a cabo y, por lo tanto su colección carecía de interés. Los porcentajes de humedad gravimétrica obtenidos son presentados en la figura 4.1. Las muestras III y V fueron obtenidas a fines de verano, II, VII y IX a comienzos de otoño mientras que la muestra I fue colectada a fines de otoño y IV, VI, VIII y X a fines de primavera.

Tabla 4.1 Porcentajes de óxidos obtenidos y concentraciones calculadas de sus elementos en muestras de tosca extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	SiO ₂ %	Si mg.Kg ⁻¹	Al ₂ O ₃ %	Al mg.Kg ⁻¹	Fe ₂ O ₃ %	Fe mg.Kg ⁻¹	MgO %	Mg mg.Kg ⁻¹	CaO %	Ca mg.Kg ⁻¹	Na ₂ O %	Na mg.Kg ⁻¹	K ₂ O %	K mg.Kg ⁻¹	TiO ₂ %	Ti mg.Kg ⁻¹	P ₂ O ₅ %	P mg.Kg ⁻¹	MnO %	Mn mg.Kg ⁻¹	Cr ₂ O ₃ %	Cr mg.Kg ⁻¹	LOI %	TOTIC %	TOTIS %			
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	26,14	122.207	6,52	34.516	2,20	15.385	1,11	6.695	32,08	229.307	1,08	8.012	1,01	8.382	0,31	1.858	0,09	393	0,04	310	0,002	13,7	29,7	7,38	0,04			
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	26,16	122.300	6,43	34.039	2,18	15.245	1,11	6.695	32,01	228.806	1,16	8.605	0,97	8.050	0,31	1.858	0,06	262	0,03	232	0,001	6,8	29,5	7,01	0,05			
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	19,12	89.388	4,41	23.346	1,43	10.000	0,94	5.669	38,55	275.554	0,80	5.935	0,58	4.813	0,21	1.259	0,05	218	0,02	155	< .001	nd	33,7	8,38	0,05			
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	27,14	126.882	5,99	31.710	2,05	14.336	1,35	8.142	32,48	232.166	1,18	8.754	0,77	6.390	0,30	1.799	0,06	262	0,03	232	0,003	20,5	28,8	7,66	0,08			
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	16,41	76.718	4,20	22.234	1,47	10.280	0,74	4.463	40,18	287.205	0,76	5.638	0,60	4.979	0,22	1.319	0,12	524	0,03	232	< .001	nd	35,2	9,65	0,10			
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	20,72	96.868	5,26	27.845	2,17	15.175	1,42	8.565	35,52	253.896	1,02	7.567	0,78	6.473	0,29	1.739	0,12	524	0,04	310	0,004	27,4	32,6	8,65	0,08			
VII	La Viticola	-38,5229	-62,2893	17,07	79.804	2,63	13.923	0,93	6.503	1,09	6.574	40,87	292.137	0,53	3.932	0,33	2.739	0,13	779	0,05	218	0,01	77	< .001	nd	36,2	9,24	0,12			
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	22,26	104.067	4,07	21.546	1,51	10.559	1,27	7.660	36,81	263.117	1,08	8.012	0,65	5.394	0,21	1.253	0,11	480	0,03	194	nd	15	31,4	nd	0,21			
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	10,18	47.592	2,75	14.558	1,11	7.762	1,06	6.393	44,89	320.872	0,37	2.745	0,38	3.154	0,14	839	0,05	218	0,01	77	< .001	nd	39,0	10,01	0,07			
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	20,37	95.208	4,64	24.563	1,60	11.154	1,27	7.660	37,14	265.440	0,95	7.010	0,61	5.062	0,24	1.439	0,07	284	0,03	232	0,001	6,8	32,9	8,34	0,11			
				Mínimo	10,18	47.592	2,63	13.923	0,93	6.503	0,74	4.463	32,01	228.806	0,37	2.745	0,33	2.739	0,13	779	0,05	218	0,01	77	0,001	6,8	28,8	7,01	0,04		
				Máximo	27,14	126.882	6,52	34.516	2,20	15.385	1,42	8.565	44,89	320.872	1,18	8.754	1,01	8.382	0,31	1.858	0,12	524	0,04	310	0,004	27,4	39,0	10,01	0,21		
				Mediana	20,54	96.038	4,53	23.954	1,55	10.857	1,11	6.695	36,97	264.278	0,98	7.289	0,63	5.228	0,23	1.379	0,06	273	0,03	232	0,002	14,3	32,8	8,38	0,08		
				Media	20,56	96,103	4,69	24,828	1,66	11,640	1,14	6,852	37,05	264,850	0,89	6,621	0,67	5,544	0,24	1,414	0,08	338	0,03	205	0,002	15,0	32,9	8,48	0,09		
				Dsv Est.	5,25	24,539	1,38	7,298	0,46	3,234	0,20	1,218	4,24	30,279	0,27	2,030	0,22	1,844	0,07	400	0,03	129	0,01	82	0,001	8,0	3,2	1,02	0,05		

Tabla 4.2. Contenido de elementos mayoritarios en muestras de tosca extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	As mg.Kg ⁻¹	Ba	Ce	Co	Cu	F	Ga	La	Nd	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr	
				mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	7,6	303	25,6	5,1	14,5	580	7,6	11,8	11,6	39,8	370	48	13,2	24,0	95,9	
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	9,1	343	24,5	5,2	14,9	560	7,2	11,0	11,3	34,3	398	48	11,6	21,0	80,4	
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	10,8	261	14,5	3,7	13,7	640	4,6	7,4	7,5	20,9	403	36	9,4	13,0	59,0	
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	11,5	317	17,5	5,0	14,7	720	6,6	8,6	8,7	26,9	485	47	9,7	98,0	81,8	
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	10,4	288	14,8	7,1	11,2	720	4,6	7,7	6,5	20,8	376	35	8,1	13,0	64,2	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	18,4	262	17,8	5,9	15,5	640	6,2	9,2	8,4	29,5	429	51	10,6	150,0	72,4	
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	21,3	571	7,8	3,3	12,5	890	3,3	3,6	4,3	10,1	533	29	4,0	7,0	34,3	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	21,0	283	12,0	5,0	12,0	1.439	nd	7,8	<5	27,0	476	40	6,0	3,5	53,0	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	14,0	137	9,7	3,8	13,6	810	3,4	3,9	4,1	12,1	420	26	5,0	10,0	35,6	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	16,2	657	13,8	5,6	13,9	680	5,6	6,8	7,4	17,7	505	40	8,5	12,0	65,6	
	Mínimo			7,6	137	7,8	3,3	11,2	560	3,3	3,6	4,1	10,1	370	26	4,0	3,5	34,3	
	Máximo			21,3	657	25,6	7,1	15,5	1.439	7,6	11,8	11,6	39,8	533	51	13,2	150,0	95,9	
	Mediana			12,8	295	14,7	5,1	13,8	700	5,6	7,7	7,5	23,9	424	40	8,9	13,0	64,9	
	Media			14,0	342	15,8	5,0	13,6	768	5,5	7,8	7,8	23,9	439	40	8,6	35,2	64,2	
	Dsv Est.			5,0	155	5,8	1,1	1,4	256	1,6	2,6	2,6	9,4	57	9	2,9	48,8	19,8	

Tabla 4.3 Contenido de elementos minoritarios y traza en muestras de toska extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Ag mg.Kg ⁻¹	Au µg.Kg ⁻¹	Be	Bi	Cd	Cs	Dy	Er	Eu	Gd	Hf	Hg	Ho	Lu	Mo	Nb
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	<0,1	3,7	<1	0,10	0,10	2,30	2,13	1,23	0,52	2,36	2,90	0,01	0,39	0,20	0,30	4,00
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	<0,1	2,3	nd	0,10	0,10	2,10	1,91	1,16	0,54	1,83	2,20	0,01	0,36	0,16	0,20	3,50
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	<0,1	8,7	nd	<0,1	0,10	1,30	1,40	0,77	0,33	1,35	1,00	0,01	0,29	0,12	0,10	2,40
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	<0,1	3,1	<1	0,10	0,40	1,50	1,37	0,83	0,48	1,66	2,30	0,01	0,30	0,12	0,30	2,80
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	<0,1	2,9	<1	<0,1	0,20	1,20	1,24	0,74	0,33	1,43	1,90	0,02	0,27	0,12	0,20	2,20
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	<0,1	1,8	<1	0,10	0,50	1,80	1,57	1,03	0,46	1,83	2,10	0,01	0,36	0,15	0,70	2,60
VII	La Víicola	-38,5229	-62,2893	<0,1	7,9	nd	<0,1	0,10	0,60	0,56	0,37	0,23	0,55	0,70	0,01	0,11	0,07	0,20	1,10
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	<0,3	5,0	<1	4,94	<0,3	1,10	nd	nd	0,30	nd	0,90	nd	nd	0,13	<5	nd
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	<0,1	6,2	nd	<0,1	0,10	1,10	0,81	0,51	0,22	0,86	0,80	0,01	0,17	0,07	0,20	1,40
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	<0,1	6,0	nd	<0,1	0,10	1,10	1,27	0,87	0,40	1,39	1,60	0,01	0,28	0,11	0,20	2,20
	Mínimo			nd	1,8	nd	0,10	0,10	0,60	0,56	0,37	0,22	0,55	0,70	0,01	0,11	0,07	0,10	1,10
	Máximo			nd	8,7	nd	4,94	0,50	2,30	2,13	1,23	0,54	2,36	2,90	0,02	0,39	0,20	0,70	4,00
	Mediana			nd	4,4	nd	0,10	0,10	1,25	1,37	0,83	0,37	1,43	1,75	0,01	0,29	0,12	0,20	2,40
	Media			nd	4,8	nd	1,07	0,19	1,41	1,36	0,83	0,38	1,47	1,64	0,01	0,28	0,12	0,27	2,47
	Dsv Est.			nd	2,4	nd	2,16	0,15	0,52	0,49	0,28	0,12	0,54	0,76	0,00	0,09	0,04	0,17	0,92

Tabla 4.3 (cont.) Contenido de elementos minoritarios y traza en muestras de tosa extraídas a nivel superficial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Ni mg.Kg ⁻¹	Pb	Pr	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	W	Yb
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	3,20	10,90	3,03	0,40	5,00	0,80	2,60	3	0,20	0,43	4,40	0,10	0,20	1,40	1,00	1,28
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	5,40	5,00	2,81	0,20	6,00	0,60	1,70	<1	0,20	0,37	4,00	0,10	0,14	1,20	0,60	0,96
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	4,70	3,10	1,83	0,20	4,00	0,70	1,50	<1	<0,1	0,21	3,60	0,10	0,12	1,50	0,40	0,85
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	4,20	28,10	2,09	0,40	4,00	0,60	1,70	<1	0,10	0,23	4,00	0,10	0,12	2,80	0,70	0,90
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	2,90	7,10	1,78	0,50	3,00	0,70	1,40	2	<0,1	0,20	2,60	0,10	0,11	1,70	1,10	0,73
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	2,80	10,00	2,27	0,40	4,00	0,80	1,90	1	<0,1	0,28	2,70	0,10	0,14	1,80	0,80	1,07
VII	La Víicola	-38,5229	-62,2893	3,20	1,60	0,97	0,10	3,00	0,60	0,80	<1	<0,1	0,11	0,90	0,10	0,05	4,40	0,80	0,51
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	11,53	3,79	nd	0,50	4,10	<3	1,40	nd	<1	<0,5	1,80	nd	nd	4,60	<3	0,80
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	3,70	2,60	1,13	0,10	3,00	0,60	0,90	<1	<0,1	0,11	1,40	0,10	0,08	1,30	0,80	0,46
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	4,00	2,80	1,74	0,15	4,50	0,75	1,50	<1	<0,1	0,25	1,65	0,10	0,13	2,00	0,65	0,90
	Mínimo			2,80	1,60	0,97	0,10	3,00	0,60	0,80	1	0,10	0,11	0,90	0,10	0,05	1,20	0,40	0,46
	Máximo			11,53	28,10	3,03	0,50	6,00	0,80	2,60	3	0,20	0,43	4,40	0,10	0,20	4,60	1,10	1,28
	Mediana			3,85	4,39	1,83	0,30	4,00	0,70	1,50	2	0,20	0,23	2,65	0,10	0,12	1,75	0,80	0,87
	Media			4,56	7,50	1,96	0,30	4,06	0,68	1,54	2	0,17	0,24	2,71	0,10	0,12	2,27	0,76	0,85
	Dsv Est.			2,58	7,91	0,68	0,16	0,96	0,09	0,51	1	0,06	0,11	1,24	0,00	0,04	1,26	0,21	0,24

Los valores de humedad a nivel de superficie no presentan demasiada relevancia, en tanto están fuertemente influenciados por las condiciones meteorológicas imperantes y por el efecto antrópico. A modo de ejemplo puede citarse el elevado contenido de humedad determinado en la estación II, con un valor de 27,3 %, producto del riego reciente al momento de la toma de muestra, siendo el resto de los porcentajes obtenidos para esa estación los más bajos de toda la serie de muestras evaluadas, oscilando entre 6,5 y 11,4 %, con un promedio de 10,5 % sin considerar el valor superficial.

La incidencia de las variaciones meteorológicas del año hidrológico sobre el contenido de humedad se observa principalmente en las muestras más someras. Así, aquellas muestras obtenidas a fines de verano y comienzos de otoño, período en el que comienzan las máximas precipitaciones y antes del cual las reservas de agua han alcanzado un mínimo debido a los procesos de evapotranspiración (Oliveira *et al.*, 2008; Leitão *et al.*, 2007), poseen en general valores de humedad gravimétrica menores que las obtenidas a fines de otoño y fines de primavera, períodos en los que existen buenas reservas de agua. A mayores profundidades el efecto de estas variaciones parece ser menos importante, a juzgar por la dispersión en el contenido de humedad de las muestras analizadas.

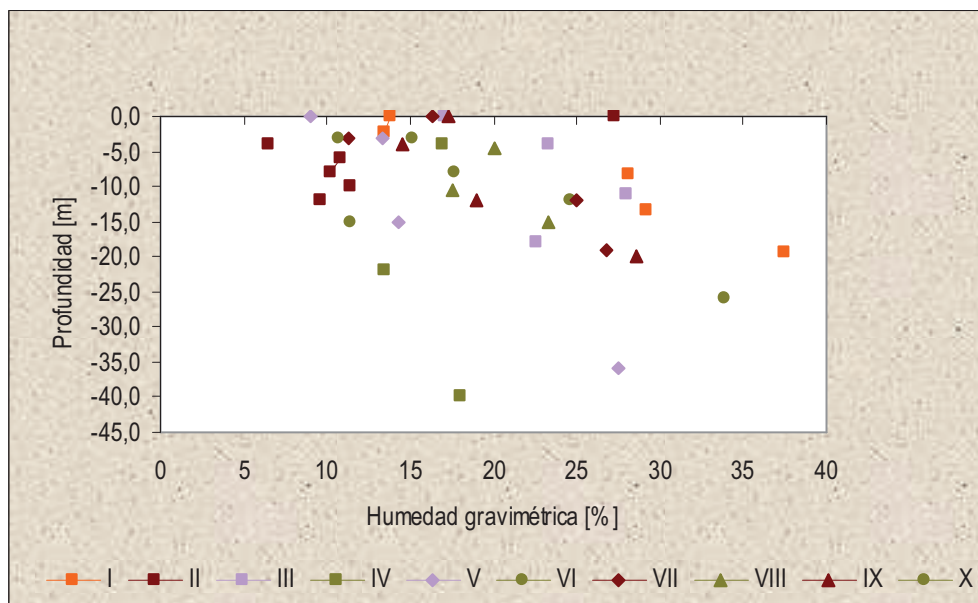


Figura 4.1 Relación entre profundidad y humedad gravimétrica en todas las muestras de suelos y sedimentos obtenidas en la cuenca del Arroyo Napostá Grande

4.2.2 Difractometría de rayos X

La mineralogía de los sedimentos loésicos pampeanos ha sido identificada, según fue descrito en la sección 2.8.1.3.1. Con el fin de cotejar las características de los sedimentos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande con la información preexistente, se analizaron diversos perfiles del área de estudio (sobre muestra total) por difracción de rayos X, seleccionando aquellos niveles en los cuales fue extraída agua intersticial (tabla 4.4). Los resultados obtenidos son presentados en las figuras 4.2 a 4.9. En ellas se identifican los minerales presentes.

Las muestras de los sedimentos loésicos se caracterizan, en concordancia con la descripción de Teruggi (1956) y Sayago (1995), por la abundancia de feldespato y un contenido de cuarzo relativamente menor, destacándose, por otra parte, la presencia de calcita en aquellas obtenidas a menor profundidad (V-3m, VIII-4,5 m y X-3m). En gran parte de las muestras estudiadas se registra la existencia de materiales amorfos en proporciones variables, la cual es evidenciada por la elevación del fondo del difractograma entre 20° y 30° (2θ).

Para el perfil de la estación I (Dupuy – Fig. 4.2) la reflexión de mayor intensidad corresponde a cuarzo ($4,26 \text{ \AA}$) en ambas profundidades. En el nivel más somero se observa una reflexión adjudicada a montmorillonita ($13,15 \text{ \AA}$), mientras que en el más profundo (19,3 m.b.b.p) los resultados obtenidos mediante este método permiten identificar una secuencia arcillosa de baja cristalinidad adjudicada a la coexistencia de illita-montmorillonita y sus posibles interestratificados, aunque no se definen las reflexiones 001 de la superestructura. En este nivel aparecen bien definidas las reflexiones 002 y 110 de illita. Como la muestra corresponde al nivel más profundo, se considera que las condiciones físicoquímicas son más favorables para la cristalización de la illita. Conclusiones similares fueron informadas por Martínez y Osterrieth (1999). El bajo grado de cristalinidad es una característica general que ha sido señalada por Pierini *et al.* (1987) en la mineralogía de la fracción arcilla de los suelos del sudoeste de la provincia de Buenos Aires.

En ambos niveles del perfil de la estación III (Tres Picos – Fig. 4.3) las reflexiones más intensas corresponden a cuarzo ($3,346 \text{ \AA}$). En el nivel más profundo (18 m.b.b.p) aparece definida la reflexión del yeso en $7,77 \text{ \AA}$. En ambos niveles, la presencia de una reflexión en aproximadamente 12 \AA ha sido asignada a motmorillonita.

Para la estación IV (García del Río – Fig. 4.4), en su nivel de 40 m.b.b.p, la reflexión de mayor intensidad corresponde a feldespato. Las reflexiones moderadas encontradas en $10,01$, $4,38$, $2,57$ y $2,55 \text{ \AA}$ sugieren la presencia de muscovita, mientras que se observa una reflexión a $11,57 \text{ \AA}$ correspondiente a montmorillonita.

El perfil de la estación V (Napostá – Fig. 4.5) presenta como características principales la existencia de secuencias arcillosas a las tres profundidades evaluadas y un máximo de intensidad de reflexión para calcita en el nivel más somero (3 m.b.b.p). En los niveles más profundos no se registra la presencia de calcita, siendo los feldespatos (probablemente plagioclasas) los minerales predominantes en el nivel intermedio y el cuarzo a mayores profundidades.

La estación VI (San Pedro – Fig. 4.6), en las profundidades evaluadas, presenta un predominio de cuarzo y feldespato, siendo illita, montmorillonita y sus interestratificados los minerales arcillosos presentes. Para una profundidad de 8 m.b.b.p, aparecen definidas con intensidades moderadas las reflexiones 002 y 110 de illita en $9,79$

Å y 4,49 Å respectivamente. Para el nivel de 12 m.b.b.p estas reflexiones permanecen, si bien con menor intensidad, lo cual podría sugerir tanto un menor contenido de arcillas como una menor cristalinidad de las mismas. La reflexión en 13,88 Å se adjudicó a montmorillonita.

En cuanto a la estación VIII (Izaguirre – Fig. 4.7), las características más destacadas son la presencia de calcita en el nivel más somero (4,5 m.b.b.p), material arcilloso en el nivel intermedio (10,5 m.b.b.p) y la ausencia de ambos en el nivel más profundo (15 m.b.b.p). En el nivel superior predomina feldespato sobre cuarzo, invirtiéndose la relación a medida que desciende en el perfil, correspondiendo la máxima intensidad al cuarzo a 15 m de profundidad. Tanto a 4,5 como a 15 m.b.b.p se observa la presencia de montmorillonita.

En la estación IX (Los Mirasoles – Fig. 4.8) predomina el feldespato respecto al cuarzo en ambos niveles evaluados (12 y 20 m.b.b.p) y la presencia más fuerte de material arcilloso en el más somero. Illita, montmorillonita y sus interestratificados son los minerales arcillosos dominantes, resultados concordantes obtenidos con los de Blanco, *et al.* (2003) para la zona de Puente Canesa, zona cercana a la estación IX. En este caso no ha sido reconocida clorita heredada de material parental en ninguno de los horizontes evaluados. Las reflexiones 002 y 110 de la illita, si bien de baja intensidad, aparecen bien definidas, mientras que se destacan con intensidades relativamente elevadas dos reflexiones en aproximadamente 2,9 y 2,5 Å (31° y 36°). A 20 metros de profundidad respecto de la boca del pozo, se observa una reflexión que se adjudica al yeso en $11,47^\circ$ 2θ (7,70 Å). En el nivel más profundo, se registra una reflexión asignada a montmorillonita en 12,32 Å. El incremento de material arcilloso en la capa más profunda del perfil, acorde a consideraciones de Bidegain *et al.* (2002), podría estar en relación con el bajo contenido en CaCO_3 . La presencia de clorita ha sido reportada en nuestra región por Lafont (2009) en sedimentos de la Formación Pampeano que han sido utilizados compactados como relleno en la zona costera

En la estación X (Grünbein – Fig. 4.9) se destaca la presencia de calcita en el nivel más somero y la existencia de illita tanto en el nivel más somero como en el intermedio. En el nivel más profundo las reflexiones de relativamente alta intensidad en 10,26, 4,97, 4,49 y 3,65 Å sugieren la presencia de muscovita, mientras que a 3 y 15 m.b.b.p las reflexiones en 12,6 y 13,6 Å, revelan la presencia de montmorillonita.

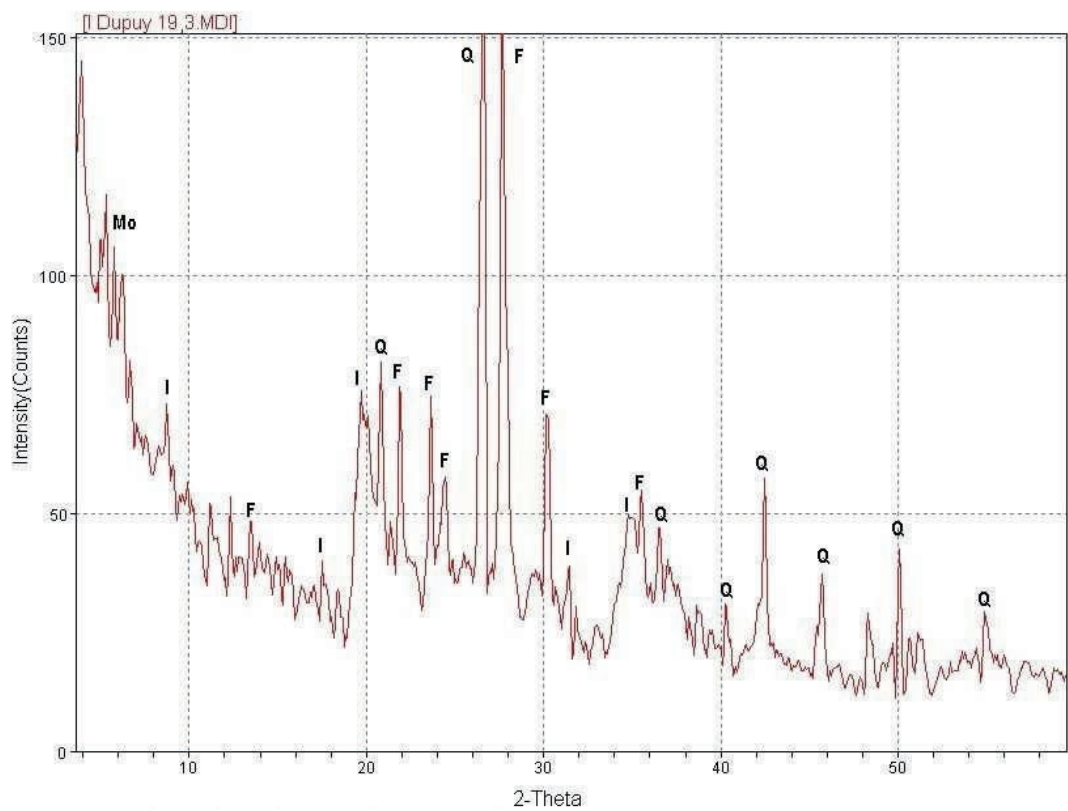
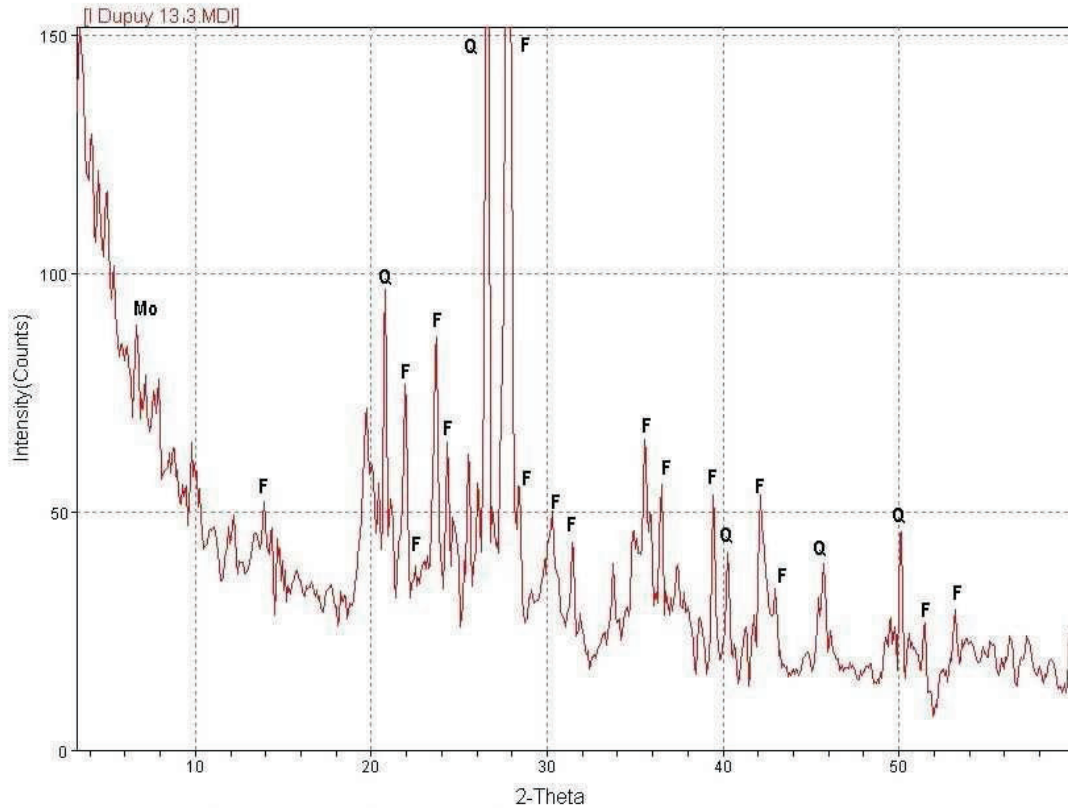


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación I (Dupuy) a 13,3 y 19,3 metros bajo boca de pozo. F: feldspato, I: illita, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

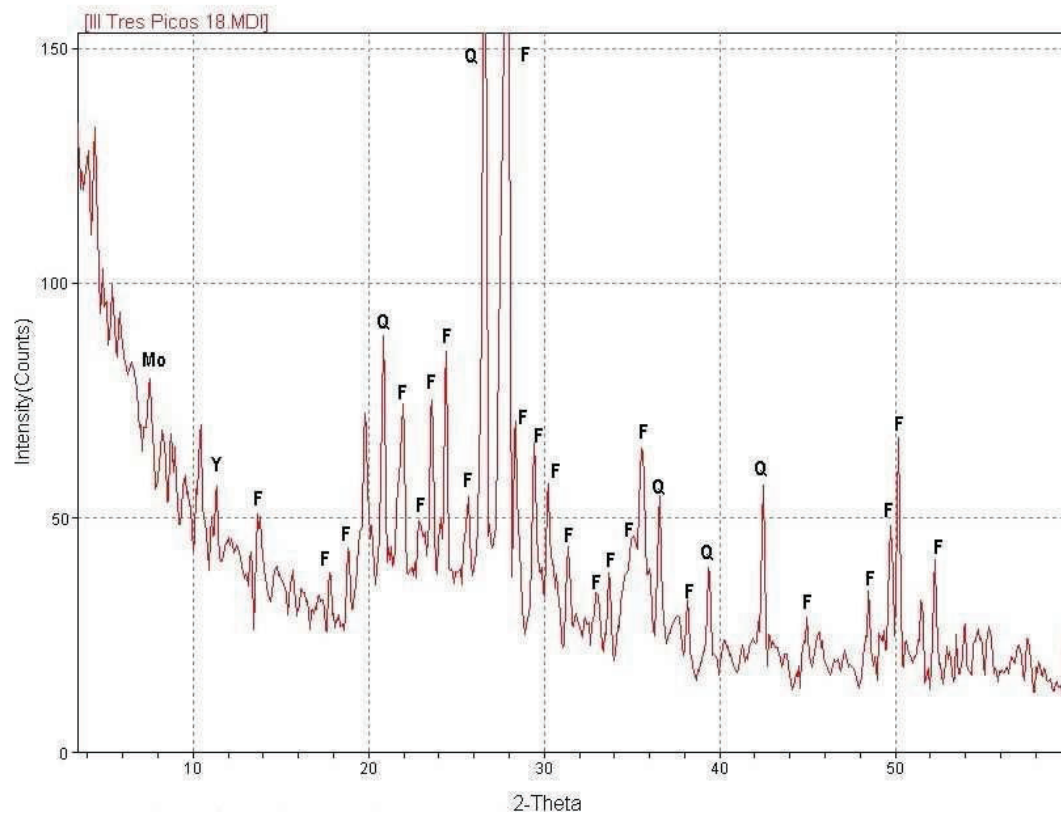
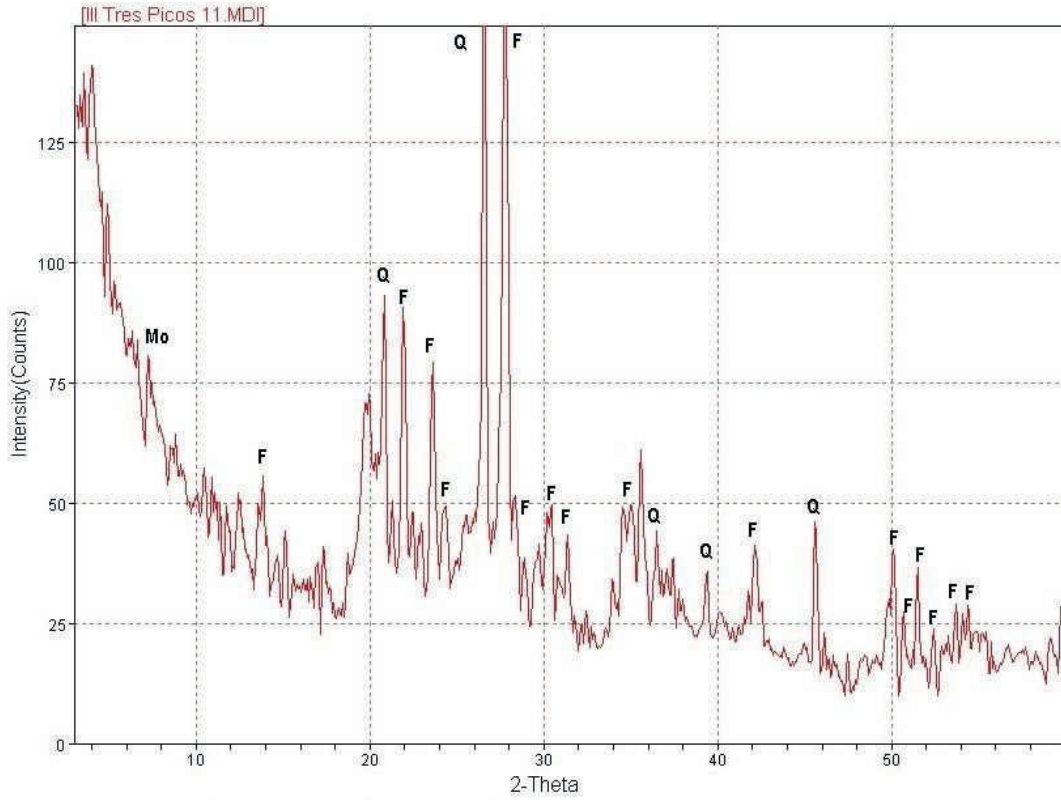


Figura 4.3. Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación III (Tres Picos) a 11,0 y 18,0 metros bajo boca de pozo. F: feldspato, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo, Y: yeso

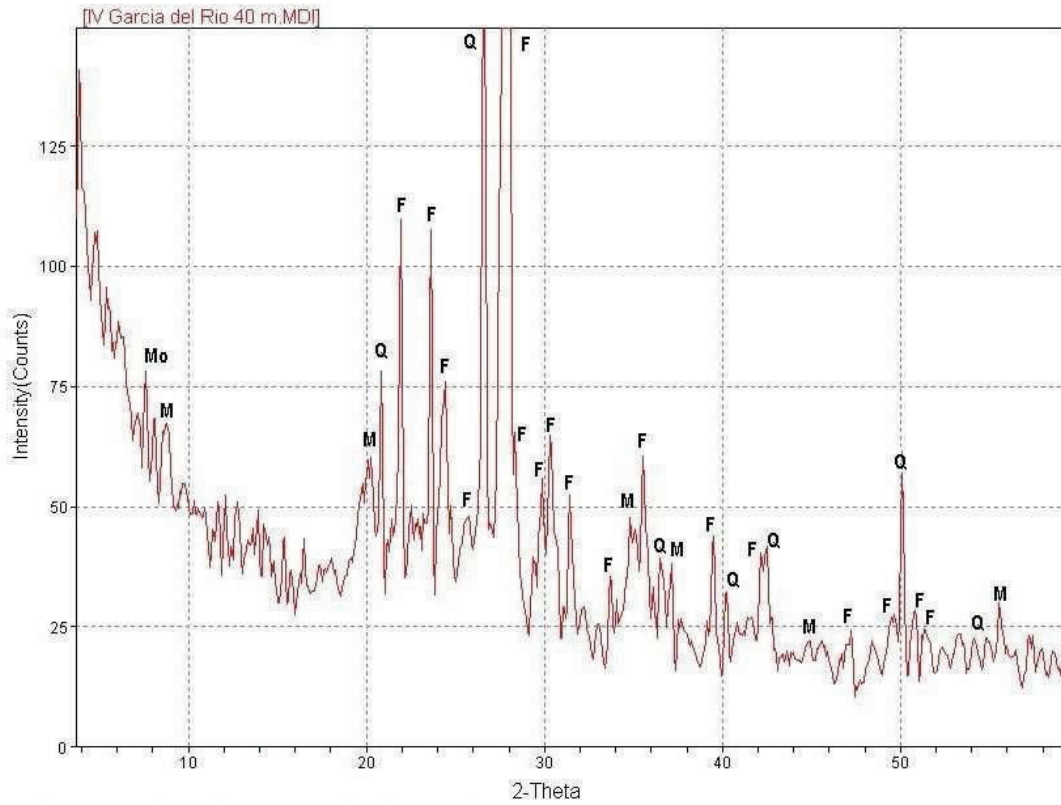


Figura 4.4. Difractograma de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación IV (García del Río) a 40,0 metros bajo boca de pozo. F: feldespato, M: muscovita, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

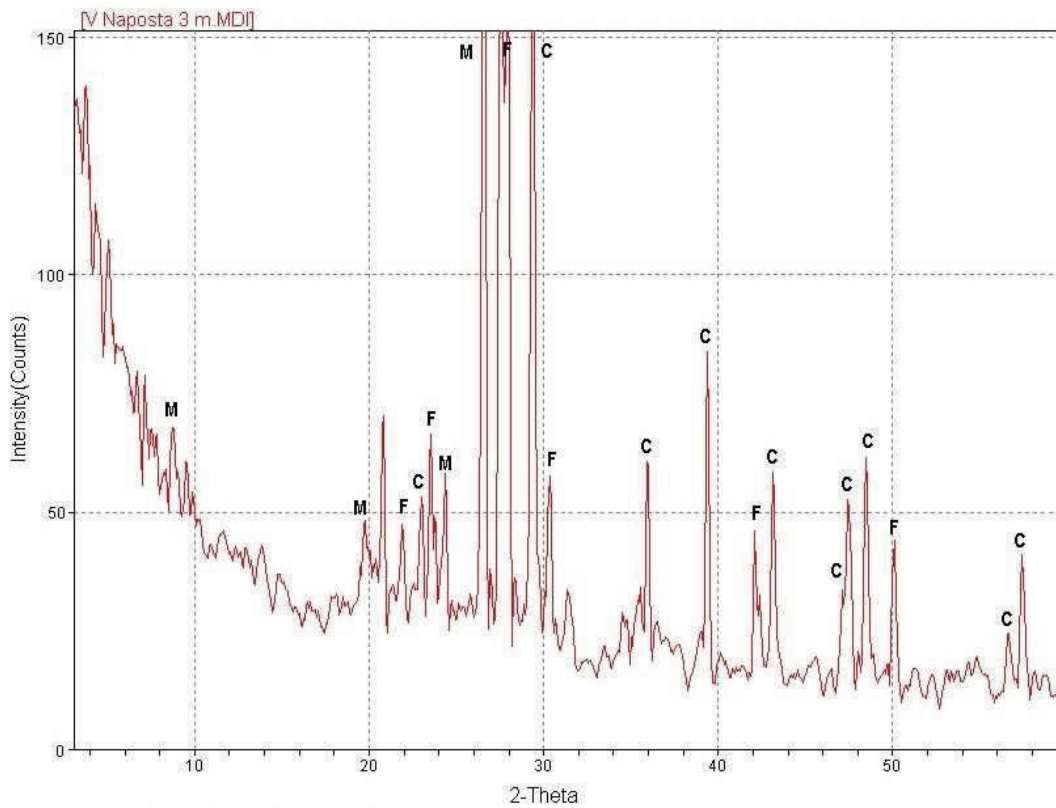


Figura 4.5. Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación V (Napostá) a 3,0, 15,0 y 39,0 metros bajo boca de pozo. C: calcita, F: feldespato, M: muscovita, Q: cuarzo

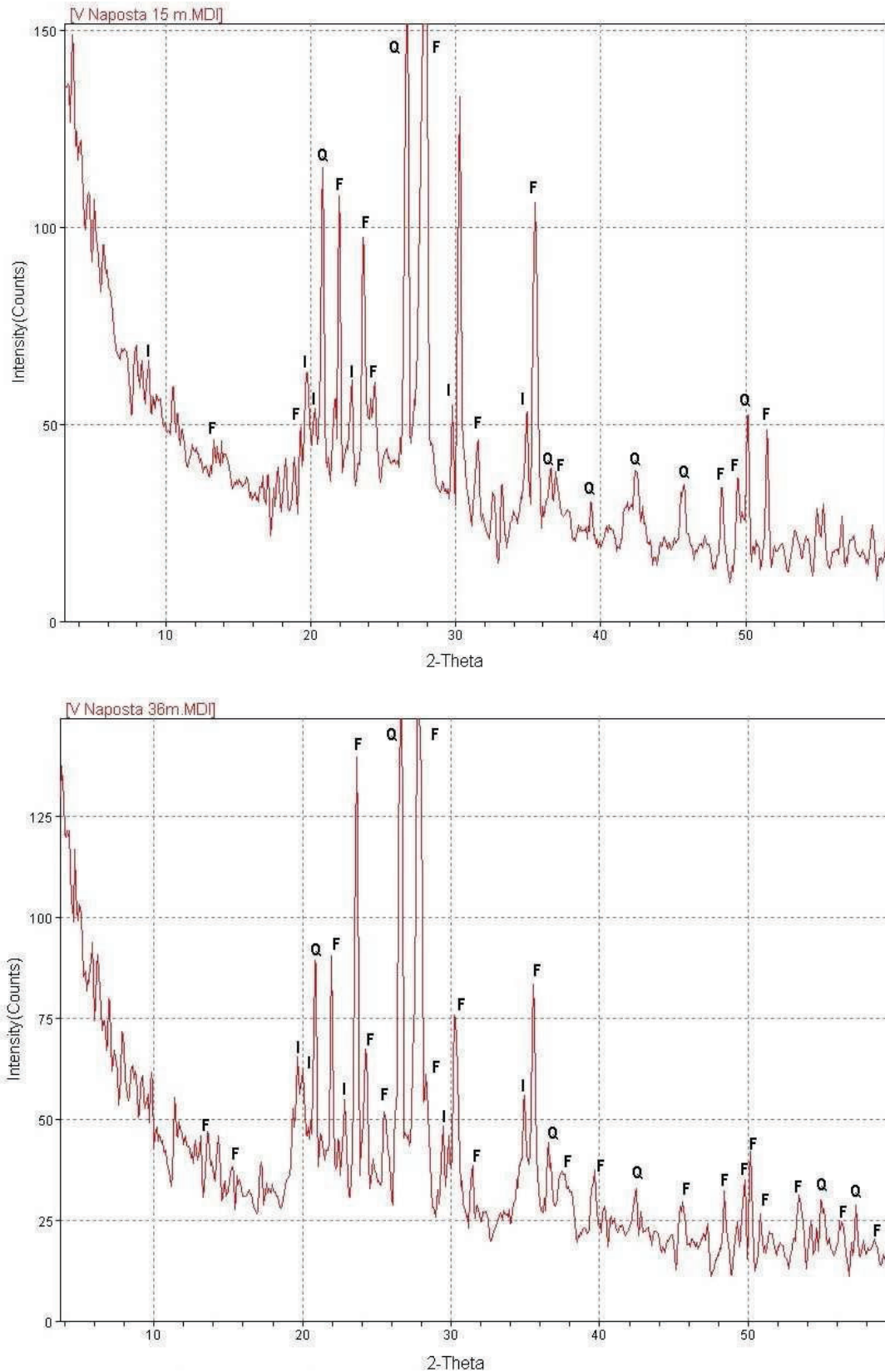


Figura 4.5 (cont.). Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación V (Napostá) a 3,0, 15,0 y 39,0 metros bajo boca de pozo. F: feldspato, I: illita, M: muscovita, Q: cuarzo

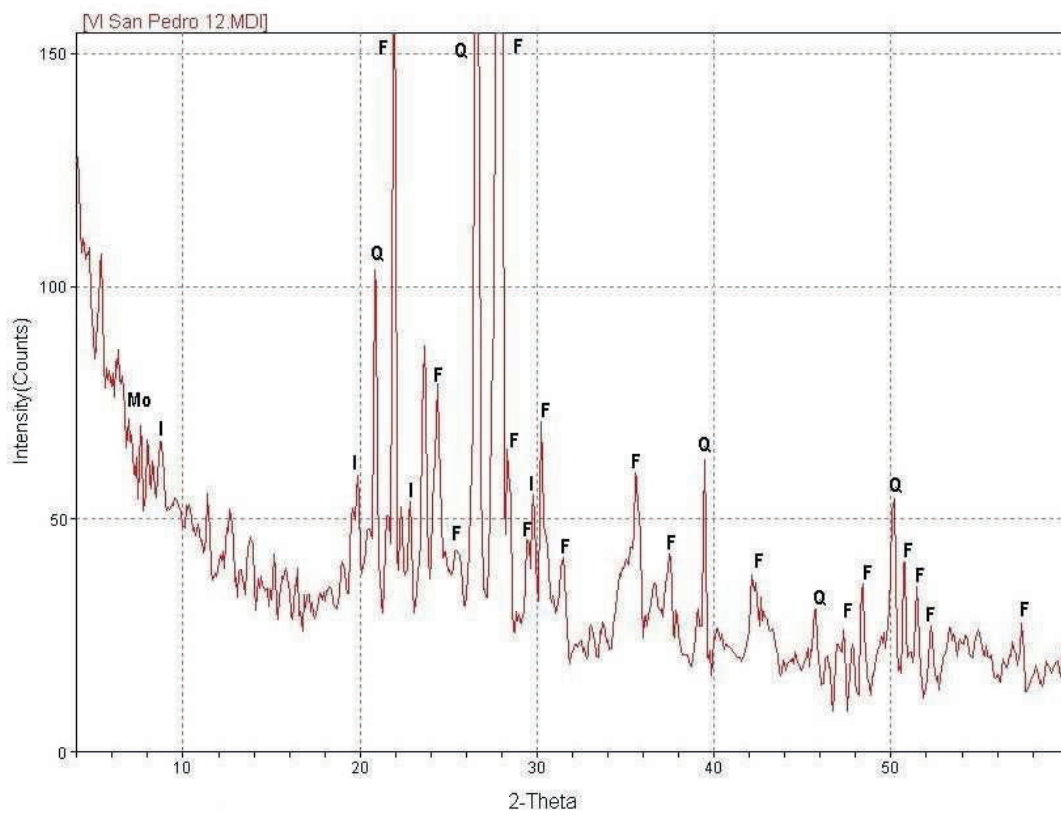
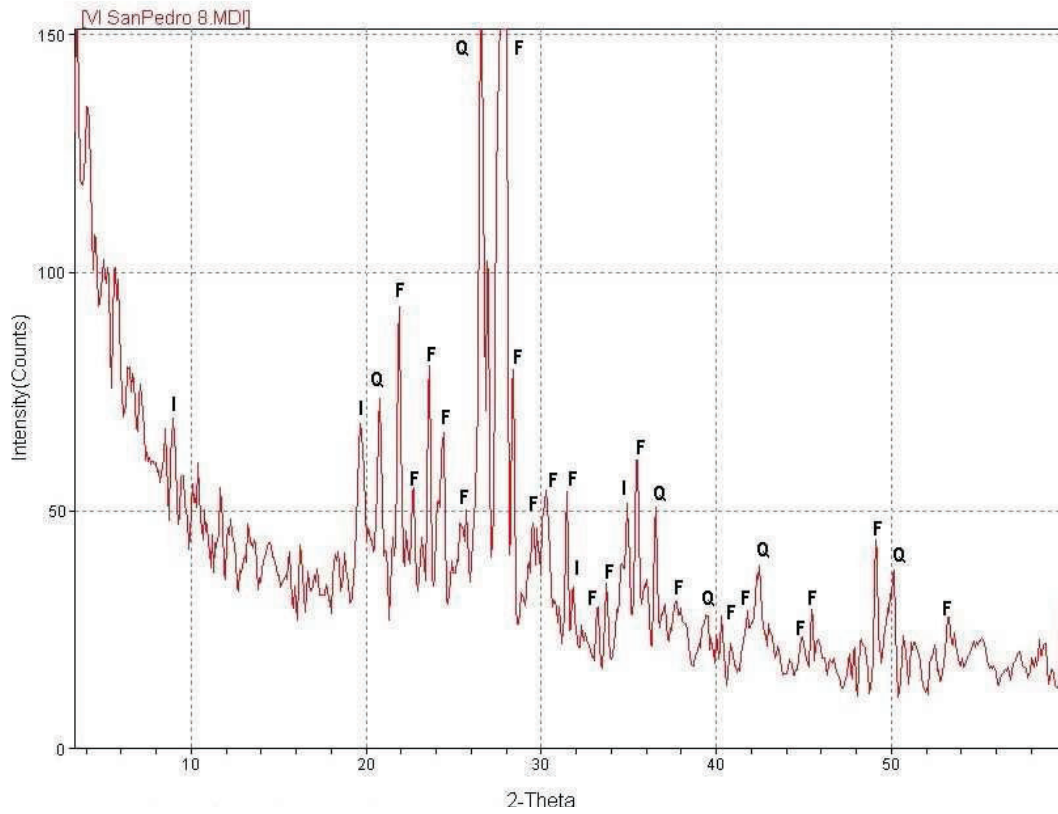


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación VI (San Pedro) a 8,0 y 12,0 metros bajo boca de pozo. F: feldespato, I: illita, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

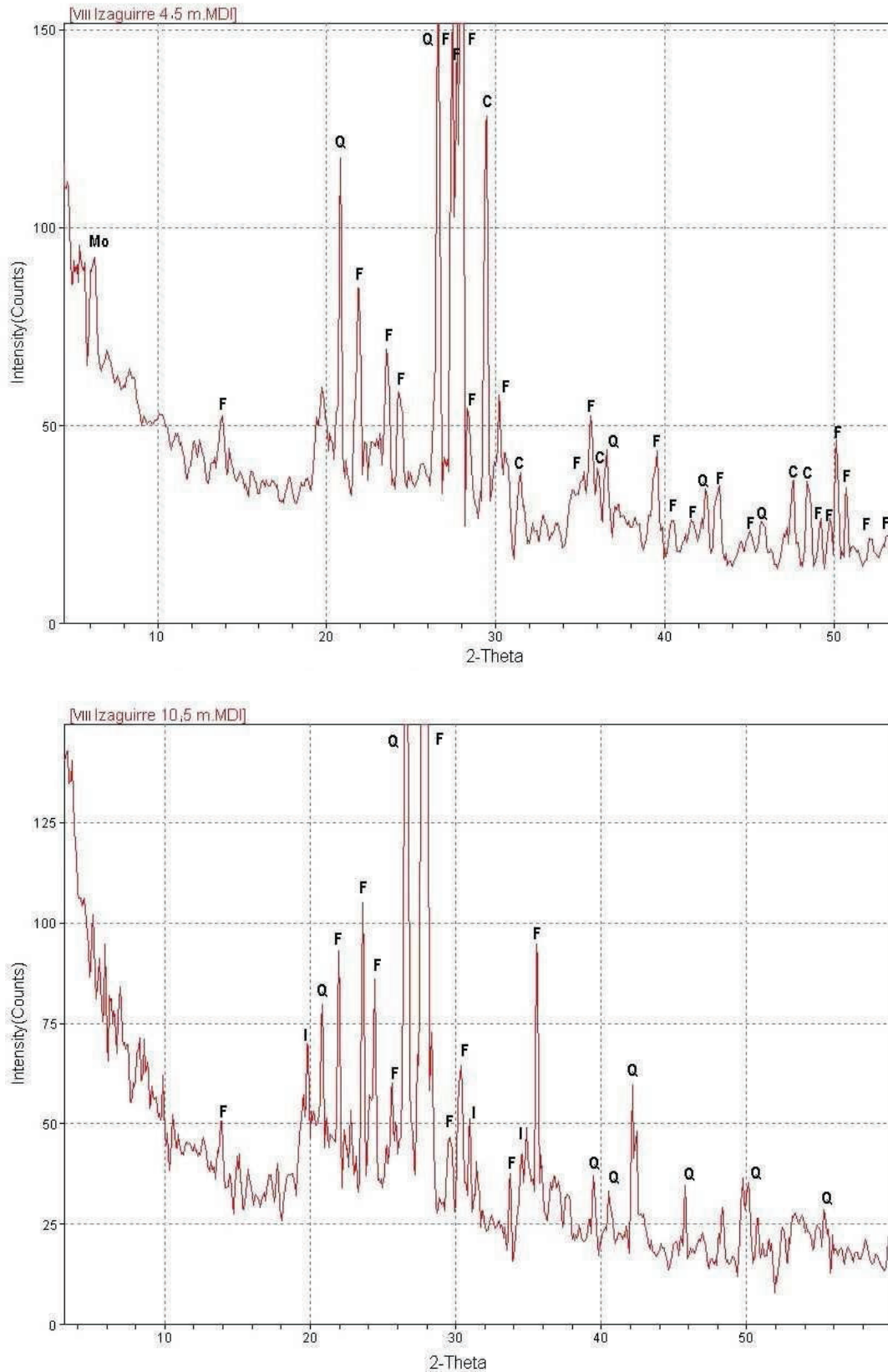


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación VIII (Izaguirre) a 4,5, 10,5 y 15,0 metros bajo boca de pozo. C: calcita, F: feldespato, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

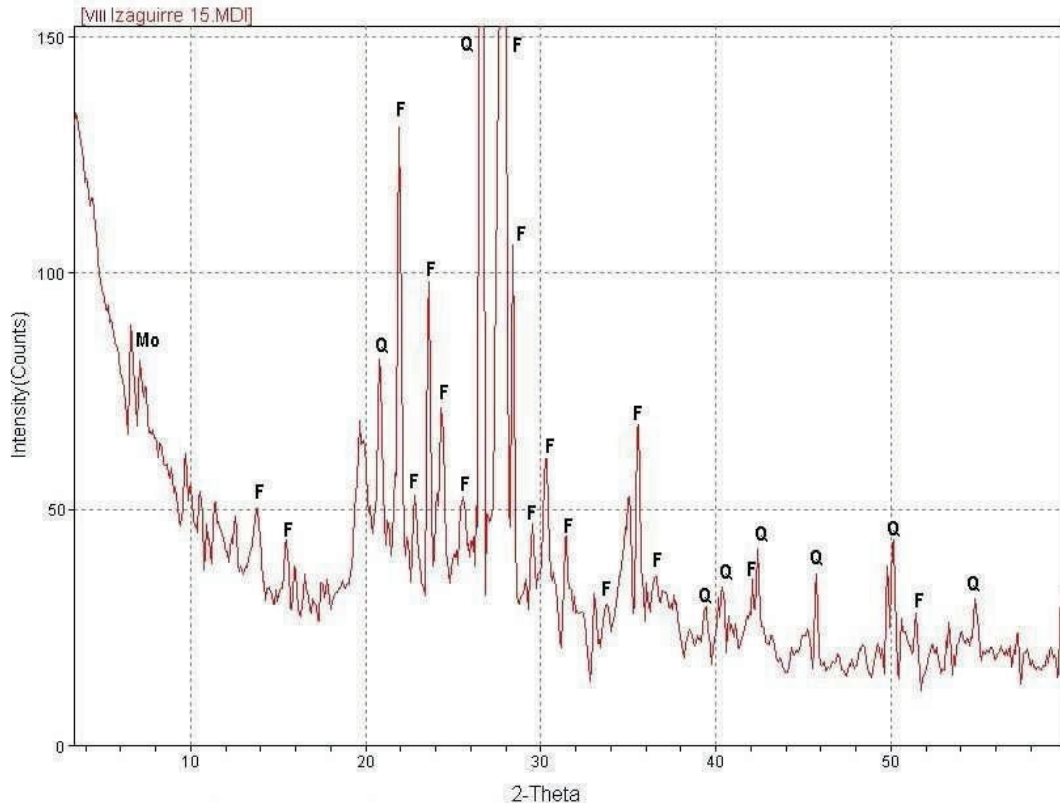


Figura 4.7 (cont.). Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación VIII (Izaguirre) a 4,5, 10,5 y 15,0 metros bajo boca de pozo. C: calcita, F: feldespato, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

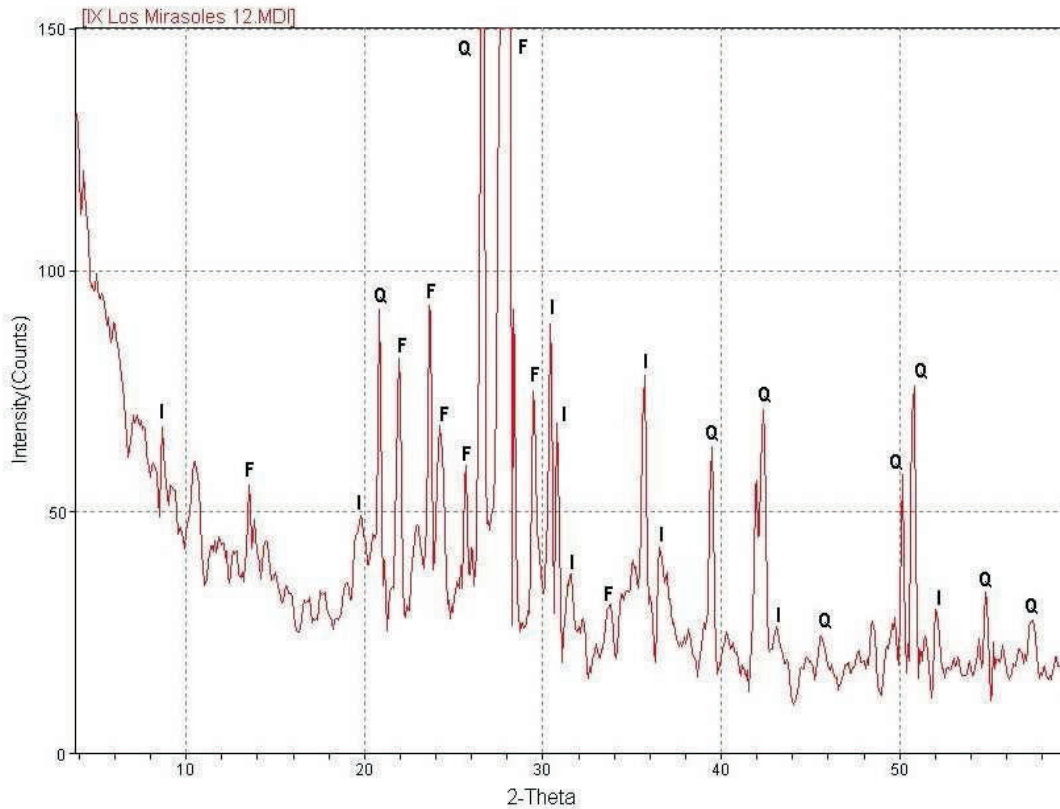


Figura 4.8 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación IX (Los Mirasoles) a 12,0 y 20,0 metros bajo boca de pozo. F: feldespato, I: illita, Q: cuarzo, Y: yeso

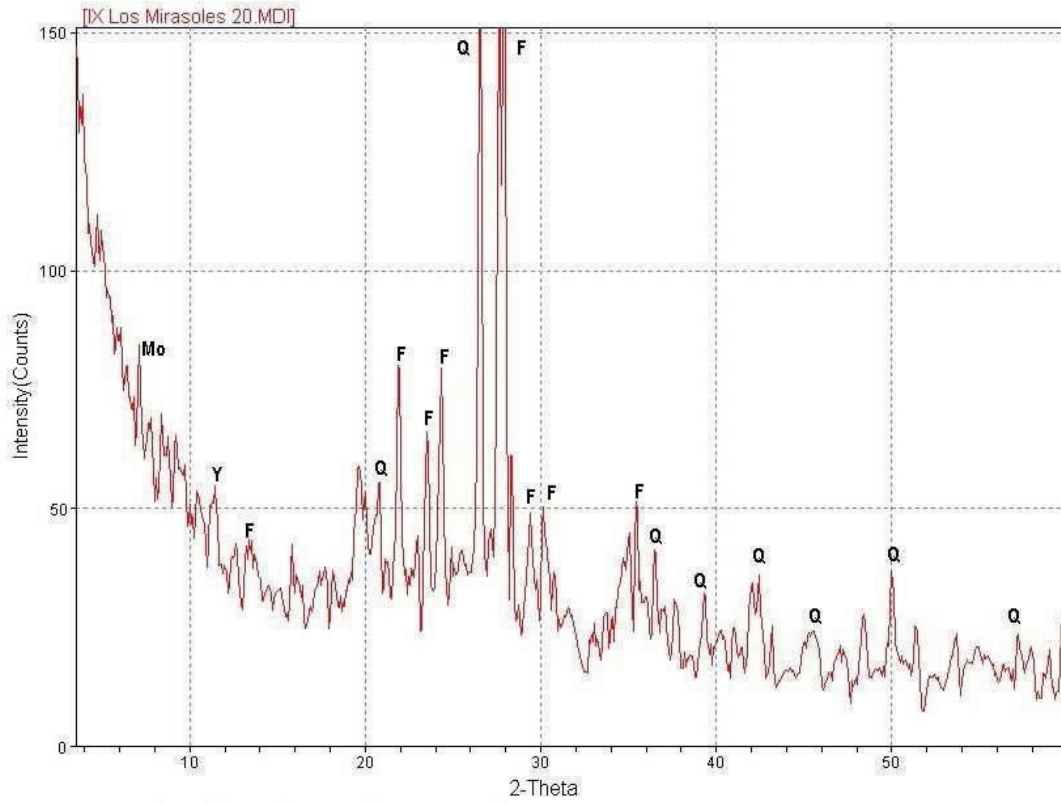


Figura 4.8 (cont.) Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación IX (Los Mirasoles) a 12,0 y 20,0 metros bajo boca de pozo. F: feldespato, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo, Y: yeso

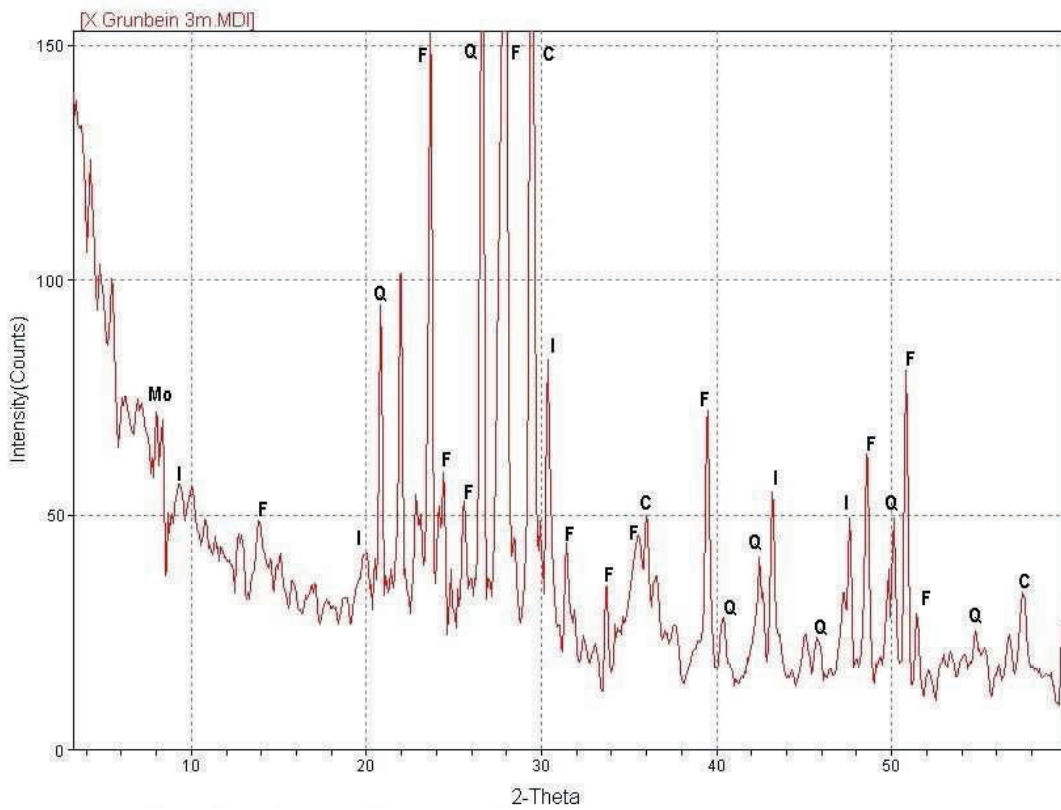


Figura 4.9 Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación X (Grünbein) a 3,0, 15,0 y 26,0 metros bajo boca de pozo. C: calcita, F: feldespato, I: illita, M: muscovita, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

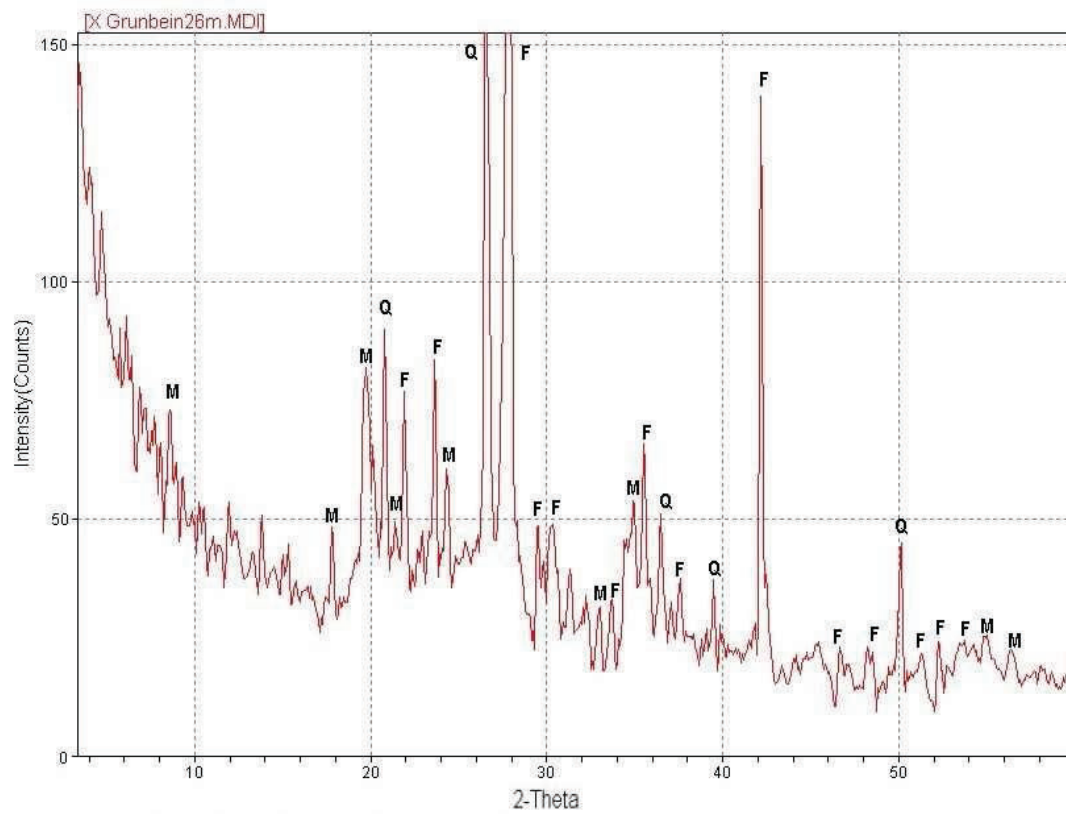
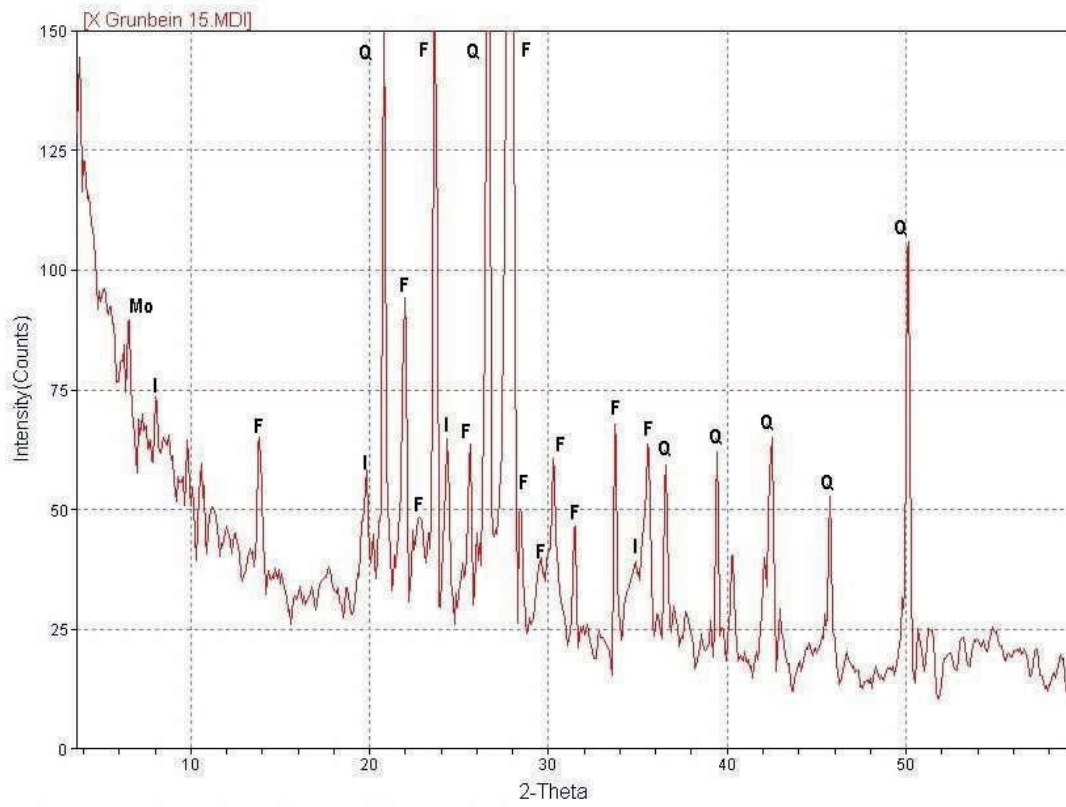


Figura 4.9 (cont) Difractogramas de rayos X obtenidos en sedimentos loésicos de un perfil de la estación X (Grünbein) a 3,0, 15,0 y 26,0 metros bajo boca de pozo. F: feldspato, I: illita, M: muscovita, Mo: montmorillonita, Q: cuarzo

4.2.3 Obtención de agua intersticial

El método de desplazamiento por líquidos inmiscibles resultó ser útil, preferentemente, para muestras obtenidas a profundidades mayores de 10 m y con contenidos de humedad gravimétrica mayores al 17% (Fig. 4.10 y Fig. 4.11), sin embargo, estos límites no son excluyentes.

De esta forma, sobre un total de treinta y nueve muestras de suelos y sedimentos colectadas, según se señaló en el inciso 1.4.3.1.3.2, fueron obtenidas trece muestras de agua intersticial en volúmenes iguales o superiores a 30 mL, mientras que en otras siete muestras se obtuvieron volúmenes menores a 20 mL. Las coordenadas geográficas y las profundidades a las cuales pudieron obtenerse dichas muestras pueden visualizarse en la tabla 4.4. No pudo obtenerse agua intersticial en ninguna de las muestras de suelo a nivel superficial verificándose la descomposición de materia orgánica en contacto con el CCl_4 .

Sobre las muestras de agua intersticial en las cuales se obtuvieron volúmenes mayores de 30 mL se efectuaron análisis químicos completos para establecer los niveles de flúor presentes en el agua de la zona no saturada y las concentraciones de los iones disueltos en ella que se hallan relacionados con la dinámica de este elemento.

Sedimentos de ambos grupos de muestras fueron utilizados en ensayos batch para evaluar el efecto del tiempo de contacto sobre su capacidad de liberación de flúor según se ha descrito en el apartado 1.4.2.1.8 y cuyos resultados serán expuestos en este capítulo, en su inciso 4.2.8.

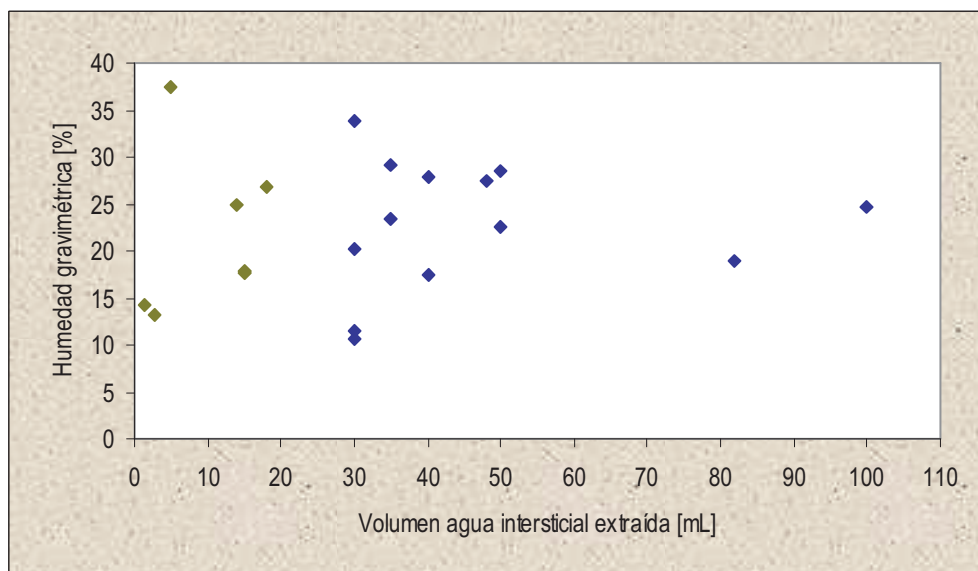


Figura 4.10 Relación entre la humedad gravimétrica de los sedimentos loésicos y el volumen de agua intersticial extraído de los mismos

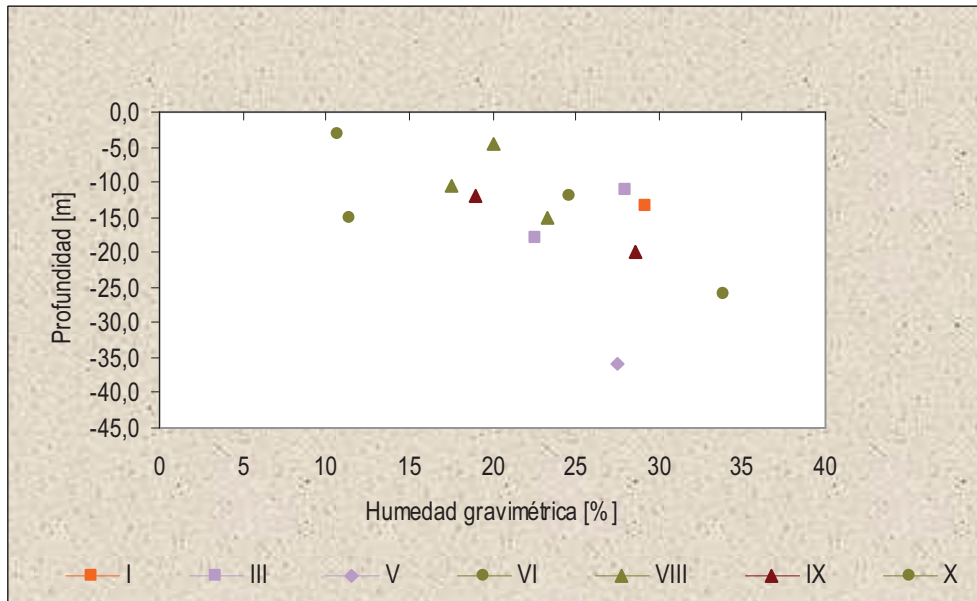


Figura 4.11 Relación entre profundidad y humedad gravimétrica de las muestras de sedimentos loésicos a partir de las cuales pudo ser obtenido un volumen igual o superior a 30 mL de agua intersticial mediante el método de desplazamiento por líquidos inmiscibles

Tabla 4.4 Posicionamiento geográfico, profundidad, humedad gravimétrica y volumen de agua intersticial obtenido en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Humedad gravimétrica [%]	Volumen agua intersticial [mL]
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	29,20	35
				19,3	37,48	5
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	27,95	40
				18,0	22,61	50
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	40,0	17,96	15
				3,0	13,29	3
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	15,0	14,31	1
				36,0	27,51	48
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	8,0	17,62	15
				12,0	24,65	100
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	12,0	24,96	14
				19,0	26,84	18
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	20,11	30
				10,5	17,54	40
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	15,0	23,33	35
				12,0	19,00	82
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	20,0	28,56	50
				3,0	10,67	30
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	11,40	30
				26,0	33,82	30

4.2.4 Granulometría

Análisis granulométricos fueron llevados a cabo sobre trece muestras de sedimentos en correspondencia con aquellos en los cuales pudo ser obtenida agua intersticial en un volumen igual o mayor a 30 mL. La distribución de tamaño de granos y la clasificación de los sedimentos puede observarse en la Tabla 4.5.

De acuerdo al estudio llevado a cabo por Bidart (1996) sobre las características sedimentológicas de los materiales eólicos parentales del suelo en la cuenca del río Sauce Grande, puede deducirse que los sedimentos eólicos de esta región tienen distribuciones de tamaño de grano amplias y heterogéneas comparadas con las distribuciones típicas del loess del hemisferio norte. Para las muestras estudiadas los promedios de los contenidos de arena, limo y arcilla son 35,3%, 48,4% y 16,3% respectivamente; siendo el máximo contenido de arena (mayormente arena muy fina) de 75,0% y los máximos de limo y arcilla 67,9 y 43,7%. Los análisis granulométricos muestran que los sedimentos analizados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media están compuestos mayoritariamente de limo (más del 50%) y moderadas cantidades de arena (menos de 32%) y de arcilla (hasta 25,1%). Hacia la zona inferior de la cuenca media, a partir de la estación VIII, los sedimentos tienen más arena y ligeramente menos arcilla en sus niveles más someros, sin embargo a mayor profundidad esta relación se invierte, llegando a alcanzar la arcilla un porcentaje de 43,7% y la arena un porcentaje de tan solo 1,8%. Un gráfico mostrando la tendencia de la distribución de grano en función de la profundidad es presentado en la figura 4.12. La mayoría de los sedimentos han sido clasificados como loess arenoso, seguido por arenas limosas y loess típico.

Tabla 4.5 Distribución de tamaño de granos y clasificación de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbpp]	ARENA										LIMO										ARCILLA																																																																																																																																																																																																																																								
					Profundidad [%]										Profundidad [%]										Profundidad [%]																																																																																																																																																																																																																																								
					Total	-1-0	0-0,5	0,5-1	1-1,5	1,5-2	2-2,5	2,5-3	3-3,5	3,5-4	4-4,5	4,5-5	5-5,5	5,5-6	6-6,5	6,5-7	7-7,5	7,5-8	8-8,5	8,5-9	9-9,5	9,5-10	Total	0-0,5	0,5-1	1-1,5	1,5-2	2-2,5	2,5-3	3-3,5	3,5-4	4-4,5	4,5-5	5-5,5	5,5-6	6-6,5	6,5-7	7-7,5	7,5-8	8-8,5	8,5-9	9-9,5	9,5-10	Total																																																																																																																																																																																																																	
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	15,7	0,5	0,3	0,5	0,9	1,2	1,7	1,9	5,0	3,8	61,8	0,0	12,3	29,6	19,8	22,5	12,2	4,2	6,1	11,0	1,7	2,0	2,6	2,7	3,0	2,4	2,6	5,3	8,7	43,9	3,1	4,0	20,0	16,7	25,1	13,0	5,5	6,6	18,0	31,6	0,5	0,8	1,1	1,4	1,8	3,6	14,0	6,6	56,4	17,6	20,5	10,7	7,7	12,0	6,1	2,7	3,2	28,3	2,4	2,1	2,7	3,4	3,9	3,6	3,3	4,2	2,7	59,0	30,7	8,9	9,7	9,7	12,7	7,1	2,9	2,7	12,0	29,5	0,2	0,6	0,8	1,0	1,2	1,3	2,6	13,4	8,4	59,7	19,1	22,2	11,5	7,0	10,8	5,5	2,7	2,7	4,5	52,8	9,7	3,1	2,4	2,1	1,9	4,7	12,6	14,3	39,5	2,4	9,5	16,1	11,5	7,8	4,4	1,5	1,8	10,5	40,9	0,7	1,2	1,9	2,1	2,4	2,1	4,0	13,0	13,5	42,8	3,0	13,2	15,0	11,6	16,3	8,6	3,7	4,0	15,0	35,9	0,6	1,2	2,0	2,7	3,3	2,9	3,5	7,8	12,0	45,1	0,0	13,1	17,9	14,1	19,0	10,0	4,1	5,0	12,0	63,6	1,9	1,5	1,4	1,4	1,7	2,4	17,8	30,0	5,5	31,5	13,5	8,9	5,2	3,9	4,9	2,6	1,1	1,3	20,0	10,3	0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	1,8	5,2	2,4	46,0	0,0	10,8	11,5	23,7	43,7	18,6	9,7	15,4	3,0	75,0	0,0	0,0	1,7	1,5	2,8	8,7	25,0	26,0	9,2	23,7	5,0	9,5	7,0	2,1	1,3	0,5	0,3	0,5	15,0	43,0	0,1	0,1	0,5	1,6	4,7	4,7	5,0	16,9	9,4	51,5	10,2	27,7	8,7	5,0	5,5	2,1	1,0	2,5	26,0	1,8	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3	67,9	5,6	15,9	22,8	23,6	30,3	16,6	5,4	8,3

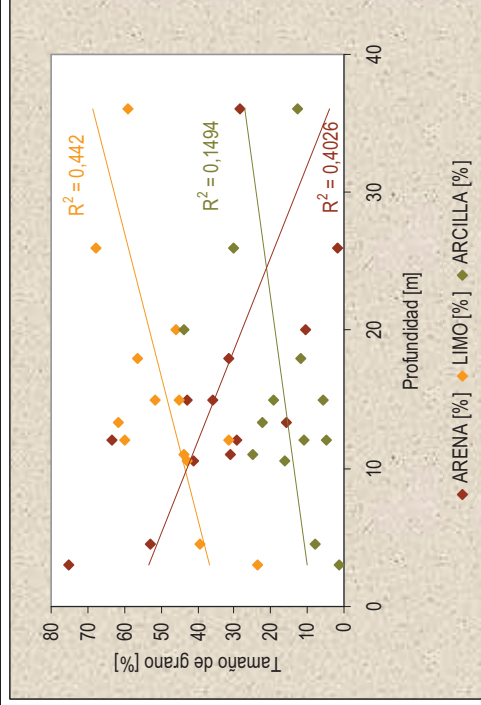


Figura 4.12 Tendencias en la distribución de tamaño de grano en función de la profundidad para sedimentos loésicos en la cuenca del Arroyo Napostá Grande

4.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET

A partir de muestras secas correspondientes a los sedimentos desde los cuales pudieron extraerse muestras de agua intersticial (en volumen mayor o igual a 30 mL) se separó la fracción fina (< 63 μm).

En dichas muestras de fracciones finas se determinó el área superficial por el método BET mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77 K. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.6

Tabla 4.6 Área BET determinada en muestras de la fracción fina (< 63 μm) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus parámetros estadísticos

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Área BET [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	6,5
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	10,4
				18,0	7,5
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	11,8
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	5,0
				4,5	27,7
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	7,0
				15,0	7,5
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	11,1
				20,0	9,0
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	10,0
				15,0	4,8
				26,0	11,5
				Mínimo	4,8
				Máximo	27,7
				Mediana	9,0
				Media	10,0
				Dsv Est.	5,8

4.2.6 Análisis químicos de sedimentos loésicos

Según se ha descrito en el 1.4.3.1.6, tanto en los sedimentos loésicos naturales secos, en muestras representativas de los niveles en los cuales pudo ser extraída agua intersticial, así como en las fracciones finas (< 63 μm) obtenidas a partir de los mismos, fueron efectuados análisis químicos completos. Se obtuvieron porcentajes de óxidos, de carbono total y de azufre total, concentraciones de elementos mayoritarios, incluyendo flúor, y niveles de elementos minoritarios y traza en un total de trece muestras de sedimentos completos y en sus correspondientes fracciones finas.

Los porcentajes de óxidos y las concentraciones de los correspondientes elementos en ppm, así como los porcentajes de carbono total y azufre total encontrados para las muestras de sedimentos loésicos completos son mostrados en la tabla 4.7.

La tabla 4.8, en tanto, presenta las concentraciones de los elementos mayoritarios en los sedimentos completos.

De acuerdo a lo establecido en el inciso 1.4.3.1.6 y a fin de la presentación de los resultados, son considerados constituyentes mayoritarios aquellos elementos que se encuentran en cantidades por encima de 5 mg.Kg^{-1} , sin embargo, teniendo en cuenta que las concentraciones de determinados elementos oscilan alrededor de ese límite, pudiendo presentar valores inferiores, se utiliza como referencia el valor de su mediana. El mismo criterio de clasificación será implementado de aquí en más para los constituyentes minoritarios ($> 0,01 \text{ mg.Kg}^{-1}$ y $< 5 \text{ mg.Kg}^{-1}$) y los elementos traza ($< 10 \text{ } \mu\text{g.Kg}^{-1}$).

La tabla 4.8 contiene, por ende, tanto los valores obtenidos para las concentraciones de flúor como para los niveles de arsénico presentes en sedimentos loésicos de la zona de estudio.

La tabla 4.9 presenta las concentraciones de los elementos minoritarios y traza obtenidas también en los sedimentos completos seleccionados.

Las tablas 4.10, 4.11 y 4.12 reportan, respectivamente, los porcentajes de óxidos, las concentraciones de iones mayoritarios y las concentraciones de iones minoritarios y traza determinadas en las fracciones finas ($< 63 \text{ } \mu\text{m}$) de los sedimentos loésicos analizados en las tres tablas anteriores.

Asimismo, a partir de dos muestras secas de sedimentos completos correspondientes a la estación V (Napostá) a 15 y 36 m.b.b.p respectivamente, se obtuvieron muestras de la fracción arcilla ($< 2 \text{ } \mu\text{m}$) destinadas a su análisis químico. Los resultados obtenidos se presentan, a modo informativo, en la tabla 4.13.

Tabla 4.7. Porcentajes de óxidos obtenidos y concentraciones calculadas de sus elementos en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Al %	Fe ₂ O ₃ %	Fe %	MgO %	Mg %	CaO %	Ca %	Na ₂ O %	Na %	K ₂ O %	K %	TiO ₂ %	Ti %	P ₂ O ₅ %	P %	MnO %	Mn %	Cr ₂ O ₃ %	Cr %	LOI	TOT/C	TOTIS	
I	Dupuy	-39,4696	-62,1198	13,3	59,83	279,710	15,77	83,483	5,76	40,280	1,99	12,002	3,33	23,903	2,07	15,356	1,88	15,602	0,82	4,916	0,16	698	0,09	697	0,0050	34,2	8,3	0,05	0,020
III	Tres Picos	-39,5256	-62,1168	11,0	57,92	270,781	15,98	84,595	6,26	43,776	2,22	13,390	3,09	22,087	2,06	15,282	1,91	15,851	0,82	4,910	0,17	742	0,14	1,077	0,0055	37,3	9,5	nd	0,005
V	Napostá	-39,6375	-62,1109	36,0	58,34	272,744	15,68	83,007	5,43	37,972	1,92	11,580	4,69	33,524	2,61	19,362	1,85	15,353	0,76	4,526	0,11	480	0,10	744	0,0049	33,8	7,4	nd	0,014
VI	San Pedro	-39,6935	-62,1079	12,0	56,72	265,171	15,71	83,166	5,87	41,049	2,23	13,450	4,43	31,665	2,30	17,062	1,88	15,602	0,79	4,736	0,19	829	0,14	1,084	0,0040	27,4	9,4	0,25	0,020
VII	San Pedro	-39,6935	-62,1079	12,0	59,71	279,149	16,07	85,071	5,77	40,350	2,04	12,304	4,20	30,021	2,88	21,365	2,02	16,763	0,79	4,736	0,11	480	0,10	775	0,0050	34,2	6,3	0,06	0,020
VIII	Izaguirre	-39,7494	-62,1049	4,5	54,42	254,418	13,49	71,413	4,59	32,098	2,31	13,932	8,94	63,903	2,60	19,288	1,68	13,942	0,64	3,831	0,13	567	0,08	612	0,0048	32,7	11,1	nd	0,035
VIII	Izaguirre	-39,7494	-62,1049	10,5	59,95	280,271	16,06	85,019	5,69	39,790	1,92	11,580	3,61	25,804	2,90	21,513	1,91	15,851	0,79	4,706	0,15	655	0,11	875	0,0046	31,5	7,1	nd	0,010
VIII	Izaguirre	-39,7494	-62,1049	15,0	58,76	274,708	15,62	82,689	5,57	38,951	2,04	12,304	3,40	24,303	2,67	19,807	1,88	15,602	0,78	4,646	0,19	829	0,10	767	0,0049	33,8	7,9	nd	0,010
IX	Los Mirasoles	-39,9173	-62,0961	12,0	61,00	285,180	15,23	80,625	5,01	35,035	2,32	13,993	4,84	34,596	3,26	24,184	1,81	15,021	0,79	4,736	0,14	611	0,07	542	0,0030	20,5	5,4	0,21	<0,01
IX	Los Mirasoles	-39,9173	-62,0961	20,0	56,59	264,563	14,92	78,984	5,77	40,350	2,64	15,923	5,49	39,242	2,27	16,840	2,09	17,344	0,75	4,496	0,17	742	0,09	697	0,0030	20,5	9,1	0,47	<0,01
X	Grünbein	-40,0292	-62,0901	3,0	56,43	263,815	13,22	69,984	4,14	28,951	1,78	10,736	10,19	72,838	3,35	24,852	1,69	14,025	0,65	3,897	0,05	218	0,07	542	<0,001	nd	8,3	1,37	0,020
X	Grünbein	-40,0292	-62,0901	15,0	65,07	304,208	14,91	78,931	4,84	33,846	1,68	10,133	3,44	24,589	2,93	21,736	1,77	14,689	0,75	4,496	0,12	524	0,05	387	0,0050	34,2	4,3	0,02	0,010
X	Grünbein	-40,0292	-62,0901	26,0	57,46	268,630	15,70	83,113	6,43	44,965	2,51	15,139	2,47	17,655	2,34	17,359	2,10	17,427	0,81	4,866	0,18	786	0,08	620	0,0040	27,4	9,8	0,05	0,010
	Mínimo				54,42	254,418	13,22	69,984	4,14	28,951	1,68	10,133	2,47	17,655	2,06	15,282	1,68	13,942	0,64	3,831	0,05	218	0,05	387	0,0030	20,5	4,3	0,02	0,005
	Máximo				65,07	304,208	16,07	85,071	6,43	44,965	2,64	15,923	10,19	72,838	3,35	24,852	2,10	17,427	0,82	4,916	0,19	829	0,14	1,084	0,0055	37,3	11,1	1,37	0,035
	Mediana				58,34	272,744	15,68	83,007	5,69	39,790	2,04	12,304	4,20	30,021	2,61	19,362	1,88	15,602	0,79	4,706	0,15	655	0,09	697	0,0049	33,3	8,3	0,14	0,014
	Media				58,63	274,104	15,26	80,775	5,47	38,263	2,12	12,805	4,78	34,156	2,63	19,639	1,88	15,621	0,76	4,576	0,14	628	0,09	725	0,0045	30,6	8,0	0,31	0,016
	Dsv Est.				2,64	12,353	0,93	4,907	0,66	4,595	0,28	1,688	2,29	16,367	0,42	3,107	0,13	1,092	0,06	346	0,04	174	0,03	201	0,0008	5,5	1,9	0,45	0,008

Tabla 4.8 Concentraciones de elementos mayoritarios en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	As mg.Kg ⁻¹	Ba	Ce	Co	Cu	F	Ga	La	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	3,0	408	49,0	14,2	27,0	550	18,7	22,9	9,1	22,8	12,8	12,4	5,73	74,3	14,0	365	8,6	112	26,6	50	232
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	6,0	390	41,0	16,0	44,2	838	nd	23,2	nd	16,0	17,0	34,6	nd	69,0	16,7	343	5,6	118	21,0	76	168
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	4,6	444	42,9	19,6	27,8	670	18,0	22,4	7,5	22,5	11,8	12,6	5,70	67,9	14,0	358	7,9	128	30,3	43	146
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	4,3	478	43,0	15,1	19,4	430	18,8	18,3	6,9	21,3	11,0	8,3	4,93	69,5	14,0	452	7,4	124	23,1	39	161
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	10,0	357	30,0	11,0	42,6	1149	nd	19,0	nd	13,0	16,0	6,4	nd	67,0	11,5	376	4,5	99	18,0	48	142
				10,5	9,0	445	32,0	12,0	35,6	696	nd	19,8	nd	13,0	21,0	33,0	nd	63,0	14,1	389	5,0	129	20,0	71	180
				15,0	8,0	471	35,0	11,0	37,5	825	nd	22,2	nd	14,0	19,0	17,4	nd	46,0	13,9	364	5,1	123	22,0	67	158
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	3,7	483	40,7	10,7	22,8	560	16,9	18,5	7,0	19,6	8,5	5,9	4,84	58,2	12,0	550	7,7	142	18,6	43	194
				20,0	6,5	379	52,8	15,2	40,6	530	17,5	21,5	7,1	21,7	16,2	11,6	5,85	76,2	15,0	378	7,4	136	27,0	71	151
				3,0	4,8	457	33,7	7,4	10,3	440	14,0	16,0	5,8	16,5	5,8	4,6	4,11	54,2	11,0	415	6,0	93	17,6	30	146
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	3,3	387	45,0	11,4	18,9	370	18,8	20,9	6,9	22,4	11,0	6,8	5,62	69,6	12,0	419	10,8	118	25,3	41	228
				26,0	6,0	338	57,3	17,5	37,6	650	19,3	24,1	8,0	25,7	18,6	13,3	6,55	81,0	18,0	328	9,3	138	30,8	74	158
	Mínimo			3,0	3,0	338	30,0	7,4	10,3	370	14,0	16,0	5,8	13,0	5,8	4,6	4,11	46,0	11,0	328	4,5	93	17,6	30	142
	Máximo			10,0	4,83	483	57,3	19,6	44,2	1149	19,3	24,1	9,1	25,7	21,0	34,6	6,55	81,0	18,0	550	10,8	142	30,8	76	232
	Mediana			6,0	4,44	444	41,0	12,0	33,8	560	18,4	20,9	7,1	19,6	16,0	12,4	5,66	67,9	14,0	378	7,4	123	22,0	50	161
	Media			5,8	4,24	424	41,1	13,3	30,6	631	17,8	20,6	7,3	18,6	14,4	14,6	5,42	66,3	13,8	394	6,9	121	22,9	55	171
	Dsv Est.			2,2	50	8,5	3,3	3,3	10,5	212	1,7	2,4	1,0	4,5	4,6	9,9	0,75	9,3	2,0	57	1,9	14	4,7	16	30

Tabla 4.9 Concentraciones de elementos minoritarios y traza en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Ag	Au	Be	Bi	Cd	Cs	Dy	Er	Eu	Gd	Hf	Hg	Ho	Ir	
					mg.Kg ⁻¹	μg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	μg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	<0,1	4,8	3,0	0,2	0,1	4,9	3,97	2,47	1,13	4,44	6,9	<0,01	0,82	nd	
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	<0,3	<5	2,0	<2	<0,3	5,3	nd	nd	1,10	nd	3,4	nd	nd	<5	
				18,0	<0,3	<5	2,0	<2	<0,3	3,8	nd	nd	0,90	nd	2,8	nd	nd	<5	
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	<0,1	<0,5	6,0	0,2	0,1	4,3	4,35	2,81	1,24	5,05	4,8	0,01	0,99	nd	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	<0,1	0,9	<1	0,1	<0,1	4,1	3,64	2,20	1,13	3,96	4,7	<0,01	0,73	nd	
				4,5	<0,3	<5	1,0	<2	<0,3	3,2	nd	nd	0,90	nd	2,6	nd	nd	<5	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	0,3	<5	2,0	<2	<0,3	3,9	nd	nd	0,90	nd	2,9	nd	nd	<5	
				15,0	<0,3	<5	2,0	<2	<0,3	3,5	nd	nd	1,00	nd	2,9	nd	nd	<5	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	<0,1	1,1	nd	0,1	<0,1	3,4	2,98	1,59	1,17	3,40	5,3	0,01	0,66	nd	
				20,0	<0,1	1,4	nd	0,2	0,1	5,1	4,65	2,54	1,06	3,75	4,2	0,01	0,85	nd	
				3,0	<0,1	1,7	nd	0,1	0,1	3,5	2,87	1,68	0,87	2,95	4,0	<0,01	0,62	nd	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	<0,1	0,6	nd	0,1	<0,1	4,2	3,84	2,30	1,10	4,40	6,4	<0,01	0,78	nd	
				26,0	0,1	1,2	nd	0,2	<0,1	6,0	4,49	2,91	1,29	4,98	4,1	0,01	0,98	nd	
	Mínimo				0,1	0,6	1,0	0,1	0,1	3,2	2,87	1,59	0,87	2,95	2,6	0,01	0,62	nd	
	Máximo				0,3	4,8	6,0	0,2	0,1	6,0	4,65	2,91	1,29	5,05	6,9	0,01	0,99	nd	
	Mediana				0,2	1,2	2,0	0,2	0,1	4,1	3,91	2,39	1,10	4,18	4,1	0,01	0,80	nd	
	Media				0,2	1,7	2,6	0,2	0,1	4,2	3,85	2,31	1,06	4,12	4,2	0,01	0,80	nd	
	Dsv Est.				0,2	1,4	1,6	0,1	0,0	0,8	0,66	0,48	0,14	0,74	1,4	0,00	0,14	nd	

Tabla 4.9 (cont.) Concentraciones de elementos minoritarios y traza en muestras de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Lu	Mo	Sb	Se	Sm	Sn	Ta	Tb	Tl	Tm	U	W	Yb
					mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	0,39	0,3	0,2	<0,05	4,9	2,0	0,5	0,73	0,2	0,37	1,5	1,2	2,7
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	0,34	<5	0,7	<3	5,0	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,8	3,0	2,3
				18,0	0,25	<5	0,7	<3	3,8	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,5	<3	1,7
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	0,42	0,4	0,2	<0,05	4,8	2,0	0,5	0,78	0,1	0,38	1,7	1,9	2,9
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	0,35	0,3	0,1	<0,05	4,4	1,0	0,5	0,59	0,1	0,34	1,8	0,8	2,1
				4,5	0,24	<5	0,5	<3	3,8	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,7	<3	1,6
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	0,25	<5	0,6	<3	3,8	nd	<1	<0,5	nd	nd	0,9	<3	1,7
				15,0	0,30	<5	0,6	<3	4,4	nd	<1	<0,5	nd	nd	2,0	<3	2,0
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	0,23	0,3	0,1	<0,05	3,8	<1	0,5	0,55	0,1	0,26	1,8	0,7	1,7
				20,0	0,33	0,3	0,2	<0,05	4,9	2,0	0,5	0,79	0,2	0,37	2,1	1,2	2,6
				3,0	0,25	0,2	0,1	<0,05	3,5	<1	0,4	0,57	0,1	0,26	1,7	0,7	1,6
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	0,35	0,2	0,1	<0,05	4,5	1,0	0,6	0,69	0,1	0,37	1,7	0,6	2,4
				26,0	0,38	0,2	0,2	<0,05	5,1	1,0	0,5	0,79	0,2	0,40	2,2	0,8	2,7
	Mínimo			0,23	0,2	0,1	0,1	nd	3,5	1,0	0,4	0,55	0,1	0,26	0,9	0,6	1,6
	Máximo			0,42	0,4	0,7	0,7	nd	5,1	2,0	0,6	0,79	0,2	0,40	2,2	3,0	2,9
	Mediana			0,33	0,3	0,2	0,2	nd	4,4	1,5	0,5	0,71	0,1	0,37	1,7	0,8	2,1
	Media			0,31	0,3	0,3	0,3	nd	4,4	1,5	0,5	0,69	0,1	0,34	1,7	1,2	2,1
	Dsv Est.			0,06	0,1	0,2	0,2	nd	0,6	0,5	0,1	0,10	0,1	0,05	0,3	0,8	0,5

Tabla 4.10 Porcentajes de óxidos obtenidos, concentraciones calculadas de sus elementos y porcentajes de carbonatos determinados en fracciones finas (< 63µm) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado; bc: baja concentración, por debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	CO ₃ ²⁻	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	Al	Fe ₂ O ₃	Fe	MgO	Mg	CaO	Ca	Na ₂ O	Na	K ₂ O	K	TiO ₂	Ti	P ₂ O ₅	P	MnO	Mn	Cr ₂ O ₃	Cr	LOI	TOT/C	TOT/S
					%	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	%	%	%	
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	3	57,16	267228	16,20	85760	6,60	46154	2,24	13510	3,32	23731	1,96	14540	1,93	16017	0,93	5575	0,16	698	0,07	542	0,0040	27,4	9,3	0,05	0,020
				11,0	bc	57,93	270827	16,10	85230	6,31	44126	2,18	13148	3,18	22731	2,11	15653	1,91	15851	0,86	5126	0,15	655	0,10	751	0,0061	42,0	9,4	nd	0,003
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	3	57,91	270734	15,67	82954	6,15	43007	2,16	13028	4,63	33095	2,44	18101	1,90	15768	0,86	5150	0,13	567	0,09	705	0,0066	45,5	7,8	nd	0,006
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	4	55,76	260683	15,31	81048	5,84	40839	2,23	13450	5,76	41172	2,25	16691	1,78	14772	0,81	4856	0,19	829	0,08	620	0,0060	41,1	10,0	0,55	0,010
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	bc	59,28	277139	15,86	83960	6,36	44476	2,17	13088	4,10	29307	2,76	20475	1,95	16183	0,87	5216	0,14	611	0,09	697	0,0060	41,1	6,5	0,07	0,030
				4,5	20	52,59	245863	13,00	68819	4,87	34056	2,58	15561	9,80	70050	2,43	18027	1,62	13444	0,68	4059	0,14	611	0,07	550	0,0053	36,2	12,4	nd	0,039
VIII	Izaquirre	-38,5638	-62,2935	10,5	bc	59,46	277980	15,69	83060	6,09	42587	2,04	12304	3,49	24946	2,77	20549	1,95	16183	0,84	5048	0,18	786	0,10	782	0,0055	37,3	7,5	nd	0,012
				15,0	3	59,04	276017	15,58	82478	5,90	41259	2,13	12847	3,52	25161	2,65	19659	1,88	15602	0,83	4958	0,19	829	0,08	635	0,0056	38,5	7,9	nd	0,012
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	4	56,43	263815	14,33	75860	5,88	41119	3,10	18697	5,39	38528	2,62	19436	1,95	16183	0,85	5096	0,18	786	0,08	620	0,0020	13,7	8,9	0,52	0,030
				20,0	bc	55,49	259420	14,57	77131	5,73	40070	2,76	16647	5,68	40600	2,23	16543	2,02	16763	0,76	4556	0,15	655	0,08	620	0,0030	20,5	10,4	0,78	0,020
				3,0	nd	44,50	208041	11,22	59397	4,91	34336	2,25	13571	16,10	115082	2,45	18175	1,29	10705	0,74	4436	0,11	480	0,07	542	0,0050	34,2	16,2	3,33	0,050
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	bc	59,74	279289	16,16	85548	6,38	44615	2,11	12726	4,03	28806	3,11	23071	1,72	14274	1,00	5995	0,13	567	0,07	542	0,0050	34,2	5,4	0,03	0,010
				26,0	3	57,32	267976	15,50	82054	6,46	45175	2,49	15018	2,63	18799	2,34	17359	2,05	17012	0,82	4916	0,17	742	0,09	697	0,0050	34,2	10,0	0,05	<0,01
	Mínimo			3,0	44,50	208041	11,22	59397	4,87	34056	2,04	12304	2,63	18799	1,96	14540	1,29	10705	0,68	4059	0,11	480	0,07	542	0,0020	13,7	5,4	0,03	0,003	
	Máximo			20,0	59,74	279289	16,20	85760	6,60	46154	3,10	18697	16,10	115082	3,11	23071	2,05	17012	1,00	5995	0,19	829	0,10	782	0,0066	45,5	16,2	3,33	0,050	
	Mediana			3,0	57,32	267976	15,58	82478	6,09	42587	2,23	13450	4,10	29307	2,44	18101	1,91	15851	0,84	5048	0,15	655	0,08	620	0,0053	36,2	9,3	0,30	0,016	
	Media			5,7	56,35	263462	15,01	79484	5,96	41678	2,34	14123	5,51	39385	2,47	18329	1,84	15289	0,83	4999	0,16	678	0,08	639	0,0050	34,3	9,4	0,67	0,020	
	Dsv Est.			6,3	4,07	19046	1,45	7681	0,54	3798	0,31	1857	3,68	26277	0,31	2301	0,20	1694	0,08	487	0,03	111	0,01	82	0,0013	9,0	2,7	1,11	0,014	

Tabla 4.11 Concentraciones de elementos mayoritarios en fracciones finas (< 63µm) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	As mg.Kg ⁻¹	Ba	Ce	Co	Cu	F	Ga	La	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
					mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	3,1	388	50,9	12,2	28,6	610	19,7	25,0	9,1	24,2	11,2	11,2	6,22	77,3	15	356	10,7	129	27,5	51	237
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	6,0	376	38,0	11,0	43,1	946	nd	19,8	nd	15,0	20,0	26,2	nd	81,0	16	357	5,9	121	19,0	75	189
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	18,0	6,0	464	38,0	11,0	36,8	642	nd	21,8	nd	14,0	20,0	29,9	nd	52,0	16	378	6,1	120	19,0	70	219
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	4,5	421	42,9	13,4	23,1	480	18,4	19,0	7,2	20,9	10,7	8,8	4,95	67,7	16	409	6,9	136	22,8	47	187
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	11,0	332	29,0	10,0	43,8	1206	nd	19,8	nd	12,0	17,0	17,0	nd	43,0	12	368	4,7	108	17,0	49	161
				10,5	10,0	428	36,0	11,0	36,8	805	nd	22,9	nd	18,0	17,0	12,2	nd	58,0	15	372	5,6	139	22,0	72	187
				15,0	9,0	487	37,0	10,0	37,3	887	nd	22,8	nd	15,0	13,0	16,6	nd	59,0	14	371	4,9	134	22,0	71	191
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	5,2	521	53,4	12,7	37,7	870	17,2	22,1	7,5	24,8	12,7	9,4	5,85	63,4	15	431	9,3	157	23,1	63	225
				20,0	6,7	341	49,2	13,5	41,0	530	19,0	21,5	6,8	23,3	16,4	11,6	5,59	71,7	15	368	8,2	133	25,2	74	154
				3,0	7,2	318	47,0	9,7	15,5	700	15,6	22,4	6,6	22,7	12,9	6,9	5,86	46,4	12	454	6,9	125	25,7	37	247
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	3,6	379	54,0	12,5	22,2	300	19,5	24,0	8,7	24,8	12,1	8,5	6,18	63,3	16	464	8,3	160	25,8	50	320
				26,0	5,6	354	51,1	16,4	35,1	490	19,2	22,5	8,2	25,1	17,3	14,5	6,06	74,9	17	333	9,4	137	29,1	68	164
	Mínimo				3,1	318	29,0	9,7	15,5	300	15,6	19,0	6,6	12,0	9,5	6,9	4,95	43,0	12	333	4,7	108	17,0	37	154
	Máximo				11,0	521	54,0	16,4	43,8	1206	19,7	25,0	9,1	25,1	20,0	29,9	6,22	81,0	17	464	10,7	160	31,3	75	320
	Mediana				6,0	379	42,9	12,2	36,8	660	18,7	22,4	7,4	22,7	13,0	11,6	5,86	63,4	15	371	6,9	133	23,1	63	189
	Media				6,3	398	43,7	12,1	32,8	702	18,3	22,0	7,7	20,2	14,6	14,0	5,80	63,3	15	386	7,3	133	23,8	59	203
	Dsv Est.				2,4	63	7,9	1,9	8,9	239	1,4	1,7	0,9	4,8	3,5	7,0	0,41	11,6	1	41	1,9	14	4,2	13	46

Tabla 4.12 Concentraciones de elementos minoritarios y traza en fracciones finas (< 63µm) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Ag mg.Kg ⁻¹	Au µg.Kg ⁻¹	Be mg.Kg ⁻¹	Bi mg.Kg ⁻¹	Cd mg.Kg ⁻¹	Cs mg.Kg ⁻¹	Dy mg.Kg ⁻¹	Er mg.Kg ⁻¹	Eu mg.Kg ⁻¹	Gd mg.Kg ⁻¹	Hf mg.Kg ⁻¹	Hg mg.Kg ⁻¹	Ho mg.Kg ⁻¹	Ir µg.Kg ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	<0,1	4,9	1,0	0,2	0,1	5,2	4,29	2,53	1,14	4,72	7,1	<0,01	0,79	nd
III	Tres Picos			11,0	<0,3	<5	2,0	<2	<0,3	4,8	nd	nd	0,90	nd	3,3	nd	nd	<5
				18,0	<0,3	<5	2,0	<2	1,0	4,8	nd	nd	1,00	nd	nd	nd	3,8	nd
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	<0,1	1,5	2,0	0,1	0,1	4,3	4,51	2,80	1,18	5,03	4,7	<0,01	0,95	nd
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	<0,1	1,7	1,0	0,1	<0,1	4,4	3,71	2,15	1,08	4,27	5,4	<0,01	0,79	nd
VIII	Izaguirre			4,5	<0,3	8,0	1,0	<2	<0,3	3,5	nd	nd	0,80	nd	3,1	nd	nd	<5
				10,5	<0,3	6,0	2,0	<2	0,8	4,1	nd	nd	1,00	nd	3,3	nd	nd	<5
				15,0	<0,3	<5	2,0	<2	<0,3	3,8	nd	nd	1,10	nd	nd	nd	3,1	nd
IX	Los Mirasoles			12,0	<0,1	2,7	nd	0,2	0,1	4,7	3,62	2,27	1,07	4,14	5,9	0,01	0,78	nd
				20,0	<0,1	2,3	nd	0,2	0,1	5,4	4,41	2,40	1,07	4,24	4,4	0,02	0,77	nd
X	Grünbein			3,0	<0,1	3,2	nd	0,1	0,1	3,7	4,29	2,26	0,89	4,03	6,9	0,01	0,86	nd
				15,0	<0,1	0,8	nd	0,1	<0,1	4,1	4,24	2,40	1,18	4,53	9,0	0,01	0,87	nd
				26,0	<0,1	0,9	nd	0,2	0,1	5,8	4,17	2,79	1,20	4,48	5,0	0,01	0,88	nd
	Mínimo			0,0	0,8	1,0	0,1	0,1	3,5	3,62	2,15	0,80	4,03	3,1	0,01	0,77	nd	
	Máximo			0,0	8,0	2,0	0,2	1,0	5,8	4,51	2,80	1,20	5,03	9,0	0,02	0,95	nd	
	Mediana			nd	2,5	2,0	0,2	0,1	4,4	4,27	2,40	1,07	4,38	4,7	0,01	0,83	nd	
	Media			nd	3,2	1,6	0,2	0,3	4,5	4,16	2,45	1,05	4,43	5,0	0,01	0,84	nd	
	Dsv Est.			nd	2,4	0,5	0,1	0,4	0,7	0,32	0,24	0,12	0,33	1,8	0,00	0,06	nd	

Tabla 4.12 (cont.) Concentraciones de elementos minoritarios y traza en fracciones finas (<63µm) de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbpp]	Lu	Mo	Sb	Se	Sm	Sn	Ta	Tb	Ti	Tm	U	W	Yb
					mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	0,37	0,3	0,2	<0,5	5,4	2,0	0,7	1,1	0,2	0,37	1,8	1,3	2,4
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	0,28	-5,0	0,5	<3	nd	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,4	<3	1,9
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	0,45	0,3	0,1	<0,5	4,9	2,0	0,4	0,8	0,1	0,44	1,7	1,0	3,0
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	0,37	0,3	0,1	<0,5	4,2	3,0	0,5	0,6	0,1	0,32	1,9	1,2	2,2
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	0,28	-5,0	0,5	<3	nd	nd	<1	<0,5	nd	nd	2,6	<3	1,9
				10,5	0,31	-5,0	0,5	<3	nd	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,8	<3	2,0
				15,0	0,03	-5,0	0,5	<3	nd	nd	<1	<0,5	nd	nd	1,3	<3	2,0
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	0,30	0,6	0,2	<0,5	5,4	5,0	0,6	0,7	0,2	0,32	2,5	0,7	2,4
				20,0	0,36	0,4	0,2	<0,5	4,9	3,0	0,5	0,6	0,2	0,38	2,2	0,8	2,3
				3,0	0,40	1,6	0,2	<0,5	4,9	3,0	0,5	0,7	0,1	0,34	2,4	0,7	2,3
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	0,39	0,2	0,1	<0,5	4,8	2,0	0,5	0,7	0,1	0,36	2,1	0,7	2,4
				26,0	0,40	0,4	0,2	<0,5	5,0	2,0	0,5	0,8	0,2	0,40	2,0	1,2	3,1
	Mínimo				0,03	-5,0	0,1	nd	4,2	2,0	0,4	0,6	0,1	0,32	1,0	0,7	1,9
	Máximo				0,45	1,6	0,5	nd	5,4	5,0	0,7	1,1	0,2	0,44	2,6	1,3	3,1
	Mediana				0,36	0,3	0,2	nd	nd	2,5	0,5	0,7	0,2	0,37	1,9	0,9	2,3
	Media				0,32	-1,6	0,3	nd	nd	2,8	0,5	0,8	0,2	0,37	1,9	1,0	2,3
	Dsv Est.				0,10	2,8	0,2	nd	nd	1,0	0,1	0,2	0,1	0,04	0,5	0,3	0,4

Tabla 4.13 Contenido de óxidos principales en dos muestras de la fracción arcilla (< 2 µm) de sedimentos loésicos de la estación V en la cuenca del Arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbpp]	Profundidad										TOT/C		
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅		LOI	TOT/C
					%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	15,0	48,42	12,20	6,52	0,097	2,83	1,42	6,50	1,68	0,633	0,63	17,65	98,57	
				36,0	43,39	10,96	5,90	0,112	2,96	1,93	8,90	1,64	0,551	1,46	20,69	98,51	

4.2.7 Análisis químicos de vidrio volcánico

Como se indicó en el 1.4.3.1.7 y acorde a estudios anteriores (Quintana Crespo, 2005), en el caso de los sedimentos tratados la obtención de vidrios básicos arrojó resultados negativos.

Fueron obtenidos seis concentrados de vidrios ácidos a partir de sedimentos de las estaciones III (Tres Picos, 18 m), VI (San Pedro, 12m), VIII (Izaguirre, 10,5 m), IX (Los Mirasoles, 20 m) y X (Grünbein, 3 y 15 m respectivamente).

Las tablas 4.14 y 4.15 reportan, respectivamente, los contenidos de elementos mayoritarios y las concentraciones de elementos minoritarios y traza en los concentrados de vidrios obtenidos, así como los parámetros estadísticos que los caracterizan.

La figura 4.13 presenta una imagen con aumento 10x de los vidrios obtenidos a partir de una muestra de sedimentos loésicos extraídos en la estación III (Tres Picos) a 18 m.b.b.p. indicándose el tamaño de un par de las trizas presentes en la muestra. La figura 4.14, en tanto, exhibe una foto con aumento 5x de los vidrios volcánicos concentrados a partir de sedimentos loésicos de la estación VI (Izaguirre) colectados a 10,5 m de profundidad bajo boca de pozo. En este caso los tamaños de trizas oscilan en 220 μm .

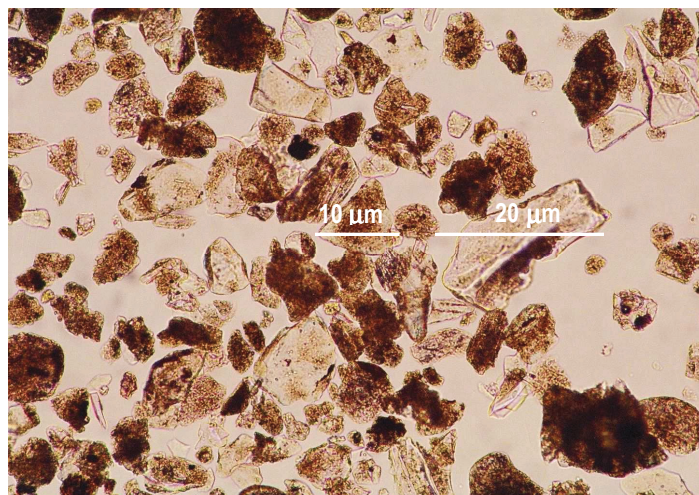


Figura 4.13 Imagen de vidrios volcánicos ácidos obtenidos a partir de sedimentos loésicos de la estación III (Tres Picos) en la cuenca del arroyo Napostá Grande

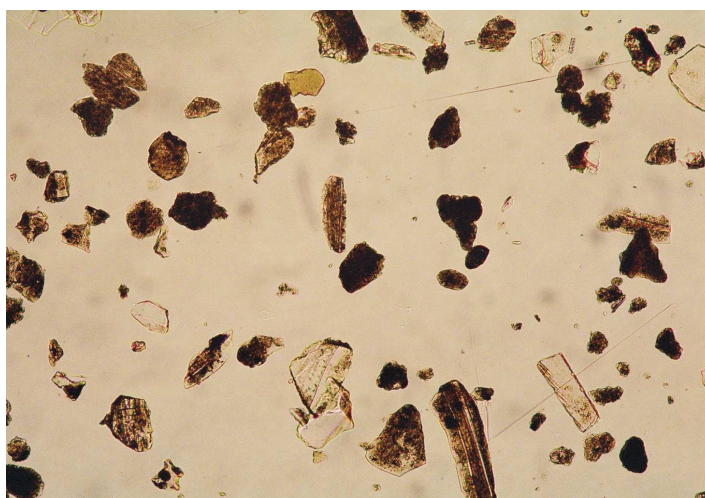


Figura 4.14 Imagen de vidrios volcánicos ácidos obtenidos a partir de sedimentos loésicos de la estación VI (Izaguirre) en la cuenca del arroyo Napostá Grande

Tabla 4.14 Contenido de elementos mayoritarios en concentrados de vidrios volcánicos obtenidos de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Al	B	Ba	Ca	Ce	Co	Cr	Cu	F	Fe	K	La	Li	Mg	
					mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	17.300	9	131	3.000	17,3	7,9	7,9	18,1	240	16.500	2.800	6,6	10,1	4.500	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	17.400	12	115	3.400	21,4	10,1	9,6	21,5	390	20.000	3.600	8,1	13,1	5.200	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	21.000	16	118	3.700	20,2	13,3	10,3	24,7	380	21.400	3.600	8,2	15,5	5.800	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	20,0	18.700	16	144	2.400	19,3	10,9	14,0	30,3	<10	21.300	4.200	7,1	25,8	7.200	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	13.100	12	63	1.100	13,5	3,9	6,5	14,1	710	13.300	2.300	4,5	20,2	5.400	
				15,0	12.100	10	59	2.200	15,9	4,5	7,0	14,8	360	12.200	2.600	8,1	9,7	3.700	
	Mínimo				12.100	9	59	1.100	13,5	3,9	6,5	14,1	240	12.200	2.300	4,5	9,7	3.700	
	Máximo				21.000	16	144	3.700	21,4	13,3	14,0	30,3	710	21.400	4.200	8,2	25,8	7.200	
	Mediana				17.350	12	116	2.700	18,3	9,0	8,8	19,8	380	18.250	3.200	7,6	14,3	5.300	
	Media				16.600	12,5	105	2.633	17,9	8,4	9,2	20,6	416	17.450	3.183	7,1	15,7	5.300	
	Dsv Est.				3.388	2,9	36	944	2,9	3,7	2,8	6,2	175	4.065	728	1,4	6,3	1.190	
SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Mn	Na	Ni	P	Pb	Rb	S	Sr	Ti	V	Y	W	Zn	Zr	
					mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	503	3.790	7,9	150	6,8	12,4	<100	72,9	530	33	4,3	>100	30,6	18,3	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	559	4.500	9,9	240	8,7	12,8	100	82,5	820	43	5,8	>100	37,7	20,7	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	906	5.120	11,4	220	10,2	15,2	<100	72,6	500	56	6,2	>100	41,2	19,7	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	20,0	617	5.850	11,7	130	15,5	18,2	<100	74,8	430	51	3,8	>100	43,7	18,8	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	163	4.530	6,0	70	5,6	8,8	100	47,3	610	27	2,4	>100	27,8	20,5	
				15,0	129	3.010	6,6	180	11,4	<100	46,3	410	18	5,8	>100	26,1	15,7		
	Mínimo				129	3.010	6,0	70	4,7	8,8	100	46,3	410	18	2,4	nd	26,1	15,7	
	Máximo				906	5.850	11,7	240	15,5	18,2	100	82,5	820	56	6,2	nd	43,7	20,7	
	Mediana				531	4.515	8,9	165	7,7	12,6	100	72,8	515	38	5,0	nd	34,2	19,3	
	Media				479,5	4.467	8,9	165	8,6	13,1	100	66,1	550	38	4,7	nd	34,5	19,0	
	Dsv Est.				293	993	2,4	62	4,0	3,2	0	15,4	151	15	1,5	nd	7,4	1,8	

Tabla 4.15 Contenido de elementos minoritarios y traza en concentrados de vidrios volcánicos obtenidos de sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	As	Au	Be	Bi	Cd	Cs	Ga	Ge	Hf	Hg	In	Mo
					mg.Kg ⁻¹	µg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	2,2	4,2	0,6	0,10	0,04	1,28	3,7	<0,1	0,48	979	0,03	0,42
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	5,0	6,1	0,6	0,13	0,06	1,44	4,7	<0,1	0,47	1.337	0,03	0,84
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	3,9	4,3	0,6	0,14	0,08	1,28	4,2	<0,1	0,59	2.030	<0,2	0,78
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	3,4	3,4	0,3	0,10	0,04	1,28	3,5	<0,1	0,62	938	<0,2	0,40
				15,0	2,2	2,9	0,5	0,08	0,06	1,09	<0,1	0,46	1.573	<0,2	0,71	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	20,0	4,2	4,5	0,6	0,15	0,11	1,52	4,8	<0,1	0,51	1.129	0,03	0,71
	Mínimo				2,2	2,9	0,3	0,08	0,04	1,09	2,9	nd	0,46	938	0,03	0,40
	Máximo				5,0	6,1	0,6	0,15	0,11	1,52	4,8	nd	0,62	2.030	0,03	0,84
	Mediana				3,7	4,3	0,6	0,12	0,06	1,28	4,0	nd	0,50	1.233	0,03	0,71
	Media				3,5	4,2	0,5	0,12	0,07	1,32	4,0	nd	0,52	1.331	0,03	0,64
	Dsv Est.				1,1	1,1	0,1	0,03	0,03	0,15	0,7	nd	0,07	416	0,00	0,19
SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad [mbbp]	Nb	Pd	Pt	Re	Sc	Se	Sn	Ta	Te	Th	Ti	U
					mg.Kg ⁻¹	µg.Kg ⁻¹	µg.Kg ⁻¹	µg.Kg ⁻¹	µg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	0,29	<10	<2	27	3,9	<0,1	0,6	<0,05	<0,02	2,2	0,11	0,3
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	10,5	0,26	<10	<2	47	5,3	<0,1	0,7	<0,05	0,02	2,6	0,14	0,4
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	0,50	<10	2	31	4,9	<0,1	0,7	<0,05	<0,02	2,8	0,12	0,4
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	0,26	<10	4	21	3,4	<0,1	0,6	<0,05	<0,03	2,1	0,10	0,3
				15,0	0,30	<10	<2	31	3,2	<0,1	0,5	<0,05	<0,04	2,1	0,09	0,3
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	20,0	0,29	<10	<2	21	5,0	0,1	0,8	<0,05	<0,02	1,9	0,16	0,4
	Mínimo				0,26	nd	2	21	3,2	0,1	0,5	nd	0,02	1,9	0,09	0,3
	Máximo				0,50	nd	4	47	5,3	0,1	0,8	nd	0,02	2,8	0,16	0,4
	Mediana				0,29	nd	3	29	4,4	0,1	0,7	nd	0,02	2,2	0,12	0,4
	Media				0,32	nd	3	30	4,3	0,1	0,7	nd	0,02	2,3	0,12	0,4
	Dsv Est.				0,09	nd	1,4	10	0,9	nd	0,1	nd	nd	0,3	0,03	0,1

4.2.8 Relación en el contenido de elementos en el material litológico

Los más importantes procesos químicos que afectan el comportamiento y la biodisponibilidad de los metales en los suelos son aquellos relacionados con la adsorción de metales desde la fase líquida hacia la fase sólida. Numerosos mecanismos pueden ser involucrados en la adsorción de los iones metálicos, incluyendo intercambio catiónico, adsorción específica, formación de complejos orgánicos y co-precipitación. Si bien el alcance de la adsorción puede ser medido a través del cálculo de isotermas, es frecuentemente difícil precisar qué procesos particulares son responsables de la retención de los metales en cada suelo en particular (Alloway, 1990). Excede a los objetivos de esta Tesis un estudio en ese sentido, sin embargo se reportan aquí resultados que podrían considerarse de utilidad para implementar investigaciones futuras tendientes a comprender los procesos que tienen lugar en el material litológico que compone la cuenca del arroyo Napostá Grande.

De acuerdo a Andrade *et al.* (2005) los suelos desarrollados en la región de estudio sufren una importante degradación debido al uso constante de maquinaria agrícola agresiva que causa impedimentos a la circulación del aire y del agua. Estos manejos agrícolas hacen entonces necesario el uso permanente de cantidades importantes de enmiendas orgánicas para acondicionar el suelo, lo que se traduce en el agregado de fertilizantes inorgánicos que poseen elevados contenidos de metales pesados. Por otra parte, los pesticidas utilizados en agricultura intensiva también podrían constituir otra fuente de contaminación de metales pesados. De acuerdo a estas consideraciones, las autoras analizaron la concentración de ciertos elementos en dichos suelos, llegando a la conclusión de que los contenidos de Cd y Pb en Argiustoles típicos (dedicados al cultivo de cereales y oleaginosas) y el de Zn en todos los suelos, superan los límites internacionalmente recomendados como valores de referencia en suelos no contaminados.

Para estimar la incidencia de las prácticas agrícolas y la utilización de agroquímicos en el área de estudio, se evaluó, en concordancia con Andrade *et al.* (2005), la relación entre las concentraciones máximas de ciertos elementos en el material litológico analizado en la cuenca del arroyo Napostá Grande con los valores guía dictados por un organismo internacional (MHSPE, 2000), los cuales se basan en concentraciones obtenidas en sitios no contaminados. La tabla 4.16 presenta los resultados obtenidos. Estos valores guía se clasifican como valores “objetivo” (*target values*) y valores “de intervención”. El valor objetivo indica la concentración a la cual se posee una calidad sustentable de suelo y representa el nivel que tiene que ser alcanzado para adquirir las características funcionales del suelo para la vida humana, vegetal y animal. Además estos valores actúan como patrón para la calidad ambiental a largo plazo asumiendo riesgos insignificantes para el ecosistema. Los valores de intervención de la remediación del suelo indican cuando las características funcionales del suelo se deterioran o se ven amenazadas seriamente para la vida de los seres humanos, plantas y animales. Son representativos del nivel por encima del cual hay un caso serio de contaminación del suelo.

Las concentraciones halladas en todo el material litológico evaluado se encuentran por debajo de los valores de intervención, a excepción del contenido de bario en la tosca, que supera dicho límite. El bario es un elemento que se encuentra en todo el material litológico (excepto en vidrio volcánico) en concentraciones superiores al valor

objetivo. El vanadio se encuentra por encima del valor objetivo en todas las fracciones analizadas. Plata y estaño no tienen valores objetivo determinados y los tenores encontrados en el material litológico de hallan muy por debajo de los niveles de intervención.

As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb y Tl, de acuerdo a estos resultados, algunos en contraposición con los resultados obtenidos por Andrade *et al.* (2005), se encuentran por debajo de los niveles objetivo en todo el material evaluado. El berilio se halla por encima del objetivo en el loess y en su fracción fina. El cobalto se encuentra por debajo del objetivo en la tosca pero por encima en el resto del material. El cobre se halla en concentraciones inferiores al objetivo en la tosca y en el vidrio volcánico y ligeramente por encima en los sedimentos loésicos y en su fracción fina. El molibdeno solo se encuentra dentro del límite en el loess y el cinc solo lo supera levemente en la tosca. El contenido de selenio en el material litológico pudo determinarse solo en la tosca y en el vidrio volcánico, encontrándose ligeramente por encima del valor objetivo en la primera y por debajo en el segundo material. El cinc se halla ligeramente por encima del valor objetivo en la tosca y se mantiene por debajo en el resto del material litológico analizado. El mercurio presenta su mayor concentración en el vidrio volcánico, superando el valor objetivo, en tanto las demás fracciones poseen tenores por debajo de este límite.

Finalmente, el flúor supera ampliamente en contenido al valor objetivo. Las menores concentraciones corresponden al vidrio volcánico, mientras que los tenores más elevados corresponden a la tosca.

Tabla 4.16 Valores objetivo y valores de intervención para remediación del suelo (MHSPE, 2000) y concentraciones máximas de los elementos en el material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande (valores en mg.Kg⁻¹)

Elemento	Valores objetivo	Valores de intervención	Tosca	Sedimentos loésicos	Fracción fina	Vidrio Volcánico
Ag	-	15	-	0,3	-	-
As	29	55	21,3	10	11	5
Ba	160	625	657	483	521	144
Be	1,1	30	-	6	2	0,6
Cd	0,8	12	0,5	0,1	1	0,11
Cr	100	380	27,4	37,3	45,5	14
Co	9	240	7,1	19,6	16,4	13,3
Cu	36	190	15,5	44,2	43,8	30,3
F	500	-	1439	1149	1206	710
Hg	0,3	10	0,02	0,01	0,02	2
Mo	0,5	200	0,7	0,4	1,6	0,84
Ni	35	210	11,5	21	20	11,7
Pb	85	530	28,1	34,6	29,9	15,5
Sb	3	15	0,5	0,7	0,5	-
Se	0,7	100	0,8	-	-	0,1
Sn	-	900	3	2	5	0,8
Tl	1	15	0,1	0,2	0,2	0,16
V	42	250	51	142	160	56
Zn	140	720	150	76	75	43,7

Respecto a la distribución de los elementos entre los distintos componentes del suelo en el área de estudio, la figura 4.15 presenta la relación en el contenido de aquellos analizados en el material litológico (tosca, sedimentos loésicos, fracción fina de los sedimentos y vidrio volcánico) cuyas concentraciones han sido reportadas en las tablas precedentes. Los valores graficados representan el valor de las medianas para cada elemento en cada tipo de material y son expresados en mg.Kg^{-1} , excepto en el caso del oro, el cual debido a su baja concentración es expresado en $\mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Los elementos cuyas medianas presentan mayor variabilidad entre los distintos materiales son Al, Ca, Fe, K y Ti, entre los de mayor concentración, y Ce, Co, Cr, Cs, Ni, Pb, Rb, Sc, U, V, Y, Zn y Zr, entre los que se encuentran en menores cantidades.

Respecto al calcio, este elemento presenta el valor más elevado en la tosca (264 g.Kg^{-1}) con un contenido menor pero similar entre sí para las muestras totales de loess (30 g.Kg^{-1}) y sus fracciones finas ($29,3 \text{ g.Kg}^{-1}$). El vidrio volcánico presenta un contenido de un orden de magnitud menor ($2,7 \text{ g.Kg}^{-1}$). La marcada diferencia a favor de la tosca es esperable en tanto su componente principal es la calcita (CaCO_3).

La elevada concentración de aluminio y de hierro en el loess (83 y $39,8 \text{ g.Kg}^{-1}$ respectivamente) y en la fracción fina ($82,5$ y $42,6 \text{ g.Kg}^{-1}$) probablemente se deba, además de su presencia en la estructura de los minerales del suelo, a la existencia de materiales amorfos, particularmente en forma de óxidos. En el caso del Fe, además puede sufrir fenómenos de co-precipitación con minerales de arcilla, lo cual sustentaría una ligera diferencia a favor de su contenido en la fracción fina. Las concentraciones en la tosca son inferiores, se reportan medianas de 24 g.Kg^{-1} para el Al y $10,9 \text{ g.Kg}^{-1}$ para el Fe. El hierro es uno de los metales normalmente encontrados en los suelos como co-precipitados con el carbonato de calcio (Alloway, 1990). La concentración en los vidrios volcánicos es de similar magnitud para ambos elementos ($17,4$ y $18,3 \text{ g.Kg}^{-1}$ respectivamente).

De acuerdo a Alloway (1990), los metales varían en el grado en que son adsorbidos por los mecanismos descritos y los adsorbentes del suelo a su vez muestran diferencias en las secuencias de selectividad para los metales. En líneas generales, la selectividad de se explica en términos del principio de Lewis según el cual los ácidos fuertes prefieren reaccionar con bases fuertes y ácidos débiles prefieren bases débiles. Los ácidos de Lewis fuertes incluyen los cationes Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} y Co^{3+} . Los ácidos débiles incluyen Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{2+} , Tl^+ , Pd^{2+} y Pt^{2+} . El conjunto de los metales que no se ajustan a esta clasificación incluye Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} y Pb^{3+} .

El agua es una base muy fuerte, los minerales de arcilla se comportan como bases débiles y los óxidos de hierro son bases fuertes. Consecuentemente los minerales de arcilla muestran una preferencia relativa por Cd, respecto de Zn o Ni, los cuales son comparativamente fuertes y son adsorbidos por los óxidos de hierro.

La mayor presencia relativa de K, Ti, Co (III), Cr, Cs y Ni en la fracción fina de los sedimentos loésicos respondería entonces a la afinidad de estos ácidos fuertes por los óxidos de hierro que abundan en el material de menor granulometría.

La concentración notablemente menor de flúor en los vidrios volcánicos (mediana 380 mg.Kg^{-1}) y el contenido relativamente elevado en la tosca (mediana 700 mg.Kg^{-1}) respecto del material loésico, ya sea en muestra total o en fracción fina (medianas 560 y 660 mg.Kg^{-1} , respectivamente) sugieren una participación importante de las calcretas en

la dinámica del flúor en el agua subsuperficial. Considerando estos resultados, la concepción generalizada del vidrio volcánico como fuente principal del flúor en ambientes loésicos debería ser revisada.

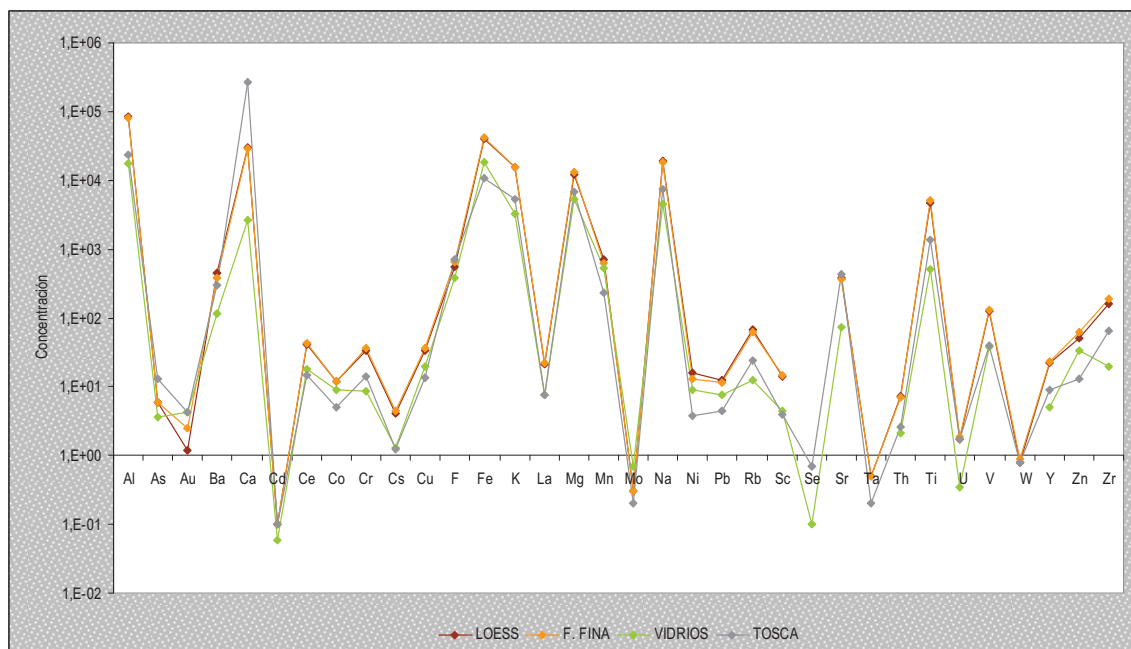


Figura 4.15 Relación en el contenido de elementos en el material litológico analizado para la cuenca del arroyo Napostá Grande. Au [$\mu\text{g.Kg}^{-1}$], los demás elementos: [mg.Kg^{-1}]

4.2.9 Ensayos batch en sedimentos y vidrios volcánicos

Los resultados obtenidos en el ensayo batch (descrito en 4.2.1.8) tendiente a establecer la relación entre la capacidad de liberación de fluoruros en los sedimentos loésicos con el tiempo de contacto entre éstos y el agua intersticial en la estación V (Napostá) son presentados en la figura 4.16, mientras que aquellos obtenidos en la estación III (Tres Picos) son mostrados en la figura 4.17.

En ambos perfiles se observa un comportamiento similar en cuanto a los suelos a nivel de superficie (V – 0 m y III – 0m, respectivamente), en los cuales la liberación de fluoruros es escasa y no sufre fluctuaciones en el período evaluado. La escasa liberación puede deberse a: i) bajo contenido total de F en las muestras o ii) alta capacidad de retención de F por los minerales que impide su rápida liberación. La ausencia de datos de contenido de F en estas muestras impide deducir cuál de las dos causas antes mencionadas es la responsable del comportamiento de estos sólidos.

De acuerdo a Zhu *et al.* (2007) la disminución de las concentraciones de fluoruros en los suelos superficiales tiene una estrecha relación con el contenido de arcilla y los contenidos de materia orgánica, de modo que, si estos son bajos, no pueden actuar como barrera biogeoquímica natural para suprimir la percolación del elemento con el agua que infiltra. La degradación del suelo y la erosión también juegan un rol importante en el movimiento del fluoruro.

La estación III (Tres Picos) se encuentra ubicada en una zona que marca el límite entre el desarrollo de las unidades cartográficas 3a y 3b, mientras que la estación V (Napostá) está localizada en una zona donde se desarrolla solamente la unidad 3a (Fig. 2.8 y Tabla 2.5). La unidad 3a está compuesta por Haplustoles que se caracterizan por su escasa profundidad y su vulnerabilidad a la erosión hídrica. La unidad 3b está constituida por Haplustoles y Argiustoles típicos muy someros, siendo áreas en donde la tosca se halla a escasa profundidad. El escaso espesor de estos suelos y la presencia de tosca constituyen el principal limitante para su uso agrícola puesto que no pueden desarrollarse las raíces, tienen escasa retención de humedad y son susceptibles a la erosión eólica. Considerando estas características de los suelos de la región, y en concordancia con Zhu *et al.* (2007), es probable que el flúor no pueda ser retenido a nivel de superficie y la escasa liberación obtenida en estos ensayos se deba precisamente al bajo contenido del elemento en las muestras más someras.

Las curvas para la estación V muestran un comportamiento relativamente lineal hasta los 4 o 7 días de liberación y luego se observa un achatamiento a tiempos largos y una disminución en la velocidad de liberación. Para la estación III, exceptuando la muestra superficial (III - 0 m), se observa un comportamiento lineal con valores de R^2 superiores a 0,96 en los tres casos. Debido a que en este último caso las mediciones se realizaron durante 6 días, es probable que a tiempos mayores también se observe un comportamiento similar al de la estación V, con un achatamiento de las curvas.

Respecto a la incidencia del contenido de flúor en la muestra total de los sedimentos loésicos utilizados en estos ensayos y la concentración de iones fluoruro en la solución sobrenadante de los mismos, no han sido encontradas correlaciones.

Por ejemplo, el comportamiento de las muestras de la estación III en sus profundidades intermedias, 11 y 18 metros, con respuestas similares en cuanto a la liberación de fluoruros en el tiempo de contacto evaluado, podría sugerir concentraciones análogas en los sedimentos de origen, sin embargo éstas son disímiles, presentando tenores de 838 y 491 ppm de flúor para cada una de ellas respectivamente (Tabla 4.8). Por otra parte, para un mismo período de contacto, los sedimentos de la estación Napostá obtenidos a 36 m de profundidad generan sobrenadantes con concentraciones que superan el doble de aquellas obtenidas en el ensayo de Tres Picos, siendo sus niveles de flúor de 670 ppm (Tabla 4.8). La ausencia de correlación entre estos parámetros también puede corroborarse si se evalúa el contenido de flúor en las fracciones finas de los sedimentos analizados (Tabla 4.11). Asimismo, el porcentaje de la fracción arcilla en cada uno de los sedimentos comparados (Tabla 4.5) parece no tener incidencia en su capacidad de liberación de fluoruros.

Estos resultados son compatibles con aquellos obtenidos por Madhavan y Subramanian (2002) los cuales indican que la concentración de fluoruros presente en la muestra de suelo completo no correlaciona bien con el contenido de fluoruro en el agua subterránea, si bien estos autores observaron una correlación moderada para la cantidad de arcilla presente en el volumen total de suelo *versus* el fluoruro en agua subterránea.

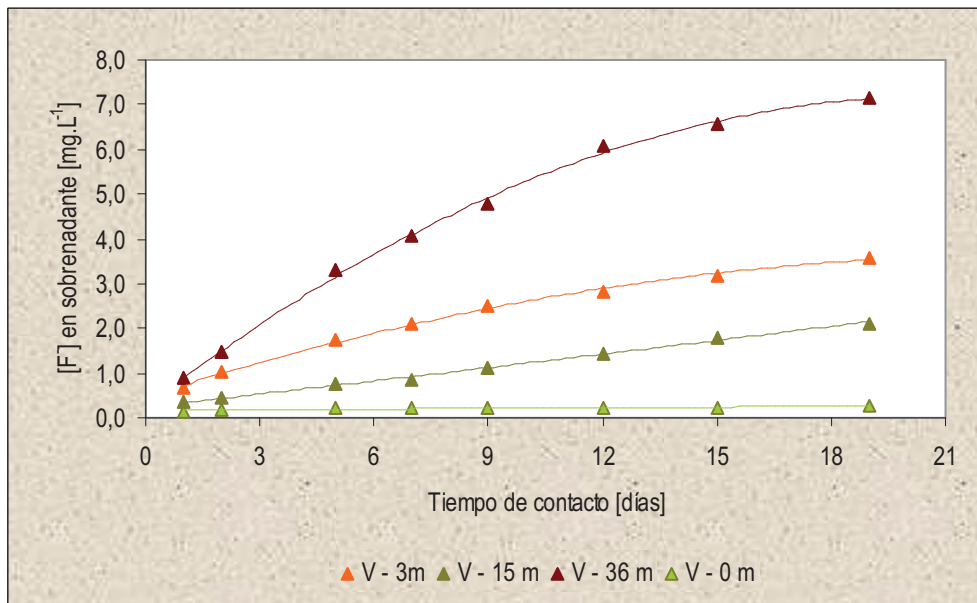


Figura 4.16 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de la estación V (Napostá) a diversas profundidades

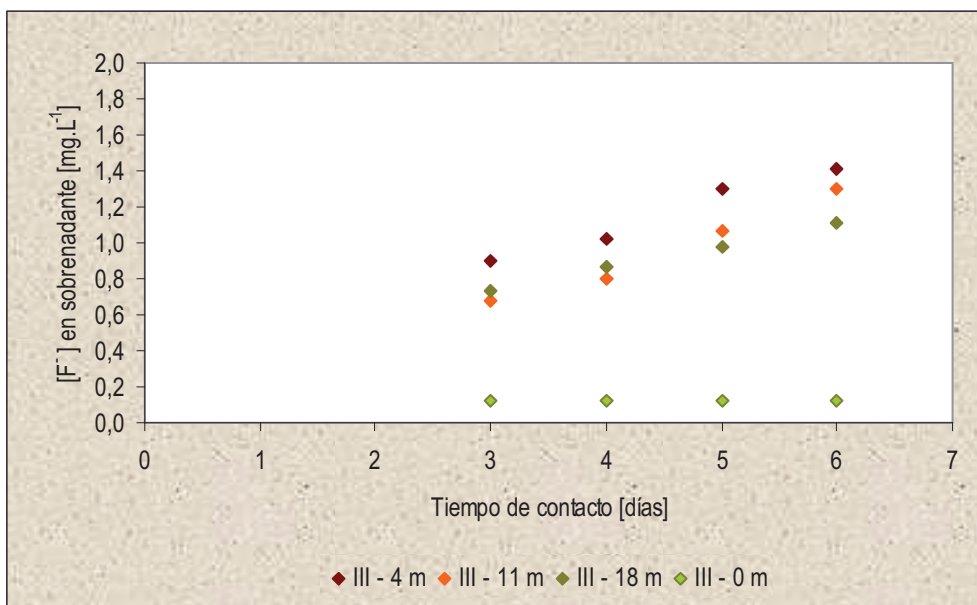


Figura 4.17 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de la estación III (Tres Picos) a diversas profundidades

Por otra parte, en la segunda serie de ensayos (descrita en 4.2.1.8), realizada en muestras correspondientes a las estaciones I (Dupuy), VII (La Vitícola) y IX (Los Mirasoles), las líneas de tendencia que presentan un mejor ajuste al comportamiento de la liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto son de forma logarítmica (Fig. 4.18), sin embargo, si se considerara solamente un período de contacto similar a aquél evaluado en el ensayo sobre la estación III (Fig. 4.17) se verificaría una tendencia lineal con valores de R^2 también por encima de 0,96 (datos no mostrados). Una excepción la constituye en este caso el nivel superficial en la estación Dupuy (I-0m), cuyo

comportamiento refleja un patrón distinto de aquel observado en los perfiles evaluados previamente.

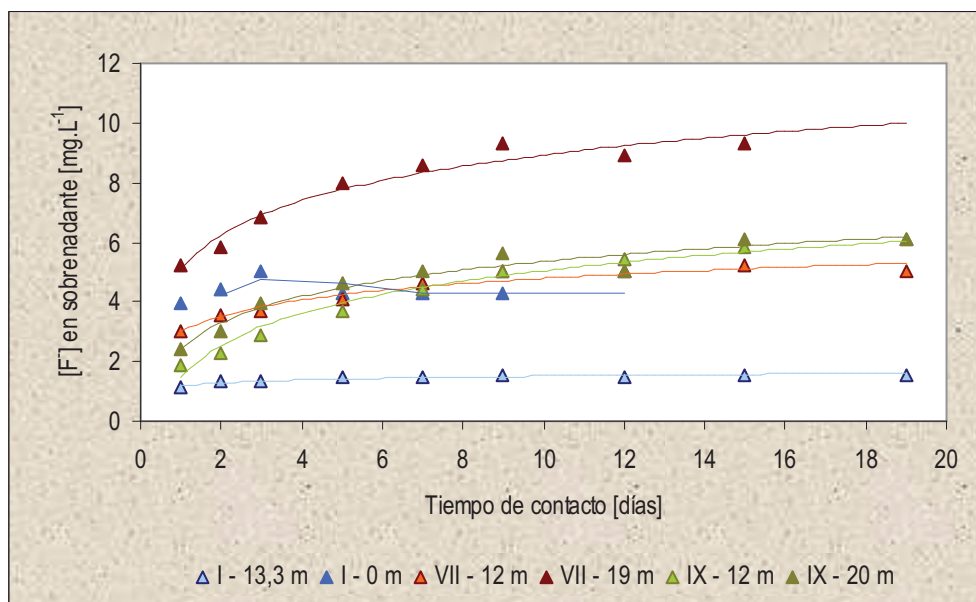


Figura 4.18 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en sedimentos completos de las estaciones I (Dupuy) VII (La Vitícola) y IX (Los Mirasoles) a diversas profundidades.

Los sedimentos correspondientes a la estación VII poseen en su nivel de 19 m.b.b.p la mayor capacidad de liberación de fluoruros, no solo considerando este grupo de muestras, sino evaluando los ensayos detallados previamente.

Respecto a los sedimentos de la estación IX, no existen diferencias importantes en la capacidad de liberación de fluoruros de ambas muestras en el período evaluado. Las concentraciones de flúor en los sedimentos loésicos completos en ambas profundidades son similares (Tabla 4.8), mientras que, según puede corroborarse en la tabla 4.11, se verifican diferencias notorias en los tenores de flúor entre las fracciones finas correspondientes (870 y 530 ppm en orden descendente). El porcentaje de la fracción arcilla en estos sedimentos exhibe también una diferencia significativa, siendo de 4,9 y 43,7 % respectivamente (Tabla 4.5). De modo que, en coincidencia con los ensayos anteriores, estos parámetros parecen no tener incidencia en la capacidad de liberación de fluoruros en estos sedimentos.

En base a los resultados obtenidos no puede establecerse ninguna relación entre la capacidad de liberación de fluoruros y el área BET de los sedimentos analizados.

Como ha sido puntualizado en el 1.4.3.1.8, también se llevó a cabo un ensayo sobre fracciones finas y vidrios volcánicos ácidos obtenidos de sedimentos loésicos correspondientes a las estaciones III (Tres Picos) a 18 m.b.b.p, VIII (Izaguirre) a 10,5 m.b.b.p y X (Grünbein) a 15 m.b.b.p destinado a la cuantificación de las concentraciones de fluoruros y de arsénico total presentes en el líquido sobrenadante en función del tiempo de contacto del mismo con el sedimento. Las curvas obtenidas pueden visualizarse en las figuras 4.19 y 4.20.

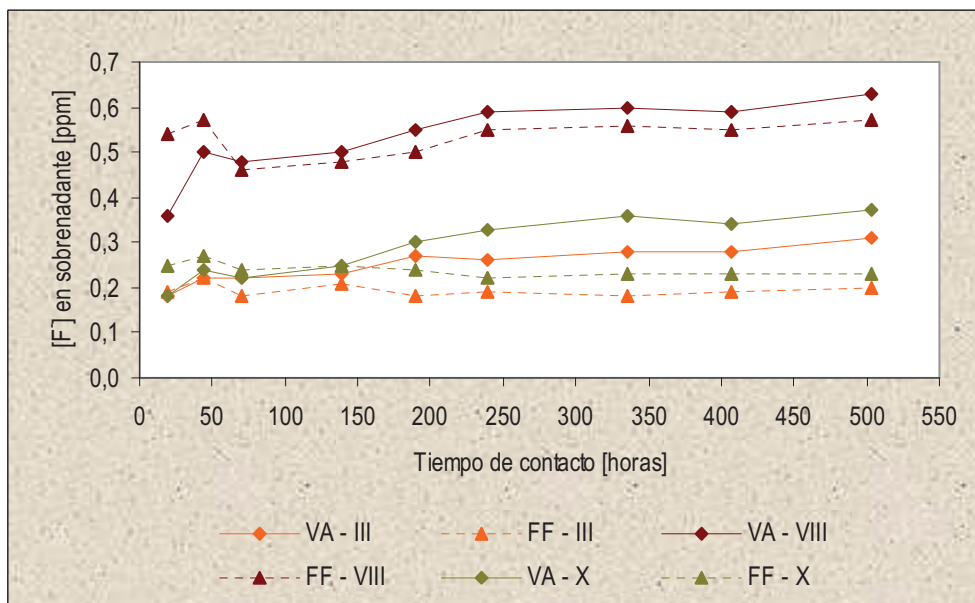


Figura 4.19 Liberación de fluoruros en función del tiempo de contacto en vidrios volcánicos ácidos (VA) y fracciones finas (FF) obtenidos a partir de sedimentos loésicos de las estaciones III (Tres Picos- 18 m.b.b.p), VIII (Izaguirre- 10,5 m.b.b.p) y X (Grünbein -15 m.b.b.p)

En cuanto a la liberación de fluoruros tanto en fracciones finas como en vidrio volcánico, puede establecerse en las tres muestras analizadas que el vidrio volcánico posee una capacidad de liberación algo mayor que la de las fracciones finas correspondientes, si bien, como puede observarse en la figura 4.19, los niveles de liberación de fluoruros son muy bajos comparados con aquellos obtenidos para las muestras totales de sedimentos evaluadas en los ensayos anteriores.

En el caso del arsénico (Fig. 4.20), el comportamiento es más errático, manteniendo, al igual que en fluoruros, una preeminencia del material correspondiente a la estación VIII (Izaguirre) en la capacidad de lixiviación de ambos iones.

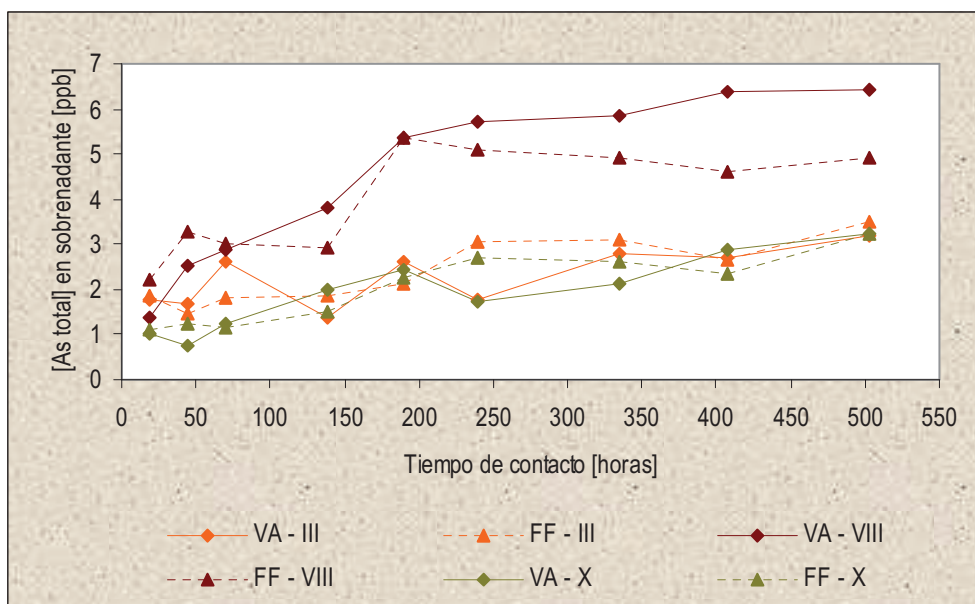


Figura 4.20 Liberación de arsénico en función del tiempo de contacto en vidrios volcánicos ácidos (VA) y fracciones finas (FF) obtenidos a partir de sedimentos loésicos de las estaciones III (Tres Picos- 18 m.b.b.p), VIII (Izaguirre- 10,5 m.b.b.p) y X (Grünbein -15 m.b.b.p)

4.3 Resumen del capítulo

Se presentan los porcentajes de óxidos obtenidos y las concentraciones calculadas de sus elementos constituyentes en las muestras de tosca extraídas y sus correspondientes parámetros estadísticos

Se presentan los resultados de la determinación de la humedad gravimétrica en las muestras de suelo obtenidas a nivel de superficie y en las muestras subsuperficiales de sedimentos loésicos provenientes de los perfiles de los pozos cavados existentes en las estaciones I a X.

Se exponen los diagramas de rayos X sobre muestras completas de diversos perfiles del área de estudio, habiendo sido seleccionados aquellos niveles en los cuales fue extraída agua intersticial.

Respecto a la obtención de agua intersticial, el método de desplazamiento por líquidos inmiscibles resultó ser útil, preferentemente, para muestras obtenidas a profundidades mayores de 10 m y con contenidos de humedad gravimétrica mayores al 17%. Sobre un total de treinta y nueve muestras de suelos y sedimentos colectadas, fueron obtenidas trece muestras de agua intersticial en volúmenes iguales o superiores a 30 mL, mientras que en otras siete muestras se apartaron menos de 20 mL.

Análisis granulométricos fueron llevados a cabo sobre trece muestras de sedimentos en correspondencia con aquellos en los cuales pudo ser obtenida agua intersticial en un volumen igual o mayor a 30 mL. Para las muestras estudiadas los promedios de los contenidos de arena, limo y arcilla son 35,4%, 53,8% y 11,5% respectivamente; siendo el máximo contenido de arena (mayormente arena muy fina) de 75,4% y los máximos de limo y arcilla 68,2 y 28,3%.

A partir de muestras secas correspondientes a los sedimentos desde los cuales pudieron extraerse muestras de agua intersticial (en volumen mayor o igual a 30 mL) se separó la fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$). En dichas muestras de fracciones finas se determinó el área superficial por el método BET.

Se presentan los resultados de los análisis litológicos completos tanto de los sedimentos loésicos naturales secos, en muestras representativas de los niveles en los cuales pudo ser extraída agua intersticial, así como en las fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) obtenidas a partir de los mismos. Se obtuvieron porcentajes de óxidos, de carbono total y de azufre total, concentraciones de elementos mayoritarios, incluyendo flúor, y niveles de elementos minoritarios y traza en un total de trece muestras de sedimentos completos y en sus correspondientes fracciones finas.

Se muestran los contenidos de elementos mayoritarios y las concentraciones de elementos minoritarios y traza en los concentrados de vidrios volcánicos obtenidos, así como los parámetros estadísticos que los caracterizan.

Para estimar la incidencia de las prácticas agrícolas deficientes y la utilización de agroquímicos en el área de estudio, se evaluaron las relaciones entre las máximas concentraciones de ciertos elementos en el material litológico analizado en la cuenca del arroyo Napostá Grande con los valores guía dictados por un organismo internacional que se basan en concentraciones obtenidas en sitios no contaminados. El bario es un elemento que se encuentra en todo el material litológico (excepto en vidrio volcánico) en concentraciones superiores al valor objetivo. Sb, As, Cd, Cr, Pb y Ni se encuentran por debajo de los niveles objetivo en todo el material evaluado. El cobalto se encuentra por

debajo del objetivo en la tosca pero por encima en el resto del material. El cobre se halla en concentraciones inferiores al objetivo en la tosca y en el vidrio volcánico y ligeramente por encima en los sedimentos loésicos y en su fracción fina. El molibdeno solo se encuentra dentro del límite en el loess y el cinc solo lo supera levemente en la tosca.

Se establecen la relación en el contenido de elementos para cada tipo de material litológico analizado. Los elementos cuyas medianas presentan mayor variabilidad entre los distintos materiales son Al, Ca, Fe, K y Ti, entre los de mayor concentración y Ce, Co, Cr, Cs, Ni, Pb, Rb, Sc, U, V, Y, Zn y Zr.

Finalmente, se exponen los resultados obtenidos en una serie de ensayos batch tendientes a establecer la relación entre la capacidad de liberación de fluoruros de algunas muestras de sedimentos loésicos, así como de muestras de fracciones finas y vidrios volcánicos obtenidos de los mismos, en función del tiempo de contacto con el agua. Se evalúan las características de los sedimentos que podrían tener incidencia sobre la capacidad de lixiviación de fluoruros hacia las aguas subterráneas. En el caso de fracciones finas y vidrios volcánicos se evalúa también la capacidad de liberación de arsénico.

Bibliografía consultada

- Andrade, M.L., E. Fernández Covelo y M.F. Alonso Vega (2005) Influencia del manejo agrícola intensivo en la contaminación del suelo. *Revista Pilquen – Sección Agronomía – Año VII - N° 7*, 17pp
- Bidart, S. (1996) Sedimentological study of aeolian soil parent materials in teh Río Sauce Grande basin, Buenos Aires province, Argentina. *Catena* 27: 191-207
- Bidegain, J. C., C.R. Cortelezzi, C.A. Pittori y Y. Rico (2002) Registros paleomagnéticos y paleontológicos en sedimentos loessoides del Pleistoceno-Holoceno en el "Estadio Ciudad de La Plata", provincia de Buenos Aires, República Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57 (4) 404-414
- Blanco, M.del C., N. Amiotti y J. Aguilar Ruiz (2003) Reconstrucción de la evolución geo-pedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia del suelo* 21 (2) 59-70
- Lafont, D. (2009) Identificación y caracterización de contaminantes metálicos en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. Tesis Doctoral. Departamento de Geología. Universidad Nacional del Sur, 142 pp y anexos
- Leitão, T.E.; Limbozzi, F.; Melo, W.; Oliveira, M.M.; Carrica, J.; Albouy, R. (2007) Diagnosis of the Reference Situation and Definition a Target Situation related to Groundwater Bahía Blanca Estuary. Deliverable 2.7 of the EcoManage Project – LNEC, Report 237/2007-NAS, 69 pp
- Madhavan, N. y V. Subramanian (2002) Fluoride in fractionated soil samples of Ajmer district, Rajasthan. *Journal of Environmental Monitoring* 4:821-822
- Martínez, D.E. y M. Osterrieth (1999) Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilla.
http://dgisrv15.unt.edu.ar/fcsnat/insugeo/geologia_13/26_martinez.htm
- MHSPE (2000) Circular on target values and intervention values for soil remediation. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Netherlands Government. 51 pp
- Oliveira, M.M., F. Limbozzi, J.C. Carrica, E.R. Albouy y J.P. Lobo Ferreira (2008) ECOMANAGE – INTEGRATED ECOLOGICAL COASTAL ZONE MANAGEMENT SYSTEM. Deliverables 2.6 & 2.8- Argentina: D2.6 – SIG mapping of hydrogeologic parameters, including groundwater recharge assessment and vulnerability to pollution, D2.8 – Groundwater flow and transport components of the global estuary model (2nd Part: Bahía Blanca estuary)
- Pierini, M.A., W.E. Vallejos, C.A. Mazza y M.A. Pugliese (1987) Mineralogía de la fracción arcilla en suelos del S.O. de la provincia de Buenos Aires, Rep. Argentina. *Agrochimica*, XXXI - N. 4-5: 367-380
- Quintana Crespo, E. (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los Sedimentos Pampeanos. Tesis Doctoral. Facultad De Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales. Universidad Nacional De Córdoba. 373 pp
- Sayago (1995) The Argentinian neotropical loess: an overview. *Quaternary Science Reviews* 14: 755-766
- Teruggi, M. (1957) The nature and origin of Argentine loess. *Journal of Sedimentary Petrology* 27(3)322-332
- Zhu, L., H.H. Zhang, B. Xia y D.R. Xu (2007) Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: Spatial distribution and vertical variation. *Environmental International* 33: 302-308

CAPÍTULO 5

HIDROQUÍMICA

AGUA DE LLUVIA –ZONA NO SATURADA – ZONA SATURADA

RESULTADOS OBTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS

5.1 Agua de lluvia

5.1.1 Estudios previos en la cuenca del arroyo Napostá Grande

5.1.2 Análisis químicos

5.1.3 Clasificación hidroquímica

5.2 Agua de zona no saturada (agua intersticial)

5.2.1 Estudios previos

5.2.2 Análisis químicos

5.2.3 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios

5.2.4 Incidencia sobre vegetales. Iones minoritarios, traza y ultratrazas

5.3 Agua de zona saturada (acuífero freático)

5.3.1 Estudios previos

5.3.2 Datos obtenidos en campo

5.3.3 Análisis químicos

5.3.4 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios

5.3.5 Especiación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza

5.3.5.1 Conceptos teóricos

5.3.5.2 Resultados obtenidos

5.3.6 Índices de saturación

5.3.7 Calidad para consumo ganadero y humano. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas

5.3.8 Calidad para riego. Riesgo de salinización y alcalinización. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas

5.4 Hidroquímica subsuperficial: evolución general de las aguas

5.5 Resumen del Capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

- Figura 5.1 Paisaje representativo de un ambiente costero del estuario de Bahía Blanca.
- Figura 5.2 Paisaje representativo de la región occidental de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires.
- Figura 5.3 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua de lluvia en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.4 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua intersticial en la cuenca del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.5 Variación en las concentraciones de fluoruros en el agua subterránea (ZS) y en el agua intersticial a distintas profundidades (ZNS) en la cuenca del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.6 Actividad ganadero-agrícola en la cuenca media del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.7 Actividad hortícola en la cuenca media del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.8 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua subterránea en la cuenca del arroyo Napostá Grande.
- Figura 5.9 Cationes duros en la Tabla Periódica de los elementos y sus lones para Ciencias de la Tierra.
- Figura 5.10 Cationes intermedios en la Tabla Periódica de los elementos y sus lones para Ciencias de la Tierra.
- Figura 5.11 Aniones en la Tabla Periódica de los elementos y sus lones para Ciencias de la Tierra.
- Figura 5.12 Modelo conceptual sobre el comportamiento de los óxidos de cationes duros e intermedios.
- Figura 5.13 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y fluorita.
- Figura 5.14 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y dolomita.
- Figura 5.15 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y sepiolita.
- Figura 5.16 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de dolomita y sepiolita.
- Figura 5.17 Niveles de arsénico y vanadio en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos como agua de bebida para el ganado.
- Figura 5.18 Niveles de hierro y aluminio en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos por el Código Alimentario Argentino para aguas de consumo humano.

Figura 5.19 Variación en las concentraciones de arsénico en el agua subterránea (ZS) y en el agua intersticial a distintas profundidades (ZNS) en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 5.20 Diagrama de Riverside: peligro de salinización y alcalinización del agua subterránea en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 5.21 Niveles de arsénico, hierro y molibdeno en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos como agua de riego.

Figura 5.22 Relación entre los contenidos de los elementos en el agua de lluvia, agua intersticial y agua subterránea.

TABLAS

Tabla 5.1 Balance de cationes y aniones mayoritarios en el agua de mar y sus respectivas relaciones respecto del ión cloruro.

Tabla 5.2 Relaciones relativas de los elementos presentes en la corteza terrestre respecto al ión aluminio.

Tabla 5.3 Contenido de sólidos totales disueltos, alcalinidad y concentraciones de los aniones analizados en el agua de lluvia.

Tabla 5.4 Elementos presentes en el agua de lluvia en concentraciones cuya mediana es mayor de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabla 5.5 Elementos presentes en el agua de lluvia en concentraciones cuya mediana es menor de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabla 5.6 Relaciones iónicas y factores de enriquecimiento de los componentes del agua de lluvia en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande respecto del ión cloruro.

Tabla 5.7 Relaciones iónicas y factores de enriquecimiento de los componentes del agua de lluvia en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande respecto del ión aluminio.

Tabla 5.8 Contenido de sólidos totales disueltos, alcalinidad y concentraciones de los aniones analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.9 Concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.10 Concentraciones de los elementos traza analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.11 Concentraciones de los elementos ultratrazas analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.12 Parámetros físico químicos determinados en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.13 Concentraciones de los aniones analizados en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.14 Concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios analizados en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.15 Concentraciones de los elementos traza analizados en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.16 Concentraciones de los elementos ultratrazas analizados en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 5.17 Especiación de elementos presentes en la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Tabla 5.18 Índices de saturación mineral en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Tabla 5.19 Recomendaciones para niveles de sustancias tóxicas en aguas de consumo para el ganado.

Tabla 5.20 Valores guía para la interpretación de aguas para riego.

Tabla 5.21 Concentraciones máximas recomendadas en el agua de riego para elementos minoritarios y traza.

CAPÍTULO 5

HIDROQUÍMICA

AGUA DE LLUVIA – ZONA NO SATURADA – ZONA SATURADA

5.1 Agua de lluvia

El conocimiento de la composición química del agua de lluvia en una zona tiene una importancia multidisciplinaria debido a que las impurezas disueltas en ella interactúan, con distintos grados de influencia, sobre todos los elementos que conforman el sistema ecológico del lugar. En el caso específico del agua subterránea, la propuesta de un modelo hidrogeoquímico tiene su punto de partida, como condición necesaria, en la composición del agua de lluvia en la recarga, la cual se constituye como miembro inicial del sistema (Bonorino, 1989).

Las tres fuentes más importantes para proveer de materia particulada a la atmósfera, y por lo tanto determinar la composición del agua de lluvia, son: (i) la corteza terrestre (aerosol de corteza), (ii) la superficie oceánica (aerosol de sales marinas) e (iii) una variedad de procesos antropogénicos (Chester, 2000).

En lo que se refiere al polvo de la corteza terrestre debe tenerse en cuenta que, bajo condiciones continentales, es un constituyente importante de la atmósfera y de la precipitación y que consiste principalmente en carbonatos y bicarbonatos de calcio y de magnesio (Khemani *et al.*; 1985, Bonorino, 1989; Kulshrestha *et al.*; 1996; Saxena *et al.*; 1991) que contribuyen a la mineralización y a la deposición de materiales alcalinos.

Por otra parte la superficie oceánica debe considerarse como una fuente de aerosoles que elevan la proporción relativa de elementos tales como sodio, potasio, calcio, magnesio, cloro y bromo en el agua de lluvia, de modo tal que, en regiones marinas y costeras, ésta puede adquirir relaciones iónicas similares a la del agua de mar.

Respecto a las fuentes antropogénicas en un área urbana se considera que estas incluyen las emisiones de los automóviles, las operaciones industriales, la quema de combustibles, las combustiones abiertas, la descomposición bacteriana de materiales nitrogenados, la eliminación de residuos municipales, etc. Los contaminantes que ingresan por estas vías directamente a la atmósfera, llamados primarios, reaccionan entre sí o con otros componentes del aire generando contaminantes secundarios. Estos productos luego viajan en la dirección del viento y retornan a la tierra como partículas, aerosoles o compuestos químicos disueltos en las precipitaciones, entre las cuales la lluvia ácida es la más común (Banerjee, 2008).

Uno de los métodos más comunes para relacionar un elemento en un aerosol a su fuente es utilizando un indicador de fuente, o marcador, el cual es derivado predominantemente de una fuente específica. A fin de establecer el enriquecimiento de un elemento relativo a una fuente es una práctica común definir el exceso en términos de un factor de enriquecimiento (FE) el cual es calculado con respecto a una ecuación del tipo:

$$FE_{\text{fuente}} = (E/I)_{\text{aire}} / (E/I)_{\text{fuente}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde:

$(E/I)_{\text{aire}}$ y $(E/I)_{\text{fuente}}$ representan la relación de concentraciones de un elemento E y el elemento indicador I en el aerosol y en la fuente del material respectivamente (Chester, 2000).

Para evaluar la importancia de la superficie del mar como una fuente de aerosoles, comúnmente se utiliza el ión cloruro como trazador, considerándose por lo tanto que la fuente específica de referencia es el agua de mar (Damas Hernández, 2010). De este modo, se calcula el FE de los distintos componentes del agua de lluvia respecto del agua de mar a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = (M / Cl^-)_{\text{lluvia}} / (M / Cl^-)_{\text{agua de mar}} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde:

$(M / Cl^-)_{\text{lluvia}}$: relación entre la concentración del constituyente M y la del ión cloruro en la muestra de lluvia.

$(M / Cl^-)_{\text{agua de mar}}$: relación de la concentración del elemento M y del ión cloruro en el agua de mar.

Un factor de enriquecimiento (FE) cercano a la unidad indica que el elemento tiene su origen en la sal de mar (elementos no enriquecidos), mientras que un $(FE) > 1$ indica que una porción significativa del elemento tiene su origen en una fuente diferente a la sal de mar (elementos enriquecidos). Sin embargo, en el caso de la atmósfera marina, el cálculo de (FE) no es suficiente para explicar el origen de un elemento, a causa de la complejidad del mecanismo de generación de las sales de mar (Damas Hernández, 2010).

El balance de los cationes y aniones mayoritarios en el agua de mar y sus respectivas relaciones respecto del ión cloruro han sido presentados por Morcos (1973), basándose, entre otros, en los trabajos seminales de Culkin y Cox (1966) y Morris y Riley (1966). La tabla 5.1 muestra dicha información, la cual será utilizada *a posteriori* a fin de determinar los respectivos factores de enriquecimiento de elementos en el agua de lluvia de la región de estudio.

En cuanto a la incidencia de las fuentes geoquímicas, las concentraciones de elementos presentes en las muestras de agua de lluvia se pueden normalizar calculando los factores de enriquecimiento relativos al material de la corteza terrestre.

El aluminio es ampliamente utilizado como un elemento trazador de aluminosilicatos en la atmósfera. Cantidades significativas de este elemento pueden ser transportadas en forma de aerosoles minerales (o polvo de corteza) y depositadas a grandes distancias de su fuente (Zoller *et al.*, 1974; Duce *et al.*, 1975).

Tabla 5.1 Balance de cationes y aniones mayoritarios en el agua de mar y sus respectivas relaciones respecto del ión cloruro

Cations	Ref.	Cl-ratio	g/kg	Millimoles /kg	Milliequivalents /kg
Na ⁺	a	0.55536	10.7596	468.0162	468.0162
Mg ⁺⁺	b	0.06692	1.2965	53.3433	106.6865
Ca ⁺⁺	b	0.02126	0.4119	10.2767	20.5534
K ⁺	b	0.02060	0.3991	10.2067	10.2067
Sr ⁺⁺	b	0.00040	0.0078	0.0885	0.1769
Total			12.8749		605.6397
Anions	Ref.	Cl-ratio	g/kg	Millimoles /kg	Milliequivalents /kg
Cl ⁻	c	0.99891	19.3529	545.8743	545.8743
SO ₄ ⁻⁻	d	0.1400	2.7124	28.2356	56.4712
Br ⁻	d	0.00348	0.0674	0.8438	0.8438
F ⁻	e	0.000067	0.0013	0.0683	0.0683
Excess Base	f	0.126	{ HCO ₃ ⁻ 0.1412 H ₃ BO ₃ (h) 0.0255 }		2.3821
Total			22.3006		605.6397

FUENTE: Morcos, 1973

La composición química de la corteza se puede expresar comúnmente como la relación entre la concentración de cada constituyente y la del aluminio. Taylor (1964) determinó la abundancia de los elementos químicos en la corteza continental y en función de la misma han sido determinadas las relaciones relativas de diversos elementos respecto al ión aluminio. Dichas relaciones han sido obtenidas en Damas Hernández (2010) y se reproducen en la tabla 5.2.

De este modo, el factor de enriquecimiento de los distintos iones o elementos en el agua de lluvia debido a las fuentes geoquímicas puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = (M / Al)_{\text{lluvia}} / (M / Al)_{\text{corteza}} \quad \text{Ec. 5.3}$$

Donde:

$(M / Al)_{\text{lluvia}}$ = relación entre la concentración del constituyente M y la del ión Al en la muestra de lluvia.

$(M / Al)_{\text{corteza}}$ = relación de la concentración del elemento M y del Al en la corteza continental.

Un factor de enriquecimiento (FE) cercano a la unidad indica que el elemento tiene su origen en el material de la corteza (elementos no enriquecidos), mientras que un $(FE) > 1$ indica que una porción significativa del elemento tiene su origen en una fuente diferente a las partículas del suelo (elementos enriquecidos) (Zoller *et al.*; 1974; Rahn; 1976).

Tabla 5.2. Relaciones relativas al ión aluminio de los elementos presentes en la corteza terrestre, de acuerdo a las abundancias calculadas por Taylor (1964)

Elemento	Relación relativa al ión Al
Na	$(\text{Na}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 0,2867$
Mg	$(\text{Mn}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 0,2831$
Cl	$(\text{Cl}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 15,7958$
K	$(\text{K}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 0,2539$
Ca	$(\text{Ca}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 0,5042$
Mn	$(\text{Mn}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 115,4313$
Fe	$(\text{Fe}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 0,6840$
Ni	$(\text{Ni}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 9,1130$
Cu	$(\text{Cu}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 6,6828$
Zn	$(\text{Zn}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 8,5054$
Pb	$(\text{Pb}/\text{Al})_{\text{corteza}} = 1,5188$

FUENTE: Damas Hernández (2010)

Si bien existen materiales antropogénicos en la atmósfera que tienen una composición similar a la corteza y variabilidades geográficas en la composición elemental de la corteza, como una aproximación de primer orden pueden ser usados los valores de FE para distinguir las fuentes naturales y antropogénicas de elementos (Kubilay *et al.*, 1995).

Los elementos con valores medios de FE cercanos a 1 son considerados elementos no enriquecidos. Cuando las concentraciones de los elementos presentes en la atmósfera son significativamente más altas que las esperadas a partir de la dispersión del aerosol marino y del aerosol mineral (mayores por dos órdenes de magnitud) se asume que las actividades humanas son la principal causa de enriquecimiento de algunos de estos elementos, a menudo llamados elementos enriquecidos o excesos. Elementos con valores medios de FE de aproximadamente 10 comprenden los elementos de enriquecimiento intermedio (Kubilay *et al.*, 1995; Damas Hernández, 2010).

El exceso de un constituyente en una muestra de agua de lluvia, representa por lo tanto, el incremento de ese elemento químico por encima de los niveles esperados a partir del agua de mar y de las partículas de la corteza, y puede calcularse a través de la siguiente ecuación (Damas Hernández, 2010):

$$(M_{\text{exc}}) = M_{\text{lluvia}} - (M / \text{Cl}^-)_{\text{agua de mar}} (\text{Cl}^-)_{\text{lluvia}} - (M / \text{Al})_{\text{corteza}} (\text{Al})_{\text{lluvia}}$$

5.1.1 Estudios previos en la cuenca del arroyo Napostá Grande

Bonorino (1989) presentó un estudio sobre las características químicas del agua de lluvia en distintos ambientes morfológicos en la región del sudoeste bonaerense drenada por las vertientes occidentales y extremo septentrional de las Sierras Australes. Entre las estaciones utilizadas fueron incluidas una próxima al estuario de Bahía Blanca,

que representaría un ambiente costero, otra en el establecimiento Loma El Zorro (en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande) y tres estaciones en las localidades de Sierra de la Ventana, Tornquist y Saavedra, todas características de un ambiente serrano. Las características morfológicas de un ambiente costero y un ambiente serrano pueden observarse, a modo ilustrativo, en las figuras 5.1 y 5.2 respectivamente.



Figura 5.1 Paisaje representativo de un ambiente costero del estuario de Bahía Blanca

Paralelamente se recogieron cuatro muestras de polvo atmosférico obtenidas por filtración del agua de lluvia colectada, las cuales fueron analizadas por difracción de rayos X para determinar su composición mineral. Los difractogramas obtenidos indicaron la presencia de los mismos minerales que componen el loess pampeano: cuarzo, sílice amorfa, calcita y feldespatos, individualizándose dentro de éstos a las plagioclasas; los minerales del grupo de las arcillas resultaron de un grado de cristalinidad tan bajo que no permitió su identificación.

Respecto a la composición química del agua de lluvia, de acuerdo a los resultados para la estación de Bahía Blanca, corresponde al tipo bicarbonatada cálcica, lo cual representa un modelo de mineralización de componente continental que responde a la posición topográfica de la ciudad, ubicada al pie de una terraza de sedimentos loésicos, y al efecto de los vientos predominantes del ángulo noroeste y norte que arrastran el polvo de dicha geoforma. En Bahía Blanca los vientos del sector marino (S y E) son de escasas frecuencia e influencia, efecto reflejado sobre las bajas concentraciones en las lluvias de los iones cloruros y sulfato provenientes del aerosol marino.

En Loma El Zorro se observa la influencia del polvo terrígeno, presentándose un modelo de mineralización bicarbonatado magnésico-cálcico, con un decrecimiento en la

concentración de cloruros respecto a Bahía Blanca. Dicha estación también presenta el menor valor neto del contenido total de iones disueltos y de varios de los iones analizados, probablemente debido al mayor tamaño de grano de la cobertura en las cercanías de las Sierras Australes, sin descartarse el posible efecto de lavado de sales del suelo a causa de los excedentes de agua en ese sector. Las muestras vinculadas a las tres estaciones del ambiente serrano repiten las características de Loma El Zorro.

En base a los resultados obtenidos, Bonorino evaluó algunos índices geoquímicos relacionándolos con los cuerpos de agua aledaños a las estaciones de toma de muestras; para el caso de Bahía Blanca y la estación Loma El Zorro, los mismos se calcularon respecto del agua del estuario de Bahía Blanca. Para la estación de Bahía Blanca obtuvo un índice $r_{Na/rCl}$ (0,93) cercano al agua del estuario (0,87), mientras que para Loma El Zorro el índice obtenido fue normal para la distancia que guarda con la costa (0,48). Un índice de correlación alto para el sodio y el cloruro para todas las estaciones, señala también un origen común de ambos, en este caso el aerosol marino. Los índices $r_{Mg/rCa}$ en Bahía Blanca (0,86) están por debajo de los valores del agua del estuario (4,82) a causa de la alta concentración de calcio por el polvo atmosférico. En Loma El Zorro este índice fue 1,06. La correlación entre los iones calcio y bicarbonato resultó elevada. Por su parte, las relaciones $r_{SO_4/rCl}$ (Bahía Blanca: 0,99; El Zorro: 1,37) son sustancialmente mayores a las del agua de mar (0,10), lo cual podría deberse al yeso proveniente de los suelos aledaños al Salitral de La Vidriera, ubicado al oeste de Bahía Blanca. El registro de algunos valores elevados permite suponer la existencia de cierto efecto contaminante. Bajos índices $r_{Cl/rHCO_3}$ (Bahía Blanca: 0,48; El Zorro: 0,55) marcan la influencia del polvo atmosférico, o terrígeno, predominantemente carbonato cálcico.



Figura 5.2 Paisaje representativo de la región occidental de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires

En una investigación posterior, Bonorino (1994) informó que en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande el agua de lluvia es del tipo bicarbonatada cálcico-magnésica.

Por su parte, Carrica (1998) ha evaluado la composición de diversas muestras obtenidas en dos sectores de la cuenca del arroyo Napostá Grande, uno en la zona pedemontana y el otro en cercanías de la desembocadura de su cauce. En su trabajo se refiere exclusivamente a las concentraciones de los iones mayoritarios y las relaciones iónicas entre los mismos, así como a los contenidos del total de iones disueltos y los valores de pH.

De acuerdo a los datos obtenidos en la estancia Loma El Zorro, Carrica (1998) reporta un total de iones disueltos promedio de 21 mg.L⁻¹, oscilando entre un mínimo de 8,3 mg.L⁻¹ y un máximo de 61 mg.L⁻¹. Por otra parte, establece para el ión bicarbonato un rango de 4,1 a 17,7 mg.L⁻¹ (promedio 8,3 mg.L⁻¹), para cloruros un rango de 2,1 a 8,6 mg.L⁻¹ (3,9 mg.L⁻¹) y tenores entre 0,58 a 14,5 mg.L⁻¹ (3 mg.L⁻¹) para sulfatos. En cuanto a la presencia de los cationes mayoritarios, el mismo autor reporta concentraciones entre 0,66 y 4,13 mg.L⁻¹ (2 mg.L⁻¹) de calcio; 0,21 a 2,9 mg.L⁻¹ (1,38 mg.L⁻¹) de sodio; 0 a 7,58 mg.L⁻¹ (1,7 mg.L⁻¹) para el potasio y 0,07 a 2,7 mg.L⁻¹ (0,97 mg.L⁻¹) para el ión magnesio.

En líneas generales Carrica, en concordancia con Bonorino (1989), señala que el modelo de mineralización de la zona más cercana al estuario tiene un fuerte componente continental debido a la posición geográfica y topográfica al pie del Nivel de Planación General constituido por sedimentos loésicos y a los vientos predominantes del sector N y NO que arrastran polvo originado por la erosión de dicha unidad geomórfica. La composición química del agua de lluvia en el sector pedemontano presenta un menor valor medio del total de iones disueltos, a pesar de mantener su tipo geoquímico bicarbonatado cálcico-magnésico que denota la influencia del polvo terrígeno. La comparación de las relaciones iónicas calculadas evidencian también el predominio de las sales componentes del polvo sobre el aerosol marino en el agua de lluvia de ambas regiones.

5.1.2 Análisis químicos

Tres muestras de agua de lluvia fueron colectadas en la parcela experimental localizada en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande (EM en la figura 1.1). Análisis químicos completos de las mismas fueron llevados a cabo en ACTLABS durante los meses de junio y septiembre de 2001 y enero de 2002 (incisos 1.4.2.2.4, 1.4.3.1.6 y 1.4.3.3).

El contenido de sólidos totales disueltos, la alcalinidad y las concentraciones de los aniones de estas muestras son presentados en la tabla 5.3.

Las tablas 5.4 y 5.5 muestran las concentraciones de los elementos presentes en el agua de lluvia en concentraciones cuyas medianas son mayores y menores que 1 µg.L⁻¹ respectivamente.

Los elementos que están ausentes o debajo del límite de detección y no han sido incluidos en las tablas son: Ag, Be, Ge, Hg, Os, Pd, Pt, Re, Ru, Sc, Ta, Tm y W.

Las relaciones iónicas (mEq.L⁻¹/mEq.L⁻¹) y los factores de enriquecimiento de los componentes del agua de lluvia en la cuenca alta del Arroyo Napostá Grande respecto del ión cloruro han sido calculados y se presentan en la tabla 5.6. Similarmente, han sido determinadas para la región de estudio las relaciones iónicas y los factores de

enriquecimiento de los componentes del agua de lluvia respecto del ión aluminio, siendo presentados los resultados en la tabla 5.7. El valor correspondiente a la concentración de iones bicarbonatos en la muestra del mes de junio de 2001 ha sido estimado a partir del valor de alcalinidad determinado para la misma, adjudicándola totalmente a bicarbonatos.

5.1.3 Clasificación hidroquímica

El contenido de STD obtenido para las muestras analizadas varía entre 14,1 y 22,2 mg.L⁻¹, presentando una mediana de 19,4 mg.L⁻¹ (Tabla 5.3).

En lo que concierne a la presencia de aniones (Tabla 5.3), ésta se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y sulfatos, en ese orden de preeminencia. Tanto fluoruros como nitrógeno en sus distintas especies, fosfatos y bromuros se hallan por debajo del límite de detección del método.

Para el ión bicarbonato se establece una mediana de 8,8 mg.L⁻¹, con un rango de 5,5 a 10 mg.L⁻¹. Los cloruros presentan una mediana de 2,09 mg.L⁻¹, siendo sus valores extremos 1,75 y 2,59 mg.L⁻¹, mientras que los sulfatos varían entre 0,66 y 1,39 mg.L⁻¹ presentando un valor de mediana de 1,06 mg.L⁻¹.

Los cationes predominantes son calcio, potasio, sodio y magnesio (Tabla 5.4).

Respecto al ión calcio, sus valores extremos son 1,7 y 3,5 mg.L⁻¹, presentando una mediana de 2,86 mg.L⁻¹, el potasio presenta un rango de concentración de 1,16 a 4,83 mg.L⁻¹ con una mediana de 2,11 mg.L⁻¹. El sodio exhibe un mínimo de 0,67 mg.L⁻¹ y un máximo de 1,27 mg.L⁻¹ siendo su mediana 1,06 mg.L⁻¹, mientras que el magnesio posee una mediana cercana a 0,41 mg.L⁻¹ con un mínimo y un máximo de 0,37 y 0,41 mg.L⁻¹ respectivamente.

Las concentraciones de los iones mayoritarios obtenidas en las muestras analizadas se encuentran dentro de los correspondientes rangos obtenidos por Carrica (1998) para la estación ubicada en la zona pedemontana.

Los FE calculados respecto del ión cloruro indican un enriquecimiento significativo para los iones calcio y el potasio (FE = 112,43 y 35,86 respectivamente), mientras que el ión magnesio (FE = 7,72) y en menor grado el ión sulfato (FE = 2,67) poseen enriquecimiento intermedio. Estos resultados indican que el aerosol marino no es la fuente preponderante de elementos en el agua de lluvia del sector pedemontano.

Por otra parte estos mismos iones poseen FE respecto del ión aluminio inferiores a la unidad, lo cual evidenciaría el predominio de las sales que componen el aerosol mineral como fuente principal de aportes al agua de lluvia de la región. Factores de enriquecimiento inferiores a uno para Cu, Fe(II), Mn, Ni, Pb y Zn respaldan esta hipótesis.

Los resultados son coincidentes con aquellos obtenidos por Bonorino (1989) y por Carrica (1998) indicando que los componentes químicos del agua de lluvia en la cuenca del arroyo Napostá Grande tienen su origen en la alta cantidad de polvo terrígeno de la atmósfera.

Finalmente, la figura 5.1 presenta, a través del diagrama de Piper-Hill-Lagelier, la composición iónica mayoritaria del agua de lluvia en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande. Si bien el número de muestras analizadas es escaso como para establecer conclusiones categóricas al respecto, los resultados obtenidos exhiben un predominio del tipo bicarbonatado cálcico.

Tabla 5.3 Contenido de sólidos totales disueltos, alcalinidad y concentraciones de los aniones analizadas en el agua de lluvia

Fecha análisis	STD mg.L ⁻¹	Alcalinidad mgCaCO ₃ .L ⁻¹	CO ₃ ²⁻ mg.L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	F ⁻ mg.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	Br ⁻ mg.L ⁻¹	(como N) mg.L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹
Jun-01	14,1	4,5	nd	nd	< 0,01	1,75	< 0,01	< 0,03	< 0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,02	0,66
Sep-01	19,4	6,7	< 1	7,5	< 0,01	2,59	< 0,01	< 0,03	< 0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,02	1,39
Ene-02	22,2	10,0	< 1	10,0	< 0,01	2,09	< 0,01	< 0,03	< 0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,02	1,06
Mediana	19,4	6,7	nd	8,8	< 0,01	2,09	< 0,01	< 0,03	< 0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,02	1,06

Tabla 5.4 Elementos presentes en el agua de lluvia en concentraciones cuya mediana es mayor de 1 µg.L⁻¹. Los valores están expresados en µg.L⁻¹

Fecha análisis	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	I	K	Li	Mg	Na	Ni	Pb	Rb	Si	Sr	Zn
Jun-01	17,8	nd	9,7	1.700	4,8	10,4	1,9	4.830	1,29	414	1.270	2,4	3,2	3,0	493	6,2	26,4
Sep-01	11,1	nd	4,0	3.500	2,3	31,0	5,8	2.110	< 1	409	1.060	4,5	2,0	5,6	551	8,4	20,5
Ene-02	7,0	37,0	12,1	2.860	2,8	10,0	4,0	1.160	< 1	370	670	5,2	6,7	3,7	383	11,8	11,4
Mediana	11,1	nd	9,7	2.860	2,8	10,4	4,0	2.110	1,29	409	1.060	4,5	3,2	3,7	493	8,4	20,5

Tabla 5.5 Elementos presentes en el agua de lluvia en concentraciones cuya mediana es menor de 1 µg.L⁻¹. Los valores están expresados en µg.L⁻¹

Fecha análisis	As	Au	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Hf	Ho	In	La	Lu	Mn
Jun-01	0,33	0,002	0,014	1,34	0,006	0,088	0,74	0,019	< 0,001	< 0,001	0,003	0,15	< 0,002	0,012	< 0,001	0,004	0,004	< 0,001	1,1
Sep-01	0,34	< 0,002	< 0,01	0,19	0,050	0,059	0,82	0,007	0,012	0,008	0,004	< 0,01	0,014	< 0,002	0,001	< 0,001	0,035	0,002	0,4
Ene-02	0,41	< 0,002	< 0,01	0,07	0,010	0,025	3,52	0,004	0,002	0,002	0,001	< 0,01	0,004	0,002	< 0,001	< 0,001	0,013	< 0,001	0,5
Mediana	0,34	0,002	0,014	0,19	0,010	0,059	0,82	0,007	0,007	0,005	0,003	0,15	0,009	0,007	0,001	0,004	0,013	0,002	0,525
Fecha análisis	Mo	Nb	Nd	Pr	Sb	Se	Sm	Sn	Tb	Te	Th	Ti	Tl	U	V	Y	Yb	Zr	
Jun-01	0,3	< 0,005	< 0,004	< 0,001	0,12	0,2	0,003	0,3	< 0,001	< 0,01	0,002	0,5	0,005	0,075	0,42	0,011	0,001	0,59	
Sep-01	< 0,1	< 0,005	0,049	0,013	0,10	0,3	0,014	< 0,1	0,002	< 0,01	0,032	0,5	0,006	< 0,001	0,28	0,066	0,007	0,09	
Ene-02	< 0,1	0,006	0,024	0,003	0,07	0,6	0,007	< 0,1	< 0,001	0,01	0,004	0,2	< 0,005	0,037	1,60	0,022	< 0,001	0,03	
Mediana	0,348	0,006	0,036	0,008	0,102	0,281	0,007	0,336	0,002	0,012	0,004	0,463	0,006	0,056	0,423	0,022	0,004	0,093	

Tabla 5.6 Relaciones iónicas y factores de enriquecimiento de los componentes del agua de lluvia en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande respecto del ión cloruro

Fecha análisis	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	FE _{SO4}	Ca ²⁺ /Cl ⁻	FE _{Ca}	Mg ²⁺ /Cl ⁻	FE _{Mg}	Na ⁺ /Cl ⁻	FE _{Na}	K ⁺ /Cl ⁻	FE _K
Jun-01	0,2783	1,9882	1,7183	80,8249	0,6897	10,3065	1,1191	2,0150	2,5027	121,4897
Sep-01	0,3961	2,8292	2,3904	112,4352	0,4603	6,8790	0,6311	1,1364	0,7387	35,8602
Ene-02	0,3743	2,6737	2,4206	113,8555	0,5164	7,7169	0,4943	0,8901	0,5033	24,4310
Mediana	0,3743	2,6737	2,3904	112,4352	0,5164	7,7169	0,6311	1,1364	0,7387	35,8602
Promedio	0,3496	2,4970	2,1764	102,3719	0,5555	8,3008	0,7482	1,3472	1,2482	60,5936

Tabla 5.7 Relaciones iónicas y factores de enriquecimiento (FE) de los componentes del agua de lluvia en la cuenca alta del Arroyo Napostá Grande respecto del ión aluminio

Fecha análisis	Ca/Al	FE _{Ca}	Cu/Al	FE _{Cu}	Fe II/Al	FE _{FeII}	K/Al	FE _K	Mg/Al	FE _{Mg}	Mn/Al	FE _{Mn}	Na/Al	FE _{Na}	Ni/Al	FE _{Ni}	Pb/Al	FE _{Pb}	Zn/Al	FE _{Zn}
Jun-01	0,0429	0,0852	0,0762	0,0114	0,1886	0,2757	0,0625	0,2463	0,0172	0,0609	0,0197	0,0002	0,0280	0,0975	0,0406	0,0045	0,0154	0,0102	0,4086	0,0480
Sep-01	0,1414	0,2804	0,0575	0,0086	0,8982	1,3132	0,0437	0,1721	0,0272	0,0962	0,0131	0,0001	0,0373	0,1302	0,1243	0,0136	0,0155	0,0102	0,5067	0,0596
Ene-02	0,1833	0,3636	0,1137	0,0170	0,4600	0,6726	0,0381	0,1501	0,0391	0,1382	0,0245	0,0002	0,0374	0,1306	0,2270	0,0249	0,0836	0,0550	0,4461	0,0525
Mediana	0,1414	0,2804	0,0762	0,0762	0,4600	0,6726	0,0437	0,1721	0,0272	0,0962	0,0197	0,0002	0,0373	0,1302	0,1243	0,0136	0,0155	0,0102	0,4461	0,0525
Promedio	0,1273	0,2524	0,0809	0,0283	0,5017	0,7335	0,0470	0,1851	0,0277	0,0978	0,0193	0,0002	0,0350	0,1221	0,1291	0,0142	0,0325	0,0214	0,4519	0,0531

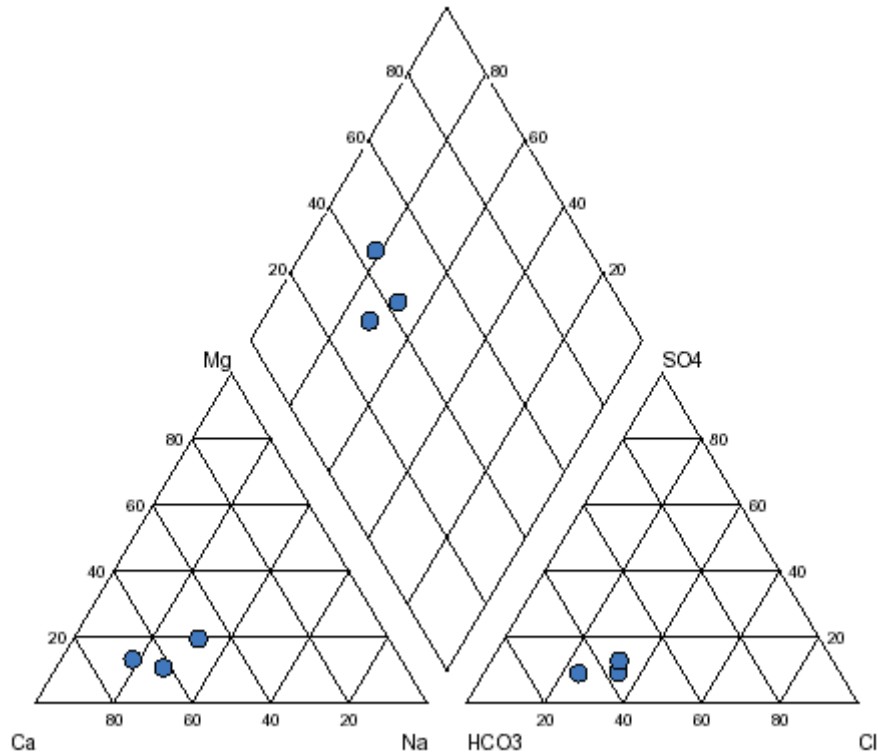


Figura 5.3 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua de lluvia en la cuenca alta del arroyo Napostá Grande

5.2 Agua de zona no saturada (agua intersticial)

5.2.1 Estudios previos

El conocimiento de la composición iónica del agua en la zona vadosa es muy importante, particularmente donde la velocidad del movimiento del agua recibe el impacto de las actividades humanas, como por ejemplo con la implementación de nuevos sistemas de riego, instalación de sistemas de lixiviado o de tratamiento de desechos, fuentes de polución puntuales u otras actividades que podrían causar el movimiento de cantidades muy significativas de sales desde la zona no saturada hacia el agua subterránea subyacente (Rice *et al.*, 1989).

Como se ha visto, no es tarea fácil la obtención de muestras de agua de la zona no saturada, por lo que no resulta sencillo encontrar bibliografía a nivel local de este tipo de ensayos. De hecho, no han sido encontrados registros referidos a la composición del agua intersticial inalterada en la región de estudio ni en los sedimentos loésicos de otros sitios de la llanura pampeana.

En ese sentido, se considera que el presente trabajo puede representar un importante aporte al conocimiento de la zona no saturada y se espera incentive nuevos estudios para poder evaluar y comparar los resultados obtenidos en el mismo y aumentar la eficiencia de la extracción lograda en el método implementado.

5.2.2 Análisis químicos

Como se señaló en el apartado 4.2.3, fueron obtenidas trece muestras de agua intersticial en un volumen superior a 30 mL. Sobre las mismas se efectuaron análisis químicos completos en ACTLABS, incluyendo la determinación de manganeso, hierro y aluminio, en este caso sin previa acidificación de la muestra. Paralelamente también fueron determinadas las concentraciones de los cationes sodio y calcio en el LANAQUI.

El contenido de sólidos totales disueltos (STD), así como la alcalinidad y las concentraciones de aniones presentes en el agua intersticial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande son reportados en la tabla 5.5, mientras que el contenido de sus elementos mayoritarios y minoritarios es mostrado en la tabla 5.6.

Respecto a la tabla 5.5 debe considerarse que la alcalinidad y los iones carbonato y bicarbonato no son estables cuando son expuestos a la atmósfera y que si la temperatura de la muestra en el tiempo de colección es diferente de aquella en la que se produce la determinación puede resultar un equilibrio $\text{CO}_2\text{-HCO}_3\text{-CO}_3^{2-}$ diferente. Por lo tanto las proporciones entre estos componentes en el sistema natural podrían ser ligeramente diferentes a las informadas por el laboratorio actuante.

La tabla 5.6 presenta los resultados obtenidos en ACTLABS, a excepción de las concentraciones de ión Na en las estaciones Napostá (V-36 m) y Los Mirasoles (IX-12 y 20 m), cuyos resultados corresponden a las determinaciones efectuadas en el LANAQUI.

Las concentraciones de los elementos traza y ultratrazas son presentadas en las tablas 5.7 y 5.8, respectivamente. Han sido excluidos de las mismas ciertos elementos analizados por hallarse en concentraciones por debajo de los límites de detección en todas las muestras analizadas. Esos elementos son Ag, Be, Os, Pd, Pt y Ru.

Por otra parte los elementos que se encuentran en cantidades ultratrazas en pocas muestras y no han sido incluidos en las tablas son: Bi ($0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ en IX-20 m y X-15 m), Hg ($0,26 \mu\text{g.L}^{-1}$ en I-13,3m y $0,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ en IX-20 m), In ($0,0037 \mu\text{g.L}^{-1}$ en I-13,3 m y $0,0027 \mu\text{g.L}^{-1}$ en IX-20 m)) y Sn ($0,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ en I-13,3 m y $0,16 \mu\text{g.L}^{-1}$ en X-15 m).

Tabla 5.8 Contenido de sólidos totales disueltos, alcalinidad y concentraciones de los aniones analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado, <: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad mbpp	STD mg.L ⁻¹	Alcalinidad mgCaCO ₃ .L ⁻¹	CO ₃ ⁻² mg.L ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹	F ⁻ mg.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹ (como N)	Br ⁻ mg.L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹ (como N)	PO ₄ ⁻³ mg.L ⁻¹ (como P)	SO ₄ ⁻² mg.L ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	11,0	594	186	< 1	208	2,2	87	< 0,02	0,38	18,0	< 0,04	67
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	18,0	651	159	< 1	178	2,0	113	< 0,02	0,41	18,5	< 0,04	90
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	1.604	294	nd	nd	7,9	426	< 0,05	0,72	35,5	< 0,2	345
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	1.673	425	14,8	380	4,7	272	< 0,05	0,95	74,7	< 0,10	329
VIII	Izaquirre	-38,5638	-62,2935	4,5	2.910	335	9,8	305	6,9	764	< 0,10	2,99	117,0	< 0,2	1.660
				10,5	1.732	613	32,0	515	15,4	220	< 0,05	1,13	7,1	< 0,10	< 0,10
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	15,0	2.430	485	24,6	410	10,1	430	< 0,10	1,85	81,7	< 0,2	942
				12,0	1.872	199	nd	nd	6,8	568	< 0,05	1,23	36,6	< 0,2	502
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	20,0	1.494	258	nd	nd	7,4	436	0,25	1,05	30,2	< 0,2	466
				3,0	1.562	355	19,7	295	7,6	491	< 0,10	1,52	6,1	< 0,2	359
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	1.786	338	14,8	293	10,1	456	< 0,10	1,24	5,2	< 0,2	333
				26,0	1.733	373	17,2	320	8,9	424	< 0,10	0,99	4,2	< 0,20	303
	Mínimo			594	139	139	9,8	155	0,7	87	nd	0,24	4,2	nd	67
	Máximo			2.910	613	613	32,0	515	15,4	764	nd	2,99	117,0	nd	1.660
	Mediana			1.673	335	335	17,2	300	7,4	426	nd	1,05	30,2	nd	345
	Media			1.619	320	320	19,0	306	7,0	369	nd	1,13	39,6	nd	464
	Dsv Est.			635	137	137	7,3	110	4,0	199	nd	0,72	36,8	nd	426

Tabla 5.9 Concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado, <: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad mbpp	Al	As	B	Ba	Ca	Fe	I	K	Mg	Mo	Na	Ni	Si	Sr	Ti	V	Zn
					$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	mg.L^{-1}	$\mu\text{g.L}^{-1}$	mg.L^{-1}	$\mu\text{g.L}^{-1}$	mg.L^{-1}	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	140	11	nd	193	85,7	200	31	14,0	32,5	3,8	172	12,5	30,0	903	13,5	52	159,0
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	5	35	nd	29	23,7	50	53	2,9	6,4	12,2	163	<0,3	34,5	252	10,5	172	58,4
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	18,0	8	28	nd	39	24,2	55	70	4,6	8,7	11,8	174	<0,3	35,5	263	10,7	174	44,6
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	36,0	<2	146	nd	55	68,0	<5	73	4,3	13,1	26,8	459	6,0	71,5	780	5,6	979	1,9
VII	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	97	190	1.790	84	56,4	136	277	11,1	22,2	65,5	564	26,0	48,5	718	18,5	615	4,2
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	23	179	2.960	76	69,2	76	1.030	67,1	65,7	612,8	1.492	66,0	36,7	951	12,5	568	25,5
				10,5	62	375	3.100	37	20,4	89	716	12,6	10,5	281,0	668	31,0	47,6	318	17,1	1.440	16,6
				15,0	168	240	3.130	107	34,9	193	743	20,4	24,2	242,9	1.020	42,7	38,6	658	22,7	823	11,5
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	137	158	nd	55	59,1	79	198	9,5	25,8	74,5	632	<0,3	85,8	1.290	12,3	1.240	7,5
				20,0	91	215	nd	37	27,3	73	545	8,6	18,8	68,6	534	14,0	98,6	992	10,9	1.860	34,7
				3,0	21	192	2.700	23	12,9	32	526	4,0	10,9	71,4	678	9,7	47,3	232	14,5	1.120	3,8
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	1.360	267	2.740	43	14,7	1.400	365	1,4	9,7	63,1	650	7,6	58,8	248	155,0	1.730	19,8
				26,0	267	263	2.810	24	10,0	216	394	2,9	6,6	57,4	608	11,4	51,7	161	34,2	1.410	2,3
				Mínimo	5	11	1.790	23	10,0	32	31	1,4	6,4	3,8	163	6,0	30,0	161	5,6	52	1,9
				Máximo	1.360	375	3.130	193	85,7	1.400	1.030	67,1	65,7	612,8	1.492	66	98,6	1.290	155,0	1.860	159,0
				Mediana	94	190	2.810	43	27,3	84	365	8,6	13,1	65,5	608	13,2	47,6	658	13,5	979	16,6
				Media	198	177	2.747	62	39,0	217	386	12,6	19,6	122,4	601	22,7	52,7	597	26,0	937	30,0
				Dsv Est.	374	105	454	47	25,3	378	313	17,3	16,1	169,9	361	19,3	20,9	372	39,4	598	42,6

Tabla 5.10 Concentraciones de los elementos traza analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad										
				mbbp	Cr	Cu	Li	Mn	Rb	Sc	Se	U	W	
				$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$	$\mu\text{g.L}^{-1}$
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	6,2	10,8	16,7	8,0	4,7	14,1	3,6	4,2	0,6	
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	3,1	< 0,2	11,0	2,3	1,6	18,8	2,0	2,2	0,9	
				18,0	5,2	< 0,2	11,9	4,3	2,2	18,4	2,1	1,8	0,7	
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	9,1	0,4	18,2	0,7	2,4	4,9	8,8	7,7	1,6	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	4,0	12,6	23,7	2,1	1,5	17,0	8,3	18,0	2,8	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	< 0,5	55,8	42,2	1,3	15,3	16,0	21,1	19,9	3,2	
				10,5	< 0,5	57,2	15,2	2,6	3,9	18,0	8,6	29,7	3,8	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	15,0	< 0,5	51,8	23,6	2,7	7,0	14,0	11,7	21,4	3,1	
				12,0	6,1	4,6	29,9	4,4	3,2	5,6	18,8	4,1	1,8	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	20,0	11,6	12,7	28,1	8,7	3,9	6,7	10,8	6,7	2,2	
				3,0	< 0,5	4,5	20,1	0,9	0,5	21,0	10,7	13,3	3,0	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	< 0,5	6,0	22,7	70,2	1,7	24,0	6,9	12,4	3,1	
				26,0	< 0,5	5,0	16,6	18,1	1,5	20,0	4,3	9,3	3,7	
	Mínimo			3,1	0,4	0,4	11,0	0,7	0,5	4,9	2,0	1,8	0,6	
	Máximo			11,6	57,2	42,2	42,2	70,2	15,3	24,0	21,1	29,7	3,8	
	Mediana			6,1	10,8	20,1	2,7	2,4	17,0	8,6	9,3	2,8	2,8	
	Media			6,5	20,1	21,5	9,7	3,8	15,3	9,1	11,6	2,3	2,3	
	Dsv Est.			2,9	22,7	8,4	18,8	3,9	6,1	5,8	8,6	1,1	1,1	

Tabla 5.11 Concentraciones de los elementos ultratraza analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos. Los valores están expresados en $\mu\text{g.L}^{-1}$ (<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Au	Cd	Ce	Co	Cs	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	La	Lu	Nb
				Profundidad mbbp															
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	0,013	0,082	0,410	0,201	0,034	0,111	0,057	0,042	0,045	0,140	0,057	0,009	0,021	0,404	0,010	0,014
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	0,011	0,081	0,009	0,074	0,011	0,003	0,002	0,002	0,013	0,003	0,062	0,008	< 0,001	0,015	< 0,001	< 0,005
				0,009	0,059	0,014	0,085	0,015	0,008	0,004	0,004	< 0,01	0,005	0,070	0,044	0,001	0,024	0,001	< 0,005
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	0,006	0,077	< 0,002	< 0,005	0,021	0,001	0,002	0,002	0,018	0,006	< 0,01	0,002	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,005
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	0,006	0,132	0,106	0,455	0,009	0,035	0,015	0,022	0,043	0,040	0,098	0,015	0,005	0,110	< 0,001	0,037
				0,092	1,234	0,045	2,179	0,040	0,028	0,018	0,012	0,040	0,031	0,221	0,014	0,007	0,116	0,003	0,044
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	0,031	0,617	0,627	1,338	0,023	0,090	0,053	0,029	0,050	0,125	0,158	0,020	0,018	0,395	0,007	0,058
				0,006	0,478	0,292	1,882	0,044	0,020	0,015	0,014	0,076	0,029	0,147	0,018	0,004	0,087	0,002	0,555
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	0,010	0,165	0,261	0,040	0,022	0,013	0,007	0,007	0,053	0,017	< 0,01	0,008	0,003	0,053	< 0,001	0,014
				0,018	0,178	0,078	0,175	0,020	0,010	0,007	0,005	0,039	0,011	< 0,01	0,007	0,002	0,034	0,002	0,007
				0,088	0,171	0,020	0,091	0,023	0,005	0,004	0,004	0,025	0,003	0,119	0,014	< 0,001	0,020	< 0,001	0,091
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	0,011	0,144	5,056	3,418	0,089	0,330	0,179	0,103	0,491	0,474	0,114	0,129	0,060	1,540	0,020	0,224
				0,007	0,115	0,409	0,218	0,039	0,031	0,023	0,011	0,107	0,041	0,085	0,013	0,006	0,173	0,001	0,066
	Mínimo			0,006	0,059	0,009	0,040	0,009	0,001	0,002	0,002	0,013	0,003	0,057	0,002	0,001	0,002	0,001	0,007
	Máximo			0,092	1,234	5,056	3,418	0,089	0,330	0,179	0,103	0,491	0,474	0,221	0,129	0,060	1,540	0,020	0,555
	Mediana			0,011	0,144	0,184	0,210	0,023	0,020	0,015	0,011	0,044	0,029	0,106	0,014	0,005	0,087	0,002	0,051
	Media			0,024	0,272	0,611	0,846	0,030	0,053	0,030	0,020	0,083	0,071	0,113	0,023	0,013	0,229	0,006	0,111
	Dsv Est.			0,030	0,333	1,414	1,108	0,021	0,090	0,048	0,028	0,131	0,129	0,051	0,033	0,018	0,416	0,007	0,168

Tabla 5.11 (cont.) Concentraciones de los elementos ultratraza analizados en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos. Los valores están expresados en $\mu\text{g.L}^{-1}$ (<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad															
				Nd	Pb	Pr	Re	Sb	Sm	Ta	Tb	Te	Th	Tl	Tm	Y	Yb	Zr	
				mbbp															
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	0,535	6,03	0,125	0,019	0,26	0,143	0,003	0,020	0,057	0,206	0,009	0,007	0,594	0,055	0,20
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	0,013	< 0,1	0,004	0,009	0,18	0,004	0,003	< 0,001	0,025	0,004	< 0,005	< 0,001	0,017	0,003	0,17
				18,0	0,032	0,36	0,007	0,011	0,21	0,011	0,003	0,001	0,059	0,006	< 0,005	< 0,001	0,044	0,004	1,93
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	0,007	0,51	< 0,001	0,019	0,21	0,003	0,002	< 0,001	0,079	0,002	< 0,005	< 0,001	0,016	0,003	0,03
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	0,183	< 0,1	0,043	0,022	0,60	0,053	0,008	0,005	< 0,01	0,059	< 0,005	0,002	0,135	0,010	0,30
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	4,5	0,162	< 0,1	0,033	0,140	1,26	0,040	0,007	0,005	0,088	0,017	0,060	0,003	0,166	0,024	1,02
				10,5	0,591	0,16	0,130	0,041	1,28	0,136	0,010	0,018	0,039	0,100	0,023	0,006	0,511	0,044	1,33
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	15,0	0,157	0,13	0,028	0,079	1,01	0,032	0,011	0,003	0,093	0,056	0,038	0,001	0,145	0,022	1,05
				12,0	0,078	0,42	0,022	0,047	0,27	0,022	0,003	0,086	0,033	< 0,005	0,001	0,069	0,006	0,26	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	20,0	0,037	0,48	0,010	0,049	0,49	0,010	0,006	0,003	0,117	0,031	0,010	0,002	0,056	0,009	1,83
				3,0	0,033	< 0,1	0,005	0,019	0,30	0,005	0,033	< 0,001	< 0,01	0,009	0,005	< 0,001	0,033	0,001	0,13
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	15,0	2,109	2,69	0,509	0,020	0,34	0,504	0,032	0,065	0,033	0,801	0,007	0,022	1,579	0,155	4,93
				26,0	0,236	0,24	0,050	0,019	0,31	0,048	0,013	0,005	< 0,01	0,052	< 0,005	0,002	0,188	0,015	0,50
Mínimo				0,007	0,13	0,004	0,009	0,18	0,003	0,002	0,001	0,025	0,002	0,005	0,001	0,016	0,001	0,03	
Máximo				2,109	6,03	0,509	0,140	1,28	0,504	0,033	0,065	0,117	0,801	0,060	0,022	1,579	0,155	4,93	
Mediana				0,157	0,42	0,030	0,020	0,31	0,032	0,007	0,005	0,069	0,033	0,010	0,002	0,135	0,010	0,50	
Media				0,321	1,23	0,080	0,038	0,52	0,078	0,010	0,013	0,068	0,106	0,022	0,005	0,273	0,027	1,05	
Dsv Est.				0,570	1,97	0,142	0,036	0,40	0,136	0,011	0,019	0,030	0,216	0,020	0,007	0,433	0,042	1,33	

5.2.3 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios

El contenido de sólidos totales disueltos en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande varía entre 594 y 2.910 mg.L⁻¹, siendo su mediana 1.673 mg.L⁻¹ mientras que la alcalinidad oscila entre 139 y 613 mg CaCO₃.L⁻¹ con una mediana de 335 mg CaCO₃.L⁻¹(Tabla 5.8).

En lo que concierne a la presencia de aniones (Tabla 5.8), ésta se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada.

Para el ión bicarbonato se establece una mediana de 300 mg.L⁻¹, con un rango de 155 a 515 mg.L⁻¹. Los cloruros presentan una mediana de 426 mg.L⁻¹, siendo sus valores extremos 87 y 764 mg.L⁻¹, mientras que los sulfatos, que varían entre 67 y 1660 mg.L⁻¹ presentan un valor de mediana de 345 mg.L⁻¹.

El ión fluoruro posee una mediana de 7,4 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la estación I (Dupuy-13,3 m) de 0,7 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en la estación VIII (Izaguirre-10,5 m) de 15,4 mg.L⁻¹. El ión bromuro, en tanto, oscila entre 0,24 y 2,99 mg.L⁻¹ presentando una mediana de 1,05 mg.L⁻¹.

En cuanto a los nutrientes, los nitratos se encuentran en concentraciones en un rango de 4,2 a 117 mg.L⁻¹, con una mediana de 30,2 mg.L⁻¹. Nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección. Son excepciones la estación IX (Los Mirasoles-20 m) que presenta una concentración de 0,25 mg.L⁻¹ de nitritos y la estación I (Dupuy-13,3 m) en la cual se reporta un contenido de 0,44 mg.L⁻¹ de fosfatos. No obstante, debe considerarse que las determinaciones de estos aniones están influenciadas por las condiciones de toma de las muestras y el almacenamiento y mantenimiento de las mismas hasta su determinación y que, en el caso de las muestras de agua intersticial, dadas las condiciones de obtención y el volumen limitado obtenido para efectuar los análisis, no ha podido ser mantenido el protocolo de trabajo adecuado para los nutrientes. Por esta razón, si bien se presentan los resultados obtenidos, éstos deben ser evaluados con cautela.

El catión predominante en todas las muestras evaluadas es el sodio, presentando una mediana de 608 mg.L⁻¹ y valores extremos de 163 y 1.492 mg.L⁻¹ (Tabla 5.9). Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media (con valores aproximados a 170 mg.L⁻¹) mientras que, a partir de la estación V (Napostá) se observa un incremento considerable que encuentra sus máximos en la estación VIII (Izaguirre) con una gran variabilidad dentro del mismo perfil. Las estaciones subsiguientes mantienen niveles que rondan los 600 mg.L⁻¹.

Respecto al ión calcio, sus valores extremos son 10 y 85,7 mg.L⁻¹, presentando una mediana de 27,3 mg.L⁻¹, el potasio presenta un rango de concentración de 1,4 a 67,1 mg.L⁻¹ con una mediana de 8,6 mg.L⁻¹. El magnesio posee una mediana de 13,1 mg.L⁻¹ con un mínimo y un máximo de 6,4 y 65,7 mg.L⁻¹ respectivamente.

La figura 5.2 presenta, a través del diagrama de Piper-Hill-Lagelier, la composición iónica mayoritaria del agua intersticial en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande.

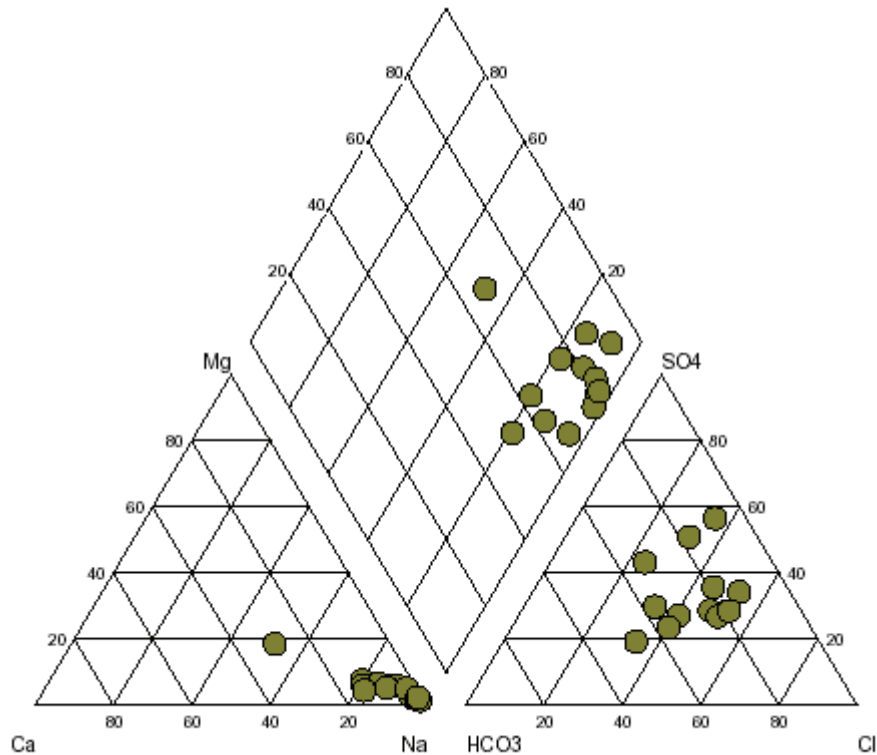


Figura 5.4 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua intersticial en la cuenca del arroyo Napostá Grande

5.2.4 Incidencia sobre vegetales. Iones minoritarios, traza y ultratrazo

En tanto el agua intersticial no está disponible para el consumo humano y animal, carece de importancia relacionar el tenor de sus componentes traza en cuanto a los límites establecidos para sus concentraciones con esos fines. Sin embargo, la presencia de ciertos elementos adquiere interés considerando su disponibilidad y su posible toxicidad para el desarrollo de las plantas. No todos los elementos traza son tóxicos y en pequeñas cantidades muchos son esenciales para el crecimiento de las plantas (Fe, Mn, Mo, Zn); no obstante, cantidades excesivas pueden causar indeseables acumulaciones en los tejidos de las mismas reduciendo su evolución. Muchos elementos traza son fácilmente fijados y acumulados en suelos y, debido a que este proceso es en gran manera irreversible, cantidades en exceso respecto de las necesidades de las plantas eventualmente contaminan un suelo y podrían tornarlo improductivo.

En este sentido, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, siglas de *Food and Agriculture Organization*) establece las concentraciones máximas recomendadas de elementos traza en el agua de riego y puntualiza algunas características de sus niveles de toxicidad en suelos y tipos de cultivos a los que afectan (Ayers y Westcot, 1994).

Entre los elementos de importancia para el desarrollo de las plantas se encuentran: Al, As, B, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, V y Zn.

Algunos de estos elementos, que serán evaluados a continuación y son considerados por la FAO como traza, han sido incluidos en este capítulo, en función de

los rangos establecidos previamente con fines de la organización de los resultados, tanto dentro de la tabla de componentes mayoritarios y minoritarios (Tabla 5.9) como en las tablas correspondientes a los elementos traza y ultratrazas (Tablas 5.10 y 5.11, respectivamente).

En lo que respecta al berilio, éste posee toxicidad variable, a partir de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de acuerdo al tipo de cultivo, no obstante en las muestras analizadas se halla por debajo del límite de detección, de modo que no representa un riesgo de contaminación en el área de estudio.

Un elemento de importancia para los cultivos es el boro, el cual es considerado un elemento esencial para el desarrollo de las plantas en cantidades relativamente pequeñas pero cuya toxicidad puede afectar prácticamente a todos los cultivos. La FAO, recomienda para aguas de riego concentraciones de boro menores de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$. En la cuenca del arroyo Napostá Grande los tenores obtenidos para aguas de la zona vadosa oscilan entre $1,79$ y $3,13 \text{ mg.L}^{-1}$ con una mediana de $2,81 \text{ mg.L}^{-1}$, de modo que su presencia puede representar un riesgo para los cultivos de la región.

El litio es un elemento móvil en el suelo, actúa en forma similar al boro y es tolerado por muchos cultivos hasta 5 mg.L^{-1} . Sin embargo es tóxico para cítricos en concentraciones menores de $0,075 \text{ mg.L}^{-1}$. La FAO establece una concentración máxima de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para aguas destinadas al riego. En tanto que su máxima concentración en el agua de la zona no saturada es de $0,0422 \text{ mg.L}^{-1}$, puede considerarse que este ión no genera peligro para los cultivos en el área de estudio.

La presencia de aluminio en el agua intersticial analizada oscila entre valores inferiores a $2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (estación V) hasta concentraciones de $1.360 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, con una mediana de $94 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. La concentración máxima recomendada por la FAO en aguas de riego es de 5 mg.L^{-1} por lo que se considera que el área de estudio está libre del riesgo de toxicidad con fines agrícolas debido a este elemento. Por otra parte, su presencia puede causar la improductividad en suelos ácidos, no obstante a pH mayores que 7, como los predominantes en el área de estudio, este elemento precipita y su toxicidad desaparece. Condiciones similares se observan en el caso del cobalto (mediana $0,21 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), el manganeso ($2,7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), el níquel ($13,2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) y el cinc ($16,6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) que son usualmente tóxicos solo en suelos ácidos.

La toxicidad del arsénico para las plantas varía ampliamente, desde $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ hasta 12 mg.L^{-1} de acuerdo al tipo de cultivo. Su concentración máxima observada en el agua intersticial de la cuenca es de $0,375 \text{ mg.L}^{-1}$ (con un mínimo de $0,011 \text{ mg.L}^{-1}$ y una mediana de $0,190 \text{ mg.L}^{-1}$) de modo que algunos cultivos podrían sufrir los efectos nocivos de su presencia.

El cadmio puede ser absorbido por las plantas y acumulado en cantidades que pueden entrañar serios riesgos para la salud humana. También ha sido probado que reduce el rendimiento de algunas plantas (por ejemplo en trigo). La FAO, establece una concentración máxima de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ en aguas destinadas al riego. En las muestras analizadas los tenores de cadmio fueron muy variables, con un mínimo de $0,059 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ y un máximo de $1,234 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; sin embargo, considerando que aún este último valor es de un orden de magnitud inferior al límite recomendado, las concentraciones en el agua intersticial de este ión no representarían un riesgo para los cultivos de la zona.

El cobre en los suelos puede resultar tóxico para ciertas especies vegetales sensibles. Su disponibilidad y su efecto fitotóxico dependen del contenido de materia

orgánica, del pH del suelo (disminuyen en suelos neutros) y del estado de oxidación en el cual el cobre es incorporado. Según la FAO, para numerosos cultivos dichos límites oscilan entre concentraciones de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹ en soluciones nutritivas. Con este criterio dicho organismo establece una concentración de 0,2 mg.L⁻¹ de cobre como límite máximo para aguas destinadas al riego. El rango de concentración registrado en la zona de estudio oscila entre 0,4 y 57,2 µg.L⁻¹ (mediana 10,8 µg.L⁻¹) de modo que el cobre parece no generar peligro de toxicidad para las especies vegetales de la región.

El cromo (VI) es no esencial y tóxico. El cromo (III) generalmente no es esencial para los cultivos y no existe demasiado conocimiento acerca de su toxicidad, sin embargo, cuando su concentración excede ciertos niveles pueden reducir el crecimiento de los mismos y provocar acumulaciones en los tejidos. La FAO, establece una concentración de 0,1 mg.L⁻¹ de cromo para aguas destinadas al riego. Puesto que la disponibilidad de este elemento depende del grado de acidificación del suelo y que el tenor máximo registrado en el área de estudio es de 0,0116 mg.L⁻¹, su incidencia sobre la calidad de los cultivos sería despreciable.

El hierro es un elemento esencial para los cultivos. Las plantas no pueden realizar su ciclo vital en su ausencia, puesto que está involucrado en la síntesis de clorofila y en diversas reacciones enzimáticas importantes para su metabolismo. La disponibilidad de Fe en los suelos está influenciada por la presencia y solubilidad de los oxihidróxidos de hierro (en general muy insolubles a pH elevado) y la presencia de bicarbonatos y caliza. En cantidades excesivas este elemento reduce el crecimiento y se acumula en los tejidos. La FAO establece un valor de concentración máxima de 5,00 mg.L⁻¹ en aguas destinadas al riego. En la zona no saturada del área de estudio, su concentración en agua oscila entre valores por debajo del límite de detección hasta 1,4 mg.L⁻¹, con una mediana de 0,084 mg.L⁻¹, de modo que sus tenores no generan riesgo de toxicidad para los cultivos del área.

El plomo liberado al ambiente posee un largo tiempo de residencia y tiende a acumularse en tierra y sedimentos, especialmente en los primeros centímetros de suelo y su transporte hacia aguas superficiales o subterráneas es bajo. La FAO establece un nivel de 5 mg.L⁻¹ para aguas destinadas al riego. La absorción de este elemento por las plantas, a concentraciones más elevadas de la permitida puede inhibir el crecimiento celular. Los máximos niveles detectados en el agua intersticial de la cuenca (6,03 µg.L⁻¹) han sido de un orden de magnitud tres veces menor que el límite recomendado para riego de modo que este elemento no genera riesgo de toxicidad para los cultivos del área.

El selenio es tóxico para las plantas en concentraciones tan bajas como 0,025 mg.L⁻¹. En los suelos, permanece bastante inmóvil cuando no reacciona con el oxígeno y, por otra parte, su movilidad es mayor cuando aumenta la acidez del suelo. La FAO, establece una concentración de 0,02 mg.L⁻¹ de selenio para aguas destinadas al riego. En el área de estudio sus concentraciones en aguas intersticiales oscilan entre 0,002 y 0,021 mg.L⁻¹ (mediana 0,0086 mg.L⁻¹) de modo que se encontrarían dentro de los valores aceptables para el desarrollo de cualquier tipo de cultivo.

El vanadio es tóxico a relativamente bajas concentraciones y la FAO recomienda una concentración máxima de 0,10 mg.L⁻¹ para aguas de riego. En el área de estudio, el valor de la mediana para este elemento es de 0,979 mg.L⁻¹, con un mínimo de 0,052 mg.L⁻¹ y un máximo de 1,86 mg.L⁻¹, verificándose incluso valores que superan el límite

recomendado en los niveles más someros evaluados (estación V - 4,5 m: 0,568 mg.L⁻¹; estación X - 3 m: 1,12 mg.L⁻¹) de modo que su presencia en el agua intersticial puede representar un riesgo para los cultivos.

La relevancia de la presencia de los demás elementos analizados en el agua intersticial dependerá del uso al cual se destine la información presentada de modo que, dada la extensión que implicaría la misma, no se hará aquí una evaluación detallada de los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

5.3 Agua de zona saturada (acuífero freático)

5.3.1 Estudios previos

Una recopilación de los resultados obtenidos en diversos estudios llevados a cabo desde 1986 sobre la calidad del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande ha sido presentada recientemente por Leitão *et al.* (2007) y por Limbozzi *et al.* (2008). Dichos estudios comprenden monitoreos realizados durante diferentes períodos del año en sesenta puntos de toma de muestras que abarcan la totalidad de la cuenca y efectúan el análisis de diversos parámetros físico-químicos incluyendo conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, sólidos totales disueltos, alcalinidad, dureza, iones mayoritarios, nutrientes, hierro, flúor y arsénico.

Los datos existentes para los iones mayoritarios, basados en monitoreos realizados por Carrica (1998), confirman que casi todas las muestras de agua analizadas son bicarbonatadas sódicas o, menos frecuentemente, cálcicas. Algunos autores (Bonorino *et al.*, 2001) refieren una evolución de estas facies hacia el área de descarga del acuífero en el estuario a una facies clorurada-sódica.

Respecto a las principales características del agua subterránea, la conductividad oscila entre 160 y 6.420 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con un valor de la mediana de 1.268 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Leitão *et al.*, 2007). De acuerdo a datos informados durante la década de los noventa, es posible observar una tendencia de incremento en los valores de conductividad eléctrica hacia el estuario. En efecto, existe un aumento del gradiente de salinidad debido a un enriquecimiento de sales producto de la evaporación y de la circulación del agua en el acuífero a lo largo de la cuenca alcanzando un máximo en el área de descarga costera. Los datos obtenidos para la conductividad eléctrica durante el año 2006, mostrados en el citado informe, indican que no se observan grandes cambios en lo que concierne a la tendencia de los mayores valores cercanos al estuario. En lo que atañe a los iones mayoritarios, se confirma que las medianas de los iones bicarbonato y sodio son dominantes, confiriendo a las aguas subterráneas la clasificación de bicarbonatadas sódicas arriba referida. No obstante, los valores máximos de cloruros y sulfatos pueden ser muy altos en algunas zonas cercanas al estuario. Las características en términos de la conductividad eléctrica y el contenido catiónico le confieren a la mayor parte de las aguas un alto a muy alto riesgo de salinización y un amplio rango de riesgo de alcalinización para propósitos agrícolas. En lo que se refiere al contenido de nitratos en el agua subterránea, de acuerdo a la distribución informada para el año 2006, los valores oscilan desde 4,4 hasta 89,2 mg.L⁻¹, con un valor de la mediana de 18,6 mg.L⁻¹, siendo observados los mayores contenidos en la cuenca alta, posiblemente en conexión con la implementación de prácticas agrícolas deficientes. Las concentraciones informadas para

el resto de los nutrientes y elementos evaluados son en su mayoría menores a 1 mg.L^{-1} , excepto para el ión fluoruro que alcanza los 10 mg.L^{-1} , si bien su mediana es $2,65 \text{ mg.L}^{-1}$. En el caso del arsénico total, tiene un valor de mediana de $0,053 \text{ mg.L}^{-1}$. No obstante, valores obtenidos para estos dos iones en toda la cuenca durante el año 2006 indican para el fluoruro un rango de $0,5$ a $7,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (mediana $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$) y para el arsénico de 3 a $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (mediana $47,8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$).

Valores de nitratos en el acuífero de la zona periserrana de la cuenca habían sido evaluados también por Bonorino *et al.* (1999), obteniendo una mediana de $9,55 \text{ mg.L}^{-1}$, con un mínimo de $1,8 \text{ mg.L}^{-1}$ y un máximo de $35,8 \text{ mg.L}^{-1}$. De acuerdo a los autores en dicho sector la disolución del nitrógeno mineralizado proveniente de la oxidación de la materia orgánica del suelo constituye la fuente más importante de nitratos en el acuífero freático, considerándose poco significativo el aporte del agua de lluvia. La ausencia de un patrón en la distribución del nitrato se interpreta como el resultado de cambios espaciales en la edafización del suelo que conlleva diferentes contenidos de materia orgánica y la carencia de nitrógeno geológico en la formación acuífera.

5.3.2. Datos obtenidos en campo

Como se ha descrito en el apartado 1.4.2.2.3, fueron obtenidas muestras del agua de la zona saturada en las estaciones I a XVI, en distintos períodos de colección. Las mismas fueron destinadas al análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, siendo determinados *in situ* la temperatura, el pH, el Eh y la conductividad eléctrica.

La información obtenida en campo así como el contenido de sólidos totales disueltos y la alcalinidad determinada en laboratorio, son presentados en la tabla 5.12.

La profundidad del nivel freático en la estación XII (Madarieta) no pudo ser determinada, sin embargo, de acuerdo a la información presentada por Leitão *et al.* (2007) para un pozo cercano a la misma, ésta puede estimarse en aproximadamente $13,4 \text{ m.b.b.p.}$ Por otra parte, si bien el valor de conductividad para la misma estación es reportado en $1.210 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$, valores determinados en la zona por Carrica (1998) y Leitão *et al.* (2007) indican valores algo inferiores que oscilan entre 800 y $900 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$.

5.3.3 Análisis químicos

Según se expresó en los apartados 1.4.3.1.6 y 1.4.3.3, los análisis químicos de las muestras de agua de las zonas saturada y no saturada, fueron llevados a cabo en distintas series en dos laboratorios diferentes (no simultáneamente) de la república de Canadá: Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS) y ACME Analytical Laboratories Ltd.

En lo que se refiere a las muestras de zona saturada, para las estaciones I a X los análisis han sido efectuados en ACTLABS, mientras que para las estaciones XI a XVI se realizaron en ACME. Similarmente a lo señalado respecto a los análisis de sedimentos (1.4.3.1.6) la heterogeneidad en los laboratorios actuantes genera ciertas diferencias en los límites de detección así como la ausencia de algunas determinaciones.

Los resultados informados sobre STD y alcalinidad (tabla 5.12) corresponden a las determinaciones llevadas a cabo en ACTLABS de Canadá.

Paralelamente han sido realizadas determinaciones de alcalinidad dentro de las cuarenta y ocho horas posteriores a la toma de muestras en el laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Nacional del Sur (datos no mostrados) que coinciden, con ligeras diferencias, con los valores informados en dicha tabla.

Las concentraciones de aniones presentes en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande son reportadas en la tabla 5.13, mientras que el contenido de sus elementos mayoritarios y minoritarios es mostrado en la tabla 5.14.

Los contenidos de hierro y aluminio para todas las muestras de zona saturada fueron determinados en el LANAQUI. Las concentraciones de manganeso fueron establecidas en ese mismo laboratorio para las estaciones I a X, mientras que se realizaron en ACME para las estaciones XI a XVI. Las concentraciones de sodio en las muestras I a X fueron obtenidas en el LANAQUI.

Debido a que en el caso de los análisis de aguas los niveles de ciertos elementos alcanzan valores muy bajos, además de la división establecida en el inciso 1.4.3.1.6 para la clasificación de los elementos de acuerdo a su rango de concentraciones, se incluye en este caso una nueva división considerando como elementos ultratrazas a aquellos que se encuentran en concentraciones menores a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Los contenidos de elementos traza y ultratrazas para el agua de la zona saturada pueden verificarse en las tablas 5.15 y 5.16 respectivamente.

Ciertos elementos analizados se hallan ausentes o bien en concentraciones por debajo de los límites de detección en todas las muestras analizadas y por lo tanto han sido excluidos de las tablas. Dichos elementos son: Ag, Er, Ho, Lu, Os, Pd, Pr, Pt, Ru, Sn, Tb, Tl y Tm.

Por otra parte, algunos elementos se encuentran en cantidades ultratrazas en algunas pocas muestras. Se presentan en tabla solamente aquellos que están presentes en por lo menos cuatro de las estaciones analizadas. Aquellos que se encuentran en hasta tres muestras analizadas son: Bi ($0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$ en V y IX y $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ en VII), Be ($0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$ en XIV y $0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ en XVI), Hg ($0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ en XII), Sm ($0,003 \mu\text{g.L}^{-1}$ en IV y VI y $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ en X) y finalmente Yb ($0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ en II y $0,003 \mu\text{g.L}^{-1}$ en IX).

La concentración del ión fluoruro no pudo ser determinada en las estaciones XI, XIII, XIV y XVI debido a la pérdida parcial de sus correspondientes muestras durante el transporte hacia el laboratorio actuante. Por la misma razón, en la estación XVI no pudo ser determinado el contenido de los aniones en evaluación.

Tabla 5.12 Parámetros físico químicos determinados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad		Temperatura °C	pH	Eh mV	Conductividad $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	STD $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Alcalinidad $\text{mgCaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$
				mbbp	m						
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	23,3	16,4	7,6	309	695	492	242	
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	16,2	14,4	7,9	372	638	421	326	
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	22,0	nd	7,9	321	nd	945	315	
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	47,0	19,2	7,8	368	1.080	668	345	
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	39,0	12,5	8,1	339	nd	500	265	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	14,0	17,5	7,8	332	1.348	519	320	
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	24,0	nd	8,1	337	nd	1.093	421	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	20,0	16,6	7,0	304	1.756	969	323	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	24,0	17,6	7,7	323	1.665	1.171	401	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	30,0	19,5	7,5	nd	2.480	1.704	445	
XI	Merigge	-38,2145	-62,1948	4,3	16,3	7,3	nd	990	668	nd	
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	nd	16,8	8,1	nd	1.210	776	nd	
XIII	Vda. De Mere	-38,3216	-62,1474	17,0	14,5	8,7	nd	740	503	nd	
XIV	El Míoño	-38,3776	-62,1466	nd	14,5	8,6	nd	1.270	nd	nd	
XV	San Luis	-38,4778	-62,1769	nd	18,5	8,6	nd	1.490	1032	nd	
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	20,0	17,3	8,4	nd	2.500	nd	nd	
	Mínimo			12,5	12,5	7,0	304	638	421	242	
	Máximo			19,5	19,5	8,7	372	2.500	1.704	445	
	Mediana			16,7	16,7	7,9	332	1.270	722	324	
	Media			16,5	16,5	7,9	334	1.374	819	340	
	Dsv Est.			2,0	2,0	0,5	24	606	358	65	

Tabla 5.13 Concentraciones de los aniones analizados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado, <: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	F ⁻ mg.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg.L ⁻¹ (como N)	Br ⁻ mg.L ⁻¹ (como N)	NO ₃ ⁻ mg.L ⁻¹ (como N)	PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹ (como P)	SO ₄ ²⁻ mg.L ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	0,8	70	< 0,04	0,30	13,5	< 0,08	33
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	1,2	42	< 0,05	< 0,1	2,3	< 0,2	28
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	1,4	132	< 0,05	0,38	83,2	< 0,2	68
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	3,5	56	< 0,01	0,24	15,7	3,24	53
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	1,4	68	< 0,05	< 0,1	3,9	< 0,2	80
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	2,9	130	< 0,02	0,41	29,8	< 0,04	140
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	6,3	200	< 0,05	0,44	10,5	< 0,2	194
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	7,0	156	< 0,03	0,44	< 0,03	< 0,06	179
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	6,9	262	< 0,05	0,51	4,1	< 0,2	219
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	7,4	397	< 0,10	0,95	2,7	< 0,2	275
XI	Merigge	38,2145	62,1948	nd	75	< 0,05	2,63	89,5	< 0,05	57
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	0,5	138	< 0,05	< 0,05	25,3	< 0,05	168
XIII	Vda.de Mere	-38,3216	-62,1474	nd	45	< 0,05	0,73	23,6	< 0,05	67
XIV	El Mioño	-38,3776	-62,1466	nd	97	< 0,05	2,45	42,6	< 0,05	112
XV	San Luis	38,4778	62,1769	5,5	14	< 0,05	< 0,05	2,3	< 0,05	17
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Mínimo			0,5	14	nd	0,24	2,3	nd	17
	Máximo			7,4	397	nd	2,63	89,5	nd	275
	Mediana			3,2	97	nd	0,44	14,6	nd	80
	Media			3,7	125	nd	0,86	24,9	nd	113
	Dsv Est.			2,7	100	nd	0,85	28,7	nd	79

Tabla 5.14 Concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios analizados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (nd: no determinado, <: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Al μg.L ⁻¹	As μg.L ⁻¹	B μg.L ⁻¹	Ba μg.L ⁻¹	Ca mg.L ⁻¹	Fe μg.L ⁻¹	I μg.L ⁻¹	K mg.L ⁻¹	Li μg.L ⁻¹	Mg mg.L ⁻¹	Mo μg.L ⁻¹	Na mg.L ⁻¹	Si mg.L ⁻¹	Sr μg.L ⁻¹	V μg.L ⁻¹	Zn μg.L ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	65	1,5	nd	39,6	46,8	304	34	2,9	2,3	14,0	7,2	129	13,8	360	13	371
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	58	18,3	nd	138,0	84,6	318	47	2,4	7,1	13,0	4,7	127	51,9	587	68	19
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	143	22,8	nd	140,9	109,0	1.268	52	7,1	17,0	21,4	7,6	281	58,6	1.180	160	11
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	33	98,5	748	27,0	18,9	53	137	9,1	10,5	8,0	28,8	220	36,2	196	408	19
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	13	23,8	nd	24,9	22,7	63	49	3,4	10,3	11,0	7,1	218	63,5	486	175	306
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	90	66,6	721	35,0	44,7	381	139	5,0	17,4	17,7	23,8	278	40,9	506	294	16
VII	La Vífcola	-38,5229	-62,2893	15	85,9	nd	23,1	19,3	35	153	3,7	14,2	11,1	61,1	397	63,4	583	948	69
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	16	42,5	895	6,1	6,0	50	195	3,8	13,5	2,9	36,3	343	3,5	95	44	27
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	406	157,1	nd	16,8	16,8	668	171	5,1	17,3	12,7	34,6	412	69,7	590	1.380	166
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	nd	204,6	1.960	19,0	15,5	208	359	4,3	14,8	10,5	50,6	585	35,5	302	902	194
XI	Merigge	-38,2145	-62,1948	107	27,3	313	56,4	51,2	82	< 0,01	5,5	13,8	18,8	2,5	126	28,4	423	99	13
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	155	13,6	460	84,8	52,2	96	< 0,01	7,5	11,5	25,5	8,7	157	47,9	656	51	< 0,5
XIII	Vda. De Mere	-38,3216	-62,1474	59	47,9	263	35,9	19,7	176	< 0,01	3,6	9,6	9,0	3	138	30,2	216	151	35
XIV	El Mioño	-38,3776	-62,1466	121	87,5	521	26,1	18,2	678	< 0,01	2,9	11,8	14,0	19	239	35,1	318	240	28
XV	San Luis	-38,4778	-62,1769	527	177,3	765	14,4	11,8	13.600	< 0,01	3,4	8,4	7,0	50,6	315	33,3	162	431	136
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	85	211,5	978	15,6	28,5	47	< 0,01	5,4	16,6	20,4	47,6	458	38,9	552	436	9
	Mínimo			13	1,5	263	6,1	6,0	35	34	2,4	2,3	2,9	2,5	126	3,5	95	13	9
	Máximo			527	211,5	1.960	140,9	109,0	13.600	359	9,1	17,4	25,5	61,1	585	69,7	1.180	1.380	371
	Mediana			85	57,3	735	26,6	21,2	192	138	4,0	12,7	12,9	21,4	259	37,5	454	207	28
	Media			126	80,4	762	44,0	35,4	1.127	134	4,7	12,3	13,6	24,6	276	40,7	451	363	95
	Dsv Est.			147	70,6	483	41,7	28,3	3.343	99	1,9	4,2	5,9	20,00	135	18,0	261	391	116

Tabla 5.15 Concentraciones de los elementos traza analizados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Cr μg.L ⁻¹	Cu μg.L ⁻¹	Mn μg.L ⁻¹	Ni μg.L ⁻¹	Rb μg.L ⁻¹	Sc μg.L ⁻¹	Se μg.L ⁻¹	Ti μg.L ⁻¹	U μg.L ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	2,6	<0,2	6,10	8,6	1,25	4,8	2,6	3,34	15,16
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	3,3	<0,2	7,10	<0,3	1,84	3,5	3,2	4,07	8,98
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	3,3	<0,2	14,70	<0,3	3,18	4,1	3,2	4,55	7,07
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	4,1	3,7	1,40	8,5	3,06	11,5	3,2	17,25	7,01
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	<0,5	1,1	2,40	0,5	1,37	4,4	1,7	4,87	4,53
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	5,3	30,0	7,30	14,4	1,02	14,0	4,3	8,40	8,81
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	3,9	<0,2	1,20	6,6	1,46	4,3	6,1	4,68	16,90
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	2,4	3,8	1,20	11,4	1,94	1,0	2,7	0,80	1,65
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	3,4	22,2	33,20	4,9	2,10	4,9	6,7	6,40	11,82
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	<0,5	41,5	8,48	12,8	1,70	11,0	6,1	7,50	16,35
XI	Merigge	-38,2145	-62,1948	10,9	3,6	<0,05	<0,2	3,42	7,0	2,1	<10	4,41
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	24,6	1,9	<0,05	<0,2	7,30	13,0	4,5	<10	8,61
XIII	Vda. De Mere	-38,3216	-62,1474	11,3	4,7	0,24	<0,2	1,61	8,0	1,7	<10	4,37
XIV	El Míoño	-38,3776	-62,1466	16,7	13,2	0,18	<0,2	1,20	9,0	2,7	<10	8,71
XV	San Luis	-38,4778	-62,1769	22,6	44,0	1,41	<0,2	1,68	8,0	3,9	<10	8,07
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	19,3	6,4	<0,05	<0,2	2,97	10,0	8,6	<10	12,59
	Mínimo			2,4	1,1	0,18	0,5	1,02	1,0	1,7	0,80	1,65
	Máximo			24,6	44,0	33,20	14,4	7,30	14,0	8,6	17,25	16,90
	Mediana			4,7	5,6	2,40	8,5	1,77	7,5	3,2	4,78	8,66
	Media			9,6	14,7	6,53	8,5	2,32	7,4	4,0	6,19	9,06
	Dsv Est.			8,1	15,8	9,08	4,5	1,53	3,8	2,0	4,44	4,48

Tabla 5.16 Concentraciones de los elementos ultratraza analizados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos
(<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Au μg.L ⁻¹	Cd μg.L ⁻¹	Ce μg.L ⁻¹	Co μg.L ⁻¹	Cs μg.L ⁻¹	Dy μg.L ⁻¹	Eu μg.L ⁻¹	Ga μg.L ⁻¹	Gd μg.L ⁻¹	Ge μg.L ⁻¹	Hf μg.L ⁻¹	In μg.L ⁻¹
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	<0,002	0,03	<0,002	0,171	0,014	<0,001	0,004	<0,01	<0,002	0,04	<0,002	<0,001
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	<0,002	<0,01	<0,002	<0,005	0,010	0,001	0,002	<0,01	<0,002	0,06	<0,002	<0,001
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	0,004	0,01	0,002	<0,005	0,013	<0,001	<0,001	<0,01	0,002	0,09	0,005	<0,001
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	<0,002	0,20	<0,002	0,050	0,007	0,002	<0,001	0,02	<0,002	0,08	0,005	<0,001
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	0,003	0,17	<0,002	0,114	0,005	0,001	0,002	<0,01	<0,002	0,06	<0,002	<0,001
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	<0,002	0,04	<0,002	0,037	<0,002	<0,001	0,001	0,02	<0,002	0,13	0,005	<0,001
VII	La Vitícola	-38,5229	-62,2893	0,003	0,13	<0,002	0,008	0,010	<0,001	0,001	<0,01	0,002	0,03	0,003	<0,001
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	<0,002	0,06	0,017	<0,005	0,004	<0,001	<0,001	0,01	<0,002	0,02	<0,002	<0,001
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	0,002	0,07	0,008	0,026	0,006	0,002	0,002	<0,01	0,004	0,03	<0,002	<0,001
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	<0,002	0,11	0,006	0,047	0,006	<0,001	<0,001	0,02	<0,002	0,12	0,006	<0,001
XI	Merigge	-38,2145	-62,1948	<0,05	<0,05	<0,01	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,05	0,02	0,10	<0,02	0,22
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	<0,05	<0,05	<0,01	0,06	0,03	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,21	<0,02	0,74
XIII	Vda. De Mere	-38,3216	-62,1474	<0,05	<0,05	<0,01	<0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,11	<0,02	0,22
XIV	El Míoño	-38,3776	-62,1466	<0,05	<0,05	<0,01	<0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,12	<0,02	0,20
XV	San Luis	-38,4778	-62,1769	<0,05	<0,05	<0,01	0,03	0,02	<0,01	<0,01	<0,05	<0,01	0,10	<0,02	0,59
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	<0,05	<0,05	<0,01	0,03	0,01	<0,01	<0,01	<0,05	0,01	0,16	<0,02	0,15
	Mínimo			0,002	0,014	0,002	0,008	0,004	0,001	0,001	0,01	0,002	0,02	0,003	0,15
	Máximo			0,004	0,203	0,017	0,171	0,030	0,002	0,004	0,02	0,020	0,21	0,006	0,74
	Mediana			0,003	0,066	0,007	0,037	0,010	0,002	0,002	0,02	0,004	0,10	0,005	0,22
	Media			0,003	0,091	0,009	0,054	0,011	0,002	0,002	0,02	0,008	0,09	0,005	0,35
	Dsv Est.			0,001	0,065	0,006	0,048	0,007	0,000	0,001	0,00	0,008	0,05	0,001	0,25

Tabla 5.16 (cont.) Concentraciones de los elementos ultratraza analizados en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos (<: debajo del límite de detección)

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	La μg.L ⁻¹	Nd μg.L ⁻¹	Pb μg.L ⁻¹	Re μg.L ⁻¹	Sb μg.L ⁻¹	Ta μg.L ⁻¹	Te μg.L ⁻¹	Th μg.L ⁻¹	W μg.L ⁻¹	Y μg.L ⁻¹	Zr μg.L ⁻¹	
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	0,001	<0,004	<0,1	0,005	2,03	<0,001	0,01	<0,001	0,17	<0,003	0,117	
II	Los Pinos	-38,1796	-62,1328	0,002	<0,004	0,3	0,003	0,15	0,002	0,07	<0,001	0,04	0,008	0,011	
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	0,003	<0,004	<0,1	0,007	0,14	0,003	0,04	<0,001	0,33	0,006	0,023	
IV	García del Río	-38,3632	-62,2063	0,002	0,006	<0,1	<0,001	0,49	0,003	0,02	<0,001	0,76	0,005	0,033	
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	0,001	<0,004	1,3	0,004	0,09	0,002	<0,01	0,002	0,35	0,005	0,020	
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	<0,001	<0,004	<0,1	0,006	0,10	0,004	<0,01	<0,001	0,67	0,007	<0,01	
VII	La Víticola	-38,5229	-62,2893	<0,001	<0,004	0,1	0,013	0,08	0,003	0,04	0,002	0,83	0,005	0,058	
VIII	Izaguirre	-38,5638	-62,2935	<0,001	0,009	0,2	0,008	1,53	0,002	0,02	<0,001	1,01	<0,003	<0,01	
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	0,006	0,011	0,3	0,019	0,15	0,002	<0,01	0,002	0,96	0,010	0,032	
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	0,004	0,010	0,3	0,015	0,14	0,003	0,02	0,001	1,26	0,010	0,064	
XI	Merrigge	-38,2145	-62,1948	<0,01	<0,01	<0,1	0,010	0,10	<0,02	<0,05	<0,05	2,95	<0,01	0,020	
XII	Madarieta	-38,2273	-62,1229	<0,01	<0,01	<0,1	0,010	0,35	0,120	<0,05	<0,05	15,53	<0,01	<0,02	
XIII	Vda. De Mere	-38,3216	-62,1474	<0,01	<0,01	0,1	<0,01	0,09	<0,02	<0,05	<0,05	1,40	<0,01	<0,02	
XIV	El Míoño	-38,3776	-62,1466	<0,01	<0,01	0,1	0,020	0,09	<0,02	<0,05	<0,05	1,89	<0,01	<0,02	
XV	San Luis	-38,4778	-62,1769	<0,01	0,010	<0,1	0,010	0,32	0,420	<0,05	<0,05	3,62	<0,01	0,020	
XVI	Los Potreritos	-38,6271	-62,1367	<0,01	<0,01	0,1	0,030	0,09	0,020	<0,05	<0,05	1,37	<0,01	<0,02	
				Mínimo	0,001	0,006	0,1	0,003	0,08	0,002	0,01	0,001	0,04	0,005	0,011
				Máximo	0,006	0,011	1,3	0,030	2,03	0,420	0,07	0,002	15,53	0,010	0,117
				Mediana	0,002	0,010	0,2	0,010	0,14	0,003	0,02	0,002	0,98	0,006	0,028
				Media	0,003	0,009	0,3	0,012	0,37	0,049	0,03	0,002	2,07	0,007	0,040
				Dsv Est.	0,002	0,002	0,4	0,007	0,57	0,122	0,02	0,000	3,72	0,002	0,032

5.3.4 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios. Nutrientes

De acuerdo a los valores informados en la tabla 5.12, la temperatura determinada en las muestras de agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande oscila entre 12,5 y 19,5 °C, con una mediana de 16,7°C. Debe considerarse que los valores extremos de este rango probablemente sean producto de las condiciones de la toma de muestras y la temperatura de ambiente en el momento de la colección. El pH fluctúa entre 7,0 y 8,7, siendo su mediana, coincidente con su valor promedio, 7,9. El Eh indica ambientes oxidantes, variando entre 304 y 372 mV, siendo la mediana de 332 mV. Por su parte, la alcalinidad oscila entre 242 y 445 mg CaCO₃.L⁻¹ con una mediana de 324 mgCaCO₃.L⁻¹

La conductividad oscila entre 638 y 2.500 µS.cm⁻¹ con una mediana de 1.270 µS.cm⁻¹, mientras que el contenido de sólidos totales disueltos varía entre 421 y 1.704 mg.L⁻¹, siendo su mediana 722 mg.L⁻¹.

Determinando la correlación entre conductividad y STD (gráfico no mostrado) se obtiene la siguiente ecuación ($R^2= 0,8804$):

$$\text{STD [mg.L}^{-1}\text{]} = 0,6542 \times \text{Conductividad [\mu S.cm}^{-1}\text{]} - 26,854$$

De modo que, obteniendo los valores de conductividad, el contenido de sólidos totales disueltos puede estimarse multiplicando su valor por un factor de conversión de 0,65.

De acuerdo a estos resultados, y en concordancia con el límite establecido en aguas de consumo humano por el Código Alimentario Argentino para el contenido de sólidos disueltos totales (fijado en 1.500 mg.L⁻¹), las muestras analizadas podrían ser utilizadas sin representar riesgo para la salud, a excepción de la obtenida en la estación X (Grünbein), en la cual el valor obtenido excede ligeramente el límite sugerido.

En lo que concierne a la presencia de aniones (Tabla 5.13), ésta se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y en menor grado sulfatos. Las concentraciones de bicarbonatos no han sido informadas por los laboratorios que realizaron los análisis correspondientes, de modo que han sido calculadas (datos no mostrados) para las estaciones I a X a partir de los valores de alcalinidad reportados en la tabla 5.12, considerando que la misma se debe enteramente a bicarbonatos. Los análisis efectuados en el laboratorio de Química Ambiental de la UNS (según se señaló en el inciso 5.3.3) permiten estimar que el error cometido por esta aproximación sería aceptable.

Los cloruros presentan una mediana de 97 mg.L⁻¹, siendo sus valores extremos 14 y 397 mg.L⁻¹, mientras que los sulfatos, que varían entre 17 y 275 mg.L⁻¹ presentan un valor de mediana de 80 mg.L⁻¹.

El ión fluoruro posee una mediana de 3,2 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la estación XII (Madarieta, profundidad estimada 13,4 m) de 0,5 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en la estación X (Grünbein) de 7,4 mg.L⁻¹. El ión bromuro, por su parte, presenta una mediana de 0,44 mg.L⁻¹ oscilando entre 0,24 y 2,63 mg.L⁻¹.

La figura 5.6 presenta la variación de las concentraciones de fluoruros en las estaciones I a X, tanto en la zona saturada (Tabla 5.13) representada como ZS, como en el agua intersticial en los distintos niveles evaluados (Tabla 5.8), representados como ZNS 1 a ZNS 3 según corresponda, en orden descendiente en profundidad. Se incluye

también el límite establecido por el Código Alimentario Argentino para la concentración de flúor en la región de estudio.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la presencia del ión fluoruro en concentraciones por encima de los niveles recomendables es uno de los limitantes más importantes en la utilización de las aguas del acuífero freático en gran parte de la cuenca, de allí que la misma sea objeto de un análisis profundo en capítulos posteriores de esta Tesis.

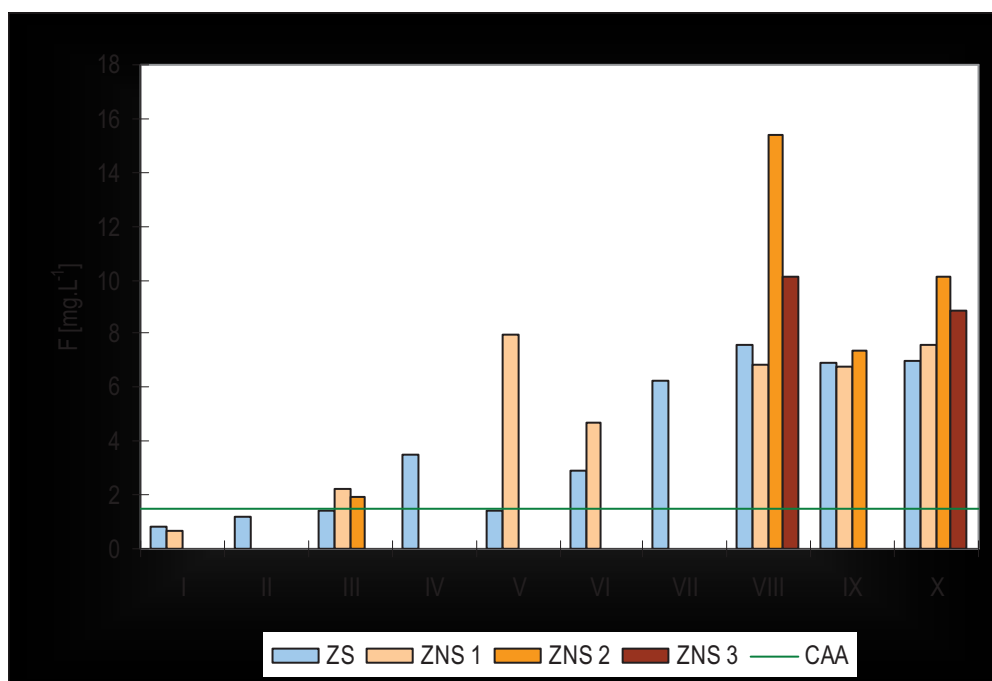


Figura 5.5 Variación en las concentraciones de fluoruros en el agua subterránea (ZS) y en el agua intersticial a distintas profundidades (ZNS) en la cuenca del arroyo Napostá Grande

Respecto a las concentraciones de los nutrientes (Tabla 5.13), los tenores del ión nitrato se encuentran en un rango de 2,3 a 89,5 mg.L⁻¹, con una mediana de 14,6 mg.L⁻¹. Si bien la mayor parte de las muestras analizadas posee tenores de nitratos por debajo del máximo establecido por el Código Alimentario Argentino para el agua destinada a consumo humano (45 mg.L⁻¹), las estaciones III y XI presentan niveles que prácticamente duplican ese valor límite.

Nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección, solo se reporta una concentración de 3,24 mg.L⁻¹ en la estación IV (García del Río). Sin embargo, debe considerarse que estos resultados están referidos a muestras de agua que no han sido fijadas y preservadas de acuerdo al protocolo para la determinación de nutrientes por lo cual es posible que los resultados obtenidos no se ajusten a las condiciones reales del sistema en cuanto a sus concentraciones.

No obstante, los valores obtenidos en 2006 por Leitão *et al.* (Inciso 5.3.1) para toda la cuenca son concordantes con los presentados en la tabla 5.13, confirmándose además que los valores máximos se encuentran en la zona superior de la cuenca media donde se desarrollan actividades agronómicas intensas (inciso 2.6.1).

En el mismo reporte (Leitão *et al.*, 2006) se presentan rangos de nitritos de 0 a 7 $\mu\text{moles.L}^{-1}$ (0 a 0,32 mg.L^{-1}) con una mediana de 0,075 $\mu\text{moles.L}^{-1}$ (0 a 0,0035 mg.L^{-1}) en tanto el ión fosfato presenta valores mínimos y máximos de 0,2 y 3,3 $\mu\text{moles.L}^{-1}$ (0,019 y 0,309 mg.L^{-1}) y una mediana de 0,69 $\mu\text{moles.L}^{-1}$ (0,066 mg.L^{-1}). En el caso de los fosfatos los mayores tenores se encuentran en la parte inferior de la cuenca media, en el sector este, cercano su zona de cierre, región en la cual las actividades ganadero-agrícolas son intensas (inciso 2.6.2). La figura 5.6 ilustra la actividad desarrollada en dicha región.



Figura 5.6 Actividad ganadero-agrícola en la cuenca media del arroyo Napostá Grande

Además del efecto que tiene sobre la calidad del agua del acuífero freático de la zona de estudio la utilización de agroquímicos, es importante considerar la vulnerabilidad del mismo ante la presencia del material contaminante. Según se indicó en el apartado 2.9.5, algunos avances han sido logrados en ese sentido a través de los trabajos de Lexow *et al.* (1994) en la cuenca superior y de Oliveira *et al.* (2008) exclusivamente para el factor Suelo en toda la cuenca.

Particularmente en lo que respecta a la mayor presencia de nitritos y nitratos, verificada a través del trabajo de Leitão *et al.* (2006) y el llevado a cabo en esta Tesis, en la parte superior cuenca, ésta podría estar relacionada con una mayor vulnerabilidad en esas zonas. De acuerdo a Lexow *et al.* (1994) la vulnerabilidad sería baja a moderada, sin embargo, en ese trabajo y para el ambiente interserrano se asignó en los cálculos un valor de 3 al factor Suelo, mientras que en Oliveira *et al.* (2008) se describen valores 4 y 7 (Fig.2.24), lo cual aumentaría el índice DRASTIC para el sector.

Excepto por la determinación del factor Suelo efectuada por Oliveira *et al.* (2008), no han sido hallados cálculos similares a los efectuados por Lexow y colaboradores en el resto de la cuenca de modo que no es posible obtener conclusiones acerca de la influencia de la vulnerabilidad del acuífero sobre la mayor presencia de fosfatos en la parte inferior de la misma. En esa zona, la presencia de productores agrícola-ganaderos y hortícolas (Inciso 2.6.2) podría representar algún riesgo de contaminación antropogénica, sin embargo, no se cuenta con información precisa respecto a los agroquímicos utilizados en la región. La figura 5.7 presenta un paisaje del sector de desarrollo hortícola de la cuenca.



Figura 5.7 Actividad hortícola en la cuenca media del arroyo Napostá Grande

El catión predominante en todas las muestras evaluadas es el sodio, presentando una mediana de 259 mg.L^{-1} y valores extremos de 126 y 585 mg.L^{-1} (Tabla 5.14). Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media (con valores aproximados a 130 mg.L^{-1}) mientras que, a partir de la estación III (Tres Picos) se observa un incremento considerable que encuentra su máximo en la estación X (Grünbein)

Respecto al ión calcio, sus valores extremos son 6 y 109 mg.L^{-1} , presentando una mediana de $21,2 \text{ mg.L}^{-1}$; el potasio presenta un rango de concentración de $2,4$ a $9,1 \text{ mg.L}^{-1}$ con una mediana de 4 mg.L^{-1} . El magnesio posee una mediana de $12,9 \text{ mg.L}^{-1}$ con un mínimo y un máximo de $2,9$ y $25,5 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente.

La figura 5.8 presenta, a través del diagrama de Piper-Hill-Lagelier, la composición iónica mayoritaria del agua subterránea en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

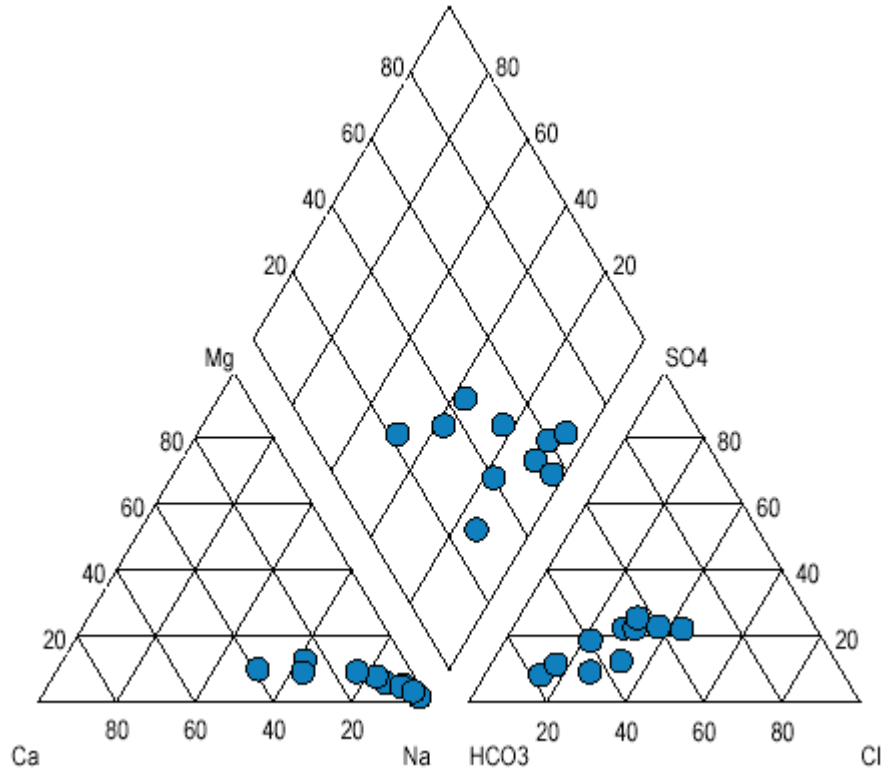


Figura 5.8 Diagrama de Piper-Hill-Lagelier caracterizando la composición iónica del agua subterránea en la cuenca del arroyo Napostá Grande

5.3.5 Especiación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza

El término especiación es utilizado aquí en el sentido de “distribución de especies”, de acuerdo a las recomendaciones de la IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) (Templeton *et al.*, 2000).

5.3.5.1 Conceptos teóricos

Recientemente se ha propuesto una clasificación de los elementos y sus iones, que permite entender su comportamiento y asociaciones geoquímicas, así como establecer las bases para la mineralogía sistemática (Railsback, 2003 en Bernal y Railsback, 2008). De manera general, esta clasificación está basada en la estabilidad de los enlaces formados por los ácidos duros y blandos con los iones O^{2-} y S^{2-} (bases dura y blanda, respectivamente), así como en la densidad de carga de los diferentes cationes (potencial iónico), lo cual tiene implicaciones directas en el carácter del enlace formado con el ión O^{2-} . Lo anterior implica que la interacción de los diferentes cationes con el

oxígeno regula gran parte de los procesos de diferenciación geoquímica. Los conceptos teóricos que serán vertidos a continuación han sido extraídos exclusivamente de Bernal y Railsback (2008).

Se entiende como un ión duro aquel que posee una alta densidad de carga positiva alrededor del núcleo atómico y un radio iónico pequeño, por lo que la nube electrónica (carga negativa) alrededor del núcleo es poco deformable ante la influencia de un campo eléctrico externo. Por otro lado, un ión blando posee una baja densidad de carga positiva alrededor del núcleo y es relativamente grande, de manera que la nube electrónica es fácilmente deformable ante la influencia de campos eléctricos externos. Los términos “duro” y “blando” provienen de la teoría de ácidos y bases duros y blandos propuesta por Pearson (1963), la cual establece, de manera cualitativa, que cationes metálicos con alta carga y radio iónico pequeño (ácidos duros o tipo “A”), tienen la tendencia a asociarse de manera preferencial con ligandos o aniones pequeños y poco polarizables (bases duras, por ejemplo. F^- , O^{2-}). De manera contraria, aquellos cationes grandes y de baja densidad de carga (ácidos blandos o tipo “B”), correspondientes a iones que poseen electrones en la capa de valencia y que no han alcanzado su máximo estado de oxidación, tienden a asociarse preferentemente con ligandos grandes y polarizables (bases blandas, por ejemplo S^{2-} , Se^{2-}).

Como regla general, los ácidos duros reaccionan preferentemente con las bases duras y los ácidos blandos reaccionan preferentemente con las bases blandas, donde la “preferencia” debe entenderse como mayor velocidad de reacción y mayor conversión al equilibrio. Asimismo, los enlaces formados entre ácidos y bases con el mismo carácter relativo de dureza son altamente estables y difíciles de romper, mientras que la interacción entre un ácido y una base con diferente carácter de dureza es poco estable. Como en todo sistema de clasificación, existen casos de frontera donde las propiedades de dureza o blandura no están claramente definidas, tal es el caso de la mayoría de los elementos de transición, en donde el estado de oxidación es el factor determinante de la dureza del ión.

Resulta más sencillo asociar la dureza de los iones con la polarizabilidad. Ésta se refiere a la tendencia que presenta la nube electrónica alrededor de un ión a ser distorsionada por un campo eléctrico externo causado por un dipolo u otro ión cercano. Un ión duro presenta alta densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que la nube electrónica alrededor de él no es fácilmente deformable, es decir es poco polarizable. Por otro lado, un ión blando se caracteriza por tener baja densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que una carga o campo eléctrico externo puede deformar o polarizar fácilmente la nube electrónica a su alrededor. Debido a que la polarizabilidad es una variable dependiente tanto de las características intrínsecas del ión como de la magnitud del campo eléctrico que se le impone no es posible establecer una escala absoluta de la polarizabilidad de los iones.

La segunda característica intrínseca de cada ión que permite identificar tendencias geoquímicas es el potencial iónico (ϕ), el cual se define como:

$$\phi = z / r$$

En donde z representa la carga del ión y r el radio iónico.

En general, ϕ puede entenderse como la densidad de carga en el ión. De esta manera, dos iones con radios iónicos semejantes pero cargas diferentes tendrán valores

de φ diferentes, y por ende diferente densidad de carga, al igual que dos iones con la misma carga y radio iónico diferente tendrán valores de φ distintos.

La dureza o blandura de un ión no solo es equivalente a su polarizabilidad, y es función del radio iónico sino que también depende del número de electrones que posee en la capa de valencia. Aquellos iones sin electrones en la capa de valencia son poco polarizables y, por lo tanto, de mayor dureza que aquellos de tamaño similar pero que cuentan con electrones en la capa de valencia. Dicha separación permite racionalizar la interacción entre las diversas especies, ya que los ácidos duros reaccionarán preferentemente con las bases duras, mientras que los ácidos blandos son más compatibles con bases blandas. Un ejemplo de dicha tendencia es la solubilidad de los haluros de cationes duros y blandos. Por ejemplo, la mezcla de un ácido duro como Mg^{2+} con una base dura como el F^- , o un ácido blando como la Ag^+ con una base blanda I^- produce los halogenuros sólidos más insolubles para los respectivos cationes. Por el contrario, los productos de un ácido duro con una base blanda, por ejemplo el Na^+ , o un ácido blando con una base dura, como el AgF , resultan en los halogenuros más solubles de la serie correspondiente, debido a que el enlace catión-anión es poco estable. De la misma manera es posible explicar la inexistencia de sulfuros de Ca^{2+} , o de otros ácidos duros, y justificar la existencia de óxidos y sulfatos de dichas especies. Por otra parte, la existencia de sulfuros minerales de elementos del grupo del Pt, y no de sus óxidos, representa un ejemplo del caso contrario.

Estos principios permiten la identificación de tendencias naturales en la distribución de las especies correspondientes. Por ejemplo, muchos iones con valores de $3 < \varphi < 10$ tienden a formar óxidos minerales, se encuentran enriquecidos en suelos y nódulos marinos de Fe-Mn, forman parte de fases minerales con mayor punto de fusión, y se encuentran menos empobrecidos en el manto. Igualmente, dichos iones forman los óxidos con mayor dureza, menor solubilidad y menor compresibilidad. Por otra parte, aquellos cationes con $\varphi < 4$ forman fluoruros minerales y son componentes mayoritarios en agua de ríos y océanos, así mismo en este grupo se incluyen iones que son nutrientes fundamentales para algunos seres vivos. De manera similar, aquellos cationes con $\varphi > 8$, son igualmente abundantes en agua de ríos y marina, y son nutrientes importantes para las plantas. Sin embargo, a diferencia de aquellas especies con bajo potencial iónico, estos cationes se encuentran formando parte de oxianiones, tales como sulfatos (S^{6+} en SO_4^{2-}), fosfatos (P^{5+} en PO_4^{3-}), nitratos (N^{5+} en NO_3^-) y arsenatos (As^{5+} en AsO_3^-), entre otros (Fig. 5.9).

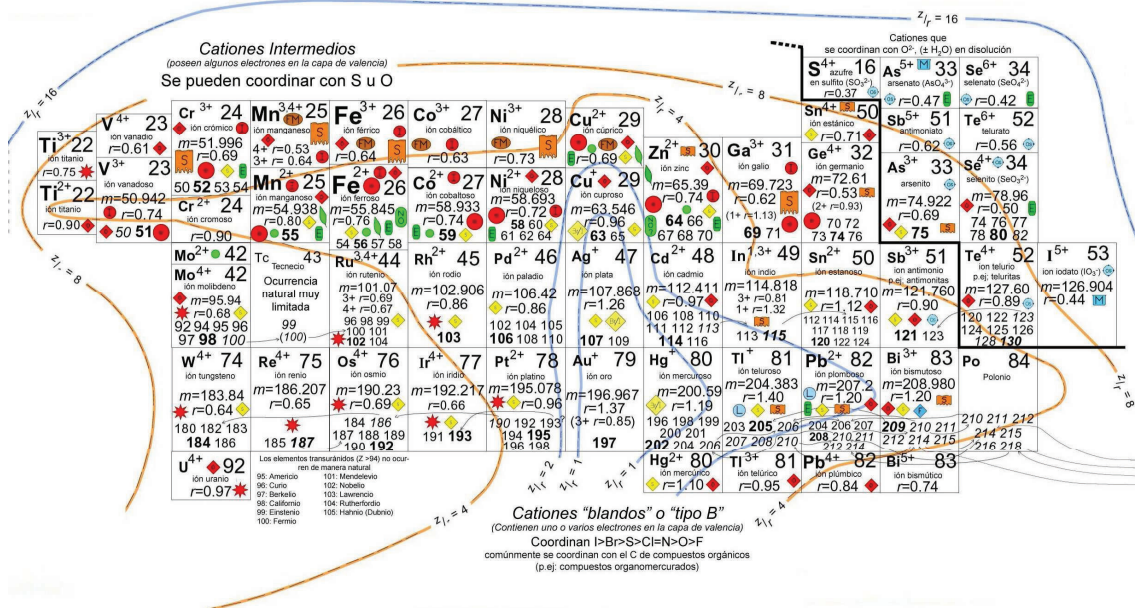


Figura 5.10 Cationes intermedios en la Tabla Periódica de los elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra

FUENTE: Bernal y Railsback (2008)

Los contornos equipotenciales para los aniones (Fig. 5.11) son similares a aquellos de los ácidos duros, sin embargo, a diferencia de los cationes, no se observan variaciones drásticas de ϕ , que varía entre $-1/2$ y -2 ; debido a que el aumento en la carga del anión conlleva, a su vez, un aumento en el radio iónico. Con respecto al comportamiento como solutos, la simbología permite observar que los aniones con valores más negativos de ϕ (bases duras), en la parte alta de la tabla periódica, presentan propiedades similares a sus análogos ácidos. Por el contrario, la parte baja de la tabla presenta a los aniones blandos: aquellos con valores de ϕ más cercanos a cero, y que preferentemente se coordinan con cationes blandos, formando sulfuros, bromuros, yoduros y teluros con ácidos blandos como Ag^+ y Au^+ . Por otra parte, de derecha a izquierda, o de F^- y Cl^- hasta C^{4-} y O^{2-} es la transición de aniones que forman minerales con cationes duros (por ejemplo K^+ y Na^+) hasta aquellos que forman minerales con cationes duros con valores de ϕ extremos (por ejemplo Al^{3+} y Si^{4+}).

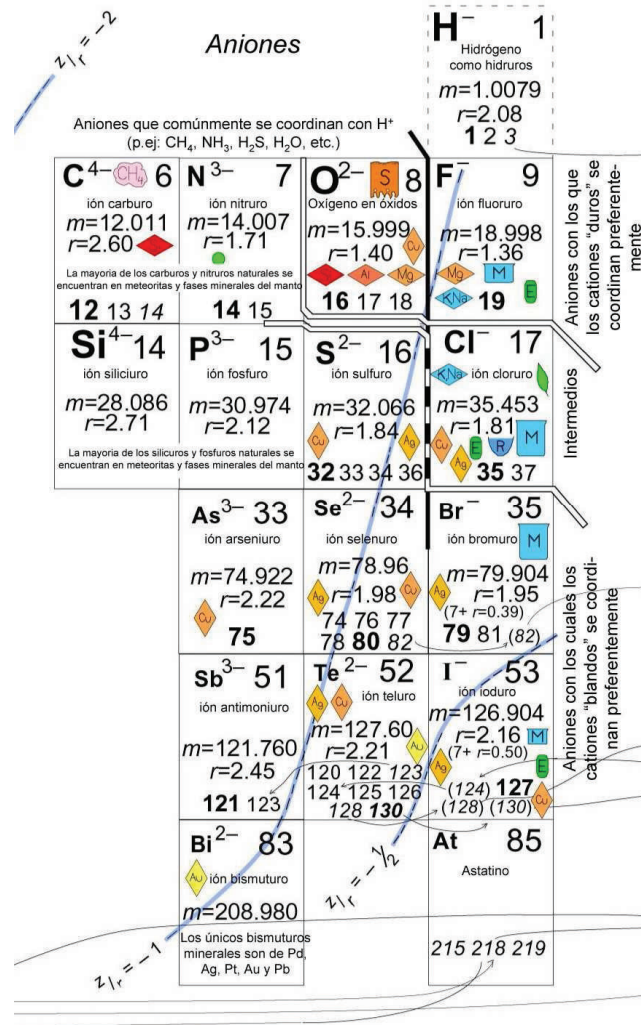
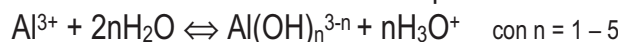


Figura 5.11 Aniones en la Tabla Periódica de los elementos y sus iones para Ciencias de la Tierra

FUENTE: Bernal y Railsback (2008)

La diferencia entre los cationes de bajo y alto ϕ puede ilustrarse a partir de la interacción de éstos con el ión O²⁻. Mientras que los iones de bajo ϕ sólo ejercen cierta atracción electrostática sobre el anión óxido, aquellos cationes con alto ϕ concentran tal cantidad de carga positiva que forman enlaces con el oxígeno de alto carácter covalente, difíciles de romper. Lo anterior adquiere mayor importancia al considerar que el oxígeno es el elemento más abundante en la Tierra e implica que la sola interacción catión-oxígeno es el principal regulador de los procesos de diferenciación geoquímica. Para ilustrar lo anterior, la interacción entre iones con diferente valor de ϕ y moléculas de H₂O resulta interesante. En una solución acuosa, los iones con valores menores de ϕ (por ejemplo Na⁺ y K⁺) solamente logran inclinar ligeramente el dipolo de las moléculas de H₂O hacia el centro de carga positiva, mientras que cationes con valores de ϕ ligeramente mayores (como Mg²⁺ y Ca²⁺) logran orientar de manera efectiva el dipolo de las moléculas de H₂O alrededor de ellos. Aquellos iones con valores mayores de ϕ (por ejemplo Al³⁺) inducen tal atracción al oxígeno de las moléculas del agua, que generan de manera casi espontánea reacciones de hidrólisis del tipo:



De tal manera que solamente es posible encontrar aluminio disuelto no ligado a oxígeno en ambientes muy ácidos, mientras que en ambientes menos ácidos o neutros el aluminio se encontrará formando complejos tipo hidróxido. Iones con mayor potencial iónico (por ejemplo C^{4+} , Si^{4+}) no existen como tal en solución acuosa, sino que se encuentran siempre coordinados por el ión óxido o hidróxido, por ejemplo CO_3^{2-} y $Si(OH)_4$ (este último comúnmente representado como H_4SiO_4). Finalmente, la interacción entre cationes con valores extremos de ϕ (por ejemplo N^{5+} , S^{6+}) con oxígeno tiene como resultado enlaces altamente covalentes, formando oxianiones muy estables, como NO_3^- y SO_4^{2-} . Los cationes de átomos muy pesados con alta carga (por ejemplo U^{6+} , W^{6+} y Mo^{6+}) también formarán oxianiones como UO_2^{2+} , WO_4^{2-} o MoO_4^{2-} , y solamente liberarán al oxígeno en presencia de una base más dura (como F^-) o al ser reducidos. La existencia de óxidos minerales puede ser explicada de manera similar a la especiación de los cationes en el medio acuoso (Figura 5.12).

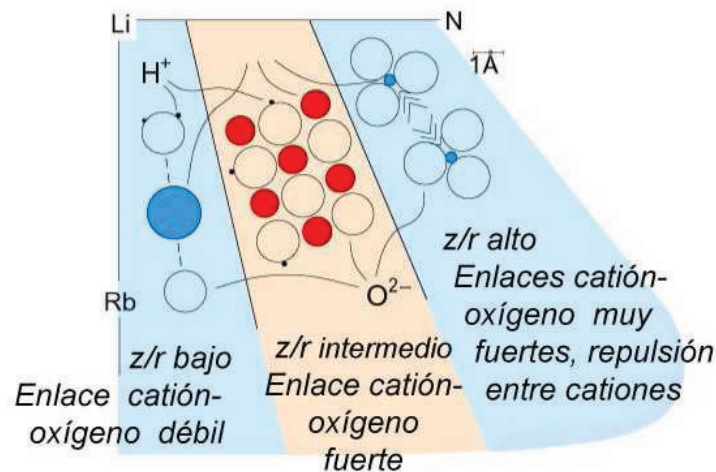


Figura 5.12 Modelo conceptual sobre el comportamiento de los óxidos de cationes duros e intermedios

FUENTE: Bernal y Railsback (2008)

Cationes con valores de ϕ bajos forman enlaces débiles con el ión óxido, por lo que no forman óxidos minerales, ni son retenidos en los suelos como óxidos o hidróxidos; estos cationes se disuelven fácilmente en agua, lo que los ha convertido en nutrientes importantes para plantas y algunos otros seres vivos (por ejemplo Na^+ , K^+). La incapacidad que tienen estos iones para formar enlaces estables con el ión O^{2-} también implica que estos cationes sólo son incorporados en las fases minerales de más baja temperatura (biotita, muscovita, feldespato-K) y, por lo tanto, en las últimas etapas de cristalización. Por otra parte, aquellos cationes con valores altos de ϕ (por ejemplo P^{5+} , N^{5+} , S^{6+} , entre otros) forman enlaces extremadamente estables con el ión óxido; sin embargo, la alta densidad de carga positiva del catión central ejerce atracción hacia los electrones del ión O^{2-} , polarizando efectivamente la distribución de electrones en el enlace catión-oxígeno hacia el centro del oxianión, evitando que éste pueda formar enlaces con otro catión a través del oxígeno y formar la base de una posible estructura del óxido mineral correspondiente. Lo anterior tiene como resultado no sólo la ausencia de óxidos minerales de este tipo de cationes, sino también que estos iones sean muy solubles en agua y, por lo tanto, abundantes en aguas naturales (dulces y/o marinas), y

que sean considerados como elementos incompatibles con fases minerales ígneas. Finalmente, aquellos cationes con ϕ intermedia, $4 < \phi < 10$ (por ejemplo Si^{4+} , Al^{3+}), forman enlaces con oxígeno relativamente fuertes, sin embargo, la densidad de carga en el centro del ión no es lo suficientemente alta como para evitar que el oxígeno pueda formar enlaces con otros cationes. De esta manera, estos iones pueden formar óxidos e hidróxidos minerales, e incorporarse a fases minerales ígneas de alta temperatura que se forman en las etapas tempranas de la cristalización magmática. Su estabilidad como óxidos y/o hidróxidos les confiere poca solubilidad en agua y, por ende, son relativamente poco abundantes en aguas naturales. Es necesario recalcar que esta representación no necesariamente implica que todos los iones participarán en los procesos de diferenciación geoquímica como iones libres. Esto es particularmente cierto para los cationes con alto ϕ , los cuales se encontrarán en la mayoría de los casos unidos a iones óxido y/o hidróxido. De manera general, no es posible encontrar cationes con estado de oxidación $> 3+$ que no estén unidos a una base dura, típicamente O^{2-} y/o F^- y/o OH^- .

El uso de ϕ como factor de clasificación debe ser utilizado con precaución debido a que el radio iónico de cada ión y por lo tanto su ϕ es dependiente del número de coordinación (NC). Hay algunos elementos que pueden adoptar distintos NC, siendo el Al^{3+} , probablemente, el caso más notable. Este ión puede ocupar de manera indistinta sitios tetraédricos (NC=4) y octaédricos (NC=6) en la estructura de diversos minerales, por ejemplo las arcillas, lo que implica que dentro de la estructura de un mineral, los iones Al^{3+} pueden presentar dos radios iónicos diferentes (0,39 y 0,535 Å) y por ende valores distintos de ϕ (7,69 y 5,60), dependiendo del sitio en la estructura que ocupen. Conclusiones similares pueden obtenerse de otros iones con comportamiento similar al Al^{3+} , tales como Fe^{3+} y Mg^{2+} , entre otros.

5.3.5.2 Resultados obtenidos

La especiación de los elementos presentes en el agua de la zona saturada en las estaciones I a X del área de estudio fue calculada a través del código Visual MINTEQ 2.21 (Gustafsson, 2003). Los resultados de algunos de los elementos evaluados son presentados en la tabla 5.17.

Las especies presentes en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande, de acuerdo a los resultados obtenidos a través del modelado son consistentes con el marco teórico analizado en el apartado anterior.

De esta forma pueden corroborarse (Fig. 5.9) las características de cationes “duros” o “Tipo A” de los siguientes elementos presentes en el agua subterránea: Al, Th, Ti y Zr, los cuales coordinan con OH^- (o H_2O) en disolución; Mo y U, que coordinan con NO_3^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} y Ba, Ca, Cs y Mg, los cuales coordinan con H_2O , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} .

Entre los cationes intermedios (Fig. 5.10), se encuentran aquellos que coordinan con O^{2-} ($\pm \text{H}_2\text{O}$), esto es As^{5+} y Se^{6+} ; y los que pueden coordinar con S u O: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} y Zn^{2+} . El Cd^{2+} , el Cu^{2+} y el Pb^{2+} son considerados cationes “blandos”. Obsérvese que en el área de estudio, el cadmio particularmente coordina también con el ión cloruro.

Finalmente, el ión fluoruro (Fig. 5.11) es uno de los aniones con los cuales los cationes duros coordinan preferentemente, de allí que, si bien en el área de estudio el

mayor porcentaje se halla como ión libre, existe una proporción de hasta aproximadamente 7% en la que se halla coordinado con Mg, Ca y Na.

Tabla 5.17 Especiación de elementos presentes en la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Componente	Especies (% del total)
Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (98,4-99,4%)
As	HAsO_4^{2-} (82-95%) ; H_2AsO_4^- (5-17%)
Ba	Ba^{2+} (88-97%) ; $\text{BaSO}_4(\text{ac})$ (2-9%)
Ca	Ca^{2+} (80-94%) ; $\text{CaSO}_4(\text{ac})$ (2-13,5%)
Cd	Cd^{2+} (50-82%) ; $\text{CdCO}_3(\text{ac})$ (5-23%) ; CdCl^+ (8-28%)
Co	CoOH^{2+} (100%)
Cs	Cs^+ (98-99,8%)
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{ac})$ (92-98%) ; $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (2-7%)
Cu	$\text{CuCO}_3(\text{ac})$ (86-88%) ; $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (5-7,5%) ; $\text{Cu}(\text{OH})^+$ (3-4%)
F	F^- (92,9-98,5) ; MgF^+ (0,7-5) ; CaF^+ (0,08-1,5) ; $\text{NaF}(\text{ac})$ (0,27-1,12)
Fe	Fe^{2+} (80-94%) ; $\text{FeSO}_4(\text{ac})$ (2-15%)
Mg	Mg^{2+} (82-95%) ; MgSO_4 (1,7-11%)
Mn	Mn^{2+} (52-81%) ; $\text{MnCO}_3(\text{ac})$ (11-42%) ; $\text{MnSO}_4(\text{ac})$ (1-8%)
Mo	MoO_4^{2-} (62-95%) ; $(\text{Ca},\text{Mg})\text{MoO}_4(\text{ac})$ (5-39%)
Ni	Ni^{2+} (56-70%) ; $\text{NiCO}_3(\text{ac})$ (7-20%) ; NiHCO_3^+ (15-18%)
Pb	$\text{PbCO}_3(\text{ac})$ (77-82%) ; $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (5-7,5%) ; PbOH^+ (6%)
Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_3$ (51%) ; HSbO_2 (49%)
Se	SeO_4^{2-} (99,9%)
Si	H_4SiO_4 (98-99,5%)
Sr	Sr^{2+} (83-95%) ; $\text{SrSO}_4(\text{ac})$ (2-12%)
Th	$\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ (30-40,2%) ; ThF_3^+ (29-32%) ; $\text{ThF}_4(\text{ac})$ (28-35%)
Ti	$\text{Ti}(\text{OH})_4$ (99,9%)
U	$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (42-85%) ; $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (15-57%)
V	$\text{V}(\text{OH})_3^+$ (46-96%) ; $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ (3-53%)
Zn	Zn^{2+} (45-76%) ; $\text{ZnCO}_3(\text{ac})$ (12-42%)
Zr	ZrF_5^- (100%)

5.3.6 Índices de saturación

La investigación sobre el estado de saturación del agua en los diversos minerales se lleva a cabo habitualmente a partir del cálculo de su índice de saturación (IS).

El IS de una especie mineral se calcula mediante la expresión:

$$\text{IS} = \log (\text{IAP}/\text{K})$$

Donde IAP es el producto de las actividades de los iones involucrados y K es el producto de solubilidad de la reacción.

Si el valor del IS de una especie mineral es igual a cero, quiere decir que el sólido y la solución están en equilibrio y no se producirán ni disolución ni precipitación del mineral.

Si $IS > 0$ la solución está teóricamente sobresaturada en esa especie mineral y se podrá producir su precipitación.

Si $IS < 0$ la solución está teóricamente subsaturada en ese sólido y si el mismo estuviese presente se podría producir su disolución.

Se define saturación para intervalos -0,5 a 0,5. Valores negativos muy alejados de este intervalo indican que la fase no se encuentra presente o bien está presente pero no es reactiva y no se alcanzaría el equilibrio (impedido por la cinética). Valores positivos mucho más elevados de cero indicarían impedimentos cinéticos para la precipitación de la fase mineral (Pont Castillo *et al.*, rev. 2010).

No obstante, debe considerarse que aún excediendo el producto de solubilidad con respecto a una fase sólida, si se incrementa la concentración de una solución, no se formará una nueva fase hasta que se alcance un cierto grado de sobresaturación (Stumm, 1992). Los núcleos estables solo pueden ser formados después de que una barrera de energía de activación ha sido superada, de forma tal que pueden encontrarse soluciones sobresaturadas respecto a un mineral sin que se produzca la precipitación del mismo.

Los índices de saturación fueron calculados a través del código Visual MINTEQ 2.21 (Gustafsson, 2003) y el programa WATEQ4F (Plumer *et al.*, 1976) para el agua subterránea considerando las estaciones I a X del área de estudio. Los resultados obtenidos para algunos minerales son presentados en la tabla 5.18.

De acuerdo al rango calificado de saturación, el agua subterránea podría considerarse mayormente en equilibrio, con excepciones en ciertas estaciones, con los siguientes minerales: aragonita, BaHAsO₄·H₂O, barita, calcita, cristobalita y rutilo. Con gran variabilidad entre estaciones, se presenta también un estado de equilibrio en algunas de ellas con: bohemita, siderita, SiO₂(am, gel) y smithsonita.

Teniendo en cuenta que también se encuentran cercanos al equilibrio los índices de saturación respecto de calcedonia, podría considerarse que el agua se halla saturada en general respecto de la sílice (SiO₂). Los valores más alejados del equilibrio con este óxido se presentan para el cuarzo, cuyo rango de IS oscila entre 0,085 y 1,45.

En general se encuentran soluciones sobresaturadas respecto de diversos minerales de Al y de Fe tales como Al(OH)₃, diásporo (AlO(OH)), gibbsita (Al(OH)₃), greenalita (Fe₃Si₂O₅(OH)₄), halloysita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), hematita (Fe₂O₃), hercynita (Fe²⁺Al₂O₄), los minerales de arcilla illita (K,Ca,Na,H₂O)_x(Al,Mg,Fe)₂(Si_{4-x}Al_x)O₁₀(OH)₂, imogolita ((HO)SiO₃Al₂(OH)₃), montmorillonita (Ca_{0,5}(MgAl₃)Si₈O₂₀(OH)₄*xH₂O) y el filosilicato caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄). Estados de sobresaturación también se presentan para compuestos como Co(OH)₃, FeCr₂O₄, ThO₂, V₂O₄ y VO(OH)₂.

Estos resultados son consistentes con el marco teórico establecido en el inciso anterior de acuerdo al cual cationes con ϕ intermedia ($4 < \phi < 10$), forman enlaces con oxígeno relativamente fuertes con una densidad de carga en el centro del ión que no es lo suficientemente alta como para evitar que el oxígeno pueda crear enlaces con otros

cationes con los cuales forma óxidos e hidróxidos minerales muy poco solubles en agua. La presencia permanente de estas fases sólidas y los tiempos de contacto naturales en el agua subterránea, favorecen el establecimiento tanto de condiciones de equilibrio como de sobresaturación entre ésta y el sustrato.

Tabla 5.18 Índices de saturación mineral en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande

MINERAL	ESTACIÓN									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Al(OH) ₃ (Suelo)	1,03	0,58	1,06	0,92	0,02	0,96	0,08	0,11	1,80	
Anhidrita	-2,48	-2,35	-1,96	-2,67	-2,41	-2,03	-2,25	-2,73	-2,27	-2,31
Aragonita	-0,11	0,67	0,59	-0,57	-0,10	0,07	-0,08	-0,67	-0,47	-0,24
BaHAsO ₄ :H ₂ O	-1,51	0,12	0,12	0,08	-0,51	-0,01	-0,12	-0,96	-0,04	0,10
Barita	-0,46	-0,04	0,25	-0,42	-0,27	0,02	-0,05	-0,61	-0,16	-0,07
Bixbyita									30,35	
Boehmita	0,74	0,30	0,77	0,63	-0,27	0,68	-0,21	-0,18	1,52	
Calcita	0,04	0,81	0,73	-0,43	0,04	0,21	0,07	-0,53	-0,33	-0,10
Calcedonia	0,24	0,81	0,86	0,66	0,90	0,71	0,90	-0,37	0,94	0,65
Caolinita	4,59	4,83	5,90	5,21	3,88	5,39	4,00	1,53	7,54	
Co(OH) ₃				9,36	10,71	9,98	9,50		9,40	10,23
Cristobalita	0,04	0,61	0,66	0,46	0,70	0,51	0,70	-0,57	0,74	0,45
Cuarzo	0,69	1,26	1,45	1,11	1,35	1,16	1,35	0,09	1,39	1,10
Cu(OH) ₂				-2,34	-2,29			-1,83		-0,92
CuF ₂				-17,38	-19,12			-17,27		-16,34
CuSO ₄				-15,09	-15,86			-15,07		-14,05
Cuprita						2,63				
Diásporo	2,45	2,00	2,48	2,34	1,44	2,38	1,50	1,53	3,22	
Dolomita	-0,10	1,15	1,11	-0,88	0,13	0,41	0,25	-1,01	-0,44	0,00
FeCr ₂ O ₄	0,79	1,83	3,76	0,10		1,84	0,71	0,00	0,73	
Fluorita	-1,47	-0,93	-0,78	-0,64	-1,36	-0,57	-0,24	-0,61	-0,24	-0,29
Gibbsita (C)	1,58	1,13	1,61	1,47	0,57	1,51	0,63	0,66	2,35	
Greenalita	2,37	5,91	7,07	-0,32	3,36	4,57	2,33	-1,09	2,89	4,00
Halita	-6,65	-6,89	-6,07	-6,51	-6,55	-6,07	-5,75	-5,90	-5,61	-5,29
Halloysita	2,45	2,69	3,76	3,07	1,74	3,25	1,86	-0,61	5,40	
Hematita	15,00	15,50	16,60	13,20	14,00	15,40	13,50	12,80	14,70	15,00
Hercynita	5,69	5,59	6,90	4,28	3,55	5,97	3,32	3,09	6,93	
Illita	3,20	5,00	6,50	2,90	3,90	4,50	4,00	-1,20	7,60	
Imogolita	2,33	2,01	3,02	2,53	0,97	2,67	1,09	-0,12	4,58	
Magnesita	-1,29	-0,81	-0,77	-1,60	-1,07	-0,95	-0,97	-1,64	-1,25	-1,05
Montmorillonita	3,80	6,00	6,90	2,70	4,40	4,90	4,40	-1,00	8,00	
Rutilo	0,45	0,54	0,58	1,16	0,62	0,85	0,60	-0,17	0,73	0,80
ScAsO ₄	0,99	1,08	1,45	3,36	1,52	2,66	1,99	1,08	2,66	2,75
Sepiolita	-1,76	1,46	1,55	-1,80	1,17	0,51	0,99	-3,92	0,02	0,04
Siderita	-0,19	0,34	0,76	-1,02	-0,55	0,14	-0,71	-1,12	-0,28	0,03
SiO ₂ (am.gel)	-0,60	-0,03	0,02	-0,18	0,06	-0,13	0,06	-1,21	0,10	-0,19
Smithsonita	0,05	-0,87	-1,21	-1,28	0,21	-1,13	-0,37	-0,83	-0,23	0,06
Thenardita	-8,63	-8,76	-7,76	-7,94	-7,99	-7,39	-6,96	-7,06	-6,88	-6,52
ThO ₂					5,36		4,91		3,76	4,45
UO ₂ (OH) ₂ (beta)	-4,11	-4,94	-5,04	-4,73	-4,92	-4,87	-5,05	-5,70	-4,93	-5,23
V ₂ O ₄	2,47	3,55	3,75	3,57	3,80	3,86	4,31	3,26	4,10	4,28
Vaterite	-0,54	0,24	0,16	-1,00	-0,53	-0,36	-0,51	-1,10	-0,90	-0,67
VO(OH) ₂	1,59	2,67	2,87	2,69	2,92	2,98	3,42	2,38	3,22	3,39
Yeso	-2,23	-2,10	-1,71	-2,42	-2,16	-1,78	-2,00	-2,48	-2,02	-2,06
ZnCO ₃	-0,05	-0,97	-1,31	-1,38	0,11	-1,23	-0,47	-0,93	-0,33	-0,04

Aquellos minerales respecto a los cuales el agua subterránea se encuentra en estado de subsaturación, por ausencia o debido a impedimentos cinéticos para su precipitación en el acuífero freático, son: los carbonatos magnesita ($MgCO_3$), siderita ($FeCO_3$) y vaterita ($CaCO_3$), los sulfatos anhidrita ($CaSO_4$ anhidro), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y thenardita, la halita ($NaCl$) y la fluorita (CaF_2). El agua también se encuentra subsaturada respecto de sulfato, fluoruro e hidróxido de Cu (II),

La presencia de yeso, sin embargo, ha sido comprobada por difracción de rayos X (Figs. 4.3 y 4.8) en las estaciones III y IX a 18 y 20 m.b.b.p respectivamente.

Una relación importante es la establecida entre los límites de solubilidad para fluorita y calcita, en tanto estos proveen un control natural sobre la composición del agua, particularmente en el nivel de fluoruros, debido a que las actividades de calcio, fluoruro y carbonato son interdependientes (Handa, 1975; Kundu *et al.*, 2001). La figura 5.13 exhibe, de acuerdo a lo señalado arriba, que todas las muestras están subsaturadas respecto a fluorita, mientras que la mayoría se hallan cercanas al equilibrio con calcita, excepto dos de ellas (estaciones II y III) que se encuentran ligeramente sobresaturadas.

La presencia de calcita ha sido probada por difracción de rayos X en las muestras más someras de las estaciones VIII y X (Figs. 4.7 y 4.9)

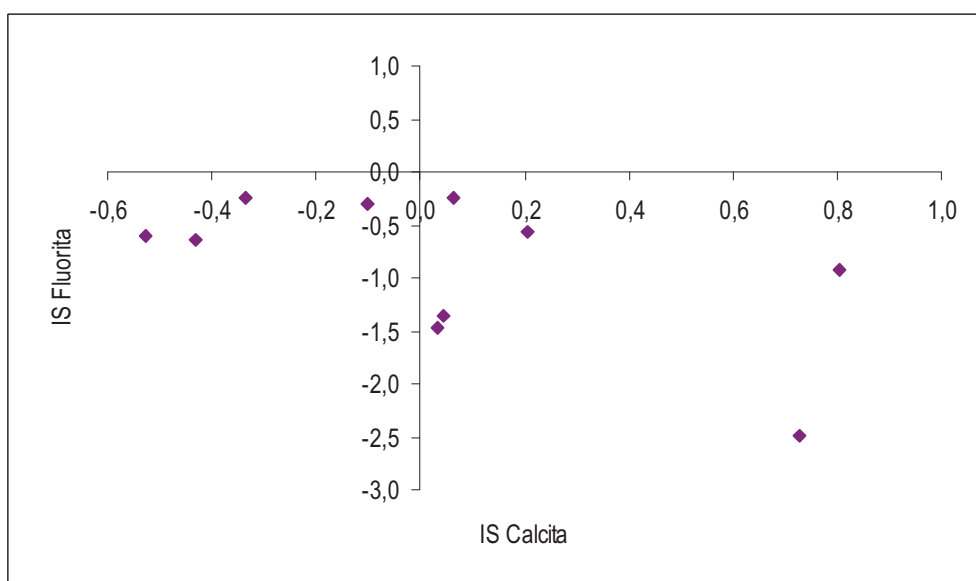


Figura 5.13 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y fluorita

Respecto a la dolomita el estado de saturación del agua presenta una gran variabilidad entre estaciones. Sin embargo, si se correlacionan los IS respecto de calcita y dolomita como puede observarse en la figura 5.14 se obtiene una correlación elevada ($R^2=0,96$). Las correlaciones de ambos minerales con sepiolita, si bien de menor intensidad, también son positivas y fuertes (Fig. 5.15 y 5.16). De acuerdo a Jacks *et al.* (2005), la calcreta actúa como sumidero de fluoruros y por otra parte ha sido encontrado que la sepiolita contiene una cantidad considerable del ión F^- en las posiciones de los oxhidrilos, por lo tanto las relaciones de equilibrio con estas especies podrían estar involucradas en el mecanismo de formación de agua con alto contenido de fluoruros.

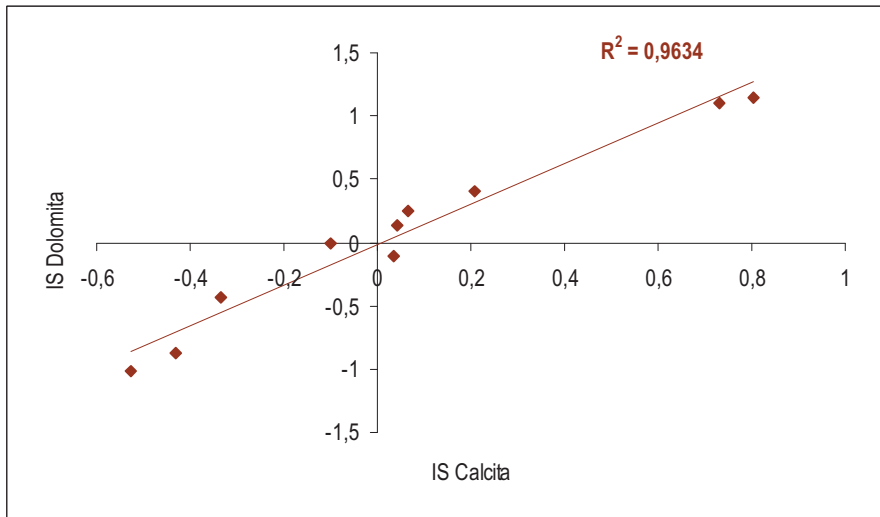


Figura 5.14 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y dolomita

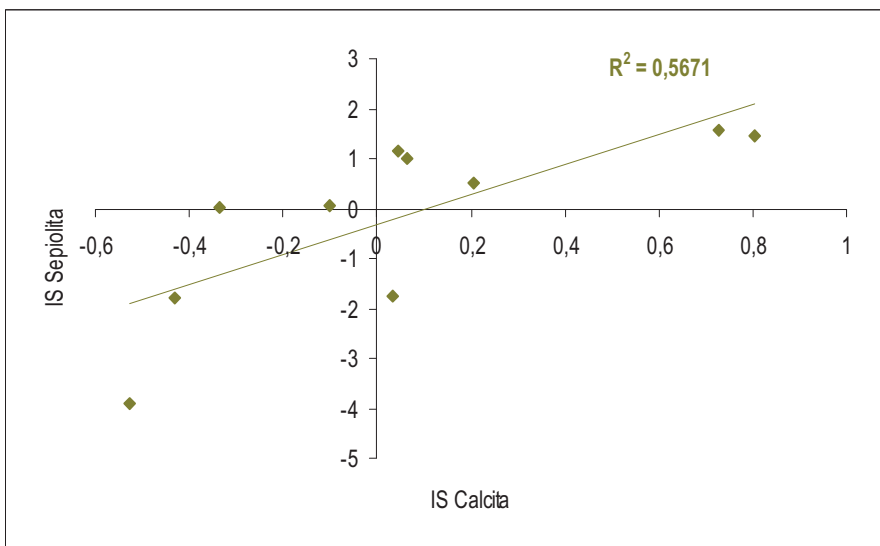


Figura 5.15 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de calcita y sepiolita

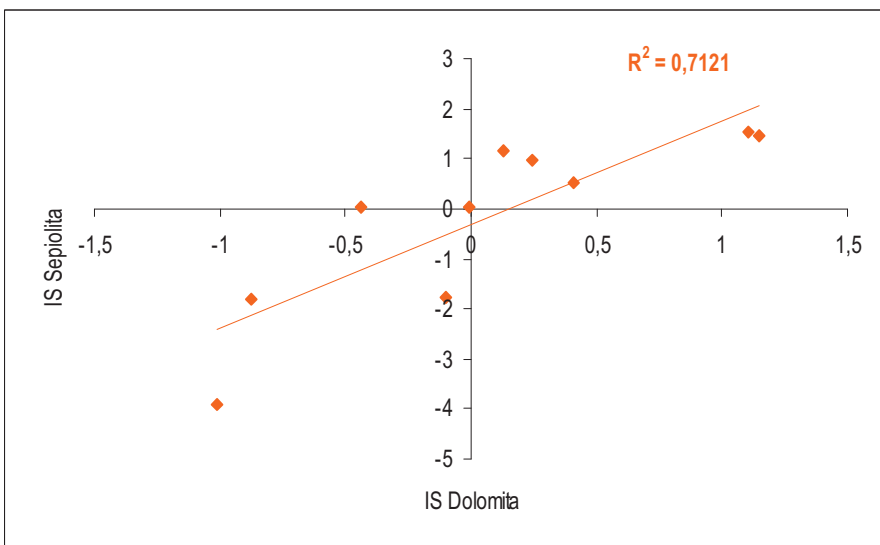


Figura 5.16 Correlación entre los índices de saturación del agua subterránea respecto de dolomita y sepiolita

Finalmente, el establecimiento de las relaciones de equilibrio entre los minerales presentes en los sedimentos loésicos y el agua, tanto intersticial como de la zona saturada, regulará la movilidad de los iones en el sistema, imprimiendo a las mismas sus características hidroquímicas y determinando su calidad para diversos usos.

5.3.7 Calidad para consumo ganadero y humano. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas

Son escasos los datos que se poseen sobre la participación y distribución de los elementos minoritarios y traza en aguas subterráneas someras en Argentina.

En ese sentido, Galindo *et al.* (1999) han llevado a cabo un trabajo de investigación en la cuenca inferior del río Salado, en lo que se conoce como Pampa Deprimida, evaluando la aptitud del agua subterránea para la ganadería, seleccionando para la discusión de su trabajo los elementos V, U, Se, Sb, Mo, Cr, Cu, Zn, As, Fe, Mn, Si, Cd, Hg, y Pb y efectuando un análisis estadístico de sus correlaciones. Concluyeron que la distribución de los elementos traza no responde a la dirección de flujo regional y que probablemente respondan a la morfología, distribución de los diferentes tipos de suelo y las variables climáticas.

De acuerdo a Sager (2000) dadas las características de los sistemas productivos imperantes en nuestro país y los alimentos asociados podemos decir que para cada uno de ellos debería haber una calidad de agua óptima, sin embargo no hay suficientes trabajos que nos permitan hacer estas diferencias.

En Argentina se han realizado numerosos estudios sobre la nutrición mineral en animales, los cuales identificaron distintas áreas caracterizadas por deficiencias en suelos, forrajes y detectada en los niveles de micronutrientes en suero sanguíneo. Sin embargo no existen estudios sobre el contenido en aguas ni sobre sus posibles interacciones. La información sobre calidad de aguas en áreas rurales es escasa, especialmente cuando se considera los elementos minoritarios (Galindo *et al.*, 1999).

Dada la importancia de la distribución de los sedimentos loésicos en áreas intensamente productivas de nuestro país, resulta entonces de interés evaluar el contenido y la distribución de elementos minoritarios y traza en las aguas subterráneas del acuífero freático en nuestra zona de estudio, como contribución al conocimiento de los parámetros que afectan a los sistemas productivos regionales.

Con este fin, se analizará a continuación, la aptitud de agua para la ganadería considerando los límites máximos para sustancias tóxicas de acuerdo a las recomendaciones de la FAO (Tanji y Kielen, 2002). La información original sobre las mismas puede hallarse en la tabla 5.19.

Tabla 5.19 Recomendaciones para niveles de sustancias tóxicas en aguas de consumo para el ganado

Constituent	Upper limit (mg/litre)	Constituent	Upper limit (mg/litre)
Arsenic (As)	0.025 ¹	Nickel (Ni)	1.0
Boron (B)	5.0	Nitrate + nitrite (NO ₃ -N + NO ₂ -N)	100
Cadmium (Cd)	0.05 ²	Nitrite (NO ₂ -N)	10
Chromium (Cr)	0.05 ³	Selenium (Se)	0.05
Copper (Cu)	0.5-5.0 ⁴	Uranium (U)	0.2
Lead (Pb)	0.1	Vanadium (V)	0.1
Mercury (Hg)	0.01 ⁵	Zinc (Zn)	24 ⁶
Molybdenum (Mo)	0.5		

¹ Upper limit recommended by FAO is 0.2 mg/litre.
² Upper limit recommended by CCME is 0.08 mg/litre.
³ Upper limit recommended by FAO is 1.0 mg/litre.
⁴ 0.5 mg/litre for sheep, 1.0 mg/litre for cattle and 5.0 mg/litre for swine and poultry.
⁵ Upper limit recommended by CCME is 0.003 mg/litre.
⁶ Upper limit recommended by CCME is 50 mg/litre.

Source: FAO, 1985b, and CCME, 1999b.

FUENTE: Tanji y Kielen (2002)

Una de las primeras consideraciones que debe hacerse al evaluar la calidad del agua destinada al consumo del ganado es el contenido de sales solubles que posee. Tanji y Kielen (2002) presentan una tabla con la clasificación de acuerdo a este criterio, según la cual aguas con contenidos menores de 1.000 mg.L⁻¹ (< 1,5 dS.m⁻¹) son consideradas excelentes para todas las clases de ganado y de aves, mientras que aguas con contenidos entre 1000 y 3000 mg.L⁻¹ (1,5- 5 dS.m⁻¹) en general resultan muy satisfactorias para todas las clases de ganado.

En base a dicha clasificación, las aguas subterráneas analizadas en la cuenca del arroyo Napostá pueden considerarse excelentes en la cuenca alta y casi toda la cuenca media, y muy satisfactorias en la parte baja de la cuenca media y en la cuenca baja.

La concentración de nitritos y nitratos (Tabla 5.13) no excede los niveles estipulados como límites en la tabla 5.19, de modo que estos iones no constituyen un riesgo para el consumo animal.

En lo que respecta a los elementos minoritarios, traza y ultratrazas cuyas concentraciones máximas recomendadas figuran en la tabla 5.19, en general los tenores máximos obtenidos para el área de estudio (Tablas 5.14 a 5.16) se hallan por debajo del límite establecido por la FAO, a excepción del arsénico y del vanadio, cuyas concentraciones exceden los límites recomendados en la mayor parte de las muestras analizadas (Fig. 5.17)

De acuerdo a los resultados obtenidos el arsénico y el vanadio constituyen factores limitantes para el uso del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande con fines de bebida para el ganado, a excepción del agua captada en la cuenca alta y la parte superior de la cuenca media, donde sus tenores se hallan dentro de los niveles recomendados por la FAO.

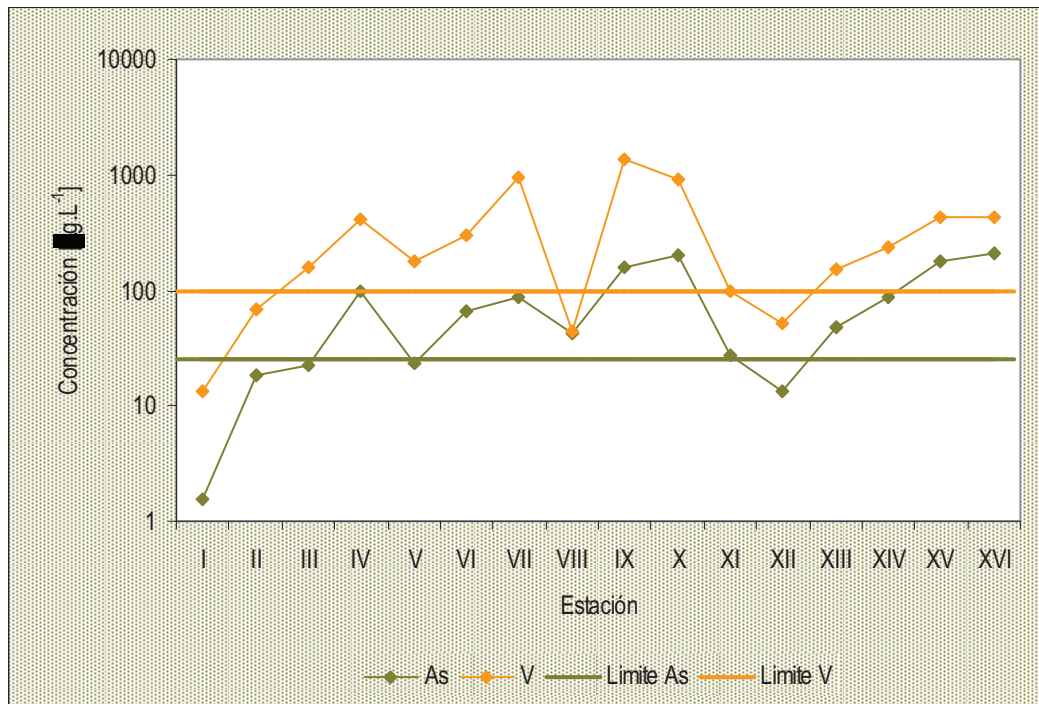


Figura 5.17 Niveles de arsénico y vanadio en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos como agua de bebida para el ganado

Con respecto a la calidad de las aguas subterráneas de la cuenca del arroyo Napostá Grande para consumo humano y en base a los resultados presentados en las tablas 5.14 a 5.16 puede establecerse que Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, y Pb no generan riesgo para la salud, en tanto presentan concentraciones por debajo de los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA) en su Capítulo XII, artículo 982. Mercurio y plata se hallan por debajo de los límites de detección de modo que tampoco representan peligro para el consumo.

Sin embargo, existen ciertos elementos que se encuentran en concentraciones por encima de las establecidas por el CAA en algunas de las estaciones, ellos son el aluminio, el hierro y el arsénico. Las variaciones de hierro y aluminio a lo largo de la cuenca son presentadas en la figura 5.18.

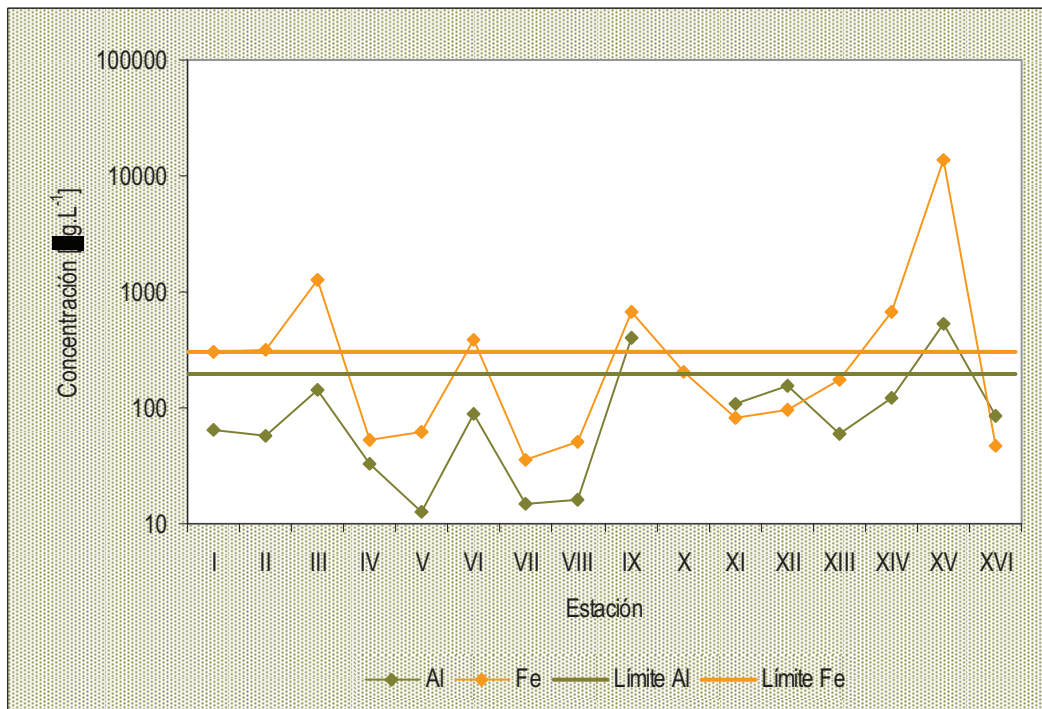


Figura 5.18 Niveles de hierro y aluminio en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos por el Código Alimentario Argentino para aguas de consumo humano

La figura 5.19 presenta el contenido de arsénico total a lo largo de la cuenca del arroyo Napostá Grande, tanto en el acuífero freático (Tabla 5.11) representado por ZS, como en el agua intersticial en las distintas profundidades evaluadas (Tabla 5.9) representadas por ZNS 1 a ZNS 3 en sentido descendente. Se muestran también los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino (Resolución Conjunta SPReI N° 34/2012 y SAGyP N° 50/2012) y la Organización Mundial de la Salud en aguas para consumo humano.

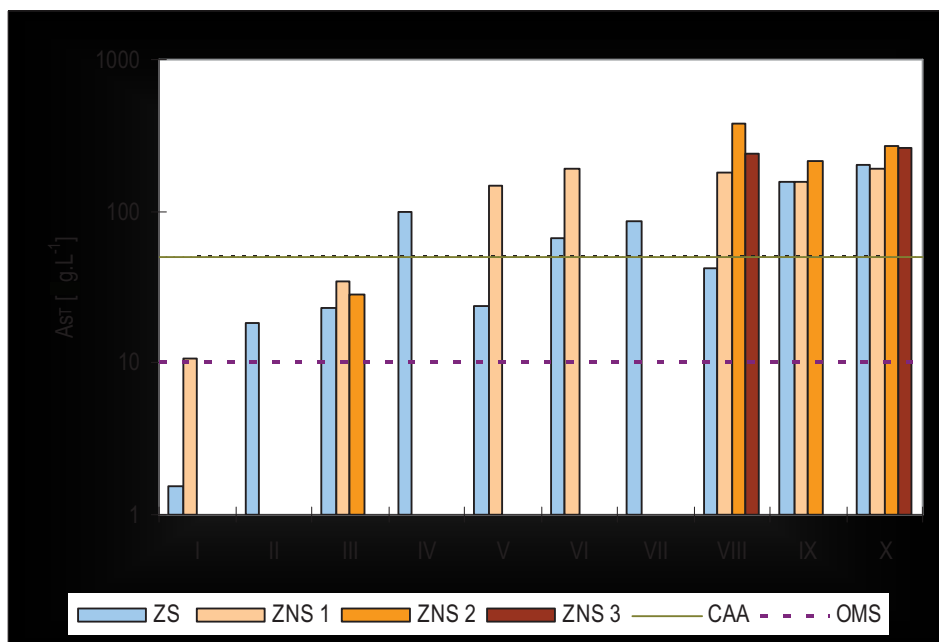


Figura 5.19 Variación en las concentraciones de arsénico total en el agua subterránea (ZS) y en el agua intersticial a distintas profundidades (ZNS) en la cuenca del arroyo Napostá Grande

El arsénico constituye, junto con el flúor (Fig. 5.5), uno de los principales limitantes para el uso del agua de la región como agua para consumo.

En lo que respecta a la cuenca del arroyo Napostá Grande, solamente puede considerarse potabilizable y apta para su consumo el agua proveniente del acuífero freático en la cuenca superior y, con el resguardo respecto de los niveles límites establecidos por la OMS para el arsénico, el agua proveniente de la parte más alta de la cuenca media, hasta la estación Tres Picos. Estos resultados son coincidentes con aquellos obtenidos por Carrica (1998).

5.3.8 Calidad para riego. Riesgo de salinización y alcalinización. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas

La aptitud de un agua para riego no está determinada solamente por el total de sales presentes sino también por el tipo de sales. Varios problemas del suelo y de los cultivos se desarrollan cuando el contenido de sales aumenta y pueden ser requeridas prácticas especiales para mantener rendimientos de cultivos aceptables. La calidad del agua o su aptitud para el uso es juzgada sobre la potencial severidad de los problemas que podrían desarrollarse mediante su uso durante mucho tiempo. Los problemas pueden variar en tipo y grado y son modificados por el suelo, el clima y el cultivo, como también por la habilidad y el conocimiento del usuario. De modo que su aptitud para el uso está determinada por las condiciones de uso, las cuales afectan la acumulación de los constituyentes del agua y pueden restringir el rendimiento de los cultivos. Los problemas del suelo más comúnmente encontrados y utilizados como base para evaluar la calidad del agua son aquellos relacionados con la salinidad, la velocidad de infiltración, la toxicidad y otros, denominados misceláneas, entre los que se incluyen, por ejemplo, las altas concentraciones de nitrógeno. Existe un problema de salinidad si la sal se acumula en la zona de raíces de los cultivos a una concentración que causa la pérdida de rendimiento. En cuanto a la velocidad de infiltración, los dos factores más comunes que la afectan son la salinidad del agua (cantidad de sales totales) y el contenido de sodio en relación al contenido de calcio y magnesio. Un agua altamente salina incrementará la infiltración, mientras que un agua de baja salinidad o un agua con una alta relación sodio a calcio disminuirán la infiltración. Los problemas de toxicidad ocurren si ciertos constituyentes en el suelo o en el agua son captados por las plantas y se acumulan en concentraciones lo suficientemente altas para causar daños a los cultivos o reducir sus rendimientos. El grado del daño depende de la captación y de la sensibilidad del cultivo. Los iones de preocupación en este sentido son el cloruro, el sodio y el boro (Ayers y Westcot, 1994). Una guía de los valores para calificar la aptitud de las aguas para riego de acuerdo a los problemas descriptos puede hallarse en la tabla 5.20.

Tabla 5.20 Valores guía para la interpretación de aguas para riego

Potencial Problema de Riego		Unidades	Grado de restricción		
			Ninguno	Leve a moderado	Severo
Salinidad					
	CE	dS.m ⁻¹	< 0,7	0,7 – 3,0	3,0
	o				
	STD	mg.L ⁻¹	< 450	450 – 2.000	> 2.000
Infiltración (evaluar usando CE and RAS juntos)					
	RAS = 0 – 3	y EC =	> 0,7	0,7 – 0,2	< 0,2
	= 3 – 6	=	> 1,2	1,2 – 0,3	< 0,3
	= 6 – 12	=	> 1,9	1,9 – 0,5	< 0,5
	= 12 – 20	=	> 2,9	2,9 – 1,3	< 1,3
	= 20 – 40	=	> 5,0	5,0 – 2,9	< 2,9
Toxicidad específica del ión (afecta cultivos sensibles)					
	Sodio				
	riego superficial	RAS	< 3	3 – 9	> 9
	riego por aspersión	mEq.L ⁻¹	< 3	> 3	
	Cloruro				
	riego superficial	mEq.L ⁻¹	< 4	4 – 10	> 10
	riego por aspersión	mEq.L ⁻¹	< 3	> 3	
	Boro	mg.L ⁻¹	< 0,7	0,7 – 3,0	> 3,0
	Elementos traza				
Efectos misceláneos (afectan a cultivos susceptibles)					
	Nitrógeno (NO ₃ - N)	mg.L ⁻¹	< 5	5 – 30	> 30
	Bicarbonato (HCO ₃)				
	(solamente aspersión indirecta)	mEq.L ⁻¹	< 1,5	1,5 – 8,5	> 8,5
	pH		Rango Normal 6,5 – 8,4		

Respecto a la salinidad, los resultados reportados para la conductividad eléctrica (CE) y los STD en la cuenca del arroyo Napostá Grande (Tabla 5.12) indican que las aguas del acuífero freático no poseen ningún grado de restricción en la cuenca alta, mientras que en el resto del área de estudio, los valores obtenidos revelan una limitación leve a moderada, la cual aumenta en el sentido de flujo desde el área de recarga hacia el área de descarga.

En lo que concierne al potencial problema de infiltración, una de las formas habituales de representarlo es a través del diagrama de Riverside, el cual establece los peligros de alcalinización y salinización del suelo. La figura 5.20 presenta los resultados obtenidos en este sentido para el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande. Como puede observarse, las características en términos de conductividad eléctrica y de contenido catiónico le confieren a la mayoría de las aguas un alto riesgo de salinización y un amplio rango de riesgo de alcalinización para propósitos agrícolas.

La toxicidad específica del sodio, evaluada a través del RAS (datos no mostrados) indica la existencia de un riesgo leve a moderado desde la cuenca alta y hasta la zona en que se ubican las estaciones III y XIII (ambas con RAS = 6,4). A partir de allí y en el sentido del flujo, todos los índices superaron el límite de 9 indicando un riesgo de toxicidad severo.

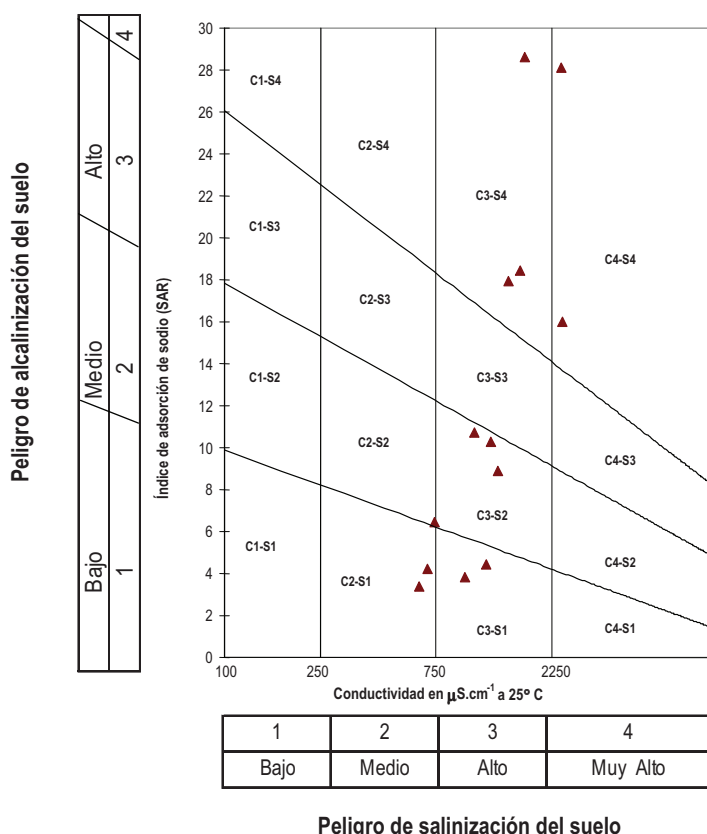


Figura 5.20 Riesgo de salinización y alcalinización del agua subterránea en la cuenca del arroyo Napostá Grande

En lo que se refiere a la toxicidad específica del ión cloruro (Tabla 5.13), sus concentraciones exceden los 3 mEq.L⁻¹ en las estaciones III, VI y XII, y los 4 mEq.L⁻¹ en las estaciones VII, VIII y IX, confiriéndoles un grado de restricción leve a moderado. Solo en la estación X alcanzó un grado de restricción severo, con una concentración de 11,2 mEq.L⁻¹.

El boro presenta en el agua subterránea un rango que oscila entre 263 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 1.960 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabla 5.14) de modo que, respecto de las muestras analizadas, su presencia no presenta un grado de restricción severo para la utilización como agua de riego.

La presencia de nitratos (Tabla 5.13), en la mayor parte de la cuenca le confiere al agua subterránea un riesgo nulo o leve, sin embargo, como ya se ha sugerido en apartados anteriores, sus concentraciones son elevadas en ciertas zonas, particularmente en la parte superior de la cuenca media (estaciones III y XI) y en menor grado en la estación XIV.

Las concentraciones del ión bicarbonato mantienen el riesgo en un nivel moderado, solo superando levemente este límite entre las muestras analizadas, en la estación X.

Tabla 5.21 Concentraciones máximas recomendadas en el agua de riego para elementos minoritarios y traza

Elemento	Máximo mg.L ⁻¹	Elemento	Máximo mg.L ⁻¹
Al	5,00	Li	2,50
As	0,10	Mn	0,20
Be	0,10	Mo	0,01
Cd	0,01	Ni	0,20
Co	0,05	Pd	5,00
Cr	0,10	Se	0,02
Cu	0,20	Ti	-
F	1,00	V	0,10
Fe	5,00	Zn	2,00

FUENTE: Ayers y Westcot (1994)

En cuanto a las concentraciones de flúor en aguas de riego, éstas no deben superar un valor de 1 mg.L⁻¹ (Tabla 5.21) de modo que en la mayor parte de la cuenca, excepto por la zona de la estación I en la cuenca alta y XII en la cuenca media, representa un factor limitante también para este uso.

Arsénico, hierro y molibdeno (Tabla 5.14) exceden en algunas estaciones las concentraciones máximas recomendadas para aguas de riego (Tabla 5.21). La figura 5.21 muestra su variación en toda la cuenca y las concentraciones máximas recomendadas en aguas para riego. El resto de los elementos traza y ultratrazas incluidos en la tabla 5.21 se hallan en concentraciones menores a dichas máximas y por lo tanto no constituyen ningún riesgo.

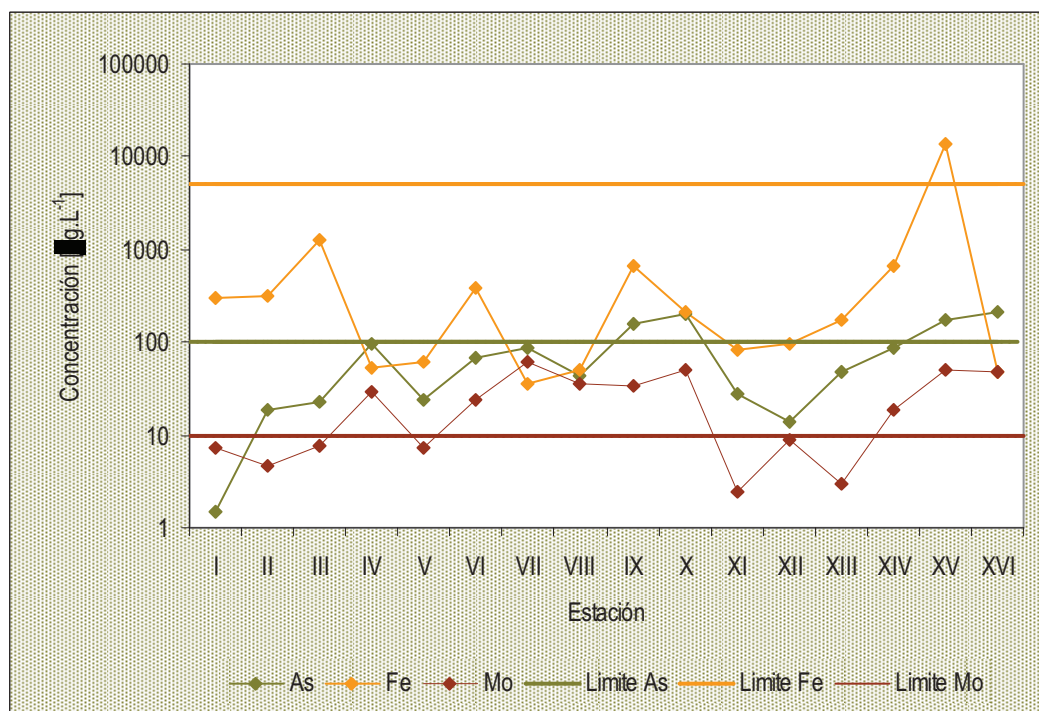


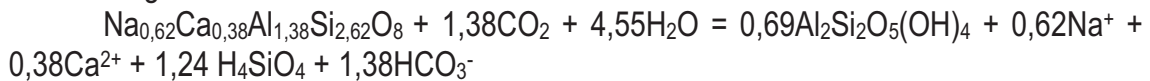
Figura 5.21 Niveles de arsénico, hierro y molibdeno en la cuenca del arroyo Napostá Grande y límites establecidos como agua de riego

5.4 Hidroquímica del acuífero subsuperficial: evolución general de las aguas

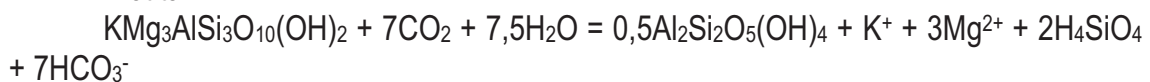
En la cuenca superior el agua de lluvia es del tipo bicarbonatada cálcica de acuerdo a los datos obtenidos en el presente estudio (Fig. 5.3); sin embargo la variabilidad de los fenómenos climatológicos y, por lo tanto de las características de los aerosoles que influyen sobre su composición, pueden ejercer presiones que impacten sobre su composición modificándola hacia una facies bicarbonatada cálcico-magnésica, en concordancia con los resultados reportados por Bonorino (1994).

De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X (inciso 1.2.2) los minerales mayoritarios en los sedimentos loésicos son cuarzo, feldespato (probablemente plagioclasas) y micas y la hidrólisis de los mismos sería un importante proceso geoquímico controlando la química del agua subterránea del área de estudio. La disolución de esos minerales puede producir caolinita más cationes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , resultando en un incremento a lo largo del camino de flujo del agua subterránea. Las ecuaciones de reacción de hidrólisis que se producen son (Guo *et al.*, 2007)

Plagioclasa:



Biotita:



Sin embargo, se observa que en la zona saturada del área de estudio los contenidos de Ca^{2+} son variables con tendencia a disminuir en el sentido del flujo en tanto los de Na^+ aumentan en forma evidente.

La elevada concentración de Na^+ en el agua intersticial respecto del agua de lluvia, cuya evolución puede visualizarse claramente comparando los respectivos diagramas de Piper, y el incremento equivalente, aunque con algunas anomalías en la estación VIII, desde las áreas de descarga hacia las áreas de recarga (Tabla 5.9), puede ser relacionada al intercambio catiónico que se produce en los acuíferos. Valores anormalmente altos en la estación VIII, coincidentes con elevados contenidos de STD podrían sugerir procesos de evapotranspiración puntuales para esa estación en el momento de la toma de muestras.

En la zona no saturada, la distribución de tamaño de granos en los sedimentos (Tabla 4.5) indica que un descenso en los perfiles de suelo representa un notable aumento de las fracciones más finas, especialmente arcillas. Los minerales de arcilla pueden capturar Ca^{2+} y liberar Na^+ hacia la fase acuosa con un consecuente incremento de la relación $[\text{Na}]/[\text{Ca}]$. Las concentraciones más elevadas de calcio se encuentran en general en la cuenca media, si bien el máximo puede ser localizado en la estación I (Tabla 5.9) y este fenómeno se explica considerando la abundante presencia de tosca en esta zona, la cual por hidrólisis libera Ca^{2+} , el cual precipita en caso de alcanzarse la sobresaturación de la calcita.

Los procesos de intercambio iónico, al provocar la remoción del calcio de la solución impiden la precipitación de CaF_2 , permitiendo la libre movilidad del ión fluoruro en la solución. Además el efecto de la presencia de tosca y los procesos de intercambio aniónico en los minerales de arcilla (donde OH reemplaza al fluoruro), tendrían incidencia

sobre estas concentraciones. En áreas de descarga, la evaporación puede tener asimismo un efecto significativo ya que el calcio puede precipitar como carbonato de calcio disminuyendo aún más su concentración en el agua.

El ataque del agua de lluvia a silicatos férricos y ferromagnésicos (biotita, hipersteno, augita y hornblenda) y a vidrios volcánicos presentes en los sedimentos adiciona al agua Si, F, y metales como Ca, Na, Ba, Sr, V, Zn, Cu, entre otros (Bonorino *et al.*, 2001; Bonorino y Albouy, 2001). Los iones lixiviados desde la zona no saturada son incorporados al acuífero en todo su recorrido (Fig. 5.22).

En el agua intersticial, en lo que concierne a la presencia de aniones (Tabla 5.8), ésta se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada.

Dado el grado de aridez ambiental las sales inorgánicas, principalmente cloruros y sulfatos, son concentradas mayormente en la zona vadosa, luego de la evaporación de la fase acuosa, y posteriormente disueltas tanto por fluctuación del agua subterránea somera como por lixiviación a través del agua meteórica durante las estaciones húmedas (Barica, 1972, Bonorino *et al.*, 2001). Los cloruros pueden también ser aportados al agua por hidrólisis de biotita (Stober y Bucher, 1999), sin embargo esta contribución, en tanto las biotitas son escasamente disponibles, podría ser baja. La similitud en la distribución espacial de cloruros y sulfatos ($R^2 = 0,58$ para ZNS y $R^2 = 0,86$ para ZS) sugiere un origen común y muestra el incremento salino y la evolución general del agua subterránea en el acuífero. La salinidad y el contenido iónico aumentan según la línea de flujo del agua subterránea, desde la zona de recarga hacia la zona costera donde los aerosoles marinos pueden ejercer una influencia adicional, si bien esta región se caracteriza por vientos predominantes de los sectores Norte y Noroeste, siendo los marinos poco frecuentes. Los tramos medio e inferior de las cuencas tienen un balance hídrico deficitario y por ello ocasionalmente los excedentes de agua algo más salinizados agregan más cloruros y sulfatos al acuífero. En la zona de descarga el agua alcanza una facies típica clorurada-sódica.

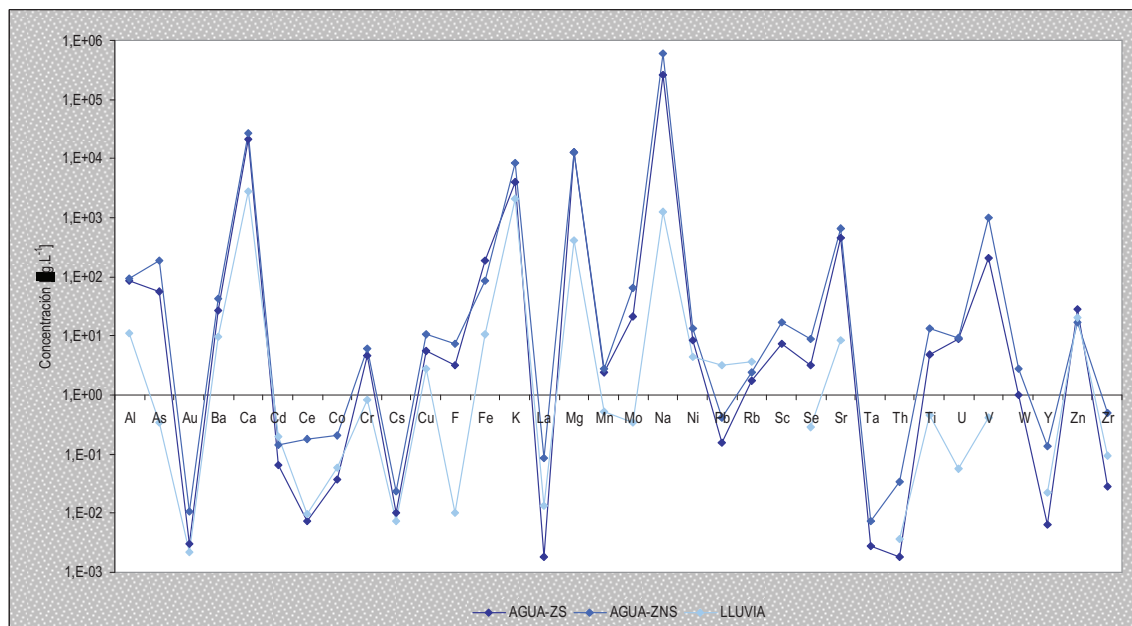


Figura 5.22 Relación entre los contenidos de los elementos en el agua de lluvia, agua intersticial y agua subterránea.

5.5 Resumen del Capítulo

El conocimiento de la composición química del agua de lluvia en una zona adquiere gran importancia en el estudio del agua subterránea debido a que la propuesta de un modelo hidrogeoquímico tiene su punto de partida en la composición del agua de recarga proveniente de las precipitaciones. Consecuentemente, se presenta una recopilación de los resultados obtenidos en diversos estudios sobre la composición del agua de lluvia en la zona pedemontana de la cuenca del arroyo Napostá Grande y en cercanías de la desembocadura de su cauce y se exponen los resultados de análisis químicos completos efectuados sobre tres muestras de agua de lluvia colectadas en una parcela experimental localizada en la cuenca superior del mismo.

Para determinar el origen de los componentes del agua de lluvia se evalúan tres posibles fuentes: la corteza terrestre (aerosol de corteza), la superficie oceánica (aerosol de sales marinas) y los procesos antropogénicos. Uno de los métodos más comunes para relacionar un elemento en un aerosol a su fuente es utilizando un marcador, el cual es derivado predominantemente de una fuente específica. Para evaluar la importancia de la superficie del mar como una fuente de aerosoles se utiliza el ión cloruro, mientras que el aluminio es utilizado como trazador de aluminosilicatos en la atmósfera. Así, se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) de diversos elementos respecto de ambos iones. Los cálculos respecto del ión cloruro indican un enriquecimiento significativo para los iones calcio y el potasio, mientras que el ión magnesio y en menor grado el ión sulfato poseen enriquecimiento intermedio. Estos resultados indican que el aerosol marino no es la fuente preponderante de elementos en el agua de lluvia del sector pedemontano. Estos mismos iones poseen FE inferiores a la unidad respecto del ión aluminio, lo cual evidenciaría el predominio de las sales que componen el aerosol mineral como fuente principal de aportes al agua de lluvia de la región. Factores de enriquecimiento inferiores a uno para Cu, Fe(II), Mn, Ni, Pb y Zn respaldan esta hipótesis.

El contenido de sólidos totales disueltos obtenido para las muestras de agua de lluvia analizadas presenta una mediana de $19,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La presencia de aniones se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y sulfatos, los cuales presentan medianas de 8,8, 2,09 y $1,06 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente. Tanto fluoruros como nitrógeno en sus distintas especies, fosfatos y bromuros se hallan por debajo del límite de detección del método. Los cationes predominantes son calcio, potasio, sodio y magnesio siendo sus respectivas medianas 2,86, 2,11, 1,06 y $0,41 \text{ mg.L}^{-1}$. De acuerdo a la composición iónica mayoritaria y si bien el número de muestras analizadas es escaso como para establecer conclusiones categóricas al respecto, los resultados obtenidos exhiben para el agua de lluvia en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande un predominio del tipo bicarbonatado cálcico.

Se reportan los resultados obtenidos por el análisis del agua intersticial extraída de los sedimentos loésicos en siete estaciones de muestreo a diversas profundidades, determinándose las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios, traza y ultratrazo. El contenido de sólidos totales disueltos (STD) en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta una mediana de 1.673 mg.L^{-1} mientras que la mediana de la alcalinidad es de $335 \text{ mg CaCO}_3\text{.L}^{-1}$. La presencia de aniones se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada. Para el ión bicarbonato se establece

una mediana de 300 mg.L^{-1} mientras que cloruros y sulfatos presentan medianas de 426 y 345 mg.L^{-1} respectivamente. El ión fluoruro posee una mediana de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$ y el bromuro de $1,05 \text{ mg.L}^{-1}$. En cuanto a los nutrientes, los nitratos exhiben una mediana de $30,2 \text{ mg.L}^{-1}$, en tanto nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección; estas determinaciones están influenciadas por las condiciones de toma de las muestras y el almacenamiento razón por la cual los resultados obtenidos deben ser evaluados con cautela.

El catión predominante en todas las muestras evaluadas es el sodio, presentando una mediana de 608 mg.L^{-1} . Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media mientras que, a partir de la estación V se observa un incremento considerable que encuentra sus máximos en la estación VIII con una gran variabilidad dentro del mismo perfil. Las estaciones subsiguientes mantienen niveles que rondan los 600 mg.L^{-1} . Calcio, potasio y magnesio presentan una mediana de 27,3, 8,6 y $13,1 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente.

La presencia de ciertos elementos adquiere interés en el agua intersticial considerando su disponibilidad y su posible toxicidad para el desarrollo de las plantas. Entre los elementos de importancia para el desarrollo de las plantas se encuentran: Al, As, B, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, V y Zn. Entre todos ellos la presencia de boro, arsénico y vanadio en concentraciones más elevadas que los límites recomendados por la FAO para aguas de riego representa un riesgo para los cultivos de la región. Las medianas para estos elementos son, respectivamente: 2,81; 0,190 y $0,979 \text{ mg.L}^{-1}$

Se exponen los resultados obtenidos en cuanto a la calidad del agua de la zona saturada de la cuenca, tanto aquellos determinados *in situ* como los obtenidos en laboratorio. Se presentan las concentraciones de los iones y elementos mayoritarios, minoritarios, traza y ultratrazas presentes en dieciséis estaciones de toma de muestras ubicadas en distintos sectores de la cuenca. Se establece la especiación de los iones presentes en la zona saturada. Se evalúan los riesgos de salinización y alcalinización de los suelos de la cuenca en función de la calidad de su agua subterránea, en caso de ser utilizada con propósitos agrícolas.

La temperatura determinada en las muestras de agua subterránea de la cuenca presenta una mediana de $16,7^\circ\text{C}$. El pH presenta una mediana, coincidente con su valor promedio, de 7,9 unidades. El Eh indica ambientes oxidantes, siendo la mediana de 332 mV. La alcalinidad posee una mediana de $324 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ mientras que las medianas de la conductividad eléctrica y del contenido de STD son $1.270 \mu\text{S.cm}^{-1}$ y 722 mg.L^{-1} respectivamente. El contenido de sólidos totales disueltos puede estimarse multiplicando el valor de la conductividad eléctrica por un factor de conversión de 0,65. La presencia de aniones se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y en menor grado sulfatos. Las concentraciones de bicarbonatos han sido estimadas a partir de los valores de alcalinidad, considerando que la misma se debe enteramente a bicarbonatos. Los cloruros y sulfatos presentan medianas de 97 mg.L^{-1} y 80 mg.L^{-1} , respectivamente. El ión fluoruro posee una mediana de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$ mientras que para el bromuro la mediana es de $0,44 \text{ mg.L}^{-1}$. El ión nitrato presenta una mediana de $14,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección, siendo estos resultados referidos a muestras de agua que no han sido fijadas y preservadas de acuerdo al protocolo para la determinación de nutrientes por lo cual es posible que no se ajusten a las condiciones reales del sistema. El catión predominante en todas las muestras

evaluadas es el sodio, presentando una mediana de 259 mg.L⁻¹. Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media, mientras que a partir de la estación III se observa un incremento considerable que encuentra su máximo en la estación X. Calcio, potasio y magnesio presentan medianas de 21,2 ; 4,0 y 12,9 mg.L⁻¹ respectivamente.

Con el fin de entender su comportamiento y asociaciones geoquímicas, se evalúa una clasificación de los elementos y sus iones, que está basada tanto en la estabilidad de los enlaces formados por los diferentes cationes con los iones O²⁻ y S²⁻ como en su densidad de carga (potencial iónico), características que regulan gran parte de los procesos de diferenciación geoquímica. Mediante estos principios se evalúan las tendencias en la distribución de las especies presentes en el agua subterránea de la cuenca.

Se presentan los índices de saturación (IS) del agua subterránea respecto de diversos minerales. Podría considerarse en general que el agua se halla saturada respecto de la sílice (SiO₂) y sobresaturada respecto de diversos minerales de Al y de Fe y otros compuestos de Co, Th y V. El agua subterránea se encuentra en estado de subsaturación, por ausencia o debido a impedimentos cinéticos para su precipitación en el acuífero freático, respecto de algunos carbonatos de Mg y de Fe, sulfatos de Ca, halita (NaCl) y respecto de sulfato, fluoruro e hidróxido de Cu (II). La presencia de yeso, sin embargo ha sido, comprobada por difracción de rayos en algunas estaciones. Todas las muestras están subsaturadas respecto a fluorita, mientras que la mayoría se hallan cercanas al equilibrio con calcita. La presencia de calcita ha sido probada por difracción de rayos X en las muestras más someras de algunas estaciones. Respecto a la dolomita el estado de saturación del agua presenta una gran variabilidad entre estaciones. Correlaciones elevadas entre los IS de calcita, dolomita y sepiolita sugieren que estas especies podrían estar involucradas en el mecanismo de formación de agua con alto contenido de fluoruros.

Se evalúa la calidad del agua destinada al consumo del ganado respecto al contenido de sales solubles, nitritos y nitratos y determinados elementos minoritarios, traza y ultratrazas respecto de las concentraciones máximas recomendadas por la FAO.

En base al contenido de sales, el agua subterránea puede considerarse de excelente calidad en la cuenca alta y casi toda la cuenca media, y muy satisfactoria en la parte baja de la cuenca media y en la cuenca baja. Nitritos y nitratos no constituyen un riesgo para el consumo animal. A excepción del arsénico y del vanadio, cuyas concentraciones exceden los límites recomendados en la mayor parte de las muestras analizadas, el resto de los elementos evaluados se hallan por debajo de los límites de toxicidad. De acuerdo a estos resultados el arsénico y el vanadio constituyen factores limitantes para el uso del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande con fines de bebida para el ganado, a excepción del agua captada en la cuenca alta y la parte superior de la cuenca media, donde sus tenores se hallan dentro de los niveles recomendados por la FAO.

Se presenta una evaluación respecto de la calidad del agua subterránea para consumo humano en base a la cual puede establecerse que Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Pb y Zn no generan riesgo para la salud, en tanto presentan concentraciones por debajo de los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino (CAA). Sin embargo, existen ciertos elementos que se encuentran en concentraciones por encima de las establecidas

por el CAA en algunas de las estaciones, ellos son el aluminio, el hierro y el arsénico. El arsénico constituye, junto con el flúor, uno de los principales limitantes para el uso del agua de la región como agua para consumo.

En lo que respecta a la cuenca del arroyo Napostá Grande, solamente puede considerarse potabilizable y apta para su consumo el agua proveniente del acuífero freático en la cuenca superior y, con el resguardo respecto de los niveles límites establecidos por la OMS para el arsénico, el agua proveniente de la parte septentrional de la cuenca media, hasta la estación Tres Picos.

Se evalúa la calidad del agua subterránea con fines de riego. Respecto a la salinidad, los resultados indican que las aguas del acuífero freático no poseen ningún grado de restricción en la cuenca alta, mientras que en el resto del área de estudio, los valores obtenidos revelan una limitación leve a moderada, la cual aumenta en el sentido de flujo desde el área de recarga hacia el área de descarga. Las características en términos de conductividad eléctrica y de contenido catiónico le confieren a la mayoría de las aguas un alto riesgo de salinización y un amplio rango de riesgo de alcalinización para propósitos agrícolas. La toxicidad específica del sodio, indica la existencia de un riesgo leve a moderado desde la cuenca alta y hasta la zona en que se ubican las estaciones III y XIII. A partir de allí y en el sentido del flujo, todos los índices indican un riesgo de toxicidad severo. La toxicidad específica del ión cloruro presenta un grado de restricción leve a moderado en la mayor parte de la cuenca, solo en la estación X se alcanzó un grado de restricción severo. Las concentraciones de boro permiten inferir que su presencia no presenta un grado de restricción severo para la utilización como agua de riego. La presencia de nitratos en la mayor parte de la cuenca le confiere al agua subterránea un riesgo nulo o leve, sin embargo sus concentraciones son elevadas en ciertas zonas, particularmente en la parte superior de la cuenca media. Las concentraciones del ión bicarbonato mantienen el riesgo en un nivel moderado, solo superando levemente este límite en la estación X. En cuanto a las concentraciones de flúor en la mayor parte de la cuenca, excepto por la zona de la estación I en la cuenca alta y XII en la cuenca media, representa un factor limitante también para este uso.

Arsénico, hierro y molibdeno exceden en algunas estaciones las concentraciones máximas recomendadas para aguas de riego. El resto de los elementos traza y ultratrazas evaluados para este fin se hallan en concentraciones menores a las máximas recomendadas y por lo tanto no constituyen ningún riesgo para la vegetación y los cultivos de la zona.

Finalmente, se presenta la evolución general de las aguas subsuperficiales del área de estudio.

Bibliografía consultada

- Ayers, R.S. y D.W. Westcot (1994) Water quality for agriculture FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1
- Banerjee, D. (2008) Study of precipitation chemistry over an industrial city. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 5 (3), 331-338
- Bernal, J.P. y L.B. Raislback (2008) Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 25(2) 236-246
- Bonorino, A.G. (1989) Caracterización química de la lluvia en la región del suroeste bonaerense. Seminario Internacional Hidrología de Grandes Llanuras. Proyectos PHI III10-4 y 4-7. Buenos Aires
- Bonorino, A.G. (1994) Geohidroquímica de la lluvia en la región suroeste bonaerense. *Revista de la Asociación Geológica Argentina (RAGA)* 49(1-2) 93-98
- Bonorino, A.G., R. Albouy, C. Lexow y J. Carrica (1999) Nitratos en el acuífero de la zona periserrana de las Sierras Australes. En: Tineo, A. *Hidrología Subterránea. Serie de correlación geológica* 13: 231-240
- Bonorino, A.G., R. Albouy y J. Carrica (2001) Hidroquímica de un acuífero loésico. *Geoacta*, 26, 33-45. ISSN 0326-7237
- Carrica, J. (1998) Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.
- Chester, R. (2000) *Marine Geochemistry*. Wiley-Blackwell, 506 pp
http://books.google.com.ar/books?id=vWsgNDHogelC&pg=PA70&lpg=PA70&dq=Rahn+1976+crust&source=bl&ots=fNoOPTenxQ&sig=XgXd5HNta5wK42_slYYctsydzTk&hl=es&ei=bFA0TfbVMsSblge3iN WOCg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3&ved=0CC4Q6AEwAg#v=onepage&q=Rahn%201976%20crust&f=false
- Culkin, F. y R.A. Cox (1966) Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in sea water. *Deep-sea Research* 13: 789-804
- Damas Hernández, M.V. (2010) Deposition húmeda de metales traza en los alrededores de una estación de recompresión de gas amargo en la península de Atasta. Fuentes geoquímicas y antropogénicas. http://www.unacar.mx/contenido/servicio/Archivos/UNACAR_AVANCE_TESISI_DAMAS%20HERNANDEZ_M.doc
- Duce, R.A., G.L. Hoffman y W.H. Zoller (1975) Atmospheric Trace Metals at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites: Pollution or Natural? *Science* 187 (4171):59-61
- Tanji, K.K. y N.C. Kielen (2002) Agricultural drainage water management in arid and semi-arid areas. *FAO Irrigation and Drainage Papers* 61, 205 pp.
- Galindo, G, M.A. Herrero, M. Flores y J.L. Fernandez Turiel (1999) Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del río Salado, provincia de Buenos Aires, Argentina. *Correlación Geológica* 13: 251-264.
- Gustafsson, J.P. (2003) Visual MINTEQ, version 2.21 Department of Land and Water Resources Engineering, KTH (2003) Stockholm, Sweden. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>
- Khemani, L.T G.A Momin, Medha S Naik, P.S.Prakasa Rao, P.D Safai y A.S.R Murty (1987) Influence of alkaline particulates on pH of cloud and rain water in India. *Atmospheric Environment* 21 (5) , 1137-1145
- Kubilay, N., S. Yemenicioglu y A.C. Saydam (1995) Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 30(7):475-483

- Kulshrestha, U.C., A.K Sarkar, S.S. Srivastava y D.C. Parashar (1996) Investigation in to atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). *Atmospheric Environment* 30(24), 4149-4154
- Kulshrestha U.C., M.J. Kulshrestha, R. Sekar, G.S.R. Sastry y M. Vairamani (2003) Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India *Atmospheric Environment* 37(21): 3019-3026
- Leitão, T.E., F. Limbozzi, W. Melo, M.M. Oliveira, J. Carrica y R. Albouy (2007) Diagnosis of the Reference Situation and Definition a Target Situation related to Groundwater Bahía Blanca Estuary. Deliverable 2.7 of the EcoManage Project – LNEC, Report 237/2007-NAS, 69 pp
- Lexow, C., J. Carrica y A.G. Bonorino (1994) Vulnerabilidad a la contaminación del sistema acuífero freático de la cuenca superior del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires, Argentina. Utilización de los métodos DRASTIC y DIOS. II Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Santiago de Chile. ALHSUD. 1:67-80
- Limbozzi, F y T.E. Leitão (2008) Characterization of Bahía Blanca main existing pressures and their effects on the state indicators for surface and groundwater quality. *Perspectives On Integrated Coastal Zone Management In South America*. R. Neves, J. Baretta and M. Mateus (Eds.), IST PRESS
- Marcos, S. (1973) A table for the ionic composition of sea water based on 1967 atomic weights. *Journal du Conseil-Conseil International Pour l'exploration de la Mer*, 35 (1): 94-95
- Pearson, R.G. (1963) Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Plumer, L.N., B.F. Jones y A. Truesdale (1976) WATEQ4F-A Fortran IV version of WATEQ, a Computer Program for Calculating Chemical Equilibrium of Natural Waters. U.S.G.S Techniques of Water Research Investigation 76. 70 pp.
- Pont Castillo, J., N.Esteve Domingo y N. Boluda Botella (rev.2010) Práctica 5- Distribución de especies en equilibrio en solución acuosa y estados de saturación con respecto a minerales utilizando programas de especiación/saturación. <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/13605/1/Problema%205.pdf>
- Rahn, K.A. (1976) The chemical composition of the atmospheric aerosol. Technical Report. Graduate School of Oceanography. University of Rhode Island. Kingston, R.J., 265 pp
- Railsback, L.B. (2003) An Earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology* 31(9) 737-740.
- Rice, R.C., R.S. Bowman y H. Bouwer (1989) Ionic composition of vadose zone water in an arid region. *Ground Water* 27 (6) 813-822
- Sager, R.L. (2000) Agua de bebida para bovinos. Serie Técnica N° 126, EEA San Luis. <http://www.inta.gov.ar/sanluis/info/documentos/sanianimal/aguapbovino.htm>
- Saxena, A., S. Sharma, U. C. Kulshrestha y S. S. Srivastava (1991) Factors affecting alkaline nature of rain water in Agra (India) *Environmental Pollution* 74 (2):129-138
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc, 428 p.
- Taylor, S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28:1273-85
- Templeton, D.M., F. Ariese, R. Cornelis, L-G. Danielsson, H. Muntau, H.P. van Leeuwen y R. Lobiński (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 8, pp. 1453–1470
- Zoller, W.H., E.S. Gladney y R.A. Duce (1974) Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. *Science* 183 (4121): 198-200

CAPÍTULO 6

MOVILIDAD DE ELEMENTOS EN EL ACUÍFERO LOÉSSICO

TABLA DE CONTENIDOS

6.1 Introducción

6.2 Movilidad de elementos en la cuenca del arroyo Napostá Grande

6.2.1 Movilidad en la zona no saturada

6.2.2 Movilidad en el acuífero freático

6.3 Movilidad del ión fluoruro

6.4 Resumen del capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

Figura 6.1 Movilidad relativa de algunos elementos seleccionados en la zona no saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 6.2 Movilidad relativa de algunos elementos seleccionados en la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

TABLAS

Tabla 6.1 Movilidades relativas de los elementos en el ambiente superficial.

Tabla 6.2 Relación entre las movilidades relativas de los elementos en zona saturada y en zona no saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Tabla 6.3 Coeficientes de migración acuosa (K) del ión fluoruro en la zona no saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

CAPÍTULO 6

MOVILIDAD DE ELEMENTOS EN EL ACUÍFERO LOÉSSICO

6.1 Introducción

La alta movilidad de algunos elementos, como por ejemplo arsénico y uranio, tiene una implicancia ambiental importante por la toxicidad y los niveles de riesgo para la salud que los mismos representan en el agua para la bebida. Otros elementos a pesar de poseer escasa movilidad, con frecuencia superan los niveles máximos admisibles para consumo humano o con fines agronómicos. Gran parte de estos elementos son referentes de degradación natural y deben ser considerados en las evaluaciones de la calidad del agua alojada en los acuíferos loésicos de la llanura pampeana.

La movilidad es definida como la facilidad con la cual puede moverse un elemento en un ambiente específico.

La movilidad de los elementos, particularmente los metales, es un tema muy complejo, en tanto depende de muchas variables. El pH es uno de los principales factores que controlan la movilidad de los elementos en muchos ambientes. El potencial de oxidación (Eh), en tanto es una medida de las condiciones oxidantes o reductoras del ambiente, también tiene influencia sobre la movilidad de los elementos, ya que el estado de valencia determina en gran parte cuando éstos permanecen en solución o precipitan. Por otra parte, los procesos de adsorción que tienen lugar en el suelo controlan la presencia y movilidad de ciertos metales en suelos y en aguas naturales. Estos procesos de adsorción pueden darse, mayormente, sobre hidróxidos de hierro y manganeso pero también tienen lugar sobre materia orgánica y en arcillas.

Además de estos factores, deben ser consideradas las siguientes variables: (1) la naturaleza del medio, (2) los mecanismos de transporte, (3) el tipo cambiante de la roca, por ejemplo los metales pesados de agua ácida precipitan cuando el agua es neutralizada por carbonatos, (4) la presencia y efectos de microorganismos reductores, (5) la presencia de microorganismos que pueden incorporar elementos traza en sus estructuras corporales, (6) la solubilidad de sales que el metal puede formar con aniones en la misma solución (7) la formación de iones complejos que pueden tanto reducir como incrementar la movilidad, (8) efectos de membrana, tales como las altas concentraciones de metales y de otros constituyentes desarrollados en asociación con arcillas, particularmente en profundidad, (9) la presencia de gases disueltos, como el CO₂, que controla la solubilidad de ciertos componentes y (10) factores mecánicos como la permeabilidad, la porosidad, el tamaño de grano, la viscosidad y la velocidad del fluido.

Muchas aproximaciones han sido llevadas a cabo para determinar las relativas movilidades de los elementos. Goldschmidt (1937) observó que en las reacciones de meteorización el comportamiento de varios iones, incluyendo la movilidad de los mismos, podía ser relacionado a sus potenciales iónicos. El potencial iónico (ϕ), definido en el inciso 5.3.5.1, es expresado numéricamente como la relación entre la carga del ión en unidades de valencia (Z) y el radio iónico en Ångstrom. Iones con $\phi > 12,0$ o con $\phi < 3,0$ se considerarían móviles mientras que aquellos con $3,0 < \phi < 9,5$ serían inmóviles.

Una aproximación a la determinación de la movilidad de los elementos en áreas no mineralizadas incluye la comparación de sus tenores en el agua natural con los

contenidos en las rocas que drenan esas aguas. Entre los trabajos seminales es frecuentemente citada una clasificación llevada a cabo por Andrews-Jones (1968) basada en los valores de Eh y pH, según la cual son considerados cuatro tipos principales de condiciones ambientales que regulan la movilidad en fase acuosa de los elementos. La tabla 6.1, que ha sido extraída de Coope (1992), presenta las movilidades relativas de los elementos según Andrews-Jones.

Tabla 6.1 Movilidades relativas de los elementos en el ambiente superficial

Relative mobilities	Environmental conditions			
	Oxidizing	Acid	Neutral to alkaline	Reducing
Very high	Cl, I, Br S, B	Cl, I, Br S, B	Cl, I, Br S, B Mo, V, U, Se, Re	Cl, I, Br
High	Mo, V, U, Se, Re Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra Zn	Mo, V, U, Se, Re Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra Zn Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra
Medium	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au As, Cd	As, Cd	As, Cd	
Low	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be Bi, Sb, Ge, Cs, Tl	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be Bi, Sb, Ge, Cs, Tl Fe, Mn	Si, P, K Pb, Li, Rb, Ba, Be Bi, Sb, Ge, Cs, Tl Fe, Mn	Si, P, K Fe, Mn
very low to immobile	Fe, Mn Al, Ti, Sn, Te, W Nb, Ta, Pt, Cr, Zr Th, Rare Earths	Fe, Mn Al, Ti, Sn, Te, W Nb, Ta, Pt, Cr, Zr Th, Rare Earths	Fe, Mn Al, Ti, Sn, Te, W Nb, Ta, Pt, Cr, Zr Th, Rare Earths Zn Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Al, Ti, Sn, Te, W Nb, Ta, Pt, Cr, Zr Th, Rare Earths S, B Mo, V, U, Se, Re Zn Co, Cu, Ni, Hg, Ag, Au As, Cd Pb, Li, Rb, Ba, Be Bi, Sb, Ge, Cs, Tl

Source: Modified after Andrews-Jones, 1968.

FUENTE: Coope (1992)

Más recientemente, Aiuppa *et al.* (2000) propusieron que la movilidad geoquímica relativa (MR) de un elemento durante un proceso de meteorización puede ser calculada a partir de la relación entre su concentración en el agua y su concentración en la roca que la hospeda, normalizada al sodio. Así:

$$MR = (X/Na)_A / (X/Na)_R \quad (6.1)$$

Donde A y R representan el agua y la roca respectivamente.

A continuación se presenta la aplicación de estos principios para evaluar la movilidad relativa de ciertos elementos en el nivel subsuperficial de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

6.2 Movilidad de elementos en la cuenca del arroyo Napostá Grande

6.2.1 Movilidad en la zona no saturada

Es importante poder identificar las formas de los metales en el suelo, especialmente en el agua intersticial, para entender más íntegramente la dinámica del metal en ecosistemas agrícolas y naturales. El efecto tóxico de un metal es determinado más por su forma que por su concentración (Alloway, 1990).

Con el fin de evaluar la movilidad de ciertos elementos de interés ambiental, particularmente flúor, se llevó a cabo un análisis en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Para ello, utilizando la ecuación 6.1, se evaluó la movilidad relativa de algunos elementos seleccionados, sobre las muestras de agua intersticial obtenidas a partir de sedimentos loésicos, en las cuales se habían efectuado análisis químicos completos, de acuerdo a lo detallado en el apartado 5.1.3.

Los cálculos fueron efectuados utilizando las concentraciones de los distintos elementos reportadas en las tablas 5.8 a 5.11 para el agua intersticial (A en 6.1) y en las tablas 4.7 a 4.11 para los sedimentos loésicos correspondientes (R en 6.1). Las secuencias de movilidad relativa obtenidas son presentadas en la figura 6.1.

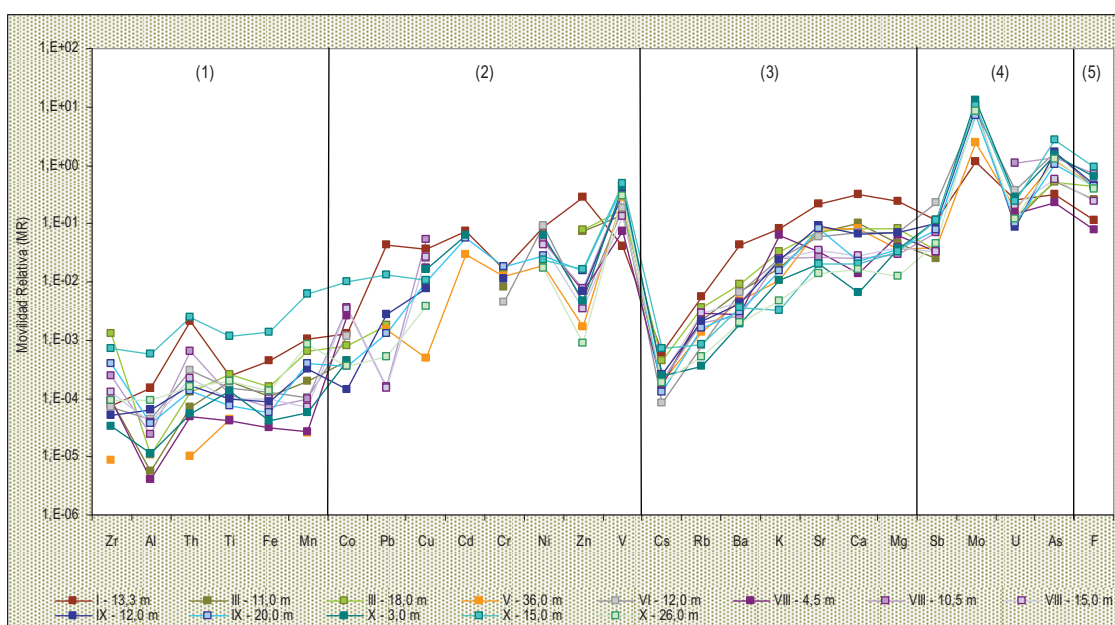


Figura 6.1 Movilidad relativa de algunos elementos seleccionados en la zona no saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Todos los elementos analizados, a excepción de As, Mo y en algún caso U, exhiben baja movilidad ($MR < 1$), lo cual indica que son fijados más eficazmente que el

sodio por los productos sólidos de la meteorización o retenidos en la estructura de los minerales primarios.

El comportamiento geoquímico de los elementos analizados y su dependencia de las condiciones redox se discuten a continuación dividiéndolos en cinco grupos: (1) elementos de escasa movilidad, (2) metales de transición, (3) metales alcalinos y alcalinos térreos, (4) elementos que forman aniones oxohidroxo (AOH) y (5) flúor.

De acuerdo a la clasificación de las movilidades relativas establecida por Andrews-Jones (Tabla 6.1) en ambientes oxidantes como los existentes en el área de estudio ($E_h = 332$ mV, Tabla 5.12), entre los elementos evaluados se consideran de escasa movilidad el hierro (MR cuya mediana es $9,62 \cdot 10^{-5}$), el circonio ($9,30 \cdot 10^{-5}$), el aluminio ($3,95 \cdot 10^{-5}$), el manganeso ($1,99 \cdot 10^{-4}$), el torio ($1,66 \cdot 10^{-4}$) y el titanio ($1,36 \cdot 10^{-4}$).

Todos estos elementos se consideran casi inmóviles por ser fuertemente retenidos en el material residual de la meteorización.

El circonio puede ser preservado como óxidos estables o sustituido en la estructuras de otros minerales durante la meteorización. En aguas con alta salinidad los más bajos valores de MR son para Zr y Th (Hill *et al.*, 2000).

Respecto al titanio, se considera que permanece inmóvil durante los procesos de meteorización acumulándose en las capas de los minerales alterados. En los análisis de la mayor parte de muestras de agua usualmente se encuentra correlacionado tanto con hierro como con coloides orgánicos (Pokrovsky y Schott, 2002).

El aluminio exhibe una química compleja en aguas naturales. Los aluminosilicatos son transformados por un proceso irreversible a baja temperatura en una secuencia de minerales metaestables y minerales secundarios termodinámicamente estables, entre los cuales, el sólido metaestable y no los aluminosilicatos secundarios, controlaría las concentraciones de aluminio y sílice en las aguas naturales (Paces, 1978). Una característica sistemática del comportamiento en solución de los minerales de aluminio es la persistencia de las condiciones metaestables por varios años o más. Esto hace que la evidencia indirecta de la composición del agua subterránea no resulte fiable como prueba de la presencia dentro de los suelos de minerales de aluminio específicos (Howells, 1994). El pH de la solución y la presencia de ligandos orgánicos controlan la especiación del aluminio, la cual directamente afecta su toxicidad. El ión Al^{3+} y las especies hidrolizadas $Al(OH)^{2+}$ y $Al(OH)_2^+$ representan las especies de principal interés, con Al orgánicamente enlazado y formas poliméricas consideradas las menos tóxicas (Driscoll *et al.*, 1980 en Bull y Hall, 1987).

Además del hidróxido, ligandos tales como fluoruro, ácido silícico, sulfato y sustancias húmicas generalmente pueden incrementar la cantidad de aluminio disuelto. Las cantidades de aluminio disuelto entonces a menudo excederán las concentraciones de equilibrio esperadas con respecto al producto de solubilidad seleccionado (Lydersen, 1990).

En el área de estudio la especie más abundante, según se reporta en la tabla 5.20 es el $Al(OH)_4^-$, en concordancia con las especies esperadas de acuerdo a Lydersen (1990) en los rangos de pH y temperatura del agua subterránea evaluada.

El torio es solamente estable en solución en su valencia +IV y exhibe una distribución litológica similar al uranio pero aparece mayormente como insoluble en los sistemas hídricos y muestra una fuerte tendencia a ser adsorbido sobre los oxihidróxidos (Négre y Roy, 2002). En su trabajo en aguas subterráneas noruegas, Frengstad *et al.*

(2000) han demostrado que el torio tiende a manifestar una concentración decreciente a medida que aumenta el pH, si bien existe una considerable variación en las concentraciones para un rango de pH dado. Zeh *et al.* (1995) notaron que en el agua subterráneas, los iones metálicos naturales tri y tetravalentes se encuentran en muy bajas concentraciones y están enlazados casi cuantitativamente a coloides húmicos. Reiller *et al.* (2002) en su estudio sobre sistemas coloidales en medios naturales concluyeron que la asociación de Th con ácidos húmicos es realmente fuerte y podría influenciar las propiedades de sorción en una superficie mineral.

En el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande, los valores obtenidos para el torio oscilaron entre 0,002 y 0,801 $\mu\text{g.L}^{-1}$, con una mediana de 0,033 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Tabla 5.11) y sus especies presentes son $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ (hasta 40,2 %), $\text{ThF}_4(\text{ac})$ (hasta 35%) and ThF_3^+ (hasta 32%) (Tabla 5.20).

El manganeso y el hierro, por su parte, son movilizados por condiciones reductoras (Walton-Day *et al.*, 2001). Puesto que el agua subterránea en el ambiente loésico está caracterizada, como se ha señalado, por un alto potencial redox, la movilidad relativa de estos iones en el área de estudio se encuentra disminuida.

Para el hierro, el mineral estable en todos los ambientes moderada y fuertemente oxidantes es la hematita y las especies químicas que prevalecen en el agua subterránea, según ha sido calculado (Tabla 5.20) son Fe^{2+} (80 - 94%) y $\text{FeSO}_4(\text{ac})$ (2 - 15%).

En el agua intersticial del acuífero local, las concentraciones del ión ferroso son cercanas a 10^{-6} M (Tabla 5.9) consistentes con los valores habituales encontrados en acuíferos y en concordancia con lo esperado de acuerdo a los diagramas de Eh-pH para los campos de estabilidad de los minerales de hierro (Krauskopf, 1979). Los índices de saturación obtenidos para hematita (IS=15, Tabla 5.21) confirman el estado de sobresaturación del agua subterránea respecto de este mineral.

El manganeso se encuentra en suelos como ión intercambiable, como manganeso orgánico y como un componente de los minerales silicatados ferromagnesianos. El ión Mn^{2+} es similar en tamaño al Mg^{2+} y al Fe^{2+} y puede sustituir a esos elementos en minerales silicatados y óxidos de hierro. En suelos con elevada materia orgánica y pH mayor de 6,5, la cantidad de manganeso disminuye debido al aumento de la formación de complejos materia orgánica-Mn (Shulte y Kelling, 1999).

Los resultados de especiación (Tabla 5.20) muestran que la principal especie acuosa estable en el agua subterránea de la cuenca en estudio es el ión Mn^{2+} (52 - 81%) en concordancia con los diagramas Eh-pH para este metal (Krauskopf, 1979).

El segundo grupo, denominado de metales de transición, incluye cobalto (mediana de su MR: $7,92 \cdot 10^{-4}$), plomo ($1,51 \cdot 10^{-3}$), cobre ($1,61 \cdot 10^{-2}$), cadmio ($5,94 \cdot 10^{-2}$), cromo ($1,23 \cdot 10^{-2}$), níquel ($4,3 \cdot 10^{-2}$), cinc ($6,91 \cdot 10^{-3}$) y vanadio ($2,84 \cdot 10^{-1}$).

Estos elementos se caracterizan por tener valores de MR intermedios entre los elementos inmóviles, o de escasa movilidad, vistos previamente, y los elementos alcalinos y alcalino-térreos que se verán *a posteriori*, conformando el tercer grupo evaluado. Cr, Cu, Ni y Pb se hallan ausentes o por debajo de los límites de detección en algunas de las muestras evaluadas en el agua intersticial de la cuenca (Tablas 5.9 a 5.11).

La concentración de cobalto en solución es afectada tanto por la co-precipitación con óxidos de hierro y manganeso (Sileo *et al.*, 2001) como por la adsorción sobre

partículas del suelo. De acuerdo a los cálculos efectuados la única especie presente en solución en el agua subterránea de la cuenca es el ión CoOH^{2+} .

El plomo es encontrado naturalmente en suelos, muy comúnmente en la forma del mineral galena (PbS) y en menores cantidades como cerussita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4) y crocoita (PbCrO_4). La forma divalente de plomo es la especie más común y es capaz de reemplazar al calcio, al estroncio, al bario y al potasio en suelos; por otra parte la materia orgánica puede absorber sustanciales cantidades de plomo (Mulligan *et al.*, 2001). La geoquímica en solución del plomo está marcadamente influenciada por la formación de complejos con los iones hidroxilo, carbonato, sulfato y cloruro (Tabla 5.20) y por formación de precipitados solubles con los mismos aniones (Mann y Deutscher, 1980). Por otra parte, este elemento tiene una fuerte afinidad por los ligandos orgánicos y la formación de complejos con los mismos puede incrementar considerablemente su movilidad en suelos (McLean y Bledsoe, 1992). Puesto que el contenido de arcillas incrementa la adsorción de plomo sobre las partículas de los sedimentos (Mermut *et al.*, 1996; Cruz-Guzmán *et al.*, 2003) la composición textural del loess podría ser un fuerte factor condicionante en la dinámica del plomo. $\text{PbCO}_3(\text{ac}) \cong 79\%$, $\text{PbOH}^+ \cong 6\%$ y $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{-2} \cong 6\%$ son los iones de plomo dominantes en el agua subterránea del área de estudio.

Los metales pesados Cd, Cu, Ni y Zn son potencialmente tóxicos para la vida humana y el ambiente. Su toxicidad está relacionada a su solubilidad y formas geoquímicas. Algunos mecanismos de acumulación en sedimentos son la adsorción y el intercambio, el enlace a fases carbonatadas, a óxidos de Fe y Mn y el enlace a la materia orgánica o como metales de la estructura (Ma y Rao, 1997). Si bien la partición química de los metales pesados no ha sido investigada, de acuerdo a su movilidad, la potencial biodisponibilidad en sedimentos loésicos podría ser $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cu}$. En el agua subterránea los principales especies estables son los iones bivalentes (50 – 70%) y los complejos metal-carbonato (Tabla 5.14).

La movilidad del cobre y su retención en suelos está relacionada con el contenido de materia orgánica, los óxidos de Fe y Mn y con los minerales de arcilla. Su adsorción se produce principalmente por mecanismos de intercambio y de adsorción (Balasiou *et al.*, 2001). El intercambio en los minerales de arcilla puede servir como un sumidero de Cu en los suelos no calcáreos. En los suelos calcáreos la adsorción específica de Cu sobre las superficies de CaCO_3 puede controlar su concentración en solución. No obstante, el Cu tiene una alta afinidad por ligandos orgánicos solubles y la formación de esos complejos puede incrementar mucho su movilidad en los suelos. (MacLean y Bledsoe, 1992 y *op. cit.*). Si bien los diagramas de estabilidad muestran que el Cu^{2+} se encontraría en solución bajo condiciones oxidantes, en numerosas muestras del área de estudio, como ya ha sido comentado, el Cu no ha sido detectado. Los resultados obtenidos mediante Visual MINTEQ señalan que la especie más abundante es el carbonato acuoso (88%).

El cadmio no tiene función biológica esencial y es altamente tóxico para las plantas y los animales, sin embargo, las concentraciones encontradas normalmente en el ambiente no causan toxicidad aguda. El equilibrio dinámico entre el Cd en el agua intersticial y aquel adsorbido en la fase sólida de el suelo depende del pH, la naturaleza química de las especies del metal, la estabilidad de los complejos que forma, la fuerza de enlace de los grupos funcionales y la fuerza iónica de las soluciones y los iones con los

que compite. Algunos aspectos del comportamiento químico del cadmio en los suelos pueden ser explicados por el principio ácido-base de Lewis, de acuerdo al cual reacciona y forma complejos más fácilmente con bases blandas, como cloruro y grupos hidroxilo. El ión libre Cd^{2+} es más propenso a ser adsorbido sobre la fase sólida del suelo que otras especies como las neutras o aniónicas. Las concentraciones y la especiación dependerá parcialmente de la concentración de los ligandos en el agua intersticial y de las constantes de estabilidad de los complejos ligando-metal (Alloway, 1990). La formación de complejos solubles con ligandos orgánicos e inorgánicos, en particular con cloruro, incrementa su movilidad en suelos (MacLean y Bledsoe, 1992). La calcita (CaCO_3) sirve como un sitio para la adsorción of Cd^{2+} a bajas concentraciones de Cd, mientras que la precipitación de CdCO_3 , posiblemente como una capa sobre la calcita, se produce solamente a concentraciones superiores de Cd (McBride, 1980 en Mc Lean y Bledsoe, 1992). Las especies presentes en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande (Tabla 5.20) son: Cd^{2+} , CdCl^+ y $\text{CdCO}_3(\text{ac})$.

El cromo es un elemento traza abundante en el loess. Su movilidad y su biodisponibilidad en suelos y aguas naturales están ligadas a la transferencia de electrones entre este metal y otros constituyentes en esos ambientes, en los cuales controlan las reacciones de oxidación y reducción procesos biológicos y químicos. Se presenta en el ambiente en sus estados de oxidación +3 y +6, si bien Cr(III) (Cr^{3+}) es el más estable (McGrath y Smith, 1990). Como catión trivalente tiene una fuerte afinidad por los iones y coloides negativamente cargados en los suelos, plantas, microorganismos y animales y, como resultado, es relativamente inmóvil y no tóxico en esos ambientes y organismos. Posee una gran afinidad por grupos enlazantes que contienen oxígeno, tales como iones hidroxilo y forma compuestos casi insolubles tales como el $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Las concentraciones del Cr(III) soluble en equilibrio con este compuesto son menores de $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($< 10^{-9} \text{ M}$) en agua a pH 6 hasta menos de 10^{-15} M a pH 8. Su solubilidad aumenta ligeramente a pH mayor de 8 (como $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) (James, 2002). En aguas naturales ha sido reportado que el Cr (III) forma hidroxilo complejos, incluyendo $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Rai *et al.*, 1987 en Mc Lean y Bledsoe, 1992). En el área de estudio presenta concentraciones algo más elevadas que las encontradas por James (2002), tanto en el agua intersticial como en el agua del acuífero freático (Tablas 5.10 y 5.15). Los resultados de especiación muestran una preeminencia de la especie $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{ac})$ (Tabla 5.20).

En contraste con la baja movilidad del Cr (III), el Cr (VI) es más soluble, móvil y biodisponible y se encuentra como anión en muchos ambientes naturales, principalmente como bicromato (HCrO_4^-) entre pH 1 y 6,4 y como cromato (CrO_4^{2-}) a valores mayores de pH. Su concentración en suelos y aguas está dominada por la solubilidad de los minerales que lo contienen. Mientras los cromatos de sodio y potasio son libremente solubles en el rango 1-14 de pH, el de calcio lo es moderadamente y los de plomo y bario son escasamente solubles a valores de pH cercanos a la neutralidad. La oxidación de ciertas formas de Cr(III) a Cr(VI) puede ocurrir a través de reacciones con (hidr)óxidos de Mn (III) y (IV). El cambio de estado de oxidación y el aumento de la solubilidad del cromo incrementa el potencial movimiento a través del agua de infiltración (James, 2002). Por otra parte el Cr(VI) es débilmente adsorbido por aluminosilicatos tales como montmorillonita y caolinita (Davies *et al.*, 1993).

Por comparación, la química en suelo del níquel es mucho más simple que la del cromo, y está basada en el ión metálico divalente (Ni^{2+}). De acuerdo a McGrath y Smith (1990), el factor más importante que determina la distribución de Ni entre la fase sólida y la solución sería el pH, mientras que factores como el contenido de arcilla y la cantidad de hidróxidos de Fe y Mn en el suelo son de importancia secundaria. La movilidad del níquel en los suelos aumenta a medida que el pH disminuye. Sobre las bases de modelos de estabilidad termodinámicos, la Ni ferrita (NiFe_2O_4) es la fase sólida más probable que puede precipitar en suelos. No obstante, conforme a MacLean y Bledsoe (1992) el níquel no forma precipitados insolubles en suelos no contaminados y el único mecanismo de retención sería la adsorción sobre arcillas, óxidos de hierro y manganeso y materia orgánica y su movilidad se ve incrementada por la formación de complejos orgánicos e inorgánicos. En amplio acuerdo con la bibliografía específica, que enfatiza la implicancia de los bicarbonatos y carbonatos en la presencia de níquel en aguas que drenan suelos alcalinos (Sposito y Page, 1984 en McGrath y Smith, 1990), las especies encontradas en la cuenca de estudio son Ni^{2+} , $\text{NiCO}_3(\text{ac})$ y NiHCO_3^+ .

Cadmio, cromo y níquel poseen MR del orden de 10^{-2} y constituyen un valor moderado de movilidad en este grupo.

El cinc es un elemento traza esencial para humanos, animales y plantas. Entre los factores que afectan su disponibilidad en suelos, además de su contenido, se encuentran el pH, el contenido de materia orgánica, los sitios de adsorción, la actividad microbiana y el régimen de humedad, las condiciones climáticas y los niveles de otros nutrientes, especialmente su antagonista fósforo, pero también la presencia de Cu, N y Ca (Kiekens, 1990). El Zn es fácilmente adsorbido por minerales de arcilla, carbonatos u hidróxidos y el mayor porcentaje en sedimentos ha sido asociado con óxidos de Fe y Mn. La precipitación no es el mecanismo principal de retención de Zn en suelos debido a la relativamente alta solubilidad de sus compuestos (McLean y Bledsoe, 1992 y *op. cit.*). De acuerdo a Kiekens (1990), cuando se calculan las especies en equilibrio con el suelo en función del pH, se ve que a pH menor de 7,7 la especie predominante es Zn^{2+} , mientras que $\text{Zn}(\text{OH})^+$ prevalece por encima de este valor y hasta pH 9,11. A pH mayores la especie mayoritaria es $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Según este autor, el Zn también forma complejos con cloruro, fosfato, nitrato y sulfato, de los cuales los complejos ZnSO_4 y ZnHPO_4 parecen ser los más importantes. En el área de estudio, la especie prevalente en el agua subterránea es el ión libre Zn^{2+} (Tabla 5.20), sin embargo, con un porcentaje variable entre 12 y 42 %, de acuerdo a los resultados obtenidos a través del código Visual MINTEQ, la segunda especie en importancia sería el $\text{ZnCO}_3(\text{ac})$.

El vanadio es el elemento más móvil de su grupo en lo que respecta a la zona no saturada, siendo el elemento evaluado con mayor movilidad después de los formadores de AOH. Los valores mínimo y máximo obtenidos para su MR son 0,038 y 0,49, con una mediana de 0,29.

En las disoluciones acuosas este metal existe como iones $\text{V}^{2+}(\text{ac})$, $\text{V}^{3+}(\text{ac})$, VO^{2+} y VO_3^- pero también forma numerosos complejos e iones que son complejos polinucleares. El V^{5+} puede actuar tanto como un catión o aniónicamente, como un análogo del fosfato. Los óxidos nativos son poco solubles en agua pero por hidrólisis generan diversas especies en solución denominadas genéricamente vanadatos. La especiación es compleja y altamente dependiente de la concentración de vanadio. Bajo las condiciones ambientales más comunes de Eh y pH, y a bajas concentraciones, el

vanadato es monomérico (H_2VO_4^-). A mayores concentraciones pueden predominar formas diméricas y triméricas.

En la zona saturada del área de estudio, se ha reportado la presencia de dos especies mayoritarias: $\text{V}(\text{OH})_3$, con porcentajes variables entre 46 y 96%, y $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ en un rango entre 3 y 53% (Tabla 5.20). Las concentraciones de vanadio en los sedimentos loésicos oscilan entre 108 y 160 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Dada la falta de minerales concentradores de V y la resistencia a la meteorización de los minerales opacos que lo contienen (como por ejemplo magnetita) debería esperarse una escasa presencia de este ión en el agua subterránea. No obstante, su concentración es elevada tanto en agua intersticial como en agua subterránea (Tablas 5.9 y 5.14) por lo que el vidrio volcánico, el cual posee un contenido variable entre 18 y 56 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ (Tabla 4.14) podría ser considerado una fuente de este elemento. Sin embargo, un estudio llevado a cabo en el extremo sudeste de la región pampeana (Fiorentino *et al.*, 2007) ha determinado que la interrelación entre el vanadio y la presencia de vidrio volcánico en los sedimentos no es significativa como se esperaba.

Respecto a los iones alcalinos y alcalino térreos, dada su baja polaridad éstos tienden a permanecer en solución como iones libres, ya que son más fuertemente atraídos por el agua que por otros ligandos inorgánicos (Bernal y Railsback, 2008). La secuencia de movilidad en agua subterránea de salinidad baja a media de los elementos alcalinos y alcalino térreos es $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} \geq \text{Sr} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Rb} \gg \text{Cs}$, mientras que en agua subterránea de alta salinidad el orden es: $\text{Na} > \text{Sr} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Ba} > \text{Rb} \gg \text{Cs}$ siendo sus valores de MR menores que aquellos de la secuencia anterior.

Esta secuencia tiene un patrón análogo del orden de afinidad de adsorción en los procesos de intercambio catiónico con los minerales de arcilla, el cual de acuerdo a Freeze y Cherry (1979) y Stumm (1992) es: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$, para cationes monovalentes y $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ para iones bivalentes. Esta afinidad se incrementa con el radio atómico del elemento. En otras palabras, el ión con el mayor radio hidratado tiende a ser desplazado por el ión de menor radio hidratado. En este proceso, interviene además la naturaleza del intercambiador y la concentración de la solución. Por otra parte, el bario puede ser adsorbido por óxidos e hidróxidos de metales.

El sodio es un buen trazador de la “madurez” del agua subterránea, siendo liberado a la solución a partir de la interacción agua-roca sin alcanzar ningún tope de solubilidad (Frengstad *et al.*, 2001). En la zona no saturada (Tablas 5.8 y 5.9) presenta un enriquecimiento relativo al cloro (relación molar Na/Cl) que oscila entre 1,7 y 4,7 con una mediana de 2,3 (cálculos no mostrados) que corrobora fuentes internas de sodio. La disolución incongruente de plagioclasas, el mineral más común en la región de estudio, liberaría Na y Ca en una proporción 1:1 (Edmunds *et al.*, 2002), sin embargo las relaciones Na/Ca observadas en el agua intersticial (1,7 a 53,1, mediana 17,1) muestran un mayor enriquecimiento en sodio. Esta característica sería explicada por los procesos de intercambio catiónico que tienen lugar en las arcillas.

El cesio y el rubidio son liberados principalmente por feldespatos y minerales de arcilla (Edmunds *et al.*, 2002), ellos tienen las más bajas MR en este grupo de acuerdo con la secuencia de movilidad en el agua subterránea mencionada previamente. El cesio

presenta movilidades que varían entre $8,41 \cdot 10^{-5}$ y $7,12 \cdot 10^{-4}$ (mediana $1,94 \cdot 10^{-4}$) mientras que la movilidad del rubidio oscila entre $3,49 \cdot 10^{-4}$ y $5,61 \cdot 10^{-3}$ (mediana $1,97 \cdot 10^{-3}$).

En la zona no saturada las movilidades relativas del bario oscilan entre $1,88 \cdot 10^{-3}$ y $4,22 \cdot 10^{-2}$, con una mediana de $4,32 \cdot 10^{-3}$, en tanto que para el potasio las MR mínima y máxima son $3,16 \cdot 10^{-3}$ y $8,01 \cdot 10^{-2}$ respectivamente, con una mediana de $2,43 \cdot 10^{-2}$. Estos metales poseen movilidades intermedias debido a que son retenidos en la estructura del feldespato y en los minerales de arcilla secundarios.

La alta movilidad del estroncio ($1,40 \cdot 10^{-2}$ a $2,21 \cdot 10^{-1}$, mediana $6,03 \cdot 10^{-2}$) en comparación con los otros elementos traza está probablemente asociada con la movilidad del calcio, ya que los minerales cálcicos (especialmente plagioclasa cálcica) son removidos más rápidamente en forma preferencial respecto del feldespato potásico (White *et al.*, 1996), que si bien libera K y Ba, excepto en condiciones particulares, lo hace lentamente (Bain *et al.*, 1993; Hinkley, 1975 y 1996). El comportamiento de Sr y Ba es similar a aquel de Ca y K, respectivamente (Sharma y Rajamani, 2001).

La movilidad del calcio, es la más variable de este grupo en el agua intersticial de la cuenca, oscilando entre $6,49 \cdot 10^{-3}$ y $3,21 \cdot 10^{-1}$. En la figura 6.1 puede observarse que, si bien las diferencias entre ellas parecen no ser significativas, las movilidades más bajas se presentan en los niveles más someros (estaciones VIII-4,5 m y X-3 m) probablemente vinculadas con la presencia de la capa de tosca, que podría actuar como sumidero. Los difractogramas presentados en el inciso 4.2.2 (figuras 4.7 y 4.9) confirman la presencia de calcita en los sedimentos loésicos de dichos niveles.

La escasa presencia de minerales máficos, única fuente de magnesio en el acuífero, explicaría las relativamente bajas proporciones Mg/Ca (mediana 0,85) en el agua de la zona no saturada. Debido a que el carbonato de la tosca es pobre en magnesio (mediana 1,11 % de MgO – Tabla 4.1), el fenómeno de precipitación es descartado. El valor de la mediana de la MR del magnesio es $3,82 \cdot 10^{-2}$ mientras que para el calcio, es $2,79 \cdot 10^{-2}$.

Entre los elementos que forman el grupo definido como “AOH” están incluidos antimonio, molibdeno, uranio y arsénico. Estos elementos presentan valores elevados de MR y poseen considerable movilidad en el sistema acuoso debido a su fuerte tendencia a formar complejos oxo-hidroxo solubles, al menos en sus mayores estados de oxidación (V y VI) (Aiuppa *et al.*, 2000).

El antimonio es coordinado bajo condiciones que son encontradas en aguas naturales por ligandos O^{2-} u OH^- (Pittwell, 1974) y es transportado en condiciones medianamente de oxidación en mayor proporción en su estado de valencia (III) como oxo-hidroxo anión (Aiuppa *et al.*, 2000). Los cálculos efectuados mediante Visual MINTEQ indican que, en el acuífero loésico, se encuentra como SbO_2 y $Sb(OH)_3$ (Tabla 5.20).

El molibdeno existe como un anión en suelos y consecuentemente muestra un incremento de su solubilidad cuando aumenta el pH. Se encuentra principalmente asociado con óxidos de Fe y Al y también con sustancias orgánicas. En óxidos y piroxenos se encuentra en estados de valencia reducidos (III o IV), pero durante la meteorización pasa al agua intersticial como molibdato (MoO_4^{2-}). Los aniones movilizados son fácilmente co-precipitados por materia orgánica y cationes. Así como el Mo es fuertemente adsorbido sobre los óxidos férricos hidratados, el molibdato puede también

ser retenido como un anión sobre arcillas o minerales secundarios (Jones *et al.*, 1990). Las especies de molibdeno calculadas por Visual MINTEQ (tabla 5.14) son: MoO_4^{2-} (62 - 95%) y $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{MoO}_4(\text{ac})$ (5 - 39%).

El U(VI), la forma termodinámicamente estable del uranio, es altamente móvil sobre un amplio rango de pH en aguas oxidantes (Frengstad *et al.*, 2000) e interactúa fuertemente con fases sólidas. La extensión de la adsorción sobre el medio subsuperficial natural y heterogéneo es altamente dependiente del pH, disminuyendo abruptamente en el rango de 7,5 a 8,5, cuando aumentan tanto la concentración de carbonato disuelto como la presencia de complejos U(VI)-carbonato. Puesto que las especies U-carbonato son neutras o aniónicas, las interacciones electroestáticas con la fase sólida serán despreciables (Barnett *et al.*, 2000). Cálculos obtenidos con MINTEQ (tabla 5.14) sugieren que su fuerte movilidad en el sistema en estudio se debe a la formación de complejos tales como $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (40 - 85%) y $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (15 - 57%). Estos resultados se ajustan al diagrama de estabilidad para uranio presentado por Langmuir (1998).

El arsénico constituye, junto con el flúor, una de los principales limitantes en la utilización del agua subterránea con fines de consumo en el área de estudio, por lo que el estudio de su presencia y movilidad en la misma adquiere gran importancia para la región.

El arsénico puede estar presente en una variedad de estados de oxidación formando compuestos solubles tanto en soluciones oxidadas (V, arsenatos) como en reducidas (III, arsenitos). Bajo condiciones oxidantes el arsenato predomina como los negativamente cargados oxianiones H_2AsO_4^- (pH 3 a 7) o HAsO_4^{2-} (pH 7 a 11) (Hem, 1989). En ambientes oxidantes como el del área de estudio la especie más importante es HAsO_4^{2-} (Garrels y Christ, 1965; Brookins, 1986). Efectivamente, los resultados de Visual MINTEQ reportan en este sistema 82 a 95% de la especie divalente y 5 a 17% de arsenato monovalente.

En lo que se refiere a su movilidad en los acuíferos, en líneas generales se reconocen dos categorías de procesos que mayormente la controlan: (1) las reacciones de adsorción y desorción y (2) las reacciones de disolución y precipitación en fase sólida.

Un ejemplo de la primera categoría es el acoplamiento a y el desprendimiento desde una superficie de óxido de hierro. Con respecto a la segunda categoría, de acuerdo a Hinkle *et al.* (1999), la liberación por disolución de vidrio volcánico en los acuíferos constituye un ejemplo de disolución en fase sólida.

La movilización desde los sedimentos depende de las características del acuífero portador y la presencia de fases sólidas ricas en As. Han sido descritos diferentes mecanismos de lixiviación, entre ellos la reducción biótica o abiótica de As (V) a As (III), la liberación de As (V) en condiciones oxidantes y pH altos (Bose y Sharma, 2002; Kinniburgh y Smedley, 2001) y la disolución reductiva de oxihidróxidos portadores de As (Nickson *et al.*, 2000). Correlaciones significativas entre niveles de As y concentraciones de bicarbonato en agua subterránea han sido reportados en ambientes oxidantes (Anawar *et al.*, 2003; García Sánchez *et al.*, 2005). Algunos resultados empíricos sugieren que en ambientes reductores las fases minerales, y no los oxihidróxidos, controlan la liberación de As y que la formación de complejos estables arseno-carbonatos a partir de minerales de sulfuros es el mecanismo responsable de dicha liberación (Kim *et al.*, 2000). Otros estudios señalan que el ión carbonato puede formar complejos sobre la superficie de hidróxidos de hierro y sustituir el arsénico en la superficie de minerales y

sedimentos resultando en su liberación hacia el agua subterránea (Anawar *et al.*, 2003). Estudios cinéticos indican que los iones bicarbonato pueden jugar un rol clave para el incremento de concentración de As en aguas subterráneas en tiempos geológicos tanto en condiciones óxicas como anóxicas y que su concentración depende de las reacciones que ocurren en el agua intersticial y de la edad del agua (Anawar *et al.*, 2004).

En el área de estudio, en agua intersticial fueron obtenidos, en base a las tablas 5.8 y 5.9, un alto índice de correlación con HCO_3^- ($R^2 = 0,81$) y una baja correlación con Fe ($R^2 = 0,056$). Estas relaciones podrían indicar, aunque débilmente, que el arsénico es lixiviado por disolución reductiva de oxihidróxidos de hierro en el sedimento, sin embargo se presume que la sustitución mediante iones bicarbonato en los sitios superficiales de dichos oxihidróxidos sería el mecanismo más importante en la movilización de As hacia el agua subterránea. La formación de complejos estables arseno-carbonatos no sería significativa de acuerdo a las características de los sedimentos

Resultados obtenidos por Blanco *et al.* (2006) sugieren que el arsénico no está específicamente asociado con el vidrio volcánico y que otros minerales contribuyen a liberarlo en el agua subterránea. El arsénico liberado es también afectado por las fluctuaciones del nivel freático (Schreiber *et al.*, 2000).

Finalmente, debido a la incidencia que posee su presencia sobre la calidad del agua subterránea, se evaluó la movilidad relativa del flúor en el agua intersticial de la cuenca. De acuerdo a Andrews-Jones (Tabla 6.1) el flúor es un elemento con alta movilidad. Los resultados obtenidos serán evaluados en el inciso 6.3.

6.2.2 Movilidad en el acuífero freático

De la misma forma en que se ha calculado para el agua intersticial, se ha determinado la movilidad relativa de los elementos en el acuífero freático. Los resultados obtenidos son presentados en la figura 6.2.

En este caso, puesto que no existe una correspondencia unívoca entre las muestras de agua y de sedimento, para aquellas estaciones en las cuales no se realizaron análisis de sedimentos (estaciones II, IV, VII y XI a XVI) se ha utilizado el valor de la mediana del contenido de cada elemento obtenido en las muestras totales de loess (Tablas 4.7 a 4.9), mientras que en aquellas estaciones donde se han analizado los sedimentos se utilizó el promedio entre las muestras de los distintos niveles evaluados (III, VIII, IX y X) o el valor único obtenido, en los casos donde solo un nivel fue estudiado (I, V y VI).

Los conceptos teóricos relacionados con la concentración y especiación de los elementos presentes en el agua subsuperficial que han sido brevemente analizados en el inciso anterior son aplicables tanto a la zona vadosa como a la zona saturada. Sin embargo, las diferentes características del medio físico en ambas zonas claramente modificarán las condiciones de transporte de las distintas especies en el pasaje de una a otra zona. Así, el sentido del flujo del agua que se establece en cada una de ellas, el cual es de tipo vertical en la primera y de tipo horizontal en la segunda, la variación de los tiempos de contacto con el sustrato, la incidencia del estado de saturación, con presencia y ausencia de CO_2 respectivamente, tendrán efectos sobre las movilidades relativas que presentan los distintos iones.

Para establecer una comparación entre la movilidad de los diversos elementos entre la zona saturada y la no saturada se ha calculado la relación entre los valores de las medianas de las MR de cada elemento en ambas zonas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.2. Relaciones cercanas a 1 indicarían similar comportamiento en ambas zonas para el elemento dado. Valores muy superiores indicarían una mayor movilidad en la zona saturada e inferiores una movilidad más restringida en la misma.

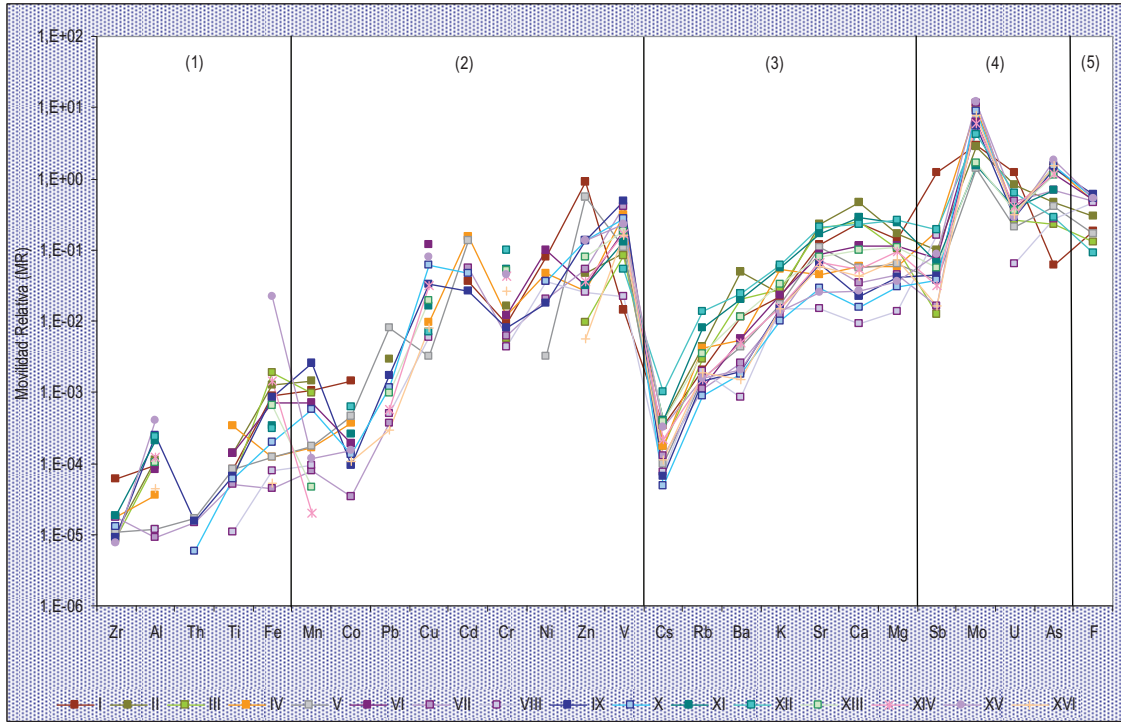


Figura 6.2 Movilidad relativa de algunos elementos seleccionados en la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Tabla 2.2 Relación entre las movilidades relativas de los elementos en zona saturada y en zona no saturada

	Zr	Al	Th	Ti	Fe	Mn	Co	Pb	Cu	Cd	Cr	Ni	Zn
MR _{Zs} /MR _{ZNs}	0,13	2,71	0,09	0,54	5,11	0,87	0,24	0,65	1,12	0,84	1,14	0,83	5,94
	V	Cs	Rb	Ba	K	Sr	Ca	Mg	Sb	Mo	U	As	F
MR _{Zs} /MR _{ZNs}	0,57	0,88	0,97	1,20	0,80	1,25	2,07	2,17	0,88	0,70	2,13	0,77	1,08

En líneas generales puede apreciarse en la tabla 2.2 que la movilidad a través de ambas zonas no sufre demasiados cambios en elementos como Mn, Cu, Cd, Cr, K, Ni, Cs, Rb, Sb y F. Elementos como plomo, vanadio y arsénico presentan una ligera disminución de movilidad en el acuífero libre, mientras que en los elementos considerados de escasa movilidad, Zr, Al, Th, Ti y Fe existen variaciones que implican aproximadamente un orden de magnitud.

Circonio, torio y titanio presentan un carácter de menor movilidad en el acuífero libre respecto de los movimientos verticales establecidos en la zona vadosa. Probablemente en las partes someras de las áreas de infiltración, la meteorización de

minerales portadores de estos elementos resulte en concentraciones anómalas de los mismos, generando un aumento de sus movilidades relativas en la zona no saturada.

El aluminio y el hierro, sin embargo, al igual que el bario, el cinc, el estroncio, el calcio, el magnesio y el uranio, adquieren una mayor movilidad relativa en el acuífero freático.

La liberación de Ca, Ba, Sr y Mg podría ser explicada por la disolución de calcita y su movilidad estaría limitada en la zona vadosa debido a su condición de equilibrio de saturación, donde la presencia de fases sólidas (calcretas), especialmente en los niveles más someros, aumentaría la probabilidad de sobresaturación y precipitación.

La meteorización de aluminosilicatos genera la liberación de elementos tales como Co y Zn, además de Al, que aumentarían su movilidad en la zona no saturada. Esta premisa es válida para el cobalto, cuya movilidad disminuye relativamente en la zona saturada, pero no lo es ni para el aluminio ni para el cinc, cuyas movilidades aumentan en el acuífero freático. Además de las limitaciones que la disolución incongruente de los minerales primarios genera sobre la partición de los elementos entre la solución y los minerales secundarios, este comportamiento sugiere que el transporte vertical estaría limitado por la formación de complejos de sorción entre los elementos recientemente liberados con los componentes del sustrato.

Respecto al hierro, el agua subterránea se halla en general sobresaturada respecto de sus minerales (inciso 5.3.6), de modo que serían fenómenos de precipitación los que controlarían su movilidad. En la zona no saturada, el mayor tiempo de contacto con las fases sólidas permitiría el establecimiento de las condiciones necesarias para que la precipitación ocurra y, por lo tanto, la movilidad de este elemento podría verse disminuída.

Molibdeno, uranio (y también manganeso y antimonio) son separadamente controlados por las condiciones de óxido-reducción del sistema. El molibdeno posee una movilidad relativa ligeramente mayor en la zona no saturada, si bien se encuentra limitada por la capacidad del elemento de asociarse a óxidos de Fe y Al y a ser retenido, una vez liberado como anión, por la materia orgánica, las arcillas y los minerales secundarios presentes en los suelos. El uranio, en cambio, una vez liberado al medio acuoso, forma complejos uranil-carbonato que le imprimen una mayor movilidad relativa, de modo que en el acuífero libre ésta adquiere sus mayores dimensiones.

Los resultados expuestos sugieren que las concentraciones de los diferentes metales disueltos en el agua subterránea guardan una alta dependencia con la composición química del loess que constituye las zonas no saturada y saturada de la región. El amplio espectro de movilidad encontrado ($10^{-5} < MR < 2$) que presentan los diferentes elementos estudiados insinúa que la meteorización del loess no es un proceso congruente.

Dilucidar cuáles son los procesos que regulan la movilidad de todos estos elementos en el agua subsuperficial de la cuenca del arroyo Napostá Grande es un trabajo que excede los objetivos de esta Tesis y por lo tanto, las apreciaciones vertidas en este apartado constituyen ideas preliminares que requieren, para su ratificación o rectificación, de trabajos de investigación más específicos y profundos.

6.3 Movilidad del ión fluoruro

La movilidad del fluoruro tiende a ser una función del tipo de suelo, del pH del sistema y de los niveles de flúor, siendo la retención favorecida en sedimentos ácidos, que contienen arcillas e hidróxidos de aluminio pobremente ordenados. De acuerdo a Pickering (1985 y *op.cit.*) el ión fluoruro es fuertemente retenido en el suelo con alto contenido de arcilla; sin embargo, a cualquier concentración de fluoruro en equilibrio, la adsorción de fluoruro en el suelo decrece cuando aumenta el pH. Además el intercambio aniónico en suelos puede ser tanto un sumidero como una fuente de fluoruros. La cantidad de fluoruros retenida en el suelo está limitada por la disponibilidad de los sitios de sorción; por consiguiente dos mecanismos opuestos, la adsorción y la dispersión, afectarán el movimiento de las especies de fluoruro adsorbidas, de modo que pueden visualizarse varias tendencias en la relación entre estos dos parámetros. Dichas tendencias combinan el grado de evaporación /recarga y de la cantidad de sales de fluoruros en el suelo y los efectos combinados de evaporación, superpuestos con lixiviado y desorción/adsorción.

La movilidad del ión fluoruro, calculada por el método implementado por Aiuppa *et al.* (2000) posee en la zona no saturada un valor de mediana de $4,38 \cdot 10^{-1}$ y en el acuífero freático de $4,71 \cdot 10^{-1}$.

Estos resultados son compatibles con las características de alta movilidad adjudicadas a este ión (Tabla 6.1); no obstante, a fin de confirmar estos resultados, se procedió a aplicar el coeficiente acuoso de migración "k", utilizado por Rafique *et al.* (2009, *op.cit.*) en base a un trabajo previo de Perel'man (1977, *op.cit.*), que fue presentado oportunamente en el inciso 3.4.2 y de acuerdo al cual:

$$K = (100 \cdot w) / (t \cdot r)$$

Donde w es la concentración del elemento en el agua [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$], t son los sólidos disueltos totales [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$] y r es la concentración del elemento en la roca [%]

Los resultados obtenidos (Tabla 6.3) indican que, efectivamente, no existen en la zona no saturada de los sedimentos pampeanos factores que obstaculicen la movilidad del ión fluoruro, siendo probablemente la dispersión el mecanismo dominante.

Tabla 6.3 Coeficientes de migración acuosa (K) del ión fluoruro en la zona no saturada de la Cuenca del arroyo Napostá Grande

SITIO	NOMBRE	LAT	LONG	Profundidad	t	w	r	r	100*w	t*r	K
				mbbp	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	%			
I	Dupuy	-38,1799	-62,0234	13,3	1.003	0,7	550	0,055	70	55	1,3
III	Tres Picos	-38,2897	-62,2097	11,0	594	2,2	838	0,084	223	50	4,5
				18,0	651	2,0	491	0,049	196	32	6,1
V	Napostá	-38,4387	-62,2440	36,0	1.604	7,9	670	0,067	793	107	7,4
VI	San Pedro	-38,4988	-62,2377	12,0	1.673	4,7	430	0,043	471	72	6,5
				4,5	2.910	6,9	1149	0,115	685	334	2,0
VIII	Izaguire	-38,5638	-62,2935	10,5	1.732	15,4	696	0,070	1.540	121	12,8
				15,0	2.430	10,1	825	0,082	1.010	200	5,0
IX	Los Mirasoles	-38,6646	-62,1055	12,0	1.872	6,8	560	0,056	680	105	6,5
				20,0	1.494	7,4	530	0,053	740	79	9,3
X	Grünbein	-38,7689	-62,0894	3,0	1.562	7,6	440	0,044	762	69	11,1
				15,0	1.786	10,1	370	0,037	1.010	66	15,3
				26,0	1.733	8,9	650	0,065	888	113	7,9
				Mínimo	594	0,7	370	0,037	70	32	1,3
				Máximo	2.910	15,4	1149	0,115	1.540	334	15,3
				Mediana	1.673	7,4	560	0,056	740	79	6,5
				Media	1.619	7,0	631	0,063	698	108	7,4
				Dsv Est.	635	4,0	212	0,021	396	80	4,0

6.4 Resumen del capítulo

La movilidad de un elemento es definida como la facilidad con la cual éste puede moverse en un ambiente específico. La movilidad geoquímica relativa (MR) de un elemento se puede calcular a partir de la relación de su concentración en el agua y en la roca que la hospeda, normalizada al sodio.

La alta movilidad de algunos elementos, tiene una implicancia ambiental importante por la toxicidad y los niveles de riesgo para la salud que los mismos representan en el agua para la bebida, por lo tanto su estudio debe ser considerado en las evaluaciones de la calidad del agua alojada en los acuíferos loésicos de la llanura pampeana. Con este fin se evaluó la movilidad relativa de algunos elementos seleccionados, sobre muestras de agua intersticial y de agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Todos los elementos analizados, a excepción de As, Mo y en algún caso U, exhiben baja movilidad ($MR < 1$), lo cual indica que son fijados más eficazmente que el sodio por los productos sólidos de la meteorización o retenidos en la estructura de los minerales primarios. El comportamiento geoquímico de los elementos analizados y su dependencia de las condiciones redox se discuten dividiéndolos en cinco grupos: (1) elementos de escasa movilidad, (2) metales de transición, (3) metales alcalinos y alcalinos térreos, (4) elementos que forman aniones oxohidroxo (AOH) y (5) flúor.

Dentro del primer grupo se evalúan Fe, Zr, Al, Mn, Th y Ti. Todos estos elementos se consideran casi inmóviles por ser fuertemente retenidos en el material residual de la meteorización.

El segundo grupo, denominado de metales de transición, incluye Co, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Zn y V. Estos elementos se caracterizan por tener valores de MR intermedios entre los elementos de escasa movilidad y los elementos alcalinos y alcalino-térreos

Los iones alcalinos y alcalino térreos, dada su baja polaridad tienden a permanecer en solución como iones libres, ya que son más fuertemente atraídos por el agua que por otros ligandos inorgánicos. Entre ellos son evaluados Cs, Rb, Ba, K, Sr, Ca y Mg.

Entre los elementos que forman el grupo definido como "AOH" están incluidos antimonio, molibdeno, uranio y arsénico. Estos elementos presentan valores elevados de MR y poseen considerable movilidad en el sistema acuoso debido a su fuerte tendencia a formar complejos oxo-hidroxo solubles, al menos en sus mayores estados de oxidación.

Para establecer una comparación entre la movilidad de los diversos elementos entre la zona saturada y la no saturada se ha calculado la relación entre los valores de las medianas de las MR de cada elemento en ambas zonas.

En líneas generales puede apreciarse que la movilidad a través de ambas zonas no sufre demasiados cambios en elementos como Mn, Cu, Cd, Cr, Ni, Cs, Rb, Sb y F. Elementos como Pb, V y As presentan una ligera disminución de movilidad en el acuífero libre, mientras que en los elementos considerados de escasa movilidad, Zr, Al, Th, Ti y Fe existen variaciones que implican aproximadamente un orden de magnitud.

El flúor es un elemento con alta movilidad, la cual tiende a ser una función del tipo de suelo, del pH del sistema y de los niveles de flúor, siendo la retención favorecida en sedimentos ácidos, que contienen arcillas e hidróxidos de aluminio pobremente ordenados. Además el intercambio aniónico en suelos puede ser tanto un sumidero como una fuente de fluoruros. La cantidad de fluoruros retenida en el suelo está limitada por la disponibilidad de los sitios de sorción; por consiguiente dos mecanismos opuestos, la adsorción y la dispersión dominan su transporte. Pueden visualizarse varias tendencias en la relación entre estos dos parámetros, las cuales consideran los efectos combinados de evaporación, lixiviado y desorción/adsorción.

Se calculó un coeficiente acuoso de migración del ión fluoruro en la zona no saturada de acuerdo al cual se infiere que no existen factores que obstaculicen la movilidad del ión fluoruro, siendo probablemente la dispersión el mecanismo dominante.

Dados los resultados expuestos puede concluirse que las concentraciones de los diferentes metales disueltos en el agua subterránea guardan una alta dependencia con la composición química del loess que constituye las zonas no saturada y saturada de la región, con lo cual se descartan otras componentes superficiales o de flujo subterráneo que aporten metales. El amplio espectro de movilidad encontrado ($10^{-5} < MR < 2$) que presentan los diferentes elementos estudiados sugiere que la meteorización del loess no es un proceso congruente.

Bibliografía consultada

- Aiuppa, A., P. Allard., W. D'Alessandro, A. Michel, F. Parello, M. Treuil y M. Valenza (2000) Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (11) 1827-1841
- Allen, H., Perdue, M. and Brown, D. (1993) *Metals in Groundwaters*. Lewis Publishers.
- Alloway, B.J. (1990) Cadmium in Heavy metals in soils. Edited by B.J. Alloway, England. 100-124
- Anawar, H.M., J. Akai y H. Sakugawa (2004) Mobilization of arsenic from subsurface sediments by effect of bicarbonate ions in groundwater. *Chemosphere* 54: 753-762
- Anawar, Hossain M., J. Akai, K. Komaki, H. Terao, T. Yoshioka, T. Ishizuka, S. Safiullah y K. Kato (2003) Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration* 77: 109-131
- Andrews-Jones, D.A. (1968) The Application of Geochemical Techniques to Mineral Exploration. *Mineral Industry Bulletin* II, Colorado School of Mines (6) 1-31
- Appelo, C.A. and Postma, D. (1999) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A.Balkema Pub., Rotterdam.
- Arriberé, M., Cohen, M., Ferpozzi, A., Kestelman, V., Casa, A. and Riveiro Guevara, S. (1997) Neutron Activation Analysis of Soils and Loess Deposits for the Investigation of the Origin of the Natural Arsenic-Contamination in the Argentine Pampa. *Radiochimica Acta*, 78, 187-191
- Bain, D.C., Mellor, A., Robertson-Rintoul, M.S.E. and Buckland, S.T. (1993) Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glenfeshie, Scotland. *Geoderma*, 57, 275-293
- Balasoiu, C.F., Zagury, F.J. y Deschenes, L. (2001) Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *The Science of the Total Environment*, 280: 239-255
- Barica, J. (1972) Salinization of groundwater in arid zones. *Water Research*, 6(8), 925-933
- Barnett, M.O., P.M. Jardine, S.C. Brooks y H.M. Selim (2000) Adsorption y transport of uranium (VI) in subsurface media. *Soil Science Society American Journal* 64: 908-917
- Bernal, J.P. y L.B. Raislback (2008) Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 25(2) 236-246
- Bose, P. y A. Sharma (2002) Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. *Water Research* 36: 4916-4926
- Brookins, D.G. (1986) Geochemical behavior of antimony, arsenic, cadmium and thallium: Eh-pH diagrams for 25°C, 1 bar pressure. *Chemical Geology*, 54, 271-278
- Bull, K. R. y J.R. Hall (1987) Aluminium fractionation in fresh waters. In: Rowland, A.P., (ed.) *Chemical analysis in environmental research*. Abbots Ripton, NERC/ITE, 6-11. (ITE Symposium, 18)
- Driscoll, C.T. Jr, J.P. Baker, J.J. Bisogni, Jr y C.L. Schofield (1980) Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature* 284, 161-164
- Coope, A.J. (1992) Chapter 4.5: Geochemical and other prospecting techniques. *SME Mining Engineering Handbook*. Volume 1 H.L. Hartman Editor 2394 pp.
http://cerena.ist.utl.pt/masysnet/books/SMEMiningEngineeringHandbook/04%20Section%204%20Stages%20in%20Mining/C4_5.PDF
- Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Hermosín, M.C., Leone, P., Nègre, M and Cornejo, J. (2003) Sorption-desorption of lead (II) and mercury (II) by model associations of soil colloids. *Soil Science Society American Journal*, 67: 1378-1387

- Davies, J.A., A.S. Maest y S.P. Garabedian (1993) Influence of redox environment and aqueous speciation on metal transport in groundwater: preliminary results of trace injection studies in Metals in groundwater. Edited by: H.E. Allen, E.M. Perdue and D.S. Brown
- Edmunds, W.M., Carrillo Rivera, J.J. and Cardona, A. (2002) Geochemical evolutions of groundwater beneath Mexico City. *Journal of Hydrology* 258, 1-24
- Florentino, C. E., J. D. Paoloni, M. E. Sequeira y P. Arosteguy (2007) The presence of vanadium in groundwater of southeastern extreme the pampean region Argentina: Relationship with other chemical elements. *Journal of Contaminant Hydrology* 93 (1-4) 122-129
- Freeze, R.A. y J.A. Cherry (1979) *Groundwater*. Prentice Hall Inc., N.J
- Frengstad, B., A.K.M. Skrede, D. Banks, J.R. Krog y U. Siewers (2000) The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. *The Science of the Total Environment* 246:21-40
- Frengstad, B., D. Banks y U. Siewers (2001) The chemistry of Norwegian groundwater: IV the pH dependence of element concentrations in crystalline bedrock ground waters. *The Science of the Total Environment*, 277, 101-117
- García-Sánchez, A., A. Moyano y P. Mayorga (2005) High arsenic contents in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.* 47: 847-854
- Garrels, R. y Christ, C. (1965) *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row and J. Weatherhill, Inc.
- Gislason, S.R. y Eugster, H.P. (1987) Meteoric water-basalt interactions. II: A field study in NE Iceland. *Geochim. Cosmochim Acta*, 51, 2841-2855
- Goldschmidt, V. M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of the Chemical Society*, 655-673
- Gustafsson, J.P. (2003) Visual MINTEQ, version 2.21 Department of Land and Water Resources Engineering, KTH (2003) Stockholm, Sweden. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>
- Hem, J.D. (1989) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 pp
- Hill, I.G., R.H. Worden e I.G. Meighan (2000) Geochemical evolution of a palaeolaterite: the interbasaltic Formation, Northern Ireland *Chemical Geology* 166(1-2)65-84
- Hinkle, S.R. and Pollete, D.J. (1999) Arsenic in groundwater of the Willamette Basin, Oregon. *Water Resources Investigations Report 98 - 4205*. U.S. Department of the Interior - U.S. Geological Survey
- Hinkley, T.K. (1975) Weathering mechanisms and mass balance in a high Sierra Nevada watershed - distribution of alkali and alkaline earth metals in components of parent rock and soil, snow, soil moisture and stream outflow. Dissertation (Ph.D.), California Institute of Technology. <http://resolver.caltech.edu/CaltechETD:etd-06032004-093611>
- Hinkley, T.K. (1996) Preferential weathering of potassium feldspar in mature soils. *Earth Process. Reading the Isotopic Code*. A. Basu y S. R. Hart (Ed.) *Geophysical Monograph* 95: 377-390
- Howells, G.P. (1994) *Water Quality for freshwater fish: further advisory criteria*. Edited by G.P. Howells
- James, B.R. (2002) *Chemical Transformations of Chromium in Soils: Relevance to Mobility, Bio-availability and Remediation*. The Chromium File International Chromium Development Association. Paris, France
- Jones, K.C., N.W. Lepp y J.P. Obbard (1990) Other metals and metalloids in Heavy metals in soils. Edited by B.J. Alloway, England. 280-321
- Keith, D.C., Runnells, D.D., Esposito, K.J., Chermak, J.A., Levy, D.B., Hannula, S.R., Watts M. and Hall, L. (2001) Geochemical models of the impact of acidic groundwater and evaporative sulfate salts on Boulder Creek at Iron Mountain, California. *Applied Geochemistry*, 16, 947-961

- Kim, M-J., J. Nriagu y S. Haack (2000) Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science Technology* 34, 3094-3100
- Kinniburgh, D.G. y P.L. Smedley (2001) Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. British Geological Survey Technical Report, WC/00/19, British Geological Survey, Keyworth
- Krauskopf, K. (1979) *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill Book, Inc., New York, 2nd. Edition, 721 pp.
- Langmuir, D. (1998) *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall Inc., N.J.
- Lydersen, E. (1990) The solubility and hydrolysis of aqueous aluminium hydroxides in dilute fresh waters at different temperatures. *Nordic Hydrology* Vol. 21 No. 3 pp. 195-204
- Ma, L.Q. and Rao, G.N. (1997) "Chemical fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in contaminated soil". *Journal of Environmental Quality*, 26, 259-264
- Mann, A.W. y R.L. Deutscher (1980) Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions. *Chemical Geology* 29 (1-4) 293-311
- McBride, M. B. (1980) Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Science Society American Journal* 44:26-28
- McGrath, S.P. y S. Smith (1990) Chromium and nickel in Heavy metals in soils. Edited by B.J. Alloway, England. 125-146
- McLean J. E. y B.E. Bledsoe (1992) Behavior of Metals in Soils Ground Water Issue EPA/540/S-92/018, 25 pp
- Mermut, A.R., Jain, J.C., Song, L, Kemch, R., Kozak, L. and Jana, S. (1996) Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada. *Journal of Environmental Quality*, 25(4), 845-853
- Mulligan, C.N., R.N. Yong y B.F. Gibbs (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evolution. *Engineering Geology* 60: 193-207
- Negrél, P. and Roy, S. (2002) Investigation the sources of the labile fraction in sediments from silicate-drained rocks using trace elements, and strontium and lead isotopes. *The Science of the Total Environment*, 298, 163-181
- Nickson, R.T., J.M. Mc Arthur, P. Ravenscroft, W.G. Burgess y K.M. Ahmed (2000) Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry* 15:403-413
- Nicolli, H., Suriano, J., Gómez Peral, M., Ferpozzi, L. and Baleani, O. (1989) Groundwater contamination with arsenic and other elements in an area of the Pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geological Water Science*, 14(1), 3-16
- Pačes, T. (1978) Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (10) 1487-1493
- Pickering W. F. (1985) The mobility of soluble fluoride in soils *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical* 9 (4) 281-30
- Pittwell, L.R., (1974) Metals coordinated by ligands normally found in natural waters. *Journal of Hydrology*, 21, 301-304
- Pokrovsky O S. y J. Schott (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology* 36(3):426-32
- Pokrovsky O. S. y J. Schott (2002) Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179
- Rafique, T., S. Naseem, T.H. Usmani, E. Bashir, F.A. Khan y M.I. Bhangar (2009) Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials* 171: 424-430

-
- Rai, D., B.M. Sass y D.A. Moore (1987) Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry* 26:345-349
- Reiller, P., Moulin, V., Casanova, F. y Dautel Ch. (2002) Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxide. *Applied Geochemistry*, 17, 1551-1562
- Schreiber, M.E., Sino, J.A. and Freiberg, P.G. (2000) Stratigraphic and geochemical controls on naturally occurring arsenic in groundwater, eastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal*, 8, 161-176
- Schulte, E.E. y Kelling, K.A. (1999) Soil and Applied Manganese (A2526). *Publications in Understanding Plant Nutrients*, University of Wisconsin-Extension, Madison, Wisconsin
- Sharma A. y V. Rajamani (2001) Weathering of charnockites and sediment production in the catchment area of the Cauvery River, southern India. *Sedimentary Geology* 143 (1-2) 169-184
- Sharma, V.K. y M. Sohn (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation *Environmental International* 35(2009)743-759
- Sileo, E.E., Alvarez, M. y Rueda, E.H. (2001) Structural studies on the manganese for iron substitution in the synthetic goethite-jacobsite system. *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 271-279
- Stober, I. and Bucher, K. (1999) Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. *Applied Geochemistry*, 14, 237-254
- Stumm, W. (1992) Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. J.Wiley & Sons, Inc.
- Walton-Day, K., Smith, K.S. and Rainville, J.F. (2001) Control of iron and trace-metal mobility in an alluvial aquifer affected by acidic rock drainage. *Geological Society of America Annual Meeting*. Paper No. 118-0
- White, A.F., A.E. Blum, M.S. Schulz, T.D. Bullen, J.W. Harden y M.L. Peterson (1996) Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (14) 2533-2550
- Zeh, P., Kim, J.I. and Buckau, G. (1995) Aquatic colloids composed of humic substances. *Binding Models Concerning Natural Organic Substances in Performance Assessment*. OECD Documents. Proceedings of an NEA Workshop, Switzerland, 14-16 September 1994, pp. 81-90

CAPÍTULO 7

FLÚOR EN MATERIAL LITOLÓGICO

TABLA DE CONTENIDOS

7.1 Introducción

7.2 Presencia de flúor en tosca

7.3 Presencia de flúor en sedimentos loésicos

7.3.1 Flúor en muestra total de sedimentos loésicos

7.3.2 Flúor en la fracción fina de los sedimentos loésicos

7.3.3 Flúor en vidrios volcánicos

7.4 Resumen del capítulo

TABLA DE FIGURAS

Figura 7.1 Relación entre flúor y concentración de óxidos en muestras de tosca de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.2 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.3 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5- 50 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.4 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-5 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.5 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 1 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.6 Relación entre flúor y profundidad en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.7 Relación entre flúor y contenido de fracción arcilla en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.8 Relación entre flúor y porcentajes de óxidos en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.9 Correlaciones de flúor con aluminio, hierro y fósforo en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.10 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.11 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y presentan correlación moderada en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.12 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y presentan correlación baja en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.13 Correlaciones entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra debajo de 5 mg.Kg⁻¹ en sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.14 Relación entre flúor y profundidad en la fracción fina de los sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.15 Correspondencia entre flúor y el área BET de la fracción fina de los sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.16 Relación entre flúor y porcentaje de óxidos en la fracción fina de los sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.17 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en la fracción fina de los sedimentos loéssicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.18 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación positiva en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.19 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación negativa en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.20 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación positiva en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.21 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación negativa en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 7.22 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 100 mg.Kg⁻¹ en vidrios volcánicos obtenidos de los sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 7.23 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es menor de 100 mg.Kg⁻¹ en vidrios volcánicos obtenidos de los sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

CAPÍTULO 7

EL FLÚOR EN EL MATERIAL LITOLÓGICO

7.1 Introducción

En el presente capítulo se evaluarán las correlaciones lineales establecidas por el flúor con los demás elementos constituyentes del material litológico, tanto en las muestras totales de los sedimentos loésicos estudiados, en sus correspondientes fracciones finas y en las muestras de vidrio volcánico obtenidos a partir de los mismos, como en las muestras de tosca obtenidas a nivel superficial, según ha sido descrito en el Capítulo 1.

A partir de las correlaciones establecidas se intentará establecer pautas acerca de la influencia de la composición de la zona no saturada sobre la dinámica del fluoruro en el agua subterránea.

No obstante al trabajar con correlaciones lineales siempre debe considerarse el hecho de que el que dos variables estén correlacionadas, e incluso que lo estén en valores muy cercanos a uno, no implica que exista una relación de causalidad entre ellas. Se pueden producir correlaciones espurias (causales) entre dos variables por estar ambas relacionadas con otra tercera variable continua y anterior en el tiempo.

7.2 Presencia de flúor en tosca

El contenido de flúor en las muestras de tosca obtenidas a nivel superficial fluctúa entre 560 y 1.439 mg.Kg⁻¹, presentando un valor de mediana de 700 mg.Kg⁻¹ (Tabla 4.2).

La figura 7.1 presenta la relación entre el contenido de flúor y las concentraciones de los óxidos en las muestras de tosca analizadas. Las relaciones establecidas entre los elementos involucrados y el flúor indican la ausencia de correlación lineal entre éste y magnesio, cromo y fósforo y por el contrario, una elevada correlación con el % de S total ($R^2= 0,8481$). Al igual que en el caso de los sedimentos loésicos, y para el resto de los óxidos, si se consideran todos los valores obtenidos, los parámetros evaluados presentan correlaciones débiles, sin embargo, descartando como "outlier" el valor correspondiente a la estación VIII (Izaguirre-4,5 m) se alcanzan correlaciones entre medias y elevadas. Así, sin considerar la muestra de dicha estación, el flúor en la tosca presentaría correlación positiva con calcio ($R^2= 0,563$) y con el % de C total ($R^2= 0,5689$) mientras que las correlaciones serían negativas con Si ($R^2= 0,4468$), Al ($R^2= 0,7527$), Fe ($R^2= 0,7031$), Na ($R^2= 0,6144$), K ($R^2= 0,7974$), Ti ($R^2= 0,7215$) y Mn ($R^2= 0,6071$).

Los elementos incluidos en la tabla 4.2 cuyas medianas se encuentran en concentraciones superiores a 50 mg.Kg⁻¹, presentan correlaciones lineales entre prácticamente nulas y bajas (Fig. 7.2).

En cuanto a los elementos cuyas concentraciones medianas se encuentran dentro del rango 5-50 mg.Kg⁻¹ (Tabla 4.2 y figura 7.3) se destacan presentando correlaciones negativas fuertes Nd ($R^2=0,8269$) y Ga ($R^2=0,7098$) mientras que Y, Cu y Ce presentan correlaciones también negativas pero más débiles. El arsénico en la tosca mantiene con el flúor una correlación lineal moderada ($R^2= 0,4611$).

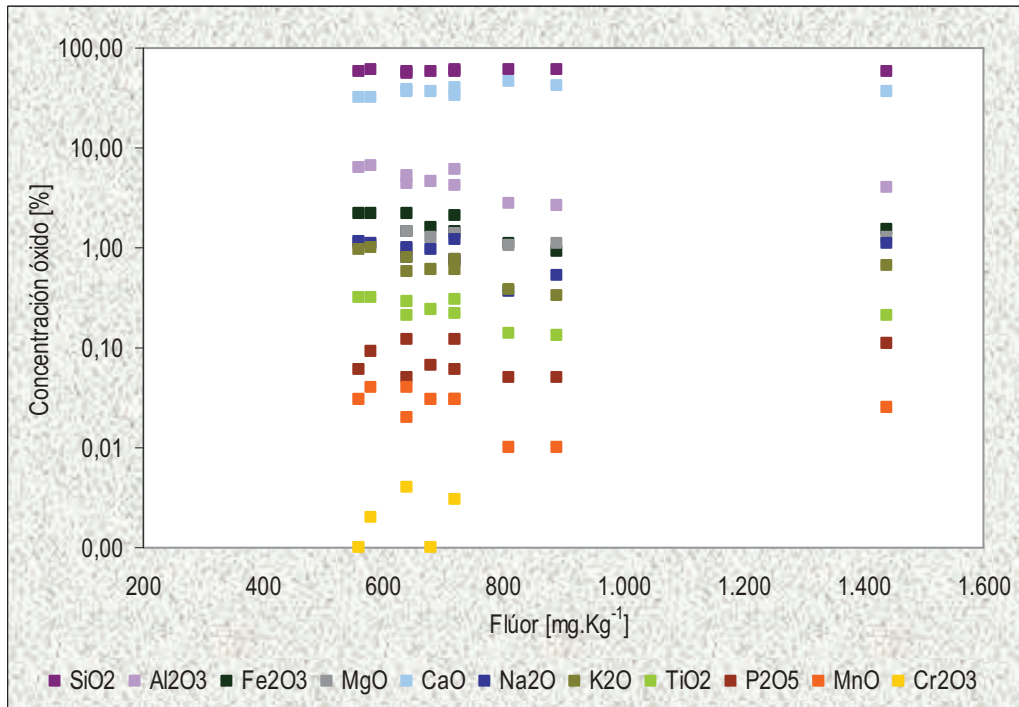


Figura 7.1 Relación entre flúor y concentración de óxidos en muestras de tosca de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

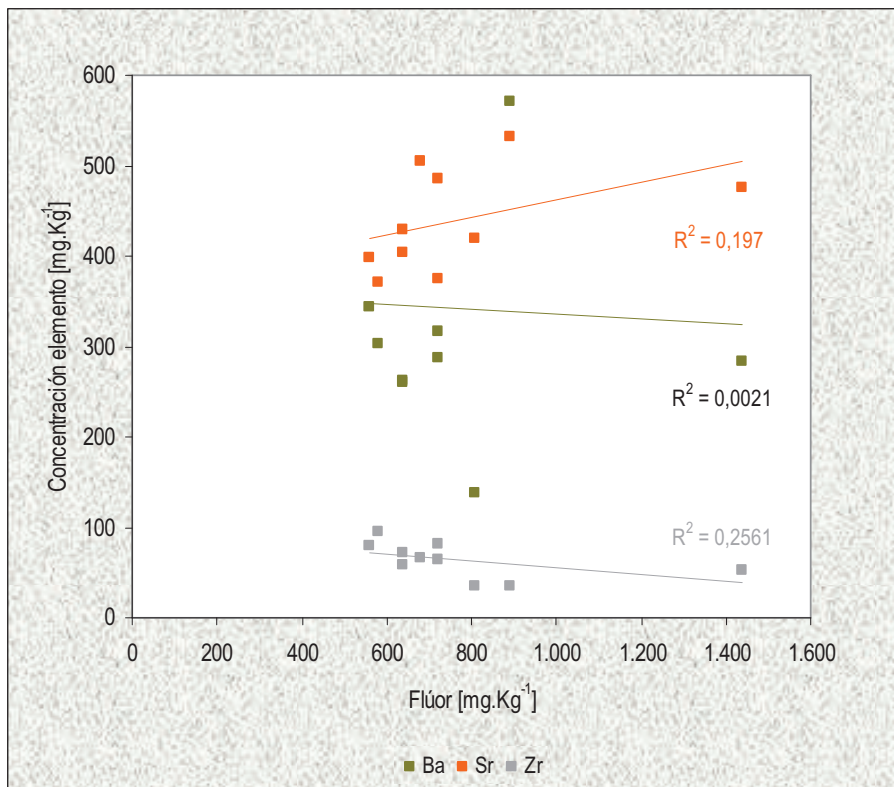


Figura 7.2 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande

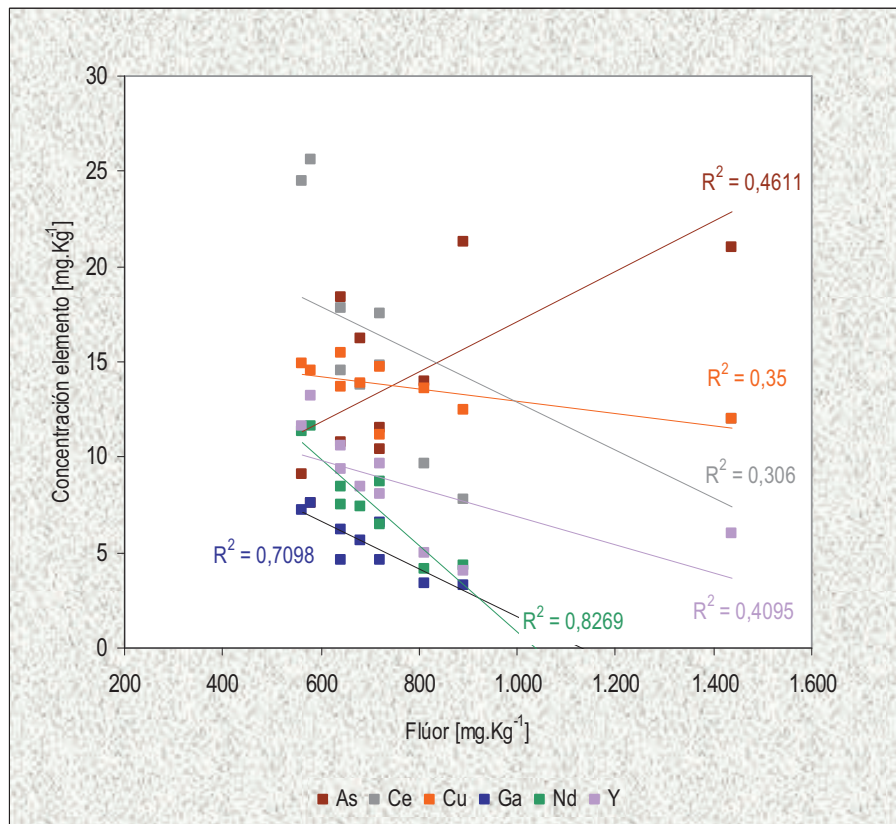


Figura 7.3 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5- 50 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Las figuras 7.4 y 7.5 presentan las correlaciones lineales establecidas entre flúor y elementos cuyas concentraciones medianas se encuentran entre 1 y 5 mg.Kg⁻¹ y por debajo de 1 mg.Kg⁻¹ respectivamente.

En el primer grupo se destacan las correlaciones negativas muy fuertes con disprosio, praseodimio, niobio y gadolinio, y la correlación positiva fuerte con uranio.

En el segundo grupo todas las correlaciones lineales son negativas, destacándose como muy fuertes las establecidas con erbio, holmio, terbio y tulio.

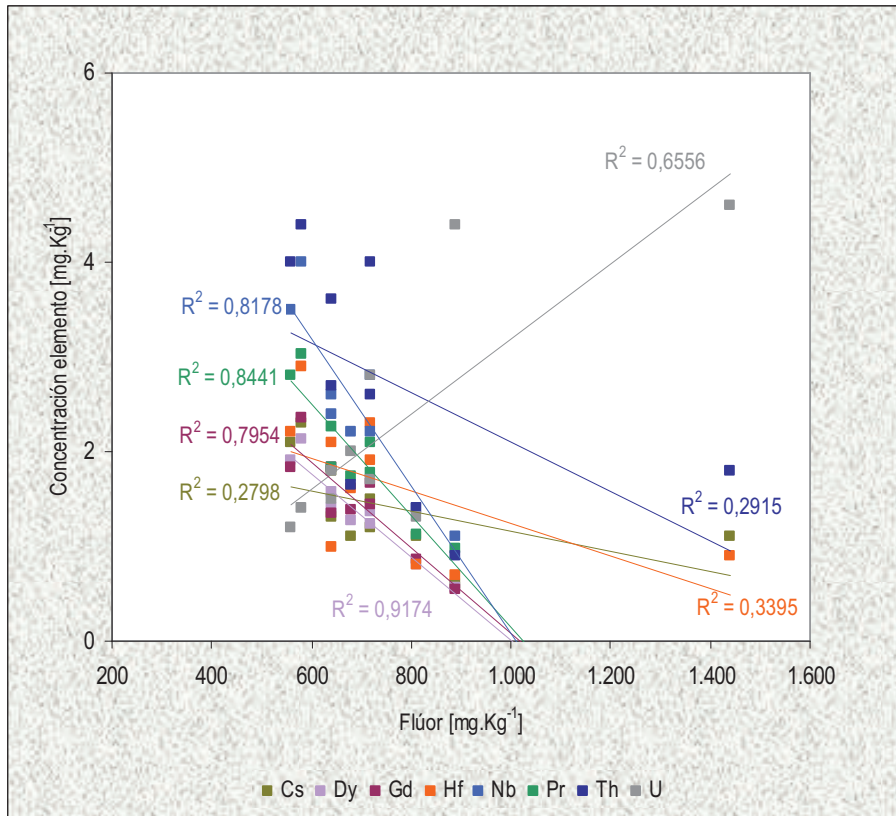


Figura 7.4 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-5 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande

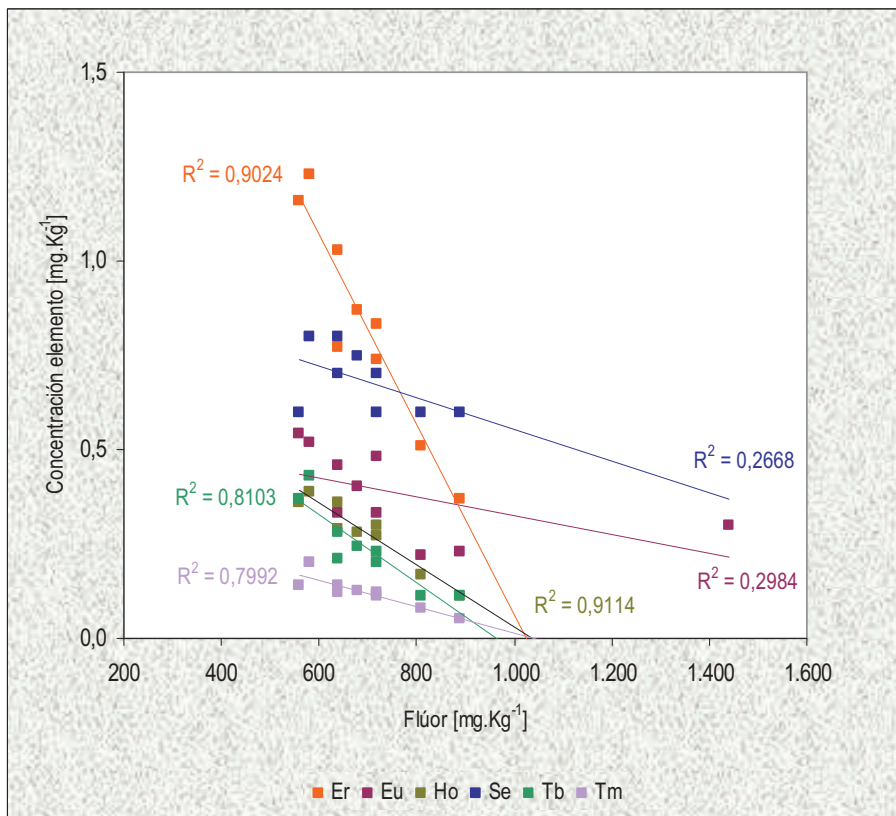


Figura 7.5 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 1 mg.Kg⁻¹ en muestras de tosca de la cuenca del arroyo Napostá Grande

7.3 Presencia de flúor en sedimentos loésicos

7.3.1 Flúor en muestra total de sedimentos loésicos

El contenido de flúor en las muestras totales de sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande varía entre 370 y 1.149 mg.Kg⁻¹ presentando un valor de mediana de 560 mg.Kg⁻¹. Su variación en profundidad es aleatoria (Fig. 7.6) y no presenta correlación significativa con el porcentaje de la fracción arcilla de los sedimentos (Fig. 7.7).

La figura 7.8 muestra la relación entre la concentración de flúor y el contenido de óxidos presentes en los sedimentos loésicos. Las relaciones establecidas entre los elementos involucrados y el flúor indican la ausencia de correlación lineal entre éste y los óxidos de magnesio y potasio así como con C total y S total. La correlación lineal con silicio es baja y negativa ($R^2= 0,3203$). Con el resto de los óxidos se establece una situación particular: si se consideran todos los valores obtenidos, los parámetros evaluados presentan correlaciones casi nulas, sin embargo, descartando como “*outlier*” el valor correspondiente a la estación VIII-4,5 m (Izaguirre) se alcanzan correlaciones entre débiles y moderadas. Las correlaciones obtenidas descartando el “*outlier*” son positivas bajas a moderadas para aluminio, hierro y fósforo (Fig. 7.9) e inversas leves para el calcio ($R^2=0,1892$) y para el sodio ($R^2=0,2121$).

Los elementos incluidos en la tabla 4.8 cuyas medianas se encuentran en concentraciones superiores a 50 mg.Kg⁻¹, presentan correlaciones lineales con el flúor entre prácticamente nulas y bajas (Fig. 7.10).

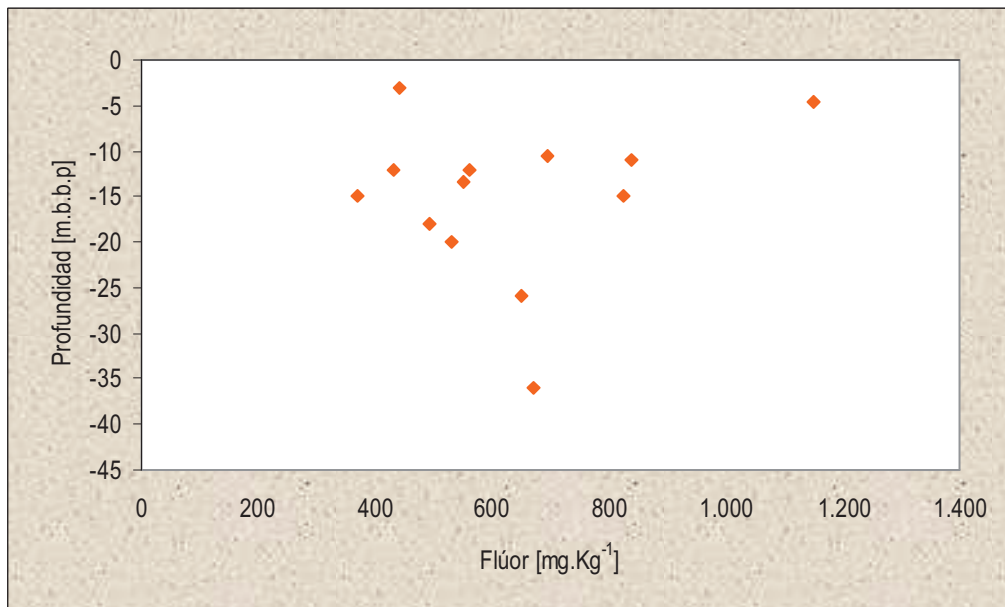


Figura 7.6 Relación entre flúor y profundidad en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

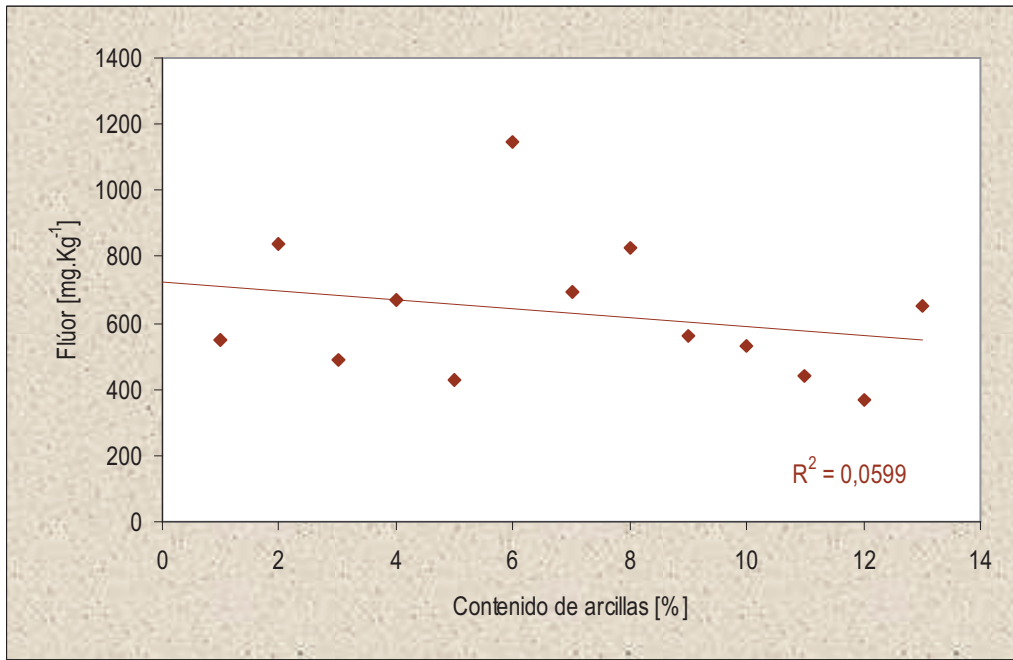


Figura 7.7 Relación entre flúor y contenido de fracción arcilla en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

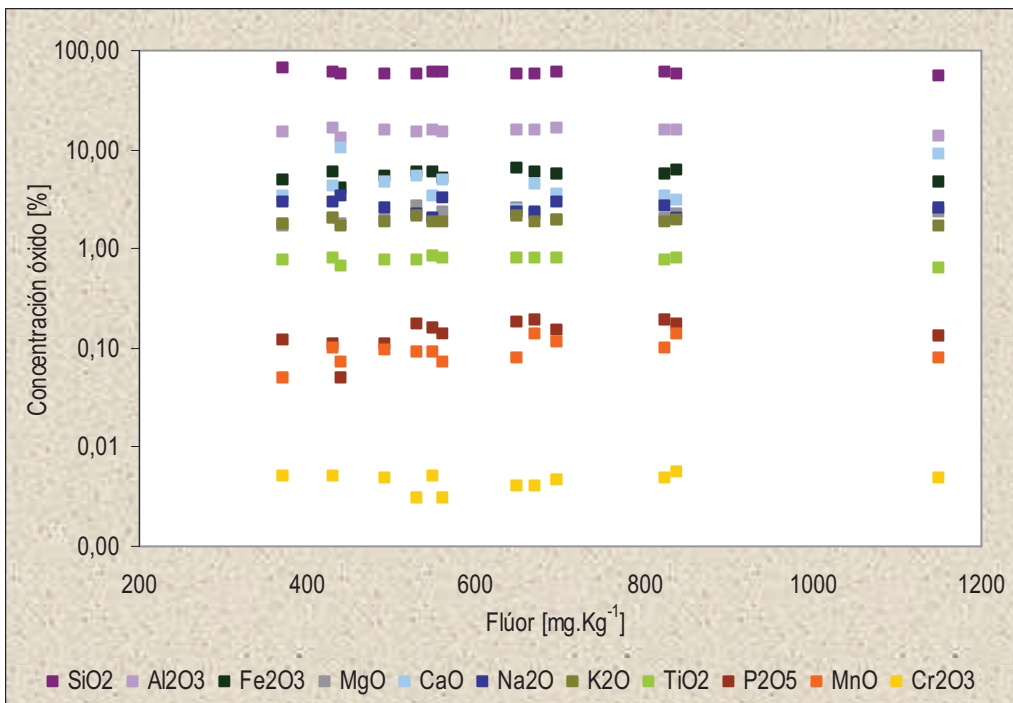


Figura 7.8 Relación entre flúor y porcentajes de óxidos en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

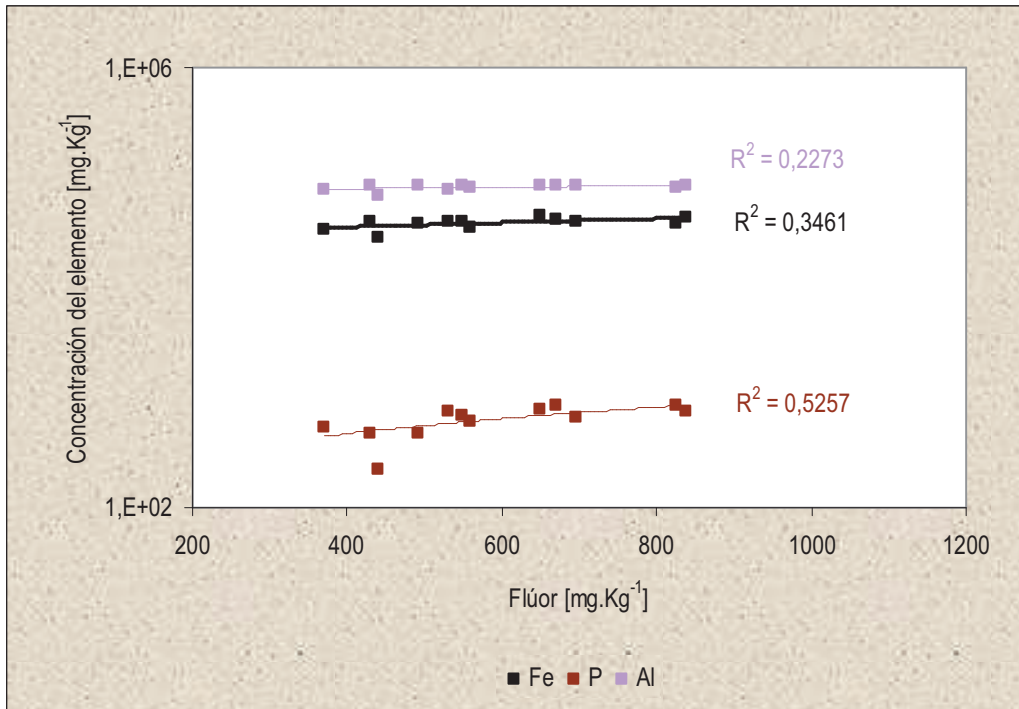


Figura 7.9 Correlaciones de flúor con aluminio, hierro y fósforo en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande. NOTA: se consideró "outlier" el valor correspondiente a la muestra VIII-4,5 m de la estación Izaguirre

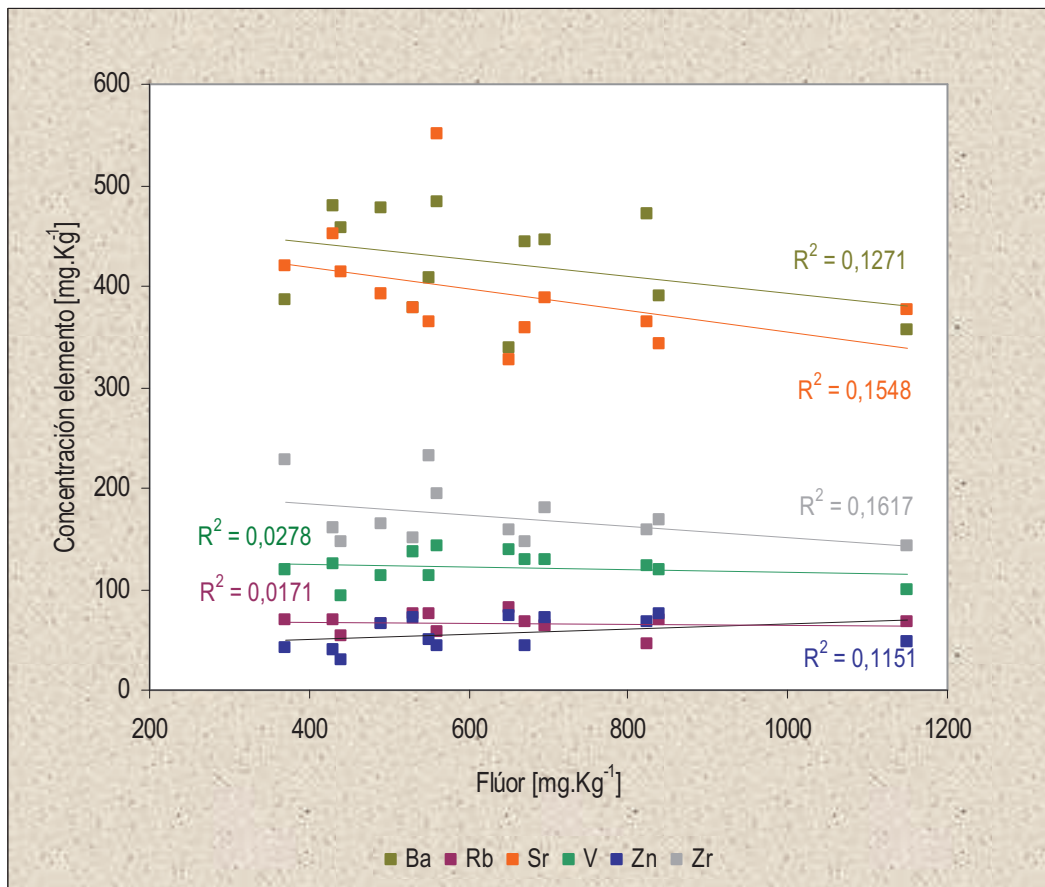


Figura 7.10 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

En cuanto a los elementos cuyas concentraciones medianas se encuentran dentro del rango 5-50 mg.Kg⁻¹ (Tabla 4.8), el arsénico y el cobre se destacan presentando correlaciones positivas moderadas (Fig. 7.11). Praseodimio, niobio y níquel presentan correlaciones positivas bajas, mientras que Torio y Neodimio muestran, si bien bajas, tendencias negativas (Fig. 7.12).

Los elementos cuyas medianas se encuentran por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ (Tabla 4.9) presentan correlaciones lineales con flúor entre nulas y bajas. Se destacan hafnio y antimonio con correlaciones con R² ligeramente superiores a 0,3, el primero con tendencia negativa y el segundo con correlación positiva (Fig. 7.13). Cs, Eu, Lu, Sm y U no presentan correlaciones significativas con flúor en los sedimentos loésicos evaluados.

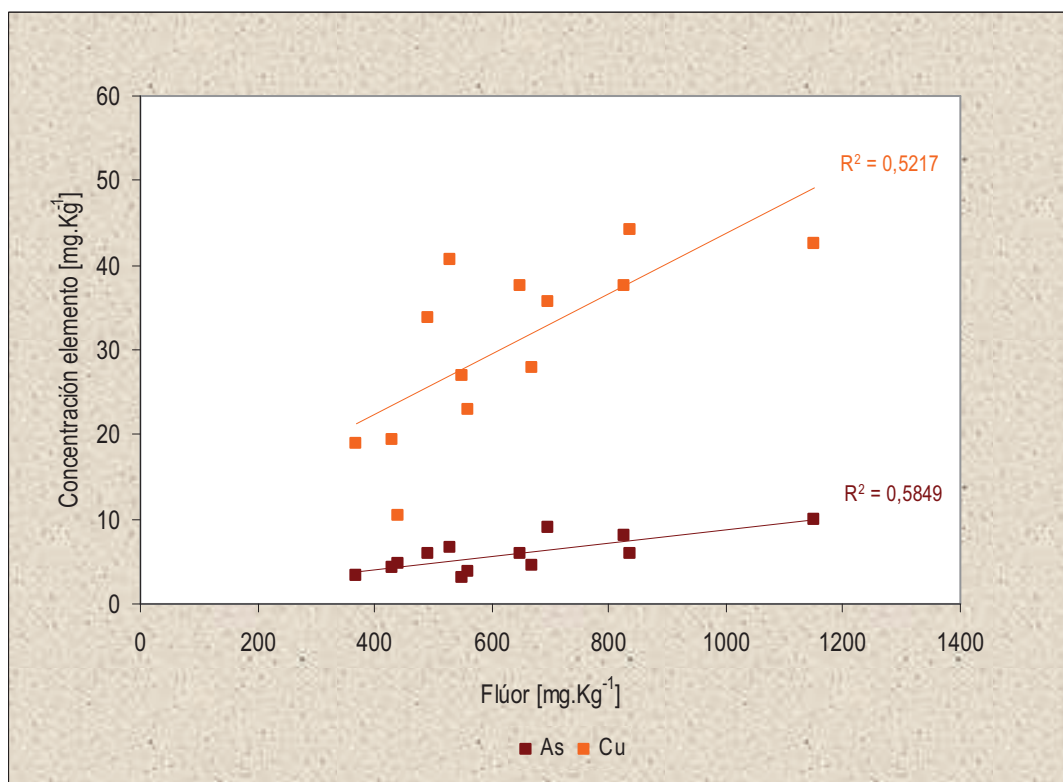


Figura 7.11 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y presentan correlación moderada en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

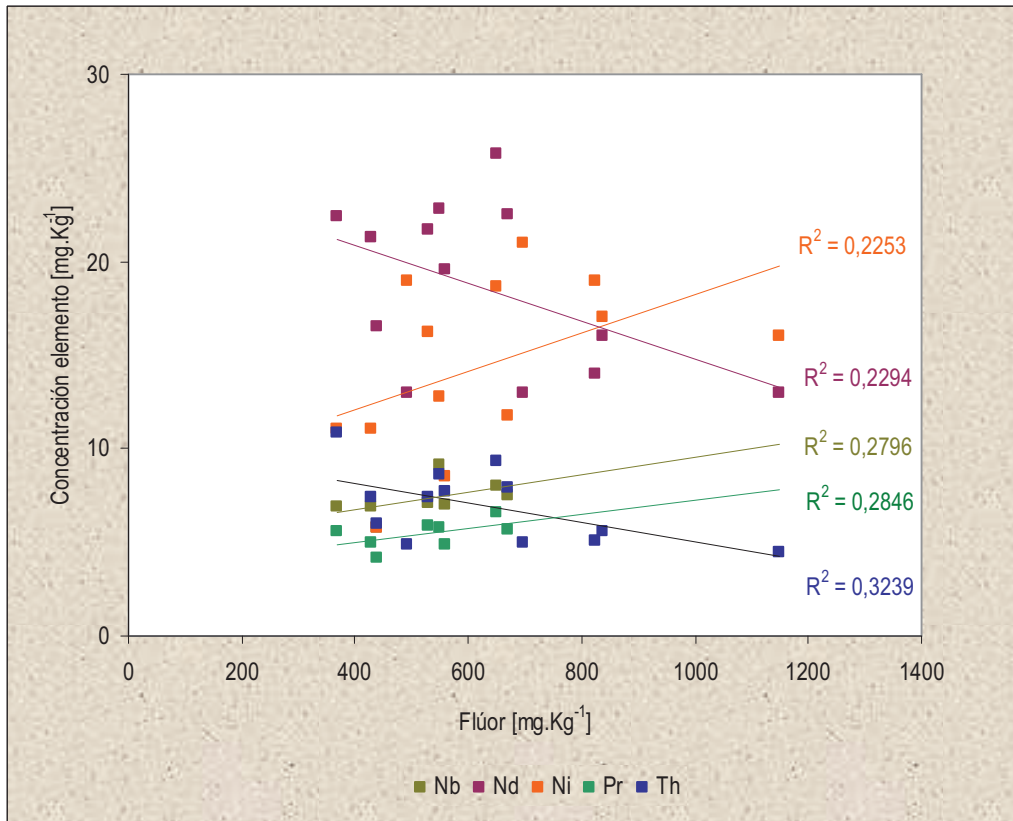


Figura 7.12 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y presentan correlación baja en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

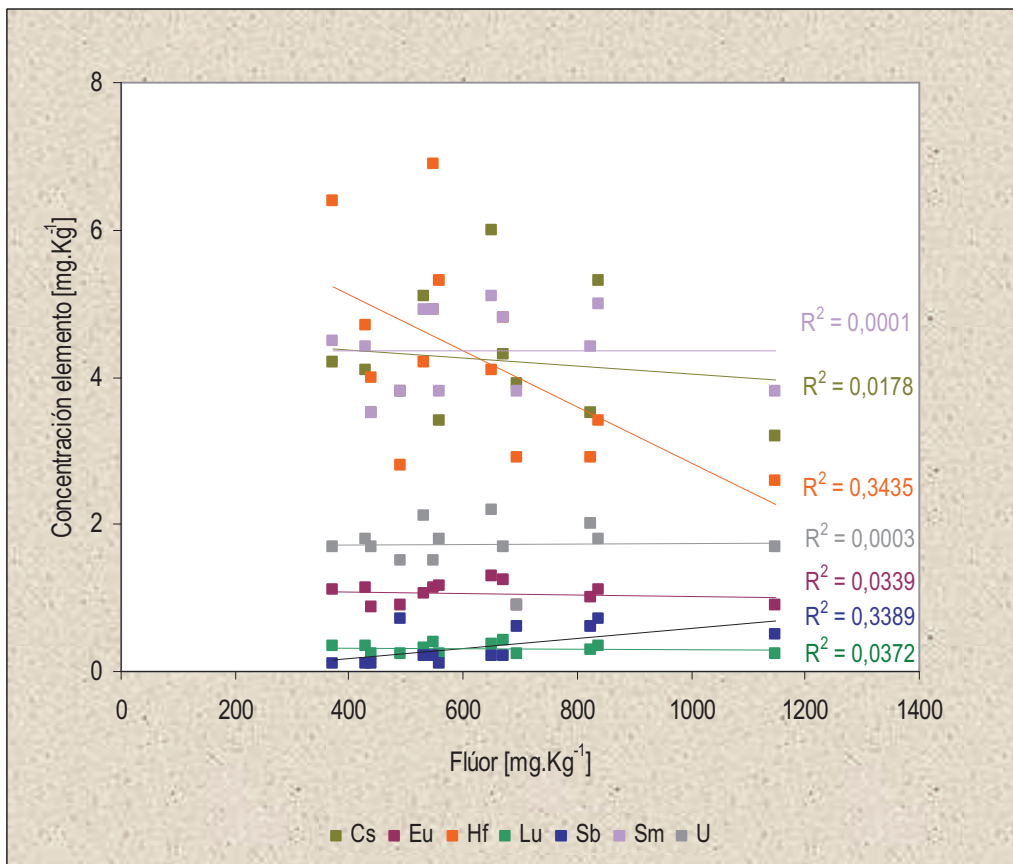


Figura 7.13 Correlaciones entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra debajo de 5 mg.Kg⁻¹ en sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

7.3.2 Flúor en la fracción fina de sedimentos loésicos

La concentración de flúor en la fracción fina de los sedimentos loésicos evaluados oscila entre 300 y 1206 mg.Kg⁻¹, con un valor de mediana de 660 mg.Kg⁻¹ (Tabla 4.11).

Su distribución y concentración no poseen una correlación lineal con la profundidad expresada en metros bajo boca de pozo (Fig. 7.14) mientras que la correlación con el área BET es moderada (Fig. 7.15).

Los tenores de flúor en las fracciones finas poseen una tendencia positiva bastante elevada respecto de los porcentajes de carbonatos determinados en las mismas (Tabla 4.10) presentando un $R^2= 0,6736$. De hecho, la muestra correspondiente a la estación Izaguirre (VIII-4,5 mbbp) exhibe un porcentaje inusualmente alto de carbonatos para los sedimentos loésicos en general, el cual coincide con el mayor valor observado en la concentración del elemento en estudio.

La relación entre el contenido de flúor y los porcentajes de óxidos presentes en la fracción fina de los sedimentos loésicos es presentada en la figura 7.16. Evaluando las correlaciones entre el contenido de los elementos formadores de estos óxidos (Tabla 4.10) se encuentran correlaciones inversas débiles con hierro ($R^2= 0,3064$) y con titanio ($R^2= 0,3605$). Los demás elementos no presentan correlaciones significativas (R^2 menores o aproximados a 0,1).

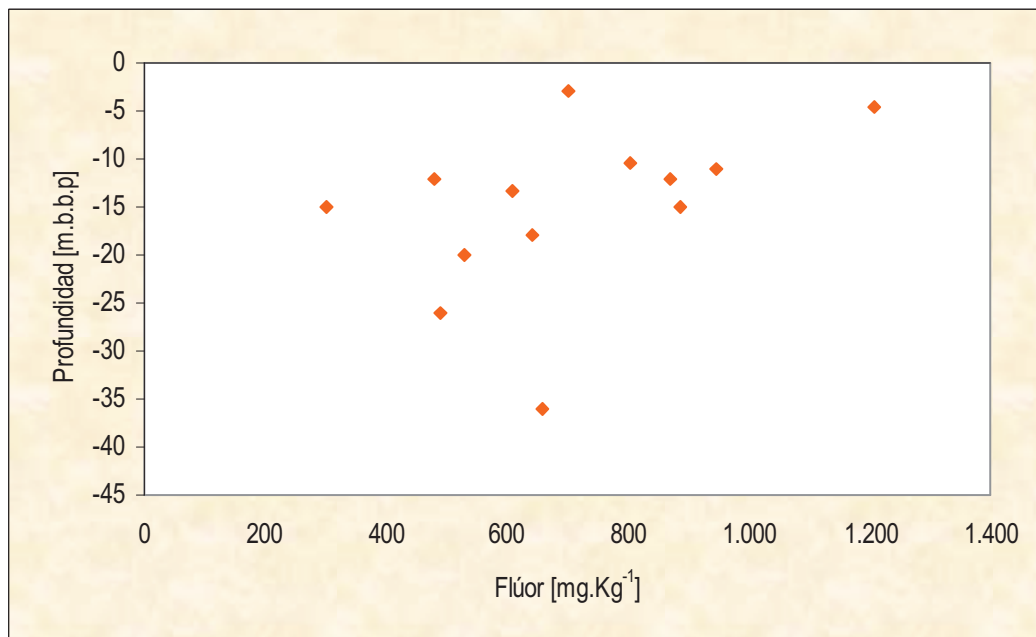


Figura 7.14 Relación entre flúor y profundidad en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

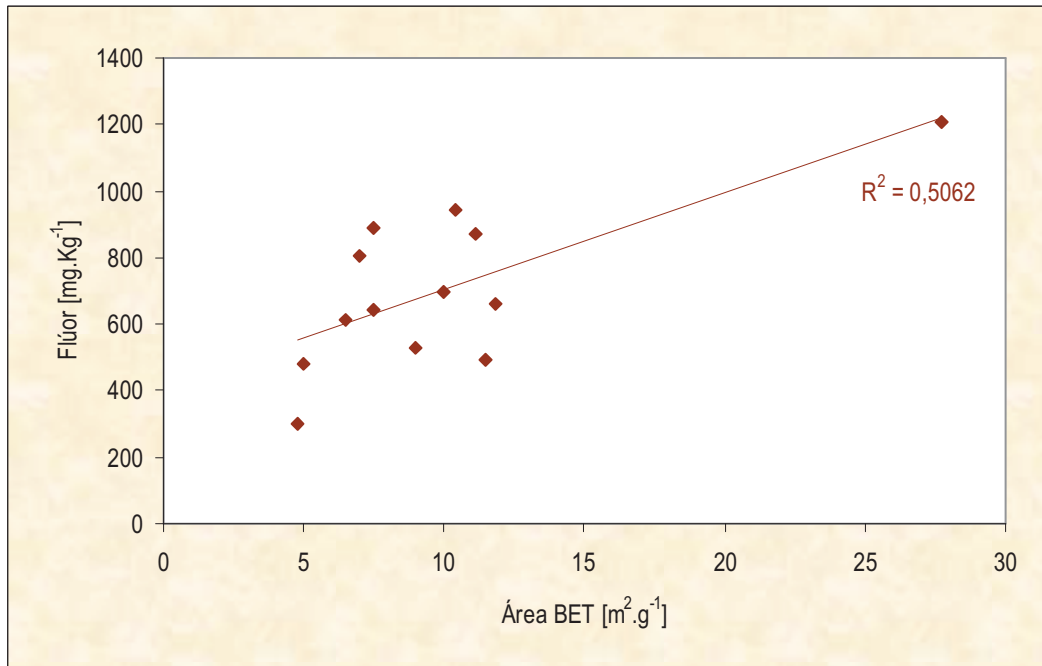


Figura 7.15 Correspondencia entre flúor y el área BET de la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

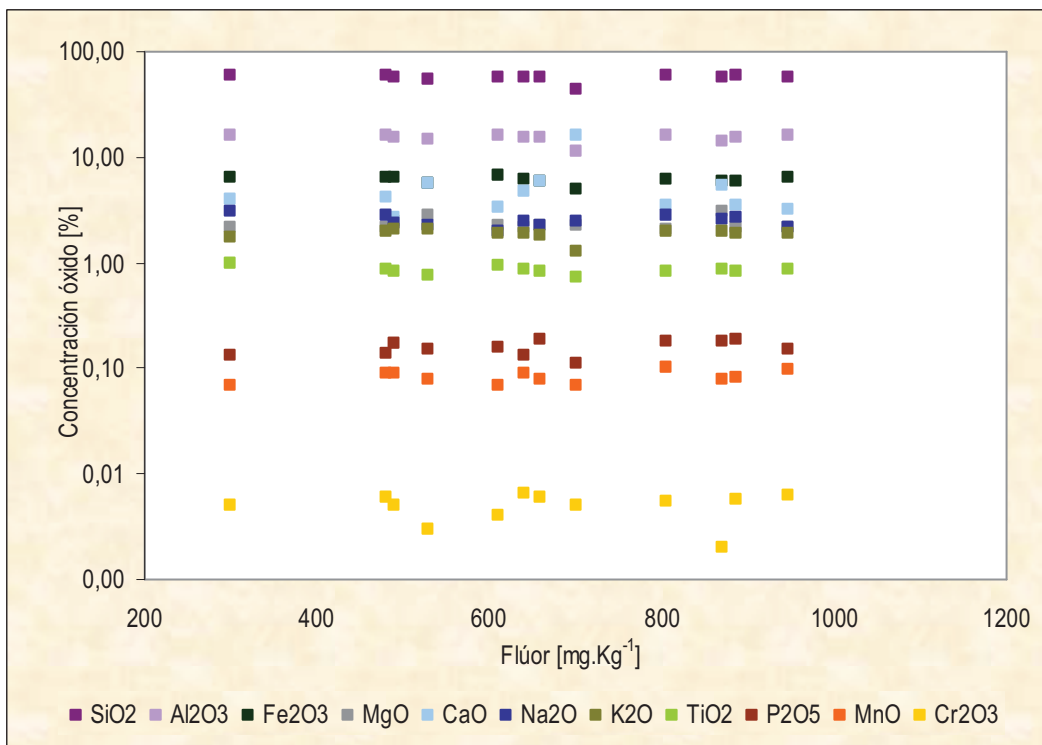


Figura 7.16 Relación entre flúor y porcentajes de óxidos en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Las correlaciones entre flúor y los elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ son presentadas en la figura 7.17. Como puede observarse, con estos elementos no se observan relaciones significativas, solamente el vanadio presenta una leve tendencia de correlación inversa.

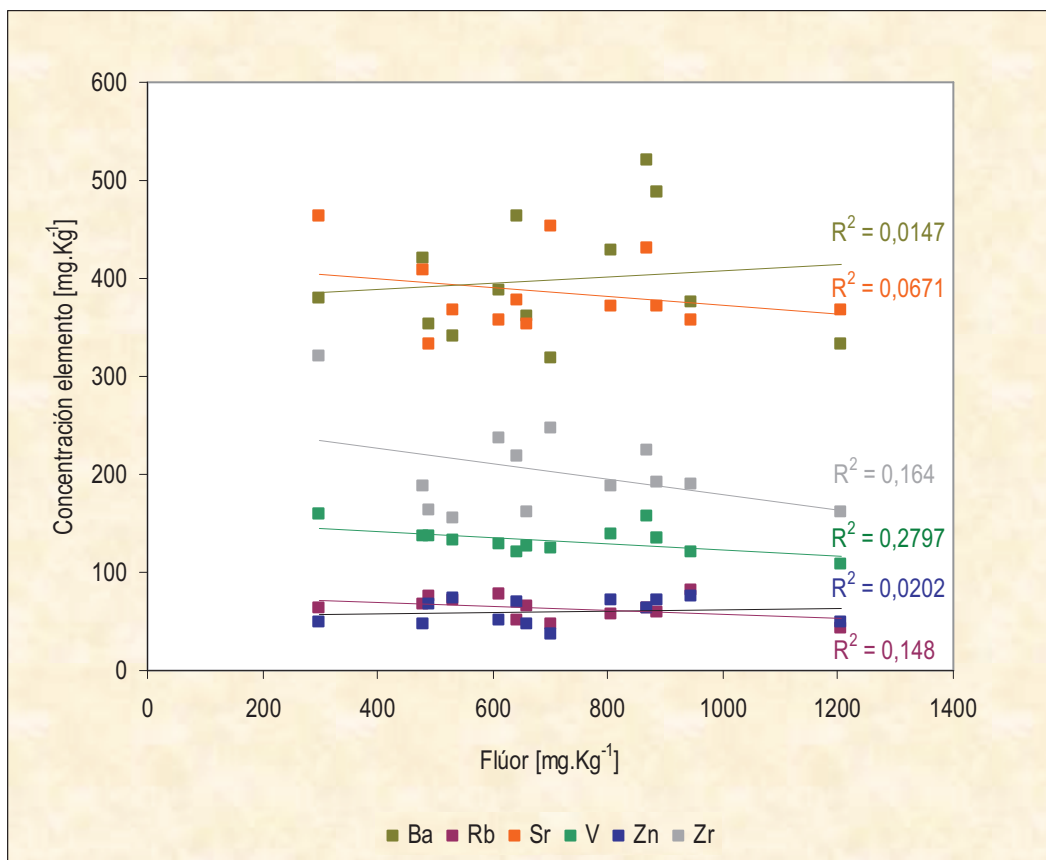


Figura 7.17 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Entre los elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ (figuras 7.18 y 7.19) se encuentran correlaciones moderadas entre varios de ellos y el contenido de fluoruros en estas fracciones. Se destacan la correlaciones positivas con arsénico ($R^2 = 0,5074$) y con cobre en menor grado ($R^2 = 0,3503$). Entre las correlaciones negativas, los coeficientes de Ce y Nd son los más elevados, acercándose al valor medio de 0,5.

Finalmente, entre los elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ (figuras 7.20 y 7.21) se destacan por presentar correlaciones positivas moderadas a fuertes el estaño y el oro, mientras que europio, hafnio y lutecio presentan correlaciones lineales inversas leves.

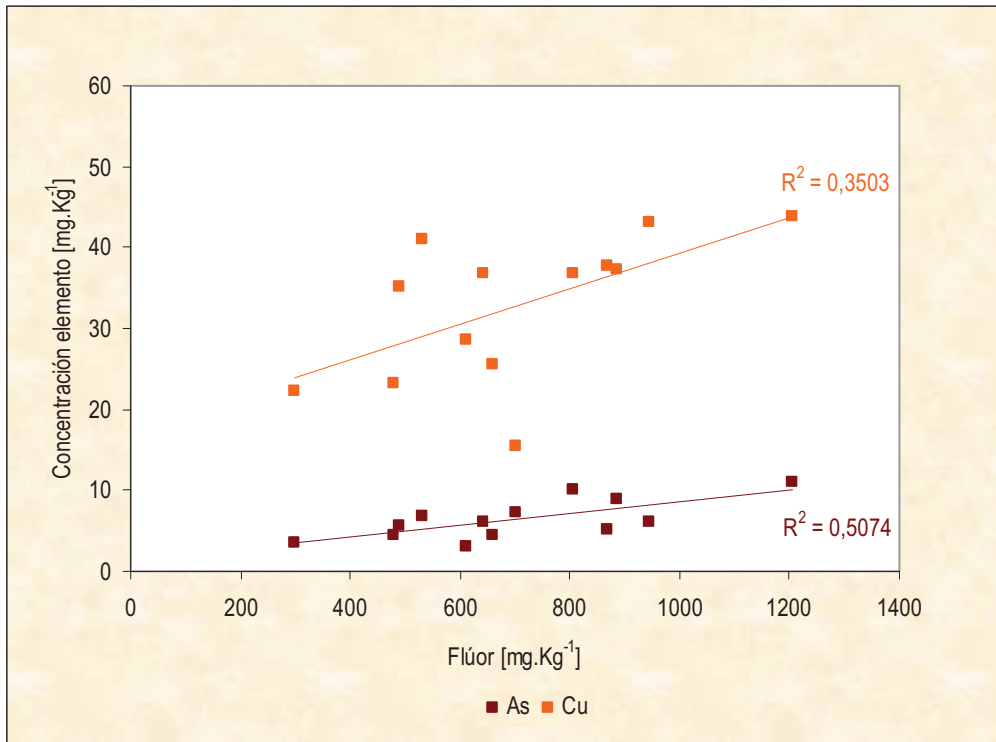


Figura 7.18 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación positiva en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

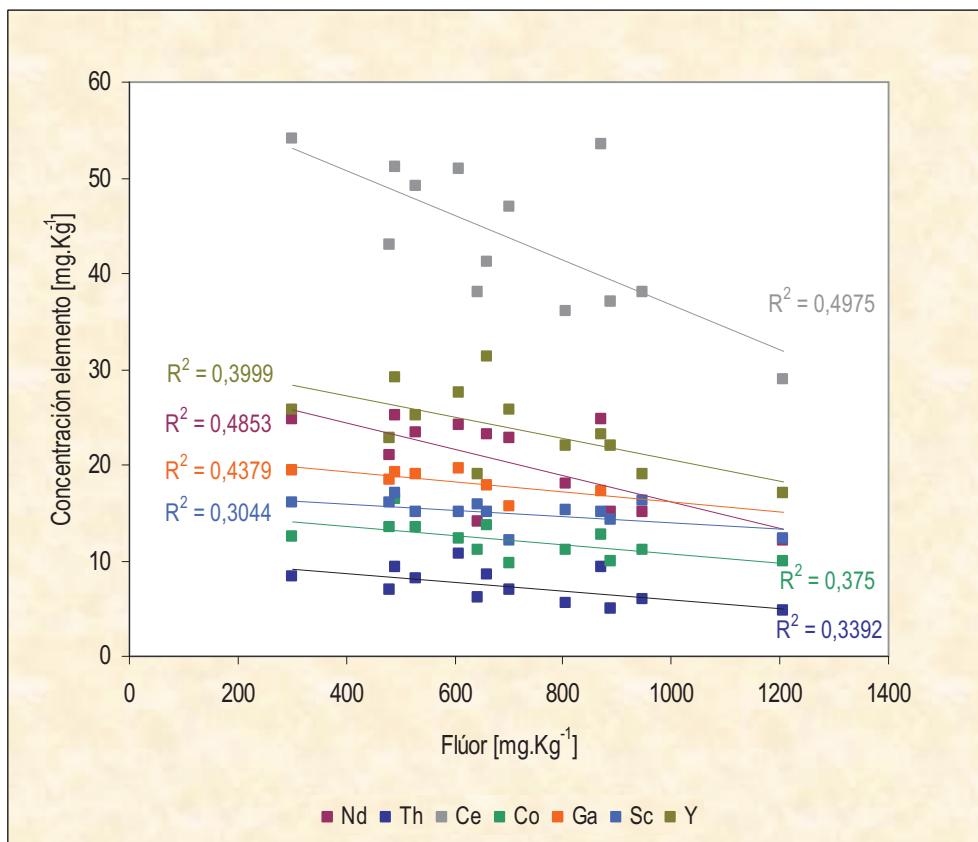


Figura 7.19 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación negativa en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

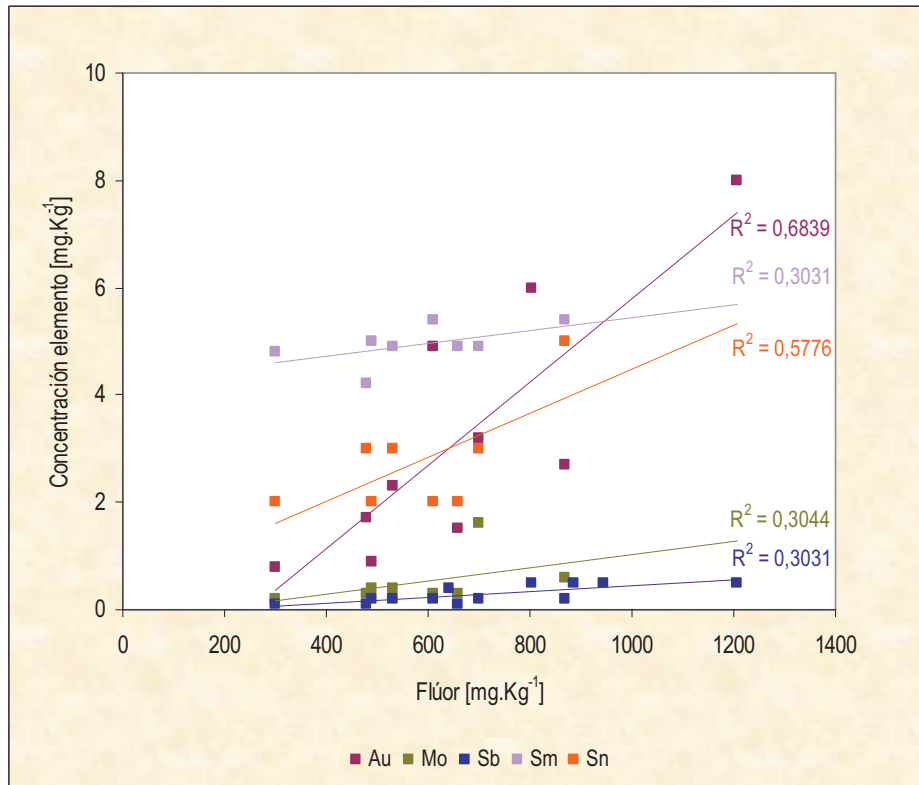


Figura 7.20 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación positiva en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande. NOTA: La concentración de Au está expresada en $\mu\text{g.Kg}^{-1}$

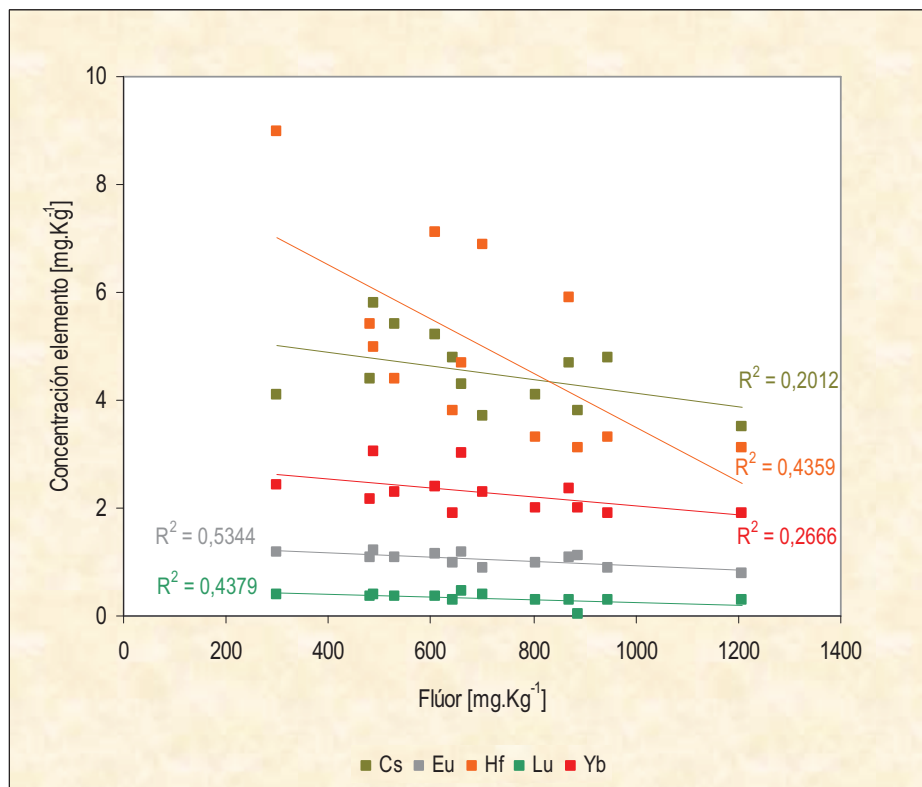


Figura 7.21 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ y con los que presenta correlación negativa en la fracción fina de los sedimentos loésicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

7.3.3 Flúor en vidrios volcánicos

El contenido de flúor en los vidrios volcánicos obtenidos a partir de los sedimentos loésicos oscila entre concentraciones no cuantificables por el método de detección utilizado (menores de 10 mg.Kg^{-1}) hasta un valor máximo de 710 mg.Kg^{-1} , siendo estimada su mediana en 380 mg.Kg^{-1} (Tabla 4.14).

Si bien la cantidad de muestras de vidrio volcánico obtenidas no es lo suficientemente elevada como para establecer conclusiones firmes acerca de las correlaciones existentes entre el contenido de flúor y las concentraciones normales de los distintos elementos presentes en su composición, han podido determinarse algunas tendencias en ese sentido. Las concentraciones de todos los elementos evaluados pueden encontrarse en las tablas 4.14 y 4.15.

Respecto a los elementos mayoritarios con mediana mayor de 100 mg.Kg^{-1} , el contenido de flúor en las muestras de vidrio volcánico evaluadas presenta correlaciones inversas moderadas y similares entre sí con el contenido de bario y fósforo ($R^2 = 0,41$) y una tendencia algo más elevada con calcio ($R^2 = 0,56$). Con sodio presenta una leve correlación positiva (Figura 7.22). Las correlaciones con hierro, aluminio, magnesio, potasio, manganeso y titanio son bajas y poseen en todos los casos coeficientes de correlación $R^2 < 0,2$.

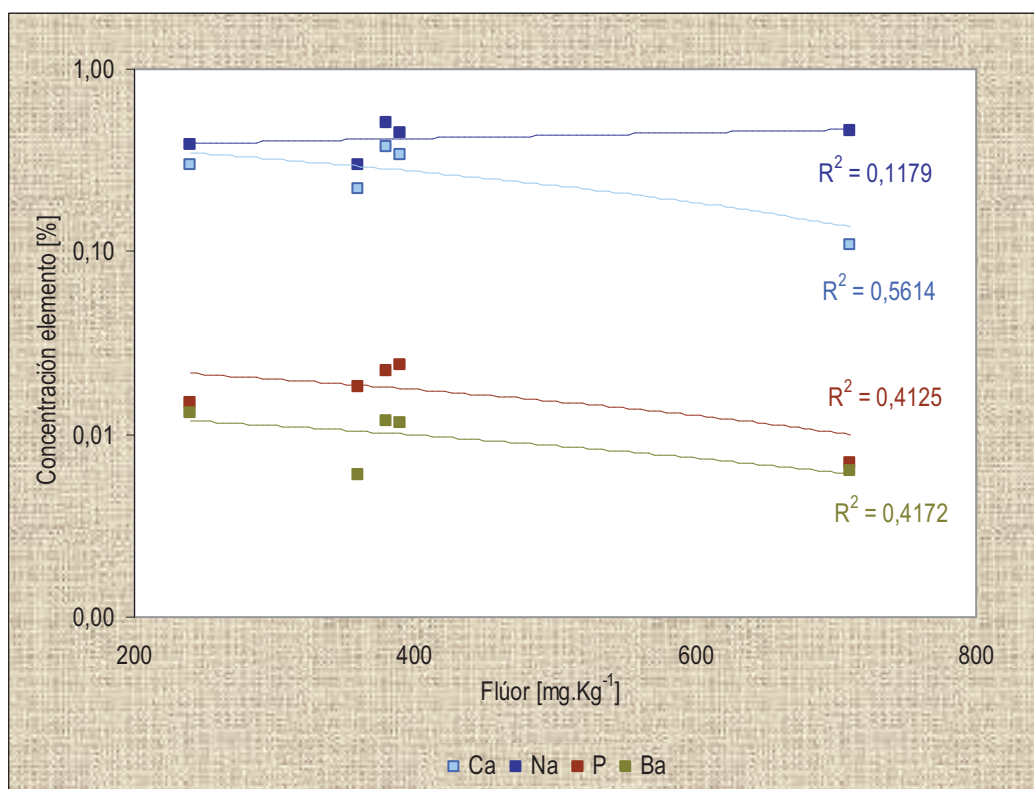


Figura 7.22 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es mayor de 100 mg.Kg^{-1} en vidrios volcánicos obtenidos de los sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande

Respecto a los elementos presentes en concentraciones medianas inferiores a 100 mg.Kg^{-1} , puede determinarse que boro, cromo, cobre, níquel, plomo, vanadio y cinc poseen correlaciones con flúor que presentan un $R^2 < 0,2$, mientras que en el caso de cobalto, estroncio y circonio tienen R^2 entre 0,2 y 0,3.

La figura 7.23 muestra las líneas de tendencia existentes entre flúor y aquellos elementos con los cuales posee correlaciones moderadas a altas. En referencia a la tabla 4.15, solamente hafnio presenta una correlación moderada ($R^2 = 0,5735$). El flúor no presenta correlación con arsénico en los vidrios volcánicos evaluados ($R^2 = 0,0621$)

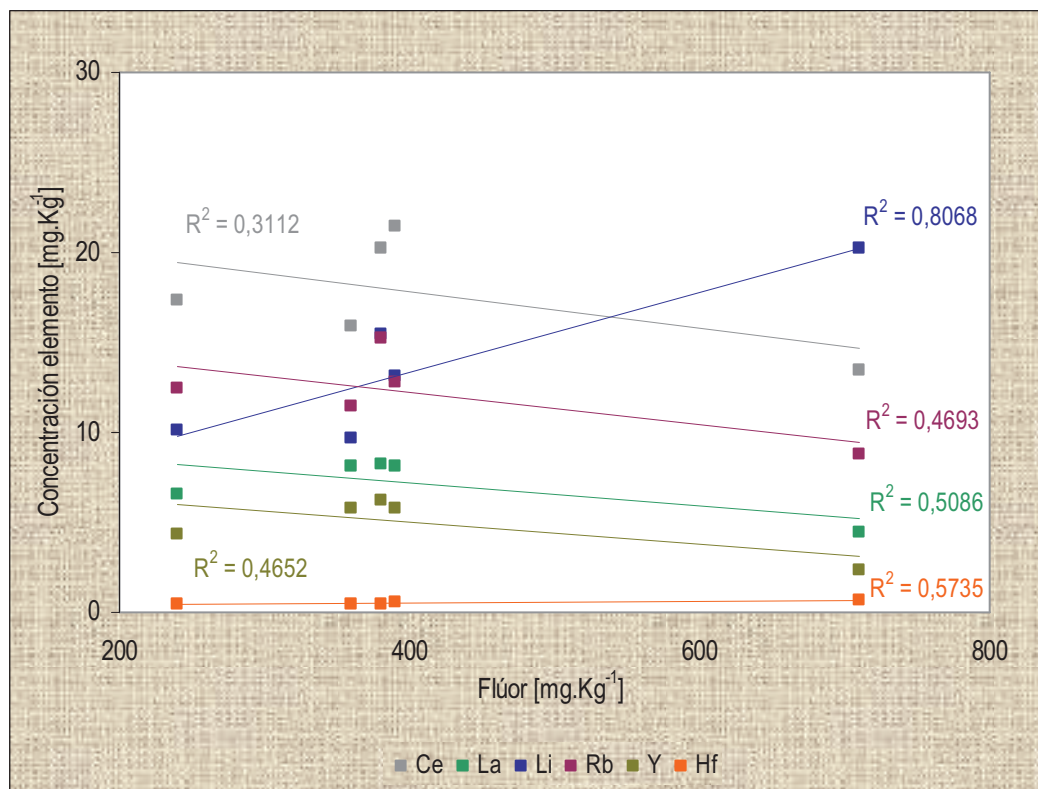


Figura 7.23 Relación entre flúor y elementos cuya concentración mediana es menor de 100 mg.Kg^{-1} en vidrios volcánicos obtenidos de los sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande

7.4 Resumen del capítulo

El contenido de flúor en las muestras de tosca obtenidas a nivel superficial fluctúa entre 560 y 1439 mg.Kg^{-1} , presentando un valor de mediana de 700 mg.Kg^{-1} . Los resultados obtenidos indican la ausencia de correlación lineal entre flúor y Mg, Cr y P y una elevada correlación con el % de S total. Para el resto de los óxidos, descartando un valor "outlier", presenta correlación positiva moderada con Ca y con el % de C total y correlaciones negativas moderadas a altas con Si, Al, Fe, Na, K, Ti y Mn. El resto de los elementos con medianas superiores a 50 mg.Kg^{-1} presentan correlaciones lineales entre nulas y bajas. Entre los elementos con medianas en el rango $5-50 \text{ mg.Kg}^{-1}$ presentan correlaciones negativas fuertes Nd y Ga, y negativas débiles Y, Cu y Ce. El arsénico en la tosca mantiene con el flúor una correlación lineal moderada. Entre los elementos cuyas

medianas son menores de 5 mg.Kg⁻¹ se destacan las correlaciones negativas muy fuertes con Dy, Pr, Nb, Gd, Er, Ho, Tb y Tm y la correlación positiva fuerte con U.

El contenido de flúor en las muestras totales de sedimentos loésicos de la cuenca del arroyo Napostá Grande varía entre 370 y 1.149 mg.Kg⁻¹ presentando un valor de mediana de 560 mg.Kg⁻¹. Su variación en profundidad es aleatoria y no presenta correlación lineal con el porcentaje de la fracción arcilla de los sedimentos, con C y S totales, ni con los óxidos de magnesio y potasio. La correlación lineal con silicio es baja y negativa. Con el resto de los óxidos, descartando un valor "outlier," se alcanzan correlaciones entre débiles y moderadas. El resto de los elementos con medianas superiores a 50 mg.Kg⁻¹ presentan correlaciones lineales entre nulas y bajas. Dentro del grupo de los elementos con medianas entre 5 y 50 mg.Kg⁻¹, el As y el Cu se destacan presentando correlaciones positivas moderadas. Pr, Nb y Ni presentan correlaciones positivas bajas y Th y Nd muestran tendencias negativas bajas. Los elementos con medianas menores de 5 mg.Kg⁻¹ presentan correlaciones entre nulas y bajas. Hf y Sb tienen correlaciones bajas, el primero con tendencia negativa y el segundo positiva. Cs, Eu, Lu, Sm y U no presentan correlaciones significativas con flúor en los sedimentos loésicos.

La concentración de flúor en la fracción fina de los sedimentos loésicos evaluados oscila entre 300 y 1206 mg.Kg⁻¹, con un valor de mediana de 660 mg.Kg⁻¹. Su distribución y concentración no poseen una correlación lineal con la profundidad, mientras que la correlación con el área BET es moderada. Existe una tendencia positiva elevada respecto de los porcentajes de carbonatos. Se encuentran correlaciones inversas débiles con hierro y con titanio. Los demás óxidos no presentan correlación lineal con flúor. Entre los demás elementos cuya concentración mediana es mayor de 50 mg.Kg⁻¹ no se observan relaciones significativas, solamente el vanadio presenta una leve tendencia de correlación inversa. Para elementos con mediana en el rango 5-50 mg.Kg⁻¹ se encuentran correlaciones moderadas. Se destacan las correlaciones positivas con As y con Cu en menor grado. Entre las correlaciones negativas, los coeficientes de Ce y Nd son los más elevados, acercándose al valor medio de 0,5. Los elementos con mediana por debajo de 5 mg.Kg⁻¹ presentan correlaciones positivas moderadas a fuertes el Sn y el Au, mientras que Eu, Hf y Lu presentan correlaciones inversas leves

El contenido de flúor en los vidrios volcánicos oscila entre concentraciones menores de 10 mg.Kg⁻¹ y 710 mg.Kg⁻¹, con una mediana de 380 mg.Kg⁻¹. Respecto a los elementos mayoritarios el flúor presenta correlaciones inversas moderadas con Ba y P y una tendencia algo más elevada con Ca. Con Na presenta una leve correlación positiva. Las correlaciones con Fe, Al, Mg, K, Mn y Ti son bajas. Entre los elementos con medianas inferiores a 100 mg.Kg⁻¹, puede establecerse que B, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr poseen correlaciones bajas mientras que Hf presenta una correlación moderada. El flúor no presenta correlación con arsénico en los vidrios volcánicos evaluados.

CAPÍTULO 8

FLÚOR EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

TABLA DE CONTENIDOS

8.1 Información preliminar

8.2 Presencia de fluoruros en agua de zona no saturada

8.2.1 Relación con profundidad y sólidos totales disueltos

8.2.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios

8.2.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas

8.3 Presencia de fluoruros en agua de zona saturada

8.3.1 Relación con parámetros medidos en campo

8.3.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios

8.3.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas

8.4 Resumen del capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

Figura 8.1 Distribución de fluoruros en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.2 Relación entre flúor y profundidad en aguas de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.3 Relación entre flúor y STD de las aguas intersticiales de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.4 Correlaciones entre flúor, aniones mayoritarios y alcalinidad en el agua de la zona no saturada la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.5 Correlaciones entre flúor y elementos mayoritarios en el agua intersticial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.6 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 100-5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.7 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 20-100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.8 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 10-20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.9 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.10 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,1-1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.11 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,03-0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.12 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,01-0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.13 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra inferior a 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.14 Distribución de fluoruros en el agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.15 Relación entre flúor y profundidad en aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.16 Relación entre flúor y temperatura en el agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.17 Relación entre flúor y pH del agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.18 Relación entre flúor y Eh del agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.19 Relación entre flúor y conductividad eléctrica de las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.20 Relación entre flúor y STD de las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.21 Relación entre conductividad y STD en las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.22 Correlaciones entre flúor, aniones mayoritarios y alcalinidad en el agua de la zona saturada la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.23 Correlaciones entre flúor y elementos mayoritarios en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.24 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 100-5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.25 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 10-100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.26 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5 -10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Figura 8.27 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.28 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,1-1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.29 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,01-0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Figura 8.30 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra por debajo de 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

CAPÍTULO 8

EL FLÚOR EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

8.1 Información preliminar

Una caracterización preliminar de la hidroquímica de las aguas naturales de la cuenca del arroyo Napostá Grande elaborada a finales de los años 80 (Carrica, 1998) reveló una gran diversificación de los valores obtenidos en la concentración de flúor, de modo que solo fueron trazadas, con un cierto grado de precisión, las curvas de isoconcentración correspondientes a 2 y 4 mg.L⁻¹. De acuerdo a dicha caracterización, se registraron concentraciones mayores, con una distribución espacial errática, alcanzando hasta 10 mg.L⁻¹ en algunas zonas de descarga subterránea próximas al arroyo. Como se ha señalado en el apartado 3.4.2.1, la curva de 2 mg.L⁻¹ (que marcaría aproximadamente el límite del área con aguas subterráneas aptas para consumo humano) se sitúa en la cuenca media, por encima de la localidad de García del Río en el borde oeste y aproximadamente a la altura de la localidad de Napostá en la divisoria este, con pronunciadas oscilaciones entre uno y otro extremo de la isolínea. Según se ha destacado en el mismo apartado, Fiorentino *et al.* (1998) elaboraron un mapa con la variación espacial de flúor en la región de estudio, en un área de mayor extensión, en el cual pueden observarse tenores mucho más bajos de fluoruros que aquellos reportados por Carrica.

Similarmente, en una región cercana en el Partido de Puán, Carrica y Albouy (1999) reportaron que las concentraciones de flúor no poseen un patrón de distribución particular y son independientes de la salinidad y profundidad del nivel acuífero explotado. El fenómeno estaría relacionado con la presencia y geoquímica de la fuente de aporte de estos iones, la hidrodinámica subterránea de cada sector y las variaciones climáticas. Los autores observaron una relación inversa entre la salinidad y la concentración de fluoruros y de nitratos lo que indicaría que la fuente de aporte de fluoruros se encuentra en la zona de aireación y/o en la porción superior de la zona saturada del acuífero.

Según se ha visto (inciso 3.4.2.1), para la región circundante a la ciudad de Coronel Dorrego, Paoloni *et al.* (2003) reportaron concentraciones de fluoruros que oscilan en el rango de 0,9 a 18,2 mg.L⁻¹, con un valor medio de 3,8 mg L⁻¹.

Por su parte, Kruse y Ainchil (2003) determinaron que las concentraciones en Saldungaray varían desde 0,2 a 5 mg.L⁻¹, si bien los valores típicamente oscilan entre 2 y 4 mg.L⁻¹ en el 90% de los datos. De acuerdo a estos últimos la concentración de fluoruro muestra una tendencia a disminuir con la dirección del flujo del agua subterránea y los valores entre 1 y 2 mg.L⁻¹ se observan en el área de descarga. Las áreas con mayores niveles de fluoruros son coincidentes con los menores valores de iones calcio y bicarbonatos. Los mayores tenores por otra parte, coinciden con el aumento del espesor de los sedimentos y la mayor profundidad del nivel freático. El aumento de la concentración de bicarbonatos con la dirección de flujo refleja la importancia de la infiltración.

No ha sido hallado material bibliográfico que reporte concentraciones de fluoruros en aguas provenientes de la zona no saturada en el área de influencia del estuario de Bahía Blanca.

8.2 Presencia de fluoruros en agua de zona no saturada

La concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta un valor mínimo de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabla 5.5).

La figura 8.1 exhibe las concentraciones de fluoruros presentes en las distintas muestras de agua de la zona no saturada obtenidas a partir de los sedimentos loésicos, como se ha detallado en el inciso 1.4.3.1.3. Las profundidades a las cuales corresponden los diversos valores incluidos en la figura pueden encontrarse en la tabla 5.5.

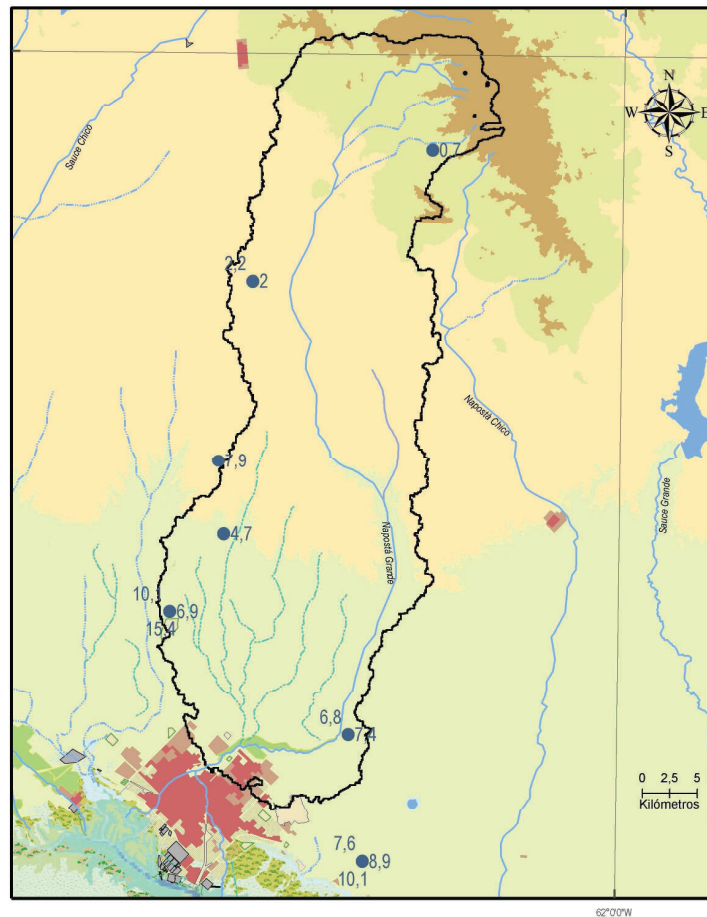


Figura 8.1 Distribución de fluoruros en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.2.1 Relación con profundidad y sólidos totales disueltos

La figura 8.2 muestra la distribución de fluoruros en función de la profundidad a la que se obtuvieron los sedimentos loésicos de los cuales se extrajo el agua intersticial en estudio. Como se observa, no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración en el agua intersticial parece ser independiente de la profundidad a la cual se halla el sedimento que la contiene.

La figura 8.3 exhibe la correlación existente entre la concentración de fluoruros y los sólidos totales disueltos (STD) en el agua de la zona no saturada. Se trata de una correlación con tendencia positiva pero de orden bajo a moderado.

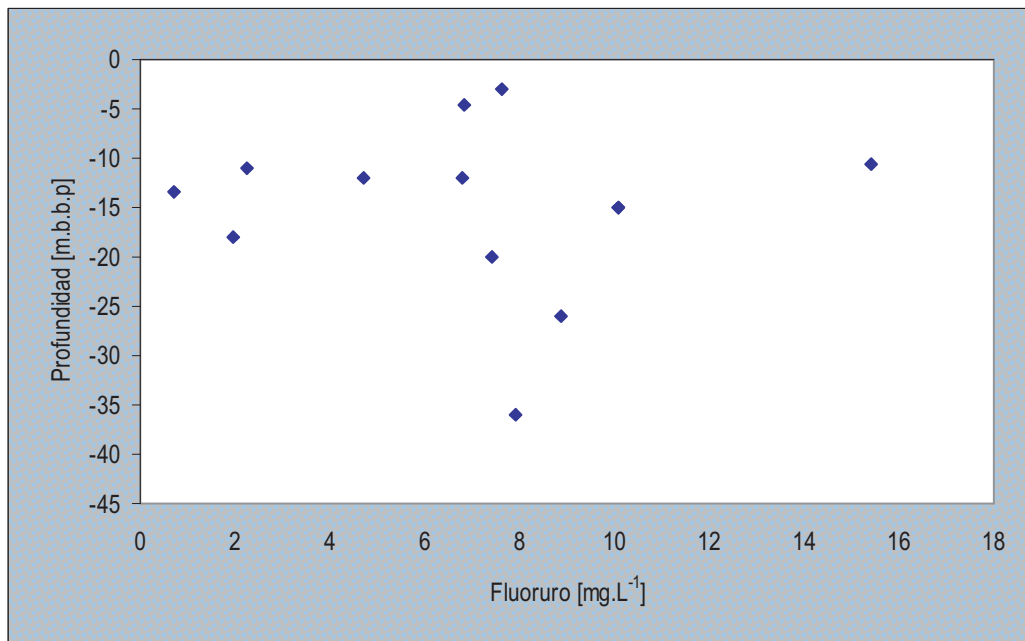


Figura 8.2 Relación entre flúor y profundidad en aguas de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

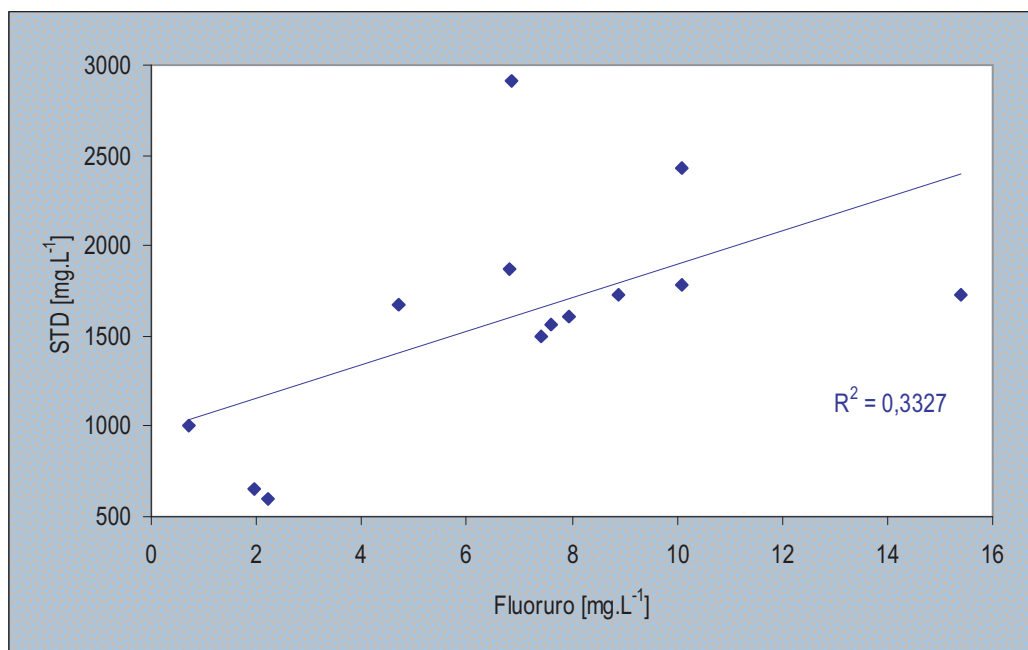


Figura 8.3 Relación entre flúor y STD de las aguas intersticiales de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.2.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los tenores de los aniones mayoritarios, la alcalinidad y los nutrientes son presentadas en la figura 8.4.

Se destaca una correlación directa elevada con la alcalinidad ($R^2 = 0,7106$) mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y débiles. Existen marcadas diferencias entre las concentraciones de cloruros y sulfatos. La correlación con el contenido de nitratos posee tendencia negativa pero es muy baja.

Se detectó la presencia de nitritos en una de las muestras correspondientes a la estación Los Mirasoles (IX-20 m) en una concentración de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, así como la existencia de fosfatos en niveles cuantificables en la estación Dupuy (I-13,3 m) presentando una concentración de $0,44 \text{ mg.L}^{-1}$. En el primer caso se observó la existencia de pozos ciegos cercanos a la zona del pozo de obtención de muestra, a la vez de una gran profusión de animales domésticos en sus alrededores. En el caso de la estación I, se trata de una zona con intensa actividad agrícola, por lo cual la aparición de valores elevados de fosfatos podría deberse a la incorporación de agroquímicos al suelo.

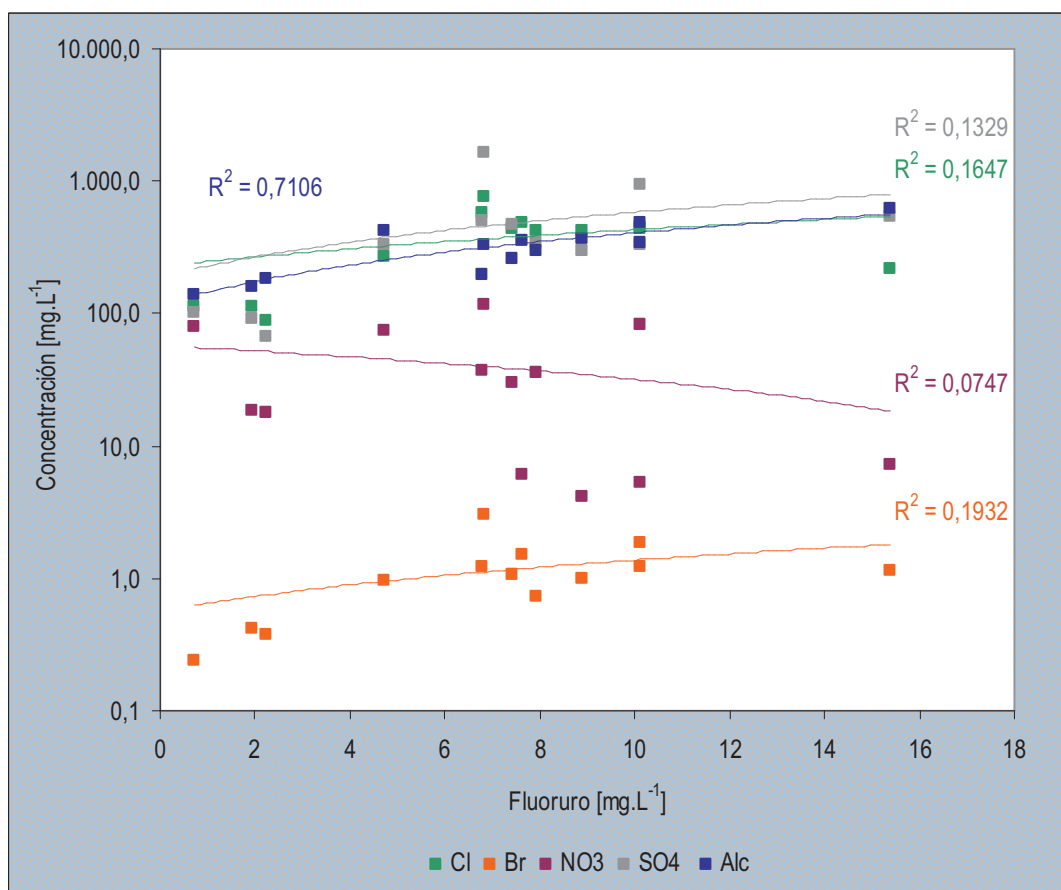


Figura 8.4 Correlaciones entre flúor, aniones mayoritarios y alcalinidad en el agua de la zona no saturada la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Con respecto a los cationes mayoritarios (Fig. 8.5) no existen correlaciones fuertes del ión fluoruro con ninguno de ellos. Se mantiene una correlación positiva con sodio, en concordancia con la correlación establecida en la zona saturada, pero de mucho menor fuerza ($R^2 = 0,2635$), en tanto pueden advertirse correlaciones negativas de carácter débil con calcio y muy débiles con magnesio, potasio y silicio.

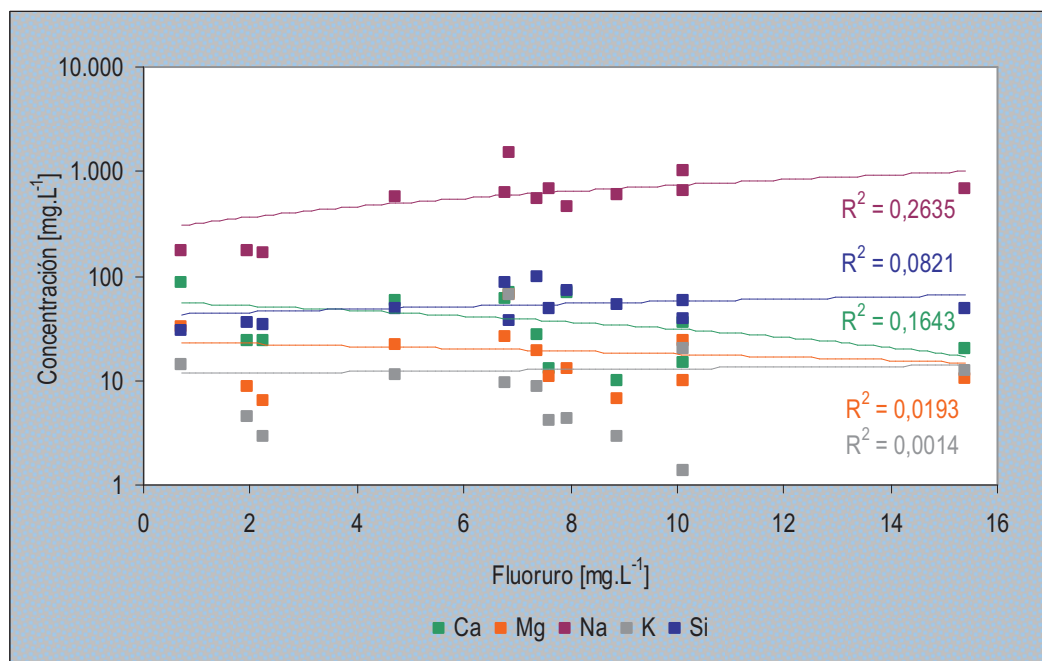


Figura 8.5 Correlaciones entre flúor y elementos mayoritarios en el agua intersticial de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.1.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los elementos minoritarios cuya mediana se halla en el rango entre $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ y 5mg.L^{-1} pueden ser observadas en la figura 8.6. En la figura 8.7, por su parte, pueden visualizarse las correlaciones existentes con los elementos minoritarios cuya mediana varía entre 20 y $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ y en la figura 8.8 aquellos cuya mediana se encuentra entre 10 y $20 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Se destaca la correlación positiva muy elevada con el contenido de arsénico. Las correlaciones con yodo, boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto las correlaciones con molibdeno y cobre también son positivas pero débiles. Con bario posee correlación baja pero de tendencia inversa. No existen correlaciones significativas con estroncio, aluminio, hierro, litio, níquel, escandio, titanio y cinc.

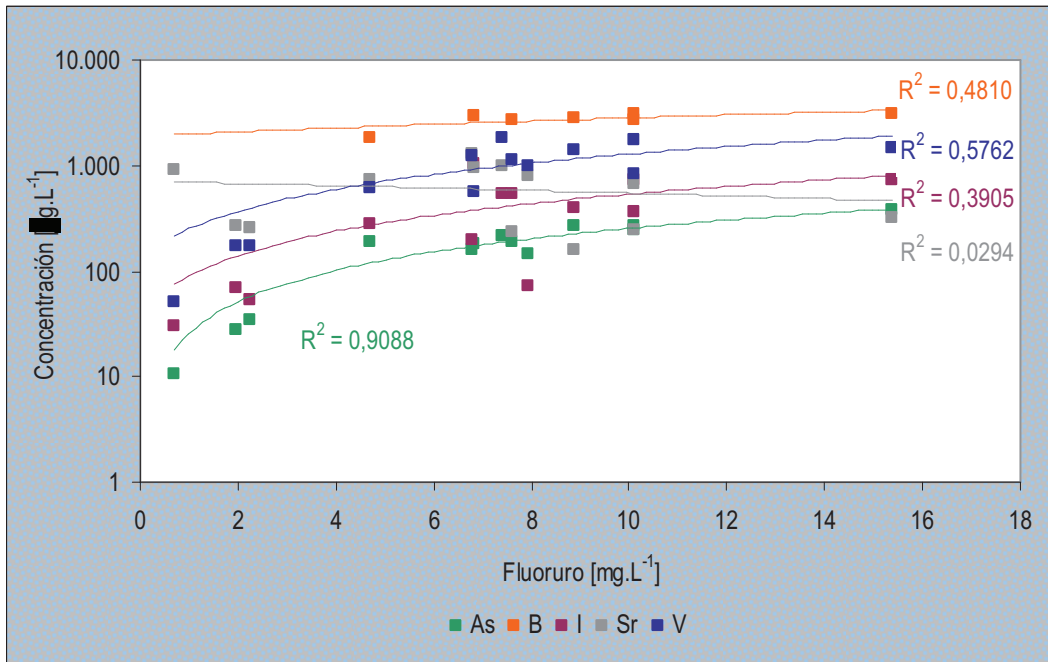


Figura 8.6 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 100-5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

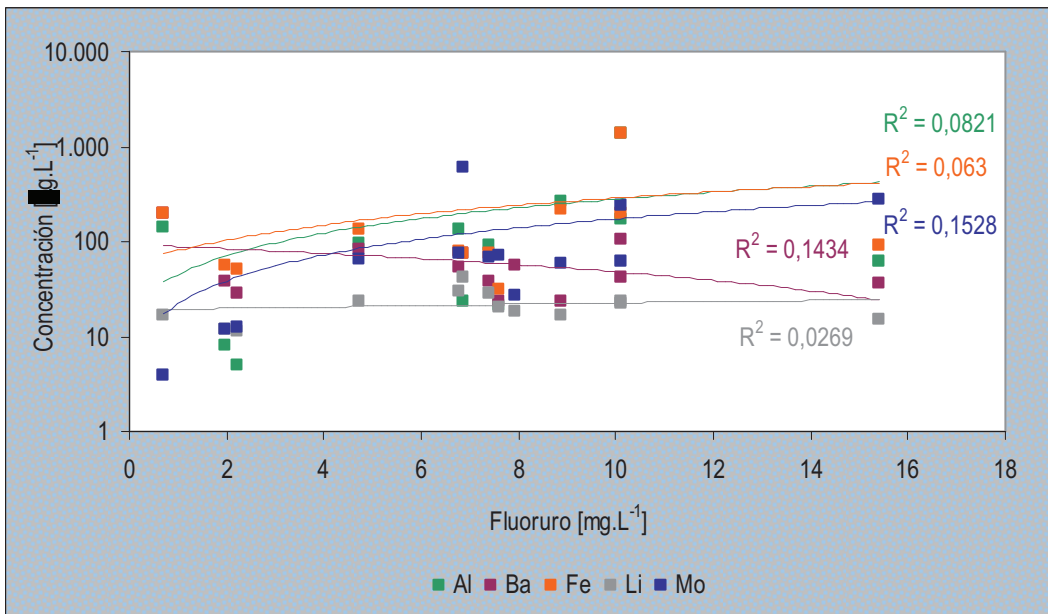


Figura 8.7 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 20-100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

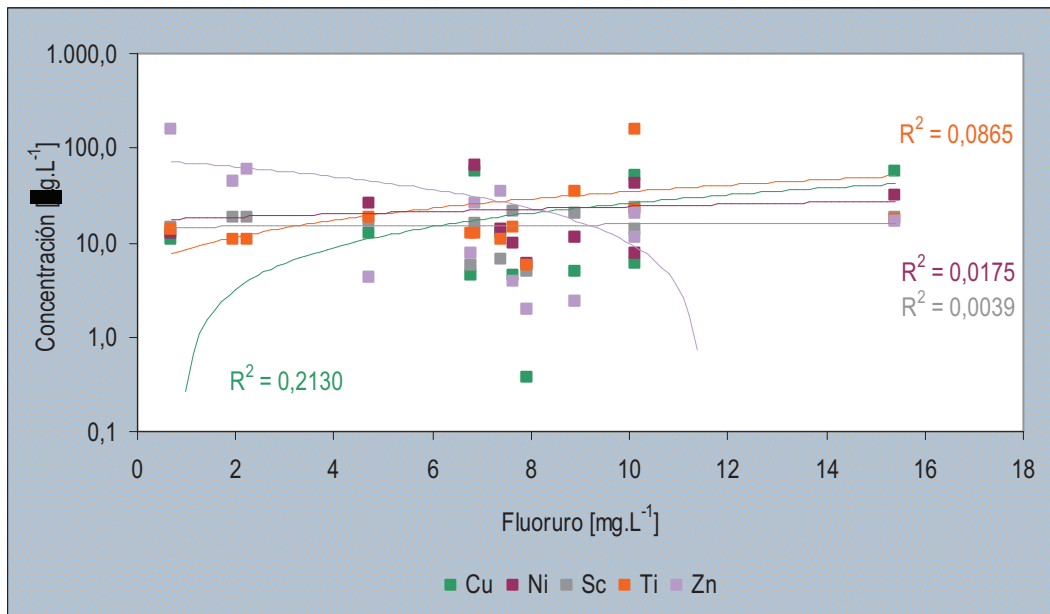


Figura 8.8 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 10-20 µg.L⁻¹ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los elementos traza cuya mediana se encuentra entre 1 y 10 µg.L⁻¹ son mostradas en la figura 8.9. En la misma puede observarse que el ión fluoruro presenta correlaciones positivas entre moderadas y elevadas con uranio y volframio mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con selenio y una leve correlación inversa con cromo.

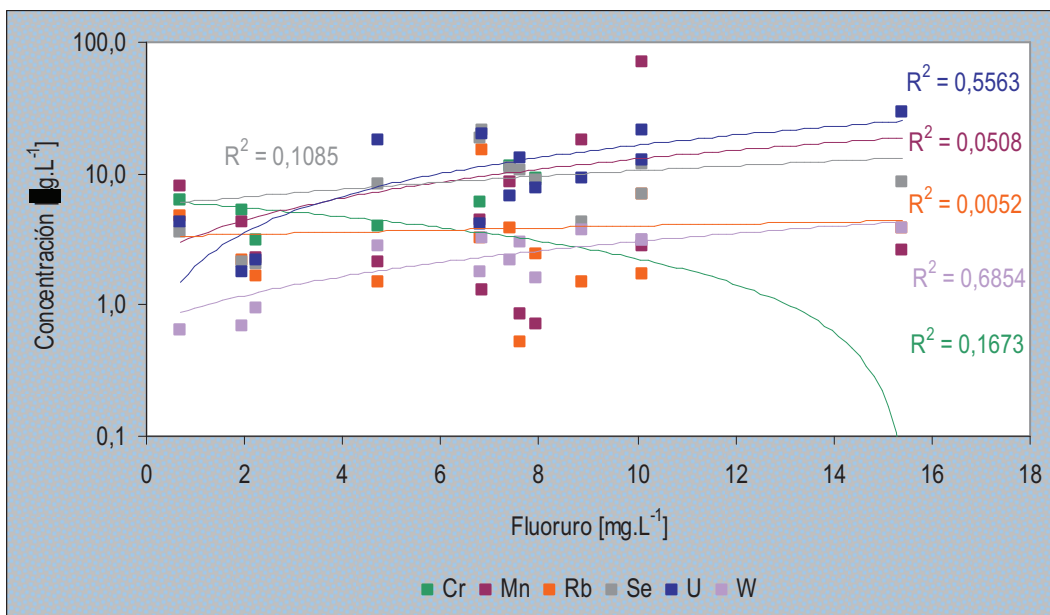


Figura 8.9 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-10 µg.L⁻¹ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Respecto a los elementos que se encuentran en cantidades ultratraza en el agua intersticial, pueden observarse las correlaciones que los mismos mantienen con el ión fluoruro en las figuras 8.10, 8.11, 8.12 y 8.13, separados de acuerdo al rango de concentración en que se encuentran sus medianas. En líneas generales se presentan pocas correlaciones y las mismas son de baja o muy baja intensidad. Pueden citarse entre ellas las correlaciones directas leves con cobalto, germanio y antimonio y las correlaciones muy bajas con cadmio, cerio, niobio, cesio y tantalio.

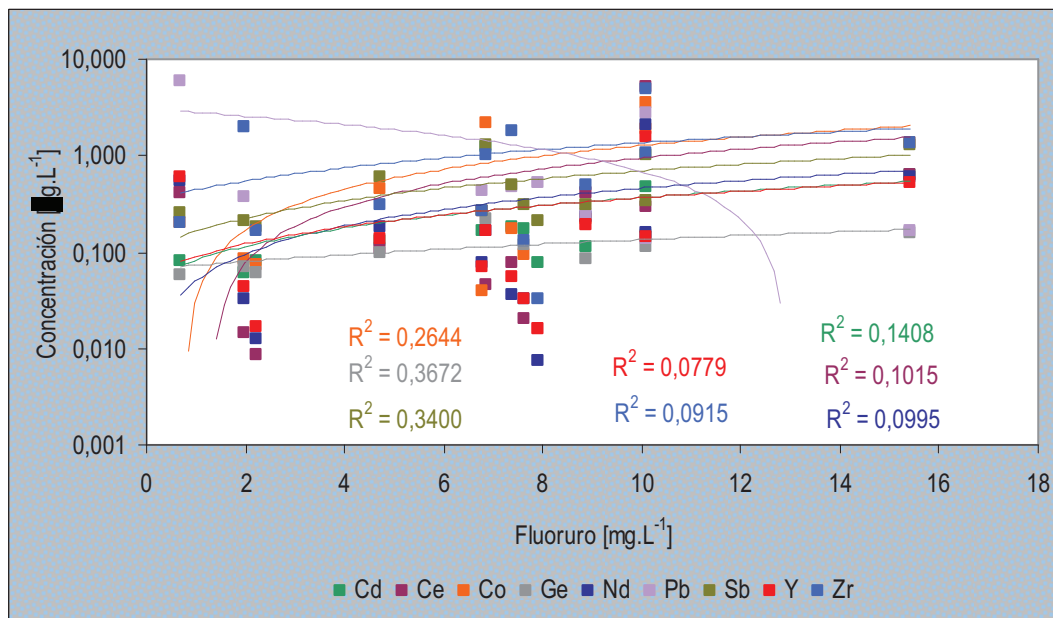


Figura 8.10 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,1-1µg.L⁻¹ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

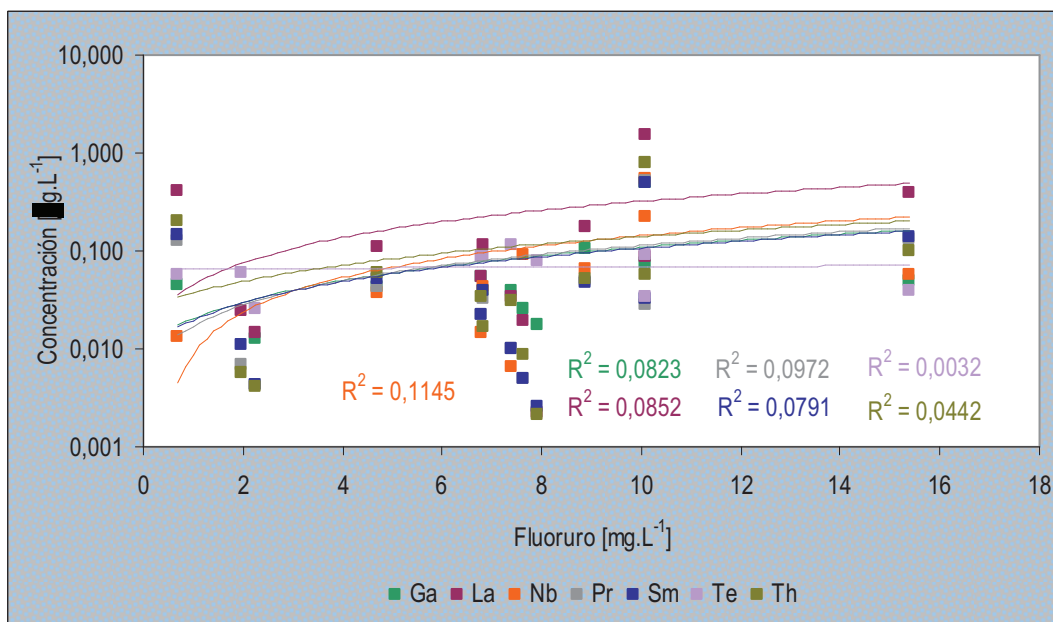


Figura 8.11 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,03-0,1 µg.L⁻¹ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

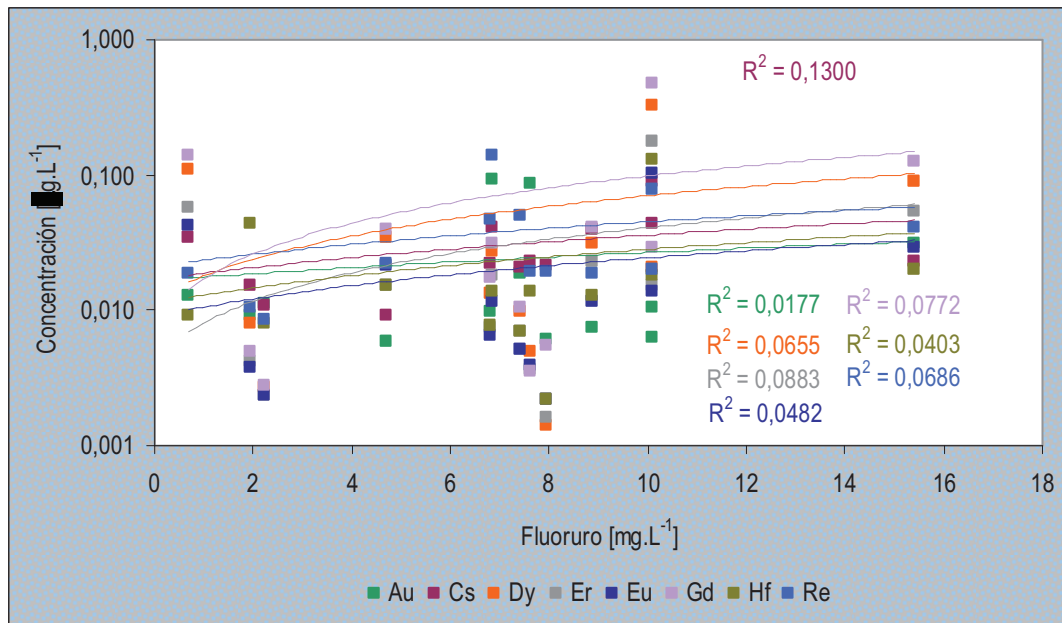


Figura 8.12 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,01-0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

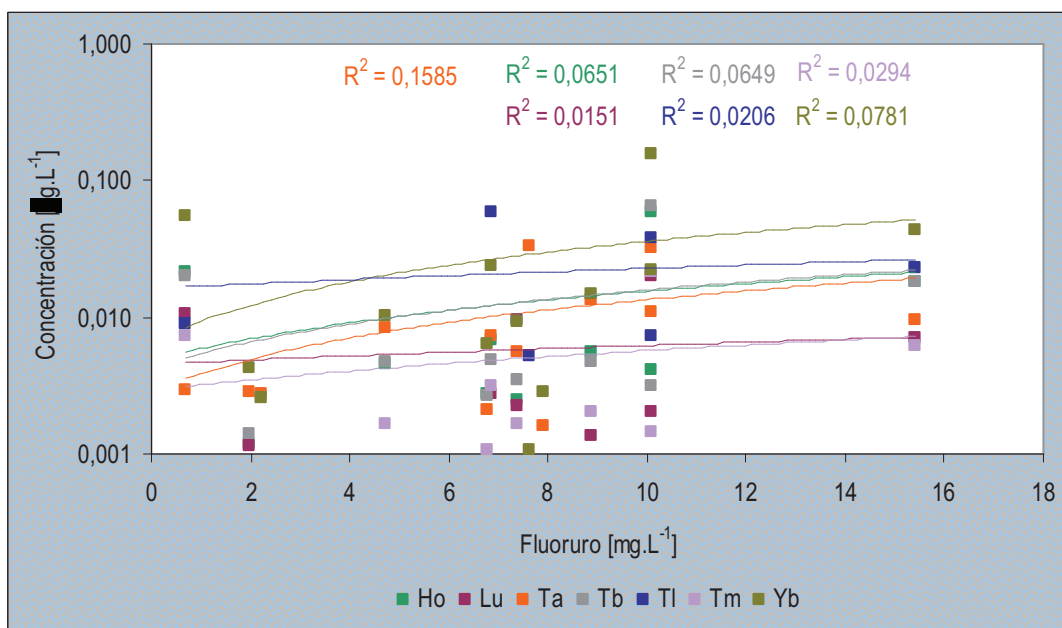


Figura 8.13 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana es inferior a 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua de la zona no saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.3 Presencia de fluoruros en agua de zona saturada

La concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta un valor mínimo de 0,5 mg.L^{-1} y un valor máximo de 7,4 mg.L^{-1} . La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de 3,2 mg.L^{-1} , mientras que su valor medio es de 3,7 mg.L^{-1} (Tabla 5.10).

De acuerdo a los pozos evaluados, la distribución de fluoruros en el nivel freático posee una tendencia de crecimiento desde el área de recarga, en el sector pedemontano, hacia el área de descarga en la zona cercana al estuario de Bahía Blanca (Figura 8.14).

En líneas generales, en la cuenca alta los tenores de fluoruros en el agua subterránea se encontrarían por debajo de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, de acuerdo límite máximo observado para las tres estaciones se encuentran en esta zona.

La condición de bajos niveles de fluoruros se mantendría también en la parte superior de la cuenca media, en la zona que posee como límite norte al eje que une el cerro del Águila con el cerro Sombra de Toro y como límite sur a una línea paralela a dicho eje que pasaría por la localidad de Tres Picos (estación III). En dicha localidad se ha determinado un valor de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ para la concentración de fluoruros en el agua subterránea.

En la estación IV (García del Río) el tenor de fluoruros determinado asciende a $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$, guarismo que es coincidente con los niveles estimados por Carrica (1998), quien trazó las líneas de isoconcentración de fluoruros de 2 y 4 mg.L^{-1} en la parte inferior de la cuenca media, precisamente por encima y por debajo de esta estación.

En la cuenca baja los valores tienen una distribución un tanto errática, sin embargo sugieren una tendencia de aumento hacia la zona costera.

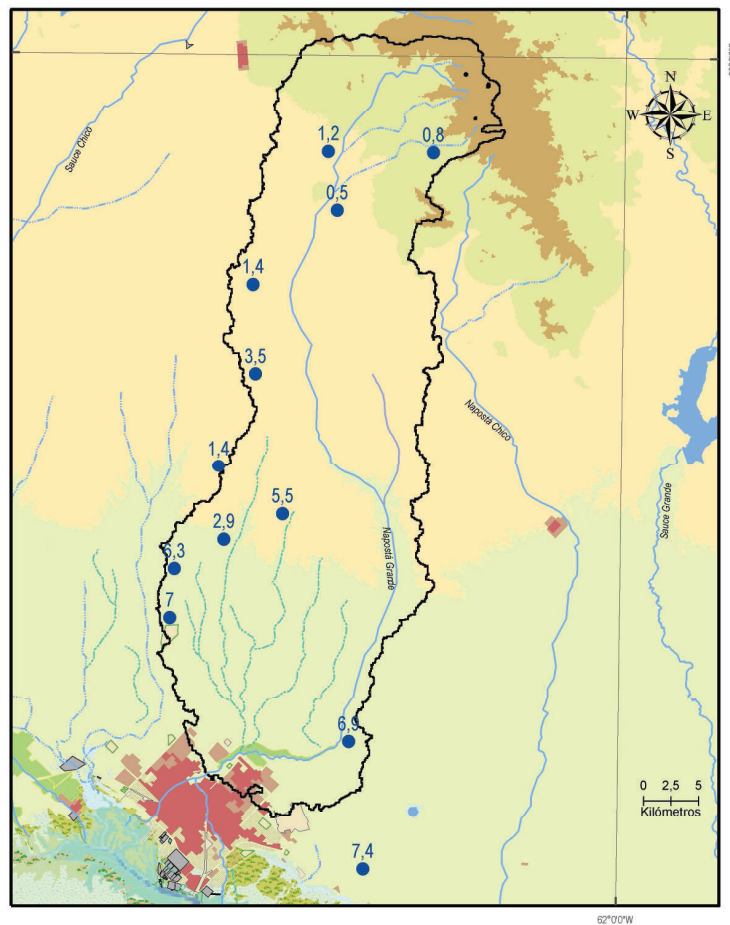


Figura 8.14 Distribución de fluoruros en el agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

La comparación de las figuras 8.1 y 8.14 permite determinar que las variaciones entre el contenido de fluoruros en la zona no saturada y la zona saturada son mínimas en las estaciones que se encuentran en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media, en sectores cercanos al área de recarga (estaciones I y III) y en las que se encuentran en la parte inferior de la cuenca baja, en los sectores más cercanos al área de descarga (estaciones IX y X). Sin embargo, en el área de transporte, en la parte superior de la cuenca baja, en general se observa un aumento notable de las concentraciones de fluoruros en las muestras de agua intersticial obtenidas respecto de sus correspondientes tenores en el agua de la zona saturada (estaciones V, VI y VIII).

8.3.1 Relación con parámetros medidos en campo

Las figuras 8.15 y 8.16 muestran respectivamente la distribución de fluoruros de acuerdo a la profundidad del nivel freático y la relación entre la concentración de fluoruros y la temperatura del agua subterránea.

De acuerdo a los pozos relevados no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración parece ser independiente de la profundidad del nivel del acuífero explotado. La correlación con la temperatura del agua subterránea marca una tendencia positiva pero débil.

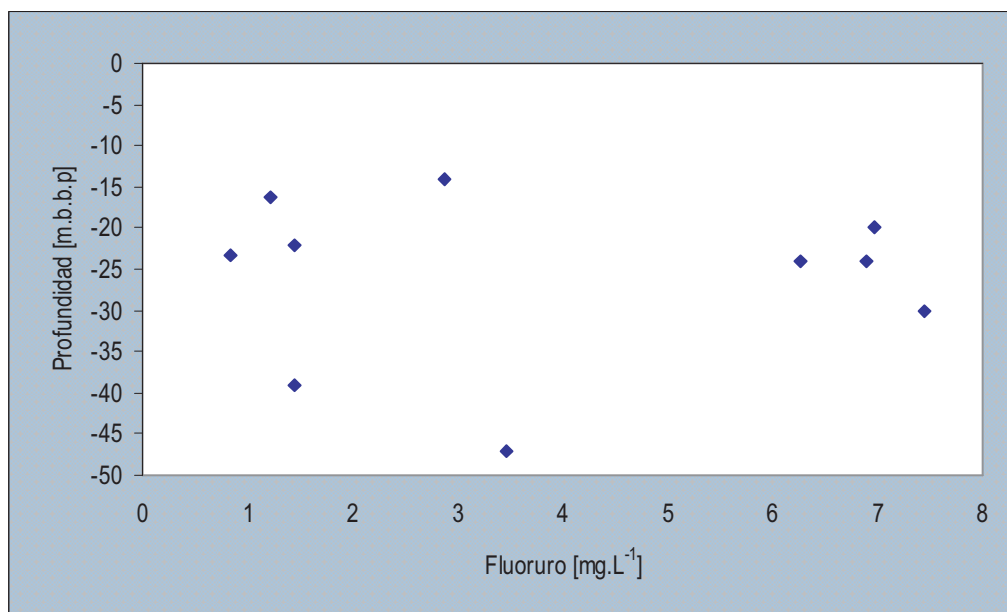


Figura 8.15 Relación entre flúor y profundidad en aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

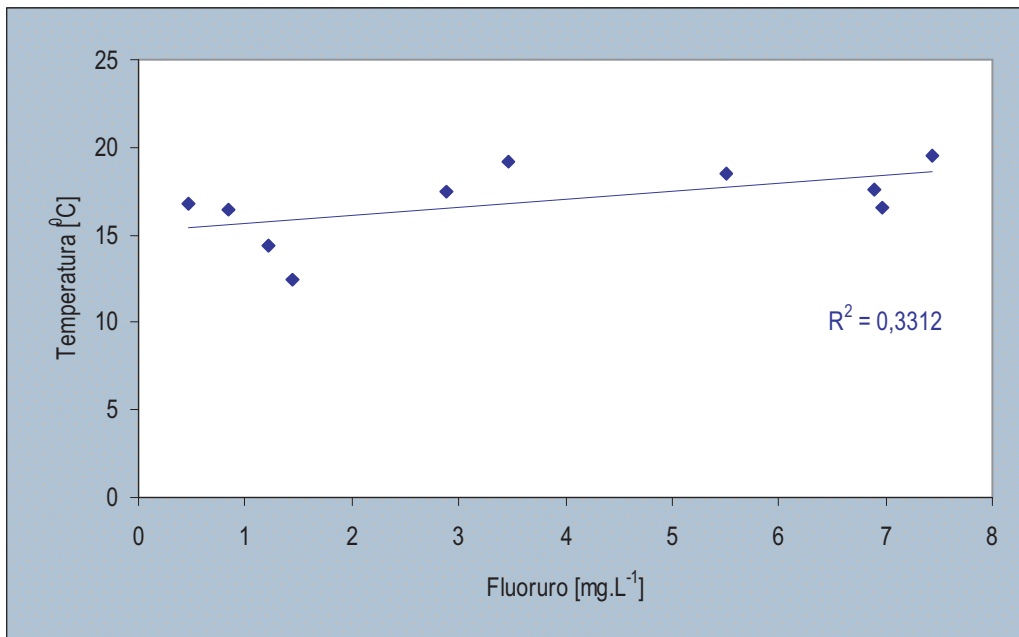


Figura 8.16 Relación entre flúor y temperatura en el agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Las figuras 8.17 y 8.18 muestran la ausencia de correlación entre el contenido de fluoruros en el agua subterránea tanto con el pH como con el Eh de las mismas. Sin embargo, existe una correlación positiva elevada entre el contenido de este ión y la conductividad eléctrica del agua de la zona saturada (Fig. 8.19). Aunque algo menor, también existe una correlación positiva entre la concentración de flúor y los sólidos totales disueltos (STD), como puede corroborarse en la figura 8.20.

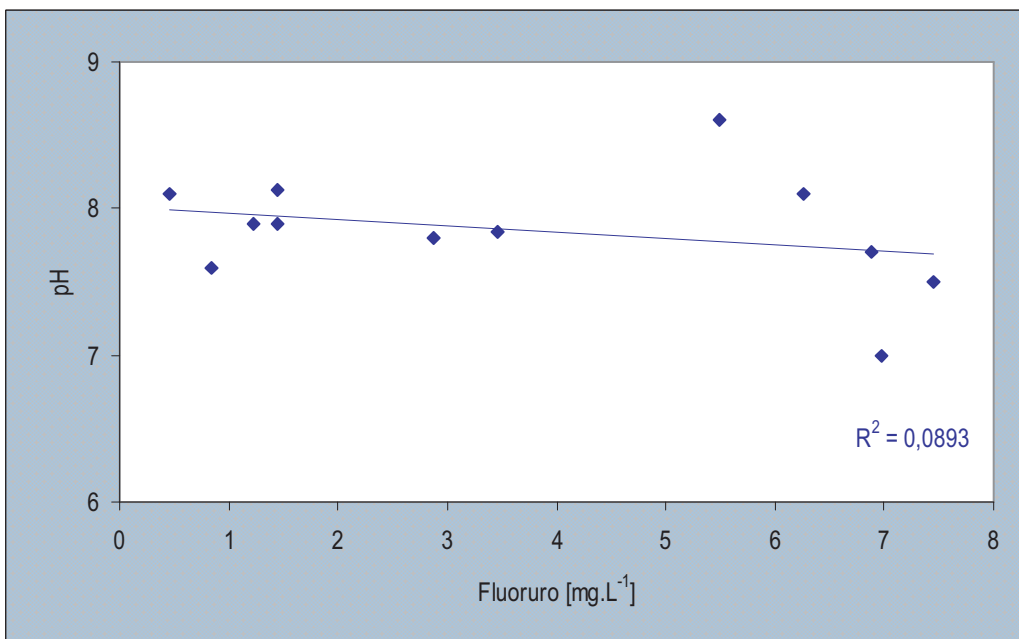


Figura 8.17 Relación entre flúor y pH del agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

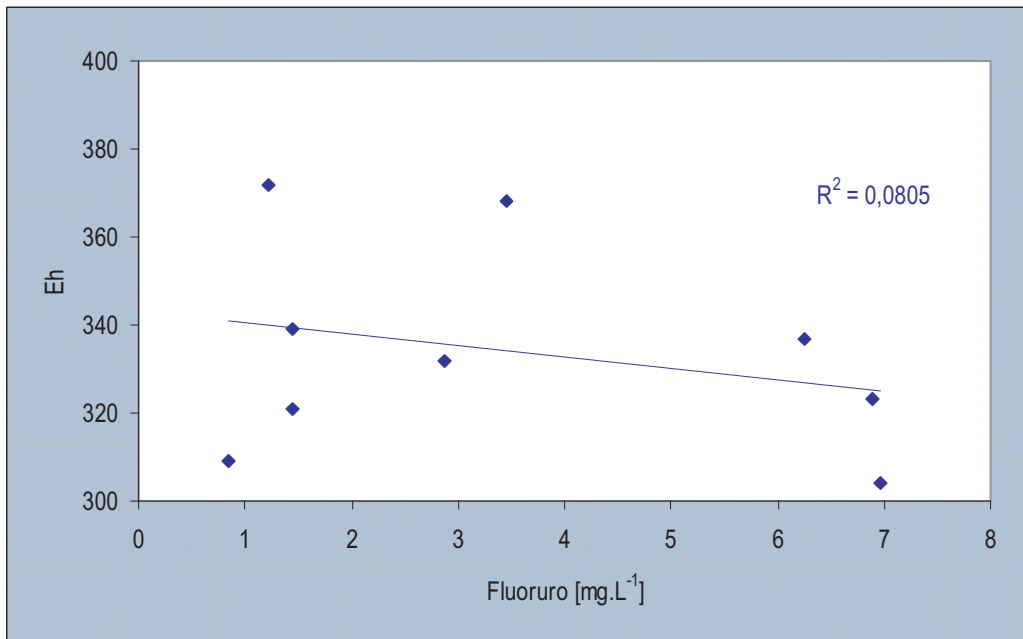


Figura 8.18 Relación entre flúor y Eh del agua de la zona saturada de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

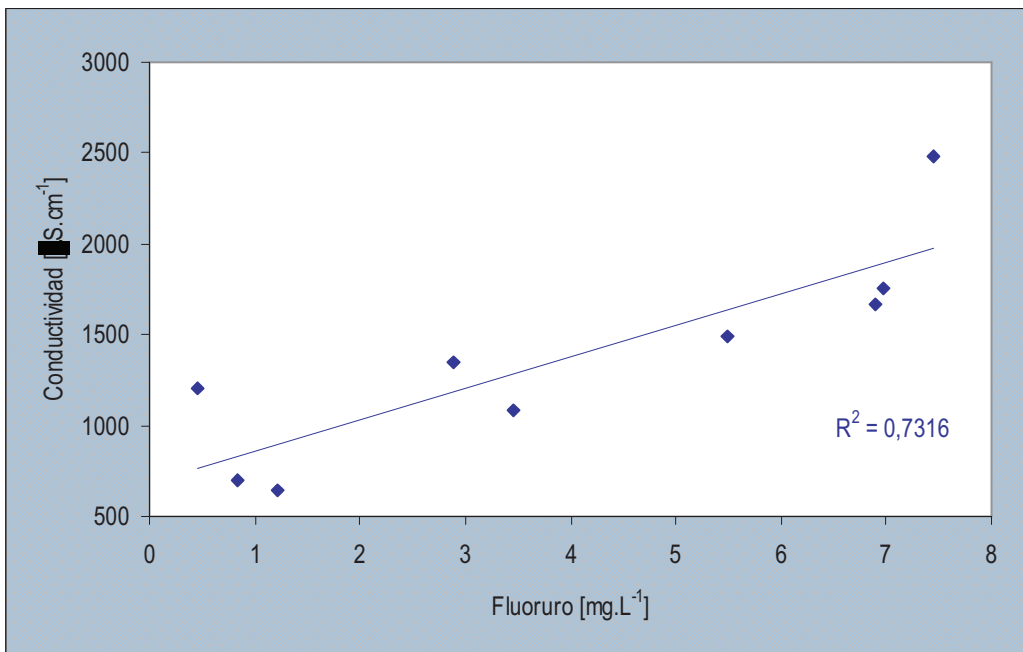


Figura 8.19 Relación entre flúor y conductividad eléctrica de las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

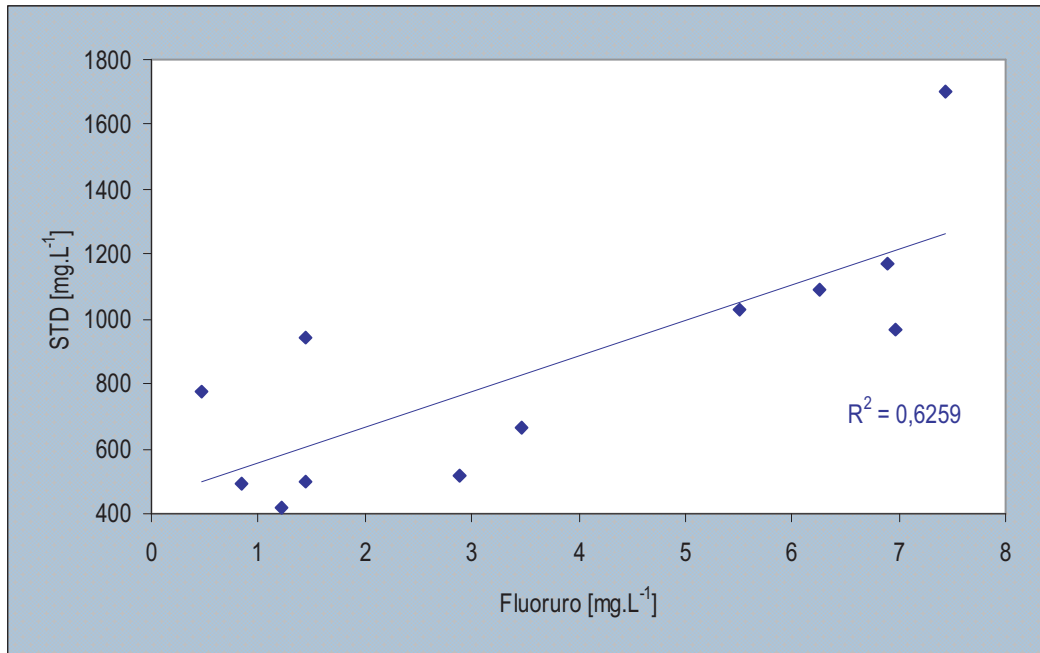


Figura 8.20 Relación entre flúor y STD de las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

La figura 8.21 presenta la relación entre la conductividad y los STD en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande y determina la ecuación que rige dicha relación. De este modo, se establece que para las aguas de la zona saturada de la cuenca, su salinidad (expresada en mg.L⁻¹), en caso de no poder ser determinada directamente, podría estimarse como el 65% del valor de la conductividad leída (expresada en $\mu\text{S.cm}^{-1}$).

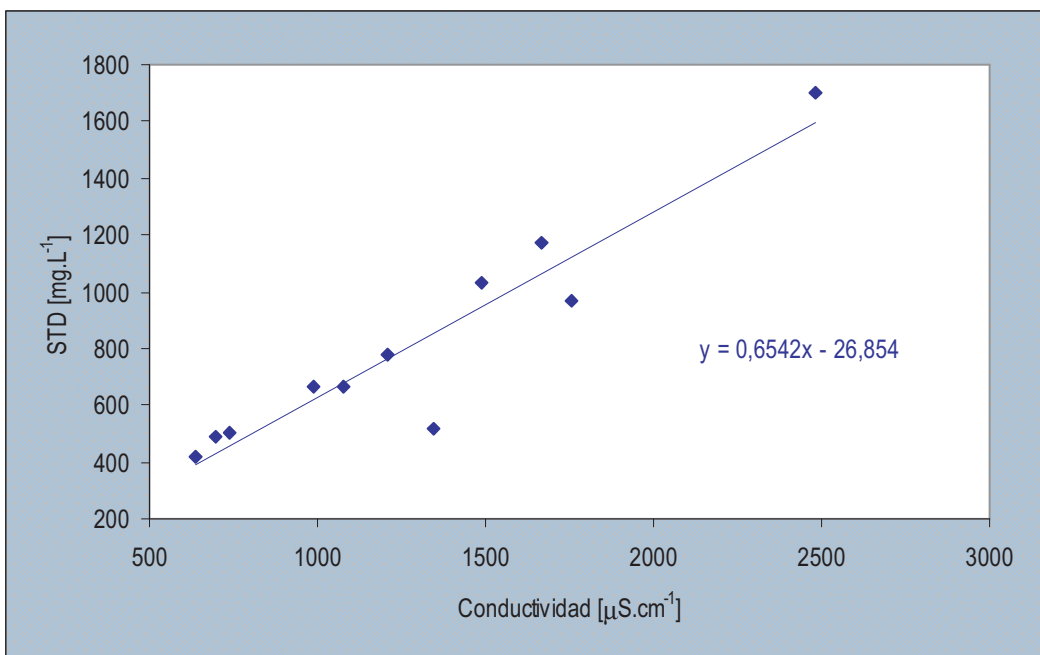


Figura 8.21 Relación entre conductividad y STD en las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.3.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los tenores de los aniones mayoritarios, la alcalinidad y los nutrientes son presentadas en la figura 8.22.

Se destaca una correlación positiva relativamente elevada con la alcalinidad ($R^2=0,6616$) mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y moderadas. Contrariamente a lo que sucede en las muestras de agua de zona no saturada (Fig. 8.4), los iones cloruro y sulfato tienen concentraciones similares entre sí. La correlación con el contenido de nitratos posee tendencia negativa pero es muy baja.

No se detectó la presencia de nitritos en ninguno de los pozos evaluados mientras que solo en una estación IV (García del Río) fueron detectados fosfatos en una concentración de $3,24 \text{ mg.L}^{-1}$.

Con respecto a los cationes mayoritarios (Fig. 8.23) se destaca la elevada correlación positiva con sodio ($R^2=0,7686$), en tanto pueden advertirse correlaciones negativas de carácter bajo a moderado con calcio y magnesio.

Debe aclararse que el potasio, si bien presenta una concentración mediana de 4 mg.L^{-1} , ha sido incluido en la figura de elementos mayoritarios para evaluar de forma tradicional sus tenores junto con los cationes citados previamente. De cualquier forma, no hay indicios de correlación entre el ión potasio y el anión fluoruro.

Por otra parte, de acuerdo a los pozos evaluados, no existe correlación alguna entre la concentración de fluoruros y el contenido de silicio en las aguas subterráneas de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

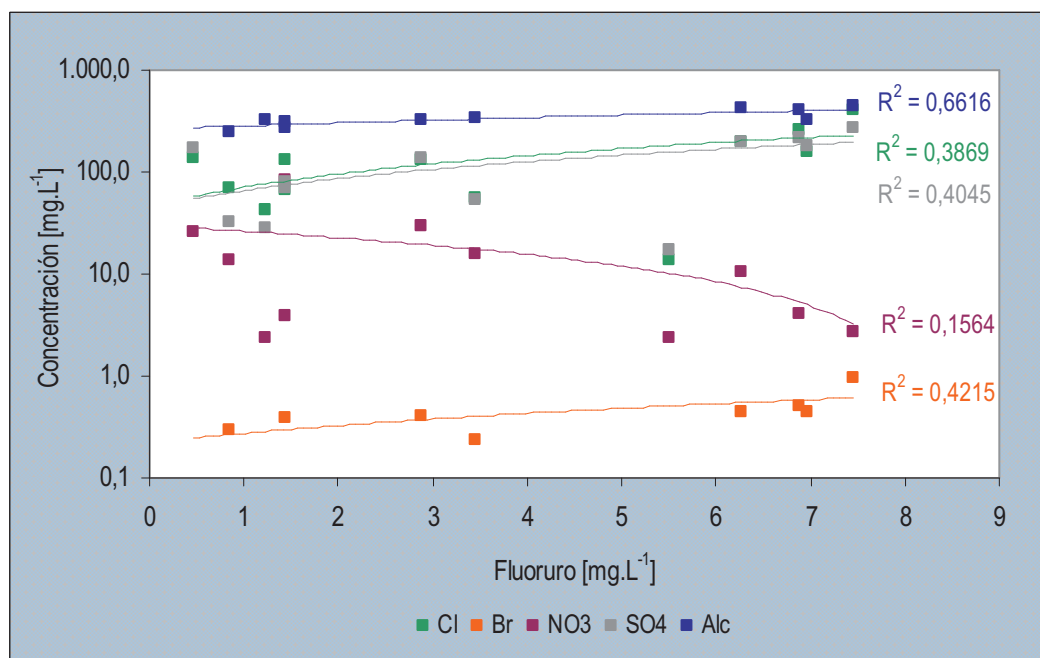


Figura 8.22 Correlaciones entre flúor, aniones mayoritarios y alcalinidad en el agua de la zona saturada la cuenca del Arroyo Napostá Grande

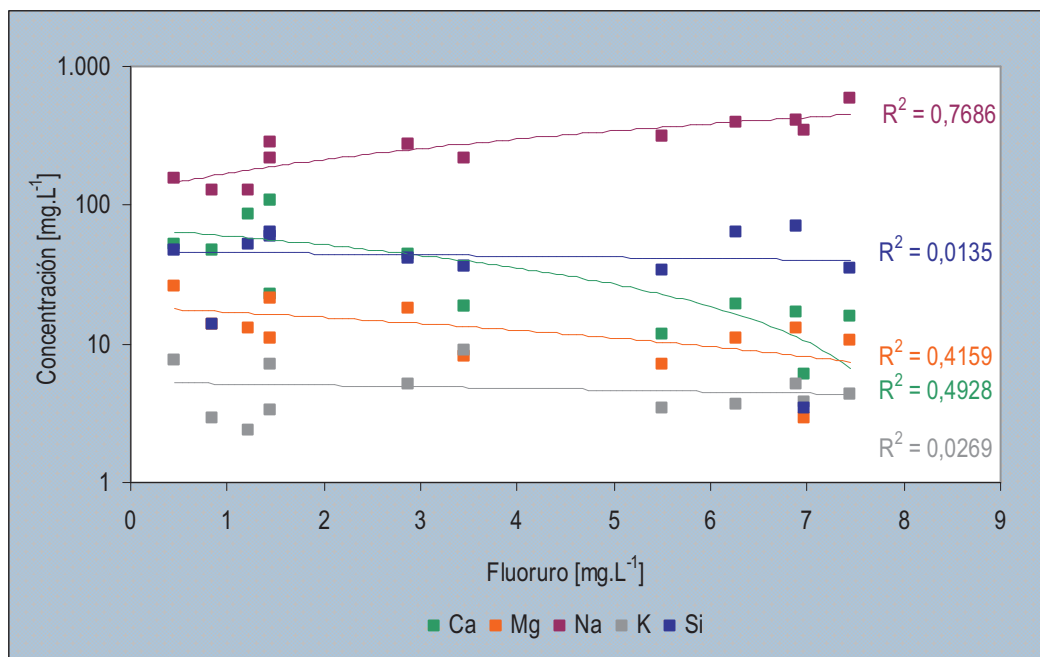


Figura 8.23 Correlaciones entre flúor y elementos mayoritarios en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.3.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y aquellos elementos minoritarios cuya mediana se halla en el rango entre 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ y 5 mg.L^{-1} pueden ser observadas en la figura 8.24. En la figura 8.25, por su parte, pueden visualizarse las correlaciones existentes con los elementos minoritarios cuya mediana varía entre 10 y 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Se destacan las correlaciones positivas elevadas con el contenido de yodo, molibdeno y arsénico. Las correlaciones con boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto la correlación con bario también es moderada pero de tendencia inversa. Con estroncio presenta una débil correlación negativa, mientras que con litio y aluminio, también mantiene correlaciones bajas pero de tipo positivo. No existen correlaciones significativas con hierro ni con cinc.

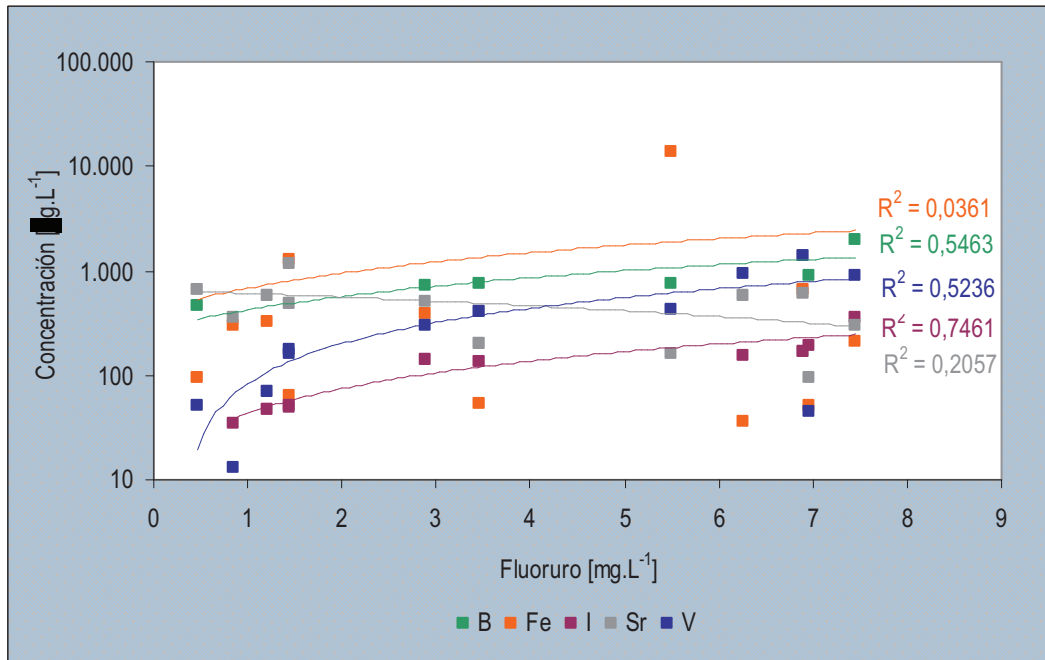


Figura 8.24 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 100-5000 µg.L⁻¹, en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los elementos traza cuya mediana se encuentra entre 5 y 10 µg.L⁻¹ son mostradas en la figura 8.26. En la misma puede observarse que el ión fluoruro no presenta correlaciones significativas con níquel, escandio ni uranio, mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con el ión cobre.

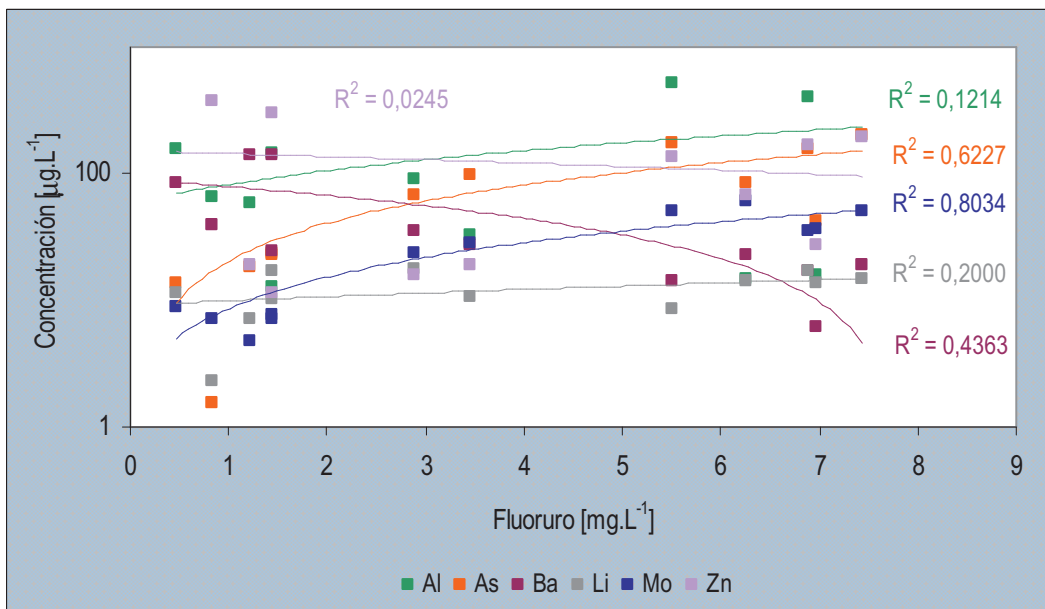


Figura 8.25 Correlaciones entre flúor y elementos minoritarios cuya concentración mediana se encuentra en el rango 10-100 µg.L⁻¹, en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

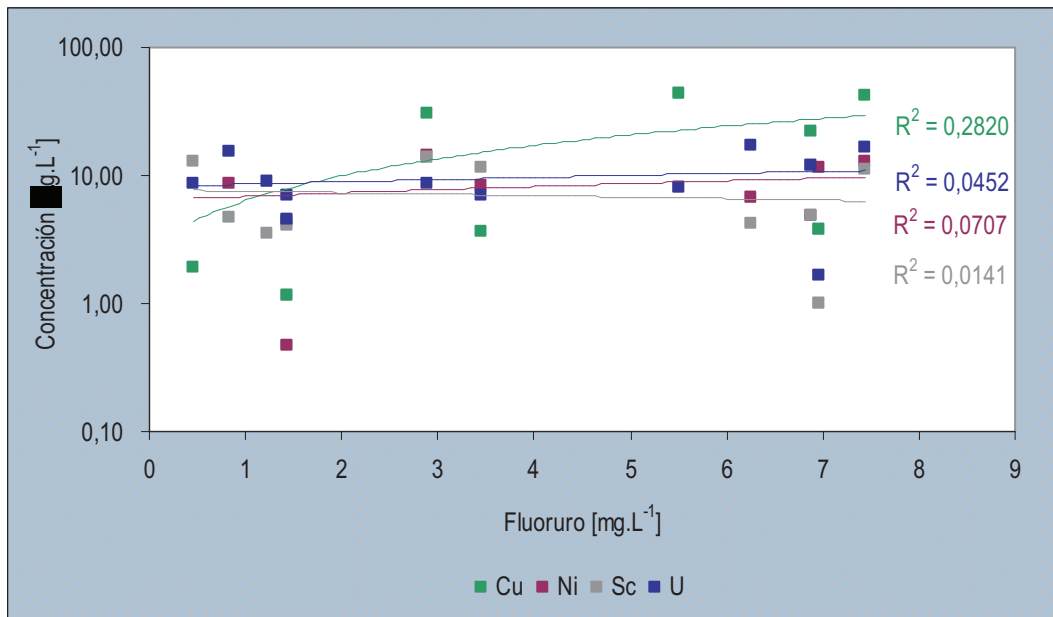


Figura 8.26 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 5-10 µg.L⁻¹ en el agua de la zona saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande

La figura 8.27 exhibe las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los elementos traza cuya mediana se encuentra entre 1 y 5 µg.L⁻¹. Se destaca una correlación positiva moderada con selenio y una tendencia negativa muy baja de correlación con rubidio. Cromo, manganeso y titanio no presentan correlaciones significativas con fluoruros.

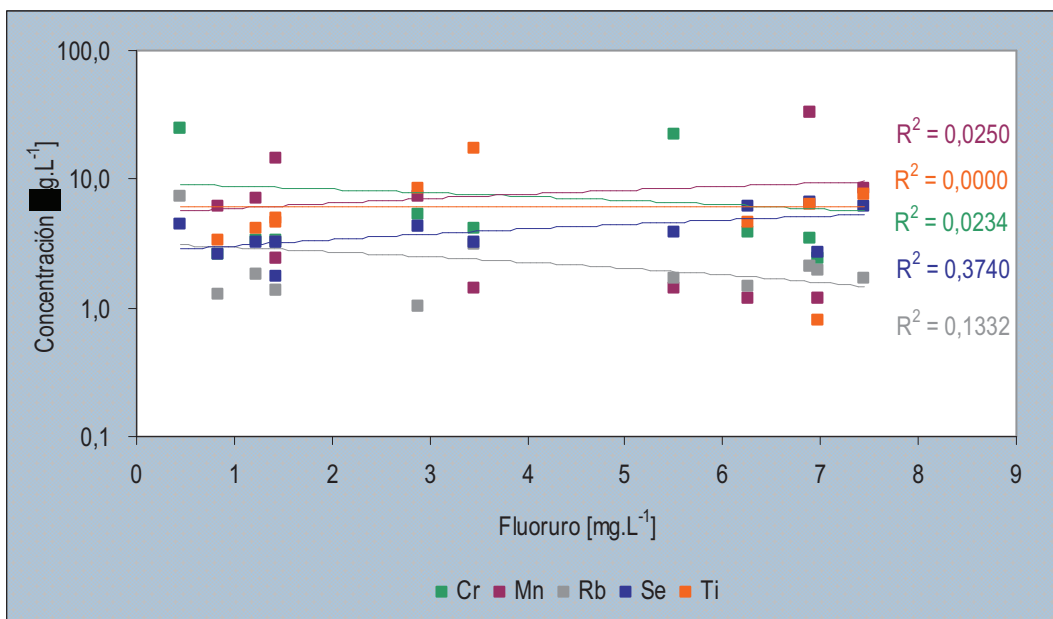


Figura 8.27 Correlaciones entre flúor y elementos traza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 1-5 µg.L⁻¹ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Respecto a los elementos que se encuentran en cantidades ultratraza en el agua subterránea, pueden observarse las correlaciones que los mismos mantienen con el ión fluoruro en las figuras 8.28, 8.29 y 8.30, separados de acuerdo al rango de concentración en que se encuentran sus medianas. Se destacan una correlación moderada negativa con plomo, en el primer gráfico, las correlaciones directas moderadas a altas con neodimio y renio y una correlación inversa moderada con cobalto en la figura 8.29 y, finalmente, las correlaciones directas y moderadas con cerio, disprosio, gadolinio y lantano en la figura 8.30.

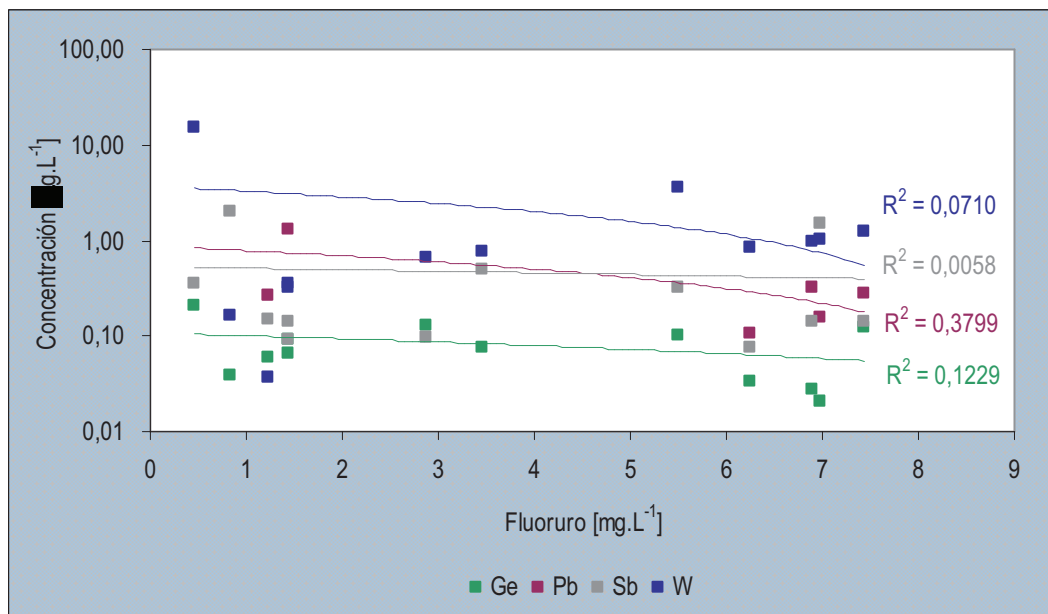


Figura 8.28 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,1-1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

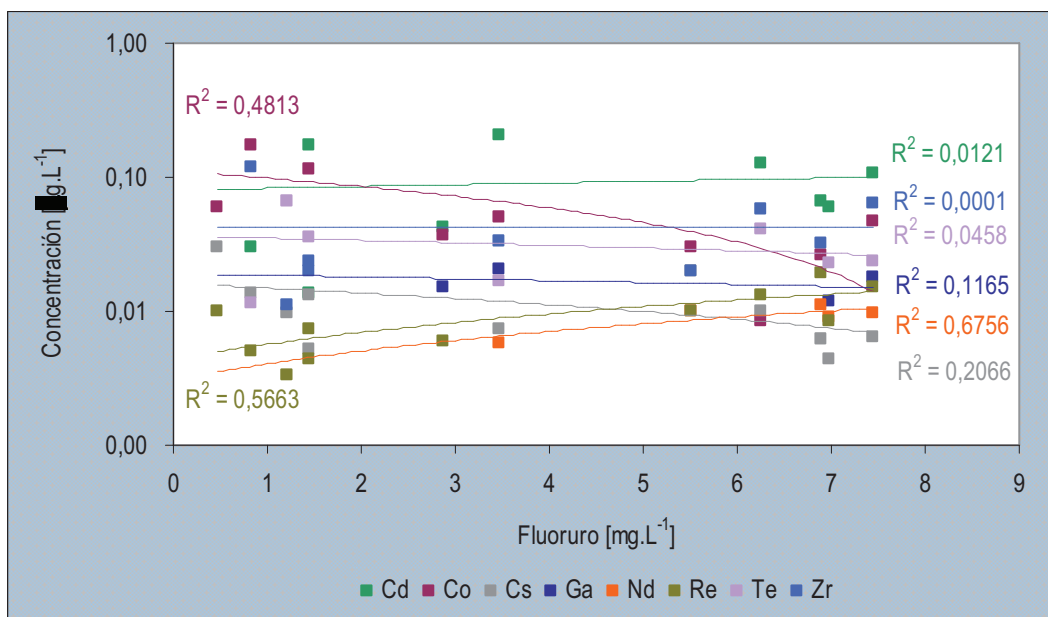


Figura 8.29 Correlaciones entre flúor y elementos ultratraza cuya concentración mediana se encuentra en el rango 0,01-0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

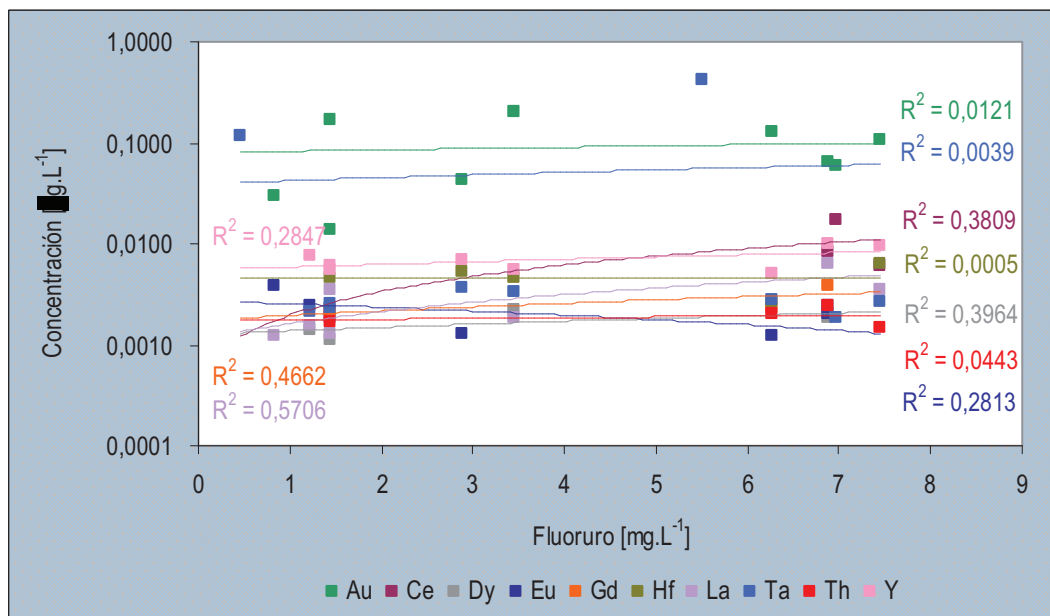


Figura 8.30 Correlaciones entre flúor y elementos ultratrazas cuya concentración mediana se encuentra por debajo de $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ en el agua subterránea de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

8.4 Resumen del Capítulo

La concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta un valor mínimo de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Las variaciones entre el contenido de fluoruros en la zona no saturada y la zona saturada son mínimas en las estaciones que se encuentran en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media, en sectores cercanos al área de recarga y en las que se encuentran en la parte inferior de la cuenca baja, en los sectores más cercanos al área de descarga. Sin embargo, en el área de transporte, en la parte superior de la cuenca baja, en general se observa un aumento notable de las concentraciones de fluoruros en las muestras de agua intersticial obtenidas respecto de sus correspondientes tenores en el agua de la zona saturada.

Respecto a la relación con la profundidad, no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración en el agua intersticial parece ser independiente de la profundidad a la cual se halla el sedimento que la contiene. La correlación entre la concentración de fluoruros y los sólidos totales disueltos en el agua de la zona no saturada posee tendencia positiva baja a moderada. Se destaca una correlación directa elevada con la alcalinidad mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y débiles. No existen correlaciones fuertes con los cationes mayoritarios. Se mantiene una correlación positiva leve con sodio y pueden advertirse correlaciones negativas de carácter débil con calcio y muy débiles con magnesio, potasio y silicio. Se destaca la correlación positiva muy elevada con el contenido de arsénico. Las correlaciones con yodo, boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto las correlaciones con molibdeno y cobre también son positivas pero débiles. Bario posee correlación baja pero de tendencia inversa. No existen correlaciones

significativas con estroncio, aluminio, hierro, litio, níquel, escandio, titanio y cinc. Respecto a los elementos traza en la zona vadosa, el ión fluoruro presenta correlaciones positivas entre moderadas y elevadas con uranio y volframio mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con selenio y una leve correlación inversa con cromo. En cuanto a los elementos ultratraza, en líneas generales se presentan pocas correlaciones y ellas son de baja o muy baja intensidad. Pueden citarse entre ellas las correlaciones directas leves con cobalto, germanio y antimonio y las correlaciones muy bajas con cadmio, cerio, niobio, cesio y tantalio.

La concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta un valor mínimo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$. La distribución de fluoruros en el nivel freático posee una tendencia de crecimiento desde el área de recarga, en el sector pedemontano, hacia el área de descarga en la zona cercana al estuario de Bahía Blanca. En la cuenca alta los tenores de fluoruros en el agua subterránea se encontrarían por debajo de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, de acuerdo límite máximo observado para las tres estaciones se encuentran en esta zona. La condición de bajos niveles de fluoruros se mantendría también en la parte superior de la cuenca media, determinándose en su límite sur, en la localidad de Tres Picos (estación III), un valor de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$. A partir de la estación IV (García del Río) el tenor de fluoruros asciende a valores coincidentes con las líneas de isoconcentración de 2 y 4 mg.L^{-1} trazadas en estudios previos a fines de los años noventa. En la cuenca baja los valores tienen una distribución un tanto errática, sin embargo sugieren una tendencia de aumento hacia la zona costera.

No puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración parece ser independiente de la profundidad del nivel del acuífero explotado. La correlación con la temperatura del agua subterránea marca una tendencia positiva pero débil. Se evidencia la ausencia de correlación entre el contenido de fluoruros en el agua subterránea tanto con el pH como con el Eh de las mismas pero se observa una correlación positiva elevada con la conductividad eléctrica del agua de la zona saturada y una correlación positiva algo menor con los sólidos totales disueltos en ella. Se establece que para las aguas de la zona saturada de la cuenca, su salinidad puede estimarse como el 65% del valor de la conductividad leída. Se destaca una correlación positiva relativamente elevada del ión fluoruro con la alcalinidad mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y moderadas. Se observa una elevada correlación positiva con sodio, en tanto pueden advertirse correlaciones negativas bajas a moderadas con calcio y magnesio. No existe correlación entre la concentración de fluoruros y los contenidos de silicio y potasio. Se destacan las correlaciones positivas elevadas con el contenido de yodo, molibdeno y arsénico. Las correlaciones con boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto la correlación con bario también es moderada pero de tendencia inversa. Con estroncio presenta una débil correlación negativa, mientras que con litio y aluminio, también mantiene correlaciones bajas pero de tipo positivo. No existen correlaciones significativas con hierro ni con cinc. Se establecen una correlación positiva moderada con selenio y una correlación moderada negativa con plomo, correlaciones directas moderadas a altas con neodimio y renio, una correlación inversa moderada con cobalto y correlaciones directas y moderadas con gadolinio, lantano y disprosio.

Bibliografía consultada

- Carrica J.C. y E.R. Albouy (1999) Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en localidades del partido de Puan, provincia de Buenos Aires. Serie Correlación Geológica N° 13 Hidrología Subterránea II Congreso Argentino de Hidrogeología
- Carrica, J. (1998) Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur
- Fiorentino, C.E., M.E. Sequeira, J.D. Paoloni y N. Echeverría (1998) Detección y distribución de arsénico, flúor y boro en aguas subterráneas regionales. Mapas de Riesgo. Congreso Nacional del Agua, Santa Fe, 71-79
- Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.E. (2003) Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina. *Environmental Toxicology* 18(5) 317–320

CAPÍTULO 9

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

TABLA DE CONTENIDOS

9.1 Discusión

9.1.1 Caracterización del material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande (Fase sólida)

9.1.2. Evaluación de la aguas del sistema hidrogeológico (Fase líquida)

9.1.3. Estudios sobre movilidad en zona no saturada y en zona saturada

9.1.4. El flúor en el material litológico

9.1.5. El flúor en el agua subterránea

9.2 Conclusiones

CAPÍTULO 9

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

9.1 Discusión

El primer objetivo planteado para este trabajo de Tesis consistió en establecer el grado de importancia de la zona no saturada como fuente de flúor, cuantificar y relacionar los contenidos de este elemento en el agua subterránea, agua intersticial, sedimentos y tosca asociados con un acuífero freático de la región pampeana, estudiar sus variaciones laterales y en profundidad en relación con la composición del loess y del vidrio volcánico del acuífero y establecer la dinámica de interacción del agua y los minerales que componen el medio poroso.

Para ello se implementó el estudio de diversos pozos cavados localizados en la cuenca del arroyo Napostá Grande a partir de los cuales se obtuvieron muestras de agua del acuífero freático, muestras de sedimentos a distintas profundidades y muestras de tosca a nivel superficial. Adicionalmente fueron colectadas muestras de lluvia en la cuenca superior del arroyo.

Dentro de las tareas realizadas para cumplir con el objetivo planteado, además de la colección de las muestras y la obtención de datos en campo, se han hecho efectivos dos aportes metodológicos esenciales destinados al estudio de la hidrogeoquímica en ambientes de sedimentos loésicos: (1) la obtención en laboratorio de muestras inalteradas del agua intersticial de la zona no saturada y (2) la obtención de muestras de la mayor pureza posible del vidrio volcánico contenido en los sedimentos del acuífero, destinadas a la cuantificación de sus componentes.

En el primer caso, fue desarrollado un método para la obtención del agua intersticial consistente en el desplazamiento mediante líquidos inmiscibles. Este método se reveló como el más adecuado para el estudio hidroquímico detallado de las aguas intersticiales de las fracciones de terreno analizadas y resultó ser útil, preferentemente, para muestras obtenidas a profundidades mayores de 10 m y con contenidos de humedad gravimétrica mayores al 17%. No se tiene registro de un trabajo de características similares en Sedimentos Pampeanos.

En cuanto a la obtención de los concentrados de vidrio volcánico, el procedimiento incluyó, básicamente, la separación de magnetita, el lavado con ultrasonido en un medio dispersante y el fraccionamiento físico densimétrico mediante soluciones de politungstato de sodio. Como resultado fueron obtenidas seis muestras de vidrio volcánico ácido, demostrando además que no hay presencia de vidrios básicos en los sedimentos analizados. Los vidrios presentes en los sedimentos evaluados son incoloros y no muestran indicios de alteración. Estos resultados son coincidentes con las características descritas en trabajos previos (Blanco *et al.*, 2003 y Quintana Crespo, 2005, *op. cit.*).

Como parte de los trabajos desarrollados en laboratorio han sido obtenidas, además, las fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) de los sedimentos loésicos colectados y se efectuó una caracterización completa del material litológico obtenido a través de diversos análisis físicos y químicos.

Una intensa búsqueda bibliográfica ha permitido, por otra parte, efectuar una caracterización amplia del área de estudio y de la presencia de flúor en ambientes naturales, así como de su incidencia en la salud y su dinámica en aguas subterráneas.

9.1.1. Caracterización del material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande (Fase sólida)

Con el fin de caracterizar el material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande fueron llevados a cabo análisis químicos completos de tosca de nivel superficial, de los sedimentos loésicos que albergan el acuífero freático y de sus correspondientes fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$), así como del vidrio volcánico obtenido de los mismos.

En los sedimentos loésicos, además, se evaluó el contenido de humedad de los mismos, su composición mineralógica por difracción de rayos X y su granulometría, mientras que en las fracciones finas se determinó su área BET.

Respecto a los sedimentos loésicos y particularmente en lo que respecta al contenido de humedad, la incidencia de las variaciones meteorológicas del año hidrológico sobre el mismo se observa principalmente en las muestras más someras. Así, aquellas muestras obtenidas a fines de verano y comienzos de otoño, período en el que comienzan las máximas precipitaciones y antes del cual las reservas de agua han alcanzado un mínimo debido a los procesos de evapotranspiración, poseen en general valores de humedad gravimétrica menores que las obtenidas a fines de otoño y fines de primavera, períodos en los que existen buenas reservas de agua. A mayores profundidades el efecto de estas variaciones parece ser menos importante, a juzgar por la dispersión en el contenido de humedad de las muestras analizadas.

La mineralogía de los sedimentos loésicos ha sido estudiada mediante difracción de rayos X. Las muestras de los sedimentos loésicos se caracterizan, en concordancia con las descripciones de Teruggi (1956, *op. cit.*) y de Sayago (1995, *op. cit.*), por la abundancia de feldespato y la presencia de cuarzo y calcita, esta última particularmente en aquellas muestras obtenidas a menor profundidad. En gran parte de las muestras estudiadas se registra la existencia de materiales amorfos en proporciones variables. Los resultados obtenidos mediante este método permiten identificar secuencias arcillosas, de baja cristalinidad, adjudicadas a la coexistencia de illita-montmorillonita y sus posibles interestratificados. En el nivel más profundo las reflexiones obtenidas sugieren la presencia de muscovita.

Estos resultados son concordantes con Camilión (1993, *op. cit.*) de acuerdo a quien la illita detrítica es el mineral de arcilla predominante de la arcilla del loess vitroclástico y por Blanco *et al.* (2003, *op. cit.*) quienes sostienen que la illita y los

interestratificados illita/esmectita son los minerales arcillosos dominantes en la zona del paraje Puente Canesa, también ubicado en la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Para las muestras estudiadas los análisis granulométricos han reportado promedios de los contenidos de arena, limo y arcilla de 35,3%, 48,4% y 16,3% respectivamente; siendo el máximo contenido de arena (mayormente arena muy fina) de 75,0% y los máximos de limo y arcilla 67,9 y 43,7%. Los sedimentos analizados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media están compuestos mayoritariamente de limo (más del 50%) y moderadas cantidades de arena (menos de 32%) y de arcilla (hasta 25,1%). Hacia la zona inferior de la cuenca media los sedimentos tienen más arena y ligeramente menos arcilla en sus niveles más someros, sin embargo a mayor profundidad esta relación se invierte, llegando a alcanzar la arcilla un porcentaje de 43,7% y la arena un porcentaje de tan solo 1,8%. La mayoría de los sedimentos han sido clasificados como loess arenoso, seguido por arenas limosas y loess típico.

Estos resultados difieren, en promedio, con aquellos obtenidos por Carrica (1998, *op.cit.*) en la misma cuenca y se asemejan, con ligeras diferencias, a los obtenidos por Bidart (1996, *op.cit.*) en la cuenca del río Sauce Grande. Esta variabilidad de resultados parece sustentar las conclusiones de Blanco y Sánchez (1992 *op.cit.*) quienes mantienen que la diversidad de las propiedades de textura permite descartar la sedimentación loésica uniforme en tiempo y espacio, sosteniendo que los sedimentos loésicos son de textura heterogénea y se vinculan a un transporte eólico y a una sedimentación mantiforme con posterior removilización episódica que empobrece la selección.

El área superficial BET de las fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) de los sedimentos loésicos estudiados oscilan entre 4,8 y 27,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, siendo su mediana 9,0 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. El valor máximo obtenido supera, con mucho, al resto de las determinaciones y corresponde al nivel más somero de la estación VIII, en la cual, según se expondrá luego, se reportan los tenores más elevados de flúor y arsénico.

Los análisis químicos llevados a cabo sobre el material litológico permitieron establecer las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios, traza y ultratrazas y presentar algunos parámetros estadísticos, como son los valores máximos y mínimos, el valor de la mediana y la media y el desvío estándar de cada uno de ellos.

Las concentraciones máximas de ciertos elementos en el material litológico analizado en la cuenca del arroyo Napostá Grande, cuya presencia permitiría estimar la existencia de presiones (Mateus y Campuzano, 2008) originadas por prácticas agrícolas deficientes o utilización de agroquímicos, fueron comparadas con los valores guía dictados por un organismo internacional (MHSPE, 2000, *op.cit.*), los cuales se basan a su vez en concentraciones obtenidas en sitios no contaminados. Estos valores guía se clasifican como valores "objetivo" (*target values*) y valores "de intervención" (indicadores de casos serios de contaminación). Los elementos evaluados con este criterio son: Ag, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V y Zn.

Las concentraciones halladas en todo el material litológico evaluado se encuentran por debajo de los valores de intervención, a excepción del contenido de bario en la tosca, que supera dicho límite.

El bario es un elemento que se encuentra en todo el material litológico (excepto en vidrio volcánico) en concentraciones superiores al valor objetivo. El vanadio se encuentra por encima del valor objetivo en todas las fracciones analizadas.

As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb y Tl se encuentran por debajo de los niveles objetivos en todo el material evaluado. El berilio se halla por encima del objetivo en el loess y en su fracción fina. El cobalto se encuentra por debajo del objetivo en la tosca pero por encima en el resto del material. El cobre se halla en concentraciones inferiores al objetivo en la tosca y en el vidrio volcánico y ligeramente por encima en los sedimentos loésicos y en su fracción fina. El molibdeno solo se encuentra dentro del límite en el loess y el cinc solo lo supera levemente en la tosca. El contenido de selenio en el material litológico pudo determinarse solo en la tosca y en el vidrio volcánico, encontrándose ligeramente por encima del valor objetivo en la primera y por debajo en el segundo material. El cinc se halla ligeramente por encima del valor objetivo en la tosca y se mantiene por debajo en el resto del material litológico analizado. El mercurio presenta su mayor concentración en el vidrio volcánico, superando el valor objetivo, en tanto las demás fracciones poseen tenores por debajo de este límite.

Finalmente, el flúor supera ampliamente en contenido al valor objetivo. Las menores concentraciones corresponden al vidrio volcánico, mientras que los tenores más elevados corresponden a la tosca.

Respecto a la distribución de los elementos entre los distintos componentes del suelo en el área de estudio (tosca, sedimentos loésicos, fracción fina de los sedimentos y vidrio volcánico) pudo determinarse que los elementos cuyas medianas presentan mayor variabilidad entre los distintos materiales son Al, Ca, Fe, K y Ti, entre los de mayor concentración, y Ce, Co, Cr, Cs, Ni, Pb, Rb, Sc, U, V, Y, Zn y Zr, entre los que se encuentran en menores cantidades.

Respecto al calcio, este elemento presenta el valor más elevado en la tosca con un contenido menor pero similar entre sí para las muestras totales de loess y sus fracciones finas. El vidrio volcánico presenta un contenido de un orden de magnitud menor. La marcada diferencia a favor de la tosca es esperable en tanto su componente principal es la calcita (CaCO_3).

Concentraciones relativamente más elevadas de aluminio y de hierro se encuentran en el loess y en la fracción fina, las cuales se adjudican, además de su presencia en la estructura de los minerales del suelo, a la existencia de materiales amorfos, particularmente en forma de óxidos. En el caso del Fe, además puede sufrir fenómenos de co-precipitación con minerales de arcilla, lo cual sustentaría una ligera diferencia a favor de su contenido en la fracción fina. Las concentraciones en la tosca son inferiores para ambos elementos. La concentración en los vidrios volcánicos es de similar magnitud para ambos elementos.

Los adsorbentes del suelo muestran diferencias en las secuencias de selectividad para los metales. En líneas generales, la selectividad se explica en términos del principio de Lewis según el cual los ácidos fuertes prefieren reaccionar con bases fuertes y ácidos débiles prefieren bases débiles.

El agua es una base muy fuerte, los minerales de arcilla se comportan como bases débiles y los óxidos de hierro son bases fuertes. Consecuentemente los minerales de arcilla muestran una preferencia relativa por Cd, respecto de Zn o Ni, los cuales son comparativamente fuertes y son adsorbidos por los óxidos de hierro.

La mayor presencia relativa de K, Ti, Co (III), Cr, Cs y Ni en la fracción fina de los sedimentos loésicos respondería entonces a la afinidad de estos ácidos fuertes por los óxidos de hierro que abundan en el material de menor granulometría.

La concentración notablemente menor de flúor en los vidrios volcánicos (mediana 380 mg.Kg⁻¹) y el contenido relativamente elevado en la tosca (mediana 700 mg.Kg⁻¹) respecto del material loésico, ya sea en muestra total o en fracción fina (medianas 560 y 660 mg.Kg⁻¹, respectivamente) sugieren una participación importante de las calcretas en la dinámica del flúor en el agua subterránea. Considerando estos resultados, la concepción generalizada del vidrio volcánico como fuente principal del flúor en ambientes loésicos debería ser revisada.

Los resultados obtenidos en el ensayo batch para establecer la relación entre la capacidad de liberación de fluoruros en los sedimentos loésicos con el tiempo de contacto entre éstos y el agua intersticial en la estación V y en la estación III mostraron que en los suelos a nivel de superficie la liberación de fluoruros es escasa lo cual puede deberse al bajo contenido total de F en las muestras o a la alta capacidad de retención de F por los minerales que impide su rápida liberación. La ausencia de datos de contenido de F en estas muestras impide deducir cuál de las dos causas antes mencionadas es la responsable del comportamiento de estos sólidos. Considerando que ambas estaciones se ubican en zonas compuestas por suelos muy someros, caracterizados por su escasa profundidad, su vulnerabilidad a la erosión hídrica y por la presencia de tosca, es probable que el flúor no pueda ser retenido a nivel de superficie y la escasa liberación obtenida en estos ensayos se deba precisamente al bajo contenido del elemento en las muestras más someras.

Respecto a la incidencia del contenido de flúor en la muestra total de los sedimentos loésicos utilizados en estos ensayos y la concentración de iones fluoruro en la solución sobrenadante de los mismos, no han sido encontradas correlaciones.

La ausencia de correlación entre estos parámetros también puede corroborarse si se evalúa el contenido de flúor en las fracciones finas de los sedimentos analizados. Asimismo, el porcentaje de la fracción arcilla en cada uno de los sedimentos comparados parece no tener incidencia en su capacidad de liberación de fluoruros.

Estos resultados son compatibles con aquellos obtenidos por Madhavan y Subramanian (2002, *op. cit.*) los cuales indican que la concentración de fluoruros

presente en la muestra de suelo completo no correlaciona bien con el contenido de fluoruro en el agua subterránea, si bien estos autores observaron una correlación moderada para la cantidad de arcilla presente en el volumen total de suelo *versus* el fluoruro en agua subterránea.

En la segunda serie de ensayos realizada en muestras correspondientes a las estaciones I, VII y IX se determinó que los sedimentos correspondientes a la estación VII poseen en su nivel de 19 m.b.b.p la mayor capacidad de liberación de fluoruros, no solo considerando este grupo de muestras, sino evaluando los ensayos detallados previamente. Si bien no se cuenta con los análisis completos de estos sedimentos, ha sido determinado que la concentración de flúor en la tosca, exceptuando el máximo obtenido en la estación VIII, alcanza en la estación VII el mayor valor registrado entre las muestras analizadas para toda la cuenca.

Respecto a los sedimentos de la estación IX, no existen diferencias importantes en la capacidad de liberación de fluoruros entre dos muestras de distinta profundidad en el período evaluado. Las concentraciones de flúor en los sedimentos loésicos completos en ambas profundidades son similares, mientras que se verifican diferencias notorias en los tenores de flúor entre las fracciones finas correspondientes. El porcentaje de la fracción arcilla en estos sedimentos exhibe también una diferencia significativa. De modo que, en coincidencia con los ensayos anteriores, estos parámetros parecen no tener incidencia en la capacidad de liberación de fluoruros en estos sedimentos.

En base a los resultados obtenidos no puede establecerse ninguna relación entre la capacidad de liberación de fluoruros y el área BET de los sedimentos analizados.

Como ha sido puntualizado también se llevó a cabo un ensayo de liberación de fluoruros y arsénico sobre fracciones finas y vidrios volcánicos ácidos obtenidos de sedimentos loésicos correspondientes a las estaciones III-18 m.b.b.p, VIII-10,5 m.b.b.p y X-15 m.b.b.p

En cuanto a la liberación de fluoruros tanto en fracciones finas como en vidrio volcánico, puede establecerse respecto de las tres muestras analizadas que el vidrio volcánico posee una capacidad de liberación algo mayor que la de las fracciones finas correspondientes, si bien los niveles de liberación de fluoruros son muy bajos comparados con aquellos obtenidos para las muestras totales de sedimentos evaluadas en los ensayos anteriores. La resistencia a la alteración por parte de los vidrios volcánicos es un tema que ha originado grandes controversias (Morrás, 1984, Teruggi e Imbellone, 1984 *op. cit.*), en tanto algunos autores utilizan al vidrio como índice de alteración (considerándolo en consecuencia como fácilmente alterable) otros lo utilizan como índice de homogeneidad (considerándolo a ese vidrio y en las condiciones de esos suelos, como relativamente estable).

En el caso del arsénico el comportamiento es más errático, manteniendo, al igual que en fluoruros, una preeminencia del material correspondiente a la estación VIII en la capacidad de lixiviación de ambos iones. Puesto que los efectos combinados de los iones bicarbonato y el pH ejercen un rol significativo para movilizar el arsénico de los

sedimentos subsuperficiales (Anawar *et al.*, 2003, *op. cit.*), la presencia de calcita en estos sedimentos, probada a través de difracción de rayos X, ejercería un control importante sobre su liberación en el área de estudio. Una correlación lineal directa y elevada obtenida entre las concentraciones de arsénico y bicarbonatos en el agua intersticial sustentaría esta hipótesis.

9.1.2. Evaluación de las aguas del sistema hidrogeológico (Fase líquida)

Paralelamente a los ensayos realizados sobre el material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande, se evaluó la calidad de las aguas que forman parte del sistema hidrogeológico de la misma. Así, fueron llevados a cabo análisis completos sobre el miembro inicial en la evolución hidroquímica del acuífero, el agua de lluvia, sobre el agua intersticial obtenida a partir de los sedimentos loésicos y sobre el agua subterránea perteneciente al acuífero freático.

Respecto al agua de lluvia, y en lo que concierne a la presencia de aniones, ésta se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y sulfatos, en ese orden de preeminencia. Tanto fluoruros como nitrógeno en sus distintas especies, fosfatos y bromuros se hallan por debajo del límite de detección del método. Los cationes predominantes son calcio, potasio, sodio y magnesio.

Factores de enriquecimiento calculados respecto del ión cloruro indican un enriquecimiento significativo para los iones calcio y el potasio, mientras que el ión magnesio y en menor grado el ión sulfato poseen enriquecimiento intermedio. Estos resultados muestran que el aerosol marino no es la fuente preponderante de elementos en el agua de lluvia del sector pedemontano.

Por otra parte estos mismos iones poseen factores de enriquecimiento respecto del ión aluminio inferiores a la unidad, lo cual evidenciaría el predominio de las sales que componen el aerosol mineral como fuente principal de aportes al agua de lluvia de la región. Factores de enriquecimiento inferiores a uno para Cu, Fe(II), Mn, Ni, Pb y Zn respaldan esta hipótesis. Los resultados son coincidentes con aquellos obtenidos por Bonorino (1989, *op. cit.*) y por Carrica (1998, *op.cit.*) indicando que las lluvias en la cuenca del arroyo Napostá Grande tienen su origen en la alta cantidad de polvo terrígeno de la atmósfera.

Si bien el número de muestras analizadas es escaso como para establecer conclusiones categóricas al respecto, los resultados obtenidos exhiben para el agua de lluvia en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande un predominio del tipo bicarbonatado cálcico.

En lo que respecta al agua intersticial (ZNS) de la cuenca del arroyo Napostá Grande la presencia de aniones se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada.

El ión fluoruro posee una mediana de 7,4 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la estación I (13,3 m) de 0,7 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en la estación VIII (10,5 m) de 15,4 mg.L⁻¹. El máximo obtenido en la estación VIII es concordante con la capacidad de liberación de fluoruros para la misma en los ensayos batch realizados tanto para fracción fina de los sedimentos como para el vidrio volcánico presente en ese nivel.

En cuanto a los nutrientes, los nitratos se encuentran en concentraciones en un rango de 4,2 a 117 mg.L⁻¹, con una mediana de 30,2 mg.L⁻¹. Nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección. No obstante, debe considerarse que las determinaciones de estos aniones están influenciadas por las condiciones de toma de las muestras y el almacenamiento y mantenimiento de las mismas hasta su determinación, los cuales no han podido ser mantenidos de acuerdo al protocolo de trabajo correspondiente, de modo que los resultados obtenidos deben ser evaluados con cautela.

El catión predominante en todas las muestras evaluadas es el sodio. Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media mientras que a partir de la estación V se observa un incremento considerable que encuentra sus máximos en la estación VIII, en este caso con una gran variabilidad dentro del mismo perfil. Las estaciones subsiguientes mantienen niveles que rondan los 600 mg.L⁻¹.

Otro de los objetivos planteados en esta tesis consiste en el establecimiento, conforme a la regulación nacional e internacional, de la calidad del agua del acuífero libre de la región con fines de riego, consumo animal y consumo humano y de las características del agua intersticial contenida en los sedimentos loésicos, considerando la incidencia que su composición tiene sobre los cultivos que se desarrollan en la región pampeana.

En tanto el agua intersticial no está disponible para el consumo humano y animal, carece de importancia relacionar el tenor de sus componentes traza en cuanto a los límites establecidos para sus concentraciones con esos fines. Sin embargo, la presencia de ciertos elementos adquiere interés considerando su disponibilidad y su posible toxicidad para el desarrollo de las plantas. Entre los elementos de importancia para el desarrollo de las plantas se encuentran: Al, As, B, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Se, V y Zn. Se concluye que, entre todos ellos, la presencia de boro, arsénico y vanadio en concentraciones más elevadas que los límites recomendados por la FAO para aguas de riego representa un riesgo para los cultivos de la región.

La relevancia de la presencia de los demás elementos analizados en el agua intersticial dependerá del uso al cual se destine la información presentada de modo que, dada la extensión que implicaría la misma, no se efectuó una evaluación detallada de los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

En cuanto a las características del agua del acuífero freático, se ha determinado que los valores de mediana de la temperatura, el pH y el Eh son respectivamente 16,7°C, 7,9 y 332 mV. Por su parte, la alcalinidad presenta una mediana de 324 mg CaCO₃.L⁻¹

La conductividad eléctrica y los sólidos totales disueltos presentan medianas de 1.270 µS.cm⁻¹ y 722 mg.L⁻¹. El contenido de sólidos totales disueltos puede estimarse multiplicando el valor de la conductividad eléctrica por 0,65.

De acuerdo a estos resultados, y en concordancia con el límite establecido en aguas de consumo humano por el Código Alimentario Argentino para el contenido de sólidos disueltos totales (fijado en 1.500 mg.L⁻¹), las muestras analizadas podrían ser utilizadas sin representar riesgo para la salud, a excepción de la obtenida en la estación X en la cual el valor obtenido excede ligeramente el límite sugerido.

Respecto a la presencia de cationes en el nivel freático, el sodio predomina en todas las muestras evaluadas. Los tenores más bajos han sido registrados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media mientras que a partir de la estación III se observa un incremento considerable que encuentra su máximo en la estación X.

En lo que concierne a la presencia de aniones, ésta se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y en menor grado sulfatos.

El ión fluoruro posee una mediana de 3,2 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la estación XII (Madarieta, profundidad estimada 13,4 m) de 0,5 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en la estación X (Grünbein) de 7,4 mg.L⁻¹.

Coincidentemente, los valores mínimos de fluoruros en el agua intersticial (ZNS) y en el acuífero libre han sido obtenidos a una profundidad de 13,3 y 13,4 m respectivamente. En el agua intersticial el mínimo correspondió a la estación I mientras que en el acuífero se obtuvo en la estación XII. Kruse y Ainchil (2003, *op. cit.*) detectaron en Saldungaray, localidad cercana al área de estudio, que la concentración de fluoruros es más baja en el área en el cual la profundidad del nivel es menor de 10 m, coincidiendo con el nivel superior de zonas mineralógicas con bajo porcentaje de vitroclastos. Esta coincidencia podría indicar cierta homogeneidad en las características de los sedimentos de la región, sin embargo, estudios geológicos más detallados serían necesarios para establecer alguna conclusión al respecto.

Respecto a las concentraciones de los nutrientes, los tenores del ión nitrato se encuentran en un rango de 2,3 a 89,5 mg.L⁻¹, con una mediana de 14,6 mg.L⁻¹. Si bien la mayor parte de las muestras analizadas posee tenores de nitratos por debajo del máximo establecido por el Código Alimentario Argentino para el agua destinada a consumo humano (45 mg.L⁻¹), las estaciones III y XI presentan niveles que prácticamente duplican ese valor límite.

Nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección. Al igual que en el caso del agua intersticial, debe considerarse que estos resultados están referidos a muestras de agua que no han sido fijadas y preservadas de

acuerdo al protocolo para la determinación de nutrientes por lo cual es posible que los resultados obtenidos no se ajusten a las condiciones reales del sistema en cuanto a sus concentraciones. No obstante, los valores obtenidos por Leitão *et al.* (2006, *op. cit.*) para toda la cuenca son concordantes con los presentados aquí, confirmándose además que los valores máximos se encuentran en la zona superior de la cuenca media donde se desarrollan actividades agronómicas intensas. En el caso de los fosfatos los mayores tenores se encuentran en la parte inferior de la cuenca media, en el sector este, cercano su zona de cierre, región en la cual también la actividad ganadero-agrícola es permanente. La mayor presencia de nitritos y nitratos en la parte superior de la cuenca, podría estar relacionada, además, con una mayor vulnerabilidad del acuífero a la contaminación en esas zonas. La escasez de datos sobre vulnerabilidad en el resto de la cuenca impide evaluar el riesgo de contaminación antropogénica, particularmente en zonas con desarrollo de actividades agrícola-ganaderas y hortícolas.

Considerando entonces las variaciones establecidas desde el miembro inicial, agua de lluvia, hasta el acuífero freático y las variaciones sufridas en el mismo desde el área de recarga en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande hasta el área de descarga, en la zona de su desembocadura en el estuario de Bahía Blanca, el modelo evolutivo del agua subterránea puede resumirse como sigue:

En la cuenca superior el agua de lluvia de la recarga, de tipo bicarbonatada cálcica, produce la meteorización de los minerales presentes en los sedimentos loésicos, los cuales son cuarzo, feldespato (plagioclasas clase andesina) y micas, de modo que la hidrólisis de los mismos sería un importante proceso geoquímico controlando la química del agua subterránea del área de estudio. La disolución de esos minerales puede producir caolinita más cationes tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , resultando en un incremento a lo largo del camino de flujo del agua subterránea.

En la zona saturada, los contenidos de Ca^{2+} son variables con tendencia a la disminución en el sentido de flujo, en tanto los de Na^+ aumentan en forma evidente. La elevada concentración de Na^+ en el agua intersticial respecto del agua de lluvia y el incremento general desde las áreas de recarga hacia las áreas de descarga, puede ser relacionada al intercambio catiónico que se produce en los acuíferos. En la zona no saturada, la distribución de tamaño de granos en los sedimentos indica que un descenso en los perfiles de suelo representa un notable aumento de las fracciones más finas, especialmente arcillas. Los minerales de arcilla pueden capturar Ca^{2+} y liberar Na^+ hacia la fase acuosa con un consecuente incremento de la relación $[\text{Na}]/[\text{Ca}]$. Las concentraciones más elevadas de calcio se encuentran en general en la cuenca media y este fenómeno se explica considerando la abundante presencia de tosca en esta zona, la que por hidrólisis libera Ca^{2+} , el cual precipita en caso de alcanzarse la sobresaturación de la calcita.

Los procesos de intercambio iónico, al provocar la remoción del calcio de la solución impiden la precipitación de CaF_2 , permitiendo la libre movilidad del ión fluoruro en la solución. La presencia de tosca, los procesos de intercambio aniónico en los

minerales de arcilla y la evaporación en áreas de descarga, tendrían incidencia sobre su concentración en el agua.

El ataque a silicatos férricos y ferromagnésicos (biotita, hipersteno, augita y hornblenda) y a vidrios volcánicos presentes en los sedimentos adiciona al agua Si, F, y metales como Ca, Na, Ba, Sr, V, Zn, Cu, entre otros. Los iones lixiviados desde la zona no saturada son incorporados al acuífero en todo su recorrido.

En el agua intersticial, en lo que concierne a la presencia de aniones, ésta se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada. Dado el grado de aridez ambiental, las sales inorgánicas, principalmente cloruros y sulfatos, son concentradas mayormente en la zona vadosa, luego de la evaporación de la fase acuosa, y posteriormente disueltas tanto por fluctuación del agua subterránea somera como por lixiviación a través del agua meteórica durante las estaciones húmedas. Los cloruros pueden también ser aportados al agua por hidrólisis de biotita, sin embargo esta contribución, en tanto las biotitas son escasamente disponibles, podría ser baja. La similitud en la distribución espacial de cloruros y sulfatos sugiere un origen común y muestra el incremento salino y la evolución general del agua subterránea en el acuífero. La salinidad y el contenido iónico aumentan según la línea de flujo del agua subterránea, desde la zona de recarga hacia la zona costera donde los aerosoles marinos pueden ejercer una influencia adicional, si bien esta región se caracteriza por vientos predominantes de los sectores Norte y Noroeste, siendo los marinos poco frecuentes. Los tramos medio e inferior de las cuencas tienen un balance hídrico deficitario y por ello ocasionalmente los excedentes de agua algo más salinizados agregan más cloruros y sulfatos al acuífero. En la zona de descarga el agua alcanza una facies típica clorurada-sódica.

De acuerdo al rango calificado de saturación, el agua subterránea podría considerarse mayormente en equilibrio, con excepciones en ciertas estaciones, con los siguientes minerales: aragonita, $\text{BaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, barita, calcita, cristobalita y rutilo. Con gran variabilidad entre estaciones, se presenta también un estado de equilibrio en algunas de ellas con: bohemita, siderita, SiO_2 (am, gel) y smithsonita. Teniendo en cuenta que también se encuentran cercanos al equilibrio los índices de saturación respecto de calcedonia, podría considerarse que el agua se halla saturada en general respecto de la sílice (SiO_2). Los valores más alejados del equilibrio con este óxido se presentan para el cuarzo.

En general se encuentran soluciones sobresaturadas respecto de diversos minerales de Al y de Fe tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$, diásporo, gibbsita, greenalita, halloysita, hematita, hercynita, los minerales de arcilla illita, imogolita, montmorillonita y el filosilicato caolinita. Estados de sobresaturación también se presentan para compuestos como $\text{Co}(\text{OH})_3$, FeCr_2O_4 , ThO_2 , V_2O_4 y $\text{VO}(\text{OH})_2$. La presencia permanente de estas fases sólidas y los tiempos de contacto naturales en el agua subterránea, favorecen el establecimiento tanto de condiciones de equilibrio como de sobresaturación entre ésta y la fase mineral.

Aquellos minerales respecto a los cuales el agua subterránea se encuentra en estado de subsaturación, por ausencia o debido a impedimentos cinéticos para su

precipitación en el acuífero freático, son: los carbonatos magnesita, siderita y vaterita, los sulfatos anhidrita, yeso y thenardita, la halita y la fluorita. La presencia de yeso, sin embargo, ha sido comprobada por difracción de rayos X en las estaciones III y IX a 18 y 20 m.b.b.p respectivamente. El agua también se encuentra subsaturada respecto de sulfato, fluoruro e hidróxido de Cu (II).

Una relación importante es la establecida entre los límites de solubilidad para fluorita y calcita, en tanto estos proveen un control natural sobre la composición del agua, particularmente en el nivel de fluoruros, debido a que las actividades de calcio, fluoruro y carbonato son interdependientes. Todas las muestras están subsaturadas respecto a fluorita, mientras que la mayoría se hallan cercanas al equilibrio con calcita, excepto dos de ellas (estaciones II y III) que se encuentran ligeramente sobresaturadas.

La presencia de calcita ha sido probada por difracción de rayos X en las muestras más someras de las estaciones VIII y X.

Respecto a la dolomita el estado de saturación del agua presenta una gran variabilidad entre estaciones. Sin embargo, si se correlacionan los IS respecto de calcita y dolomita se obtiene una correlación elevada. Las correlaciones de ambos minerales con sepiolita, si bien de menor intensidad, también son positivas y fuertes. De acuerdo a Jacks *et al.* (2005, *op. cit.*), la calcreta actúa como sumidero de fluoruros y por otra parte ha sido encontrado que la sepiolita contiene una cantidad considerable del ión F⁻ en las posiciones de los oxhidrilos, por lo tanto las relaciones de equilibrio con estas especies podrían estar involucradas en el mecanismo de formación de agua con alto contenido de fluoruros. A altos valores de pH, la sepiolita puede tornarse en una fuente de fluoruros debido al reemplazo de F⁻ por iones OH⁻.

El establecimiento de las relaciones de equilibrio entre los minerales presentes en los sedimentos loésicos y el agua, tanto intersticial como de la zona saturada, regula la movilidad de los iones en el sistema, imprimiendo a las mismas sus características hidroquímicas y determinando su calidad para diversos usos.

Dada la importancia de distribución de los sedimentos loésicos en áreas intensamente productivas de nuestro país, y la escasa información sobre la calidad de aguas en áreas rurales, especialmente cuando se consideran los elementos minoritarios (Galindo *et al.*, 1999, *op.cit.*) se evaluó el contenido y la distribución de elementos minoritarios y traza en las aguas subterráneas del acuífero freático en nuestra zona de estudio, como contribución al conocimiento de los parámetros que afectan a los sistemas productivos regionales. Se examinó entonces la aptitud del agua subterránea como agua para consumo animal y como agua de riego. Además, y puesto que el agua subterránea es utilizada en algunas poblaciones y áreas rurales de la región como agua de bebida, se evaluaron los parámetros que influyen en su calidad en ese sentido.

Una de las primeras consideraciones que debe hacerse al evaluar la calidad del agua destinada al consumo del ganado es el contenido de sales solubles que posee. En ese sentido, en base a la clasificación de Tanji y Kielen (2002, *op. cit.*), las aguas subterráneas analizadas en la cuenca del arroyo Napostá pueden considerarse

excelentes en la cuenca alta y casi toda la cuenca media, y muy satisfactorias en la parte baja de la cuenca media y en la cuenca baja.

La concentración de nitritos y nitratos no excede los niveles estipulados como límites, de modo que estos iones no constituyen un riesgo para el consumo animal.

En lo que respecta a los elementos minoritarios, traza y ultratrazas, en general los tenores máximos obtenidos para el área de estudio se hallan por debajo del límite establecido por la FAO, a excepción del arsénico y del vanadio, cuyas concentraciones exceden los límites recomendados en la mayor parte de las muestras analizadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos el arsénico y el vanadio constituyen factores limitantes para el uso del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande con fines de bebida para el ganado, a excepción del agua captada en la cuenca alta y la parte superior de la cuenca media, donde sus tenores se hallan dentro de los niveles recomendados por la FAO.

Con respecto a la calidad de las aguas subterráneas para consumo humano, respecto a los límites estipulados por el Código Alimentario Argentino (CAA) en su Capítulo XII, artículo 982, puede establecerse que Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, y Pb no generan riesgo para la salud, en tanto presentan concentraciones por debajo de los límites establecidos. Mercurio y plata se hallan por debajo de los límites de detección de modo que tampoco representan peligro para el consumo.

Sin embargo, existen ciertos elementos que se encuentran en concentraciones por encima de las determinadas por el CAA en algunas de las estaciones, ellos son el aluminio, el hierro y el arsénico. El arsénico constituye, junto con el flúor, uno de los principales limitantes para el uso del agua de la región como agua para consumo.

En lo que respecta a la cuenca del arroyo Napostá Grande, solamente puede considerarse potable y apta para su consumo el agua proveniente del acuífero freático en la cuenca superior y, con el correspondiente resguardo respecto de los niveles límites establecidos por la OMS para el arsénico, el agua proveniente de la parte septentrional de la cuenca media, hasta la estación III (Tres Picos). Estos resultados son coincidentes con aquellos obtenidos oportunamente por Carrica (1998, *op. cit.*).

La aptitud de un agua para riego no está determinada solamente por el total de sales presentes sino también por el tipo de sales. Los problemas del suelo más comúnmente encontrados y utilizados como base para evaluar la calidad del agua son aquellos relacionados con la salinidad, la velocidad de infiltración, la toxicidad y otros, entre los que se incluyen, por ejemplo, las altas concentraciones de nitrógeno. En cuanto a la velocidad de infiltración, los dos factores más comunes que la afectan son la salinidad del agua (cantidad de sales totales) y el contenido de sodio en relación al contenido de calcio y magnesio. Los problemas de toxicidad ocurren si ciertos constituyentes en el suelo o en el agua son captados por las plantas y se acumulan en concentraciones lo suficientemente altas para causar daños a los cultivos o reducir sus rendimientos. El grado del daño depende de la captación y de la sensibilidad del cultivo.

Los iones de preocupación en este sentido son el cloruro, el sodio y el boro (Ayers y Westcot, 1994, *op. cit.*).

Respecto a la salinidad, los resultados reportados para la conductividad eléctrica y los sólidos totales disueltos en la cuenca del arroyo Napostá Grande indican que las aguas del acuífero freático no poseen ningún grado de restricción en la cuenca alta, mientras que en el resto del área de estudio, los valores obtenidos revelan una limitación leve a moderada, la cual aumenta en el sentido de flujo desde el área de recarga hacia el área de descarga.

En lo que concierne al potencial problema de infiltración, las características en términos de conductividad eléctrica y de contenido catiónico le confieren a la mayoría de las aguas un alto riesgo de salinización y un amplio rango de riesgo de alcalinización para propósitos agrícolas.

La toxicidad específica del sodio, indica la existencia de un riesgo leve a moderado desde la cuenca alta y hasta la zona en que se ubican las estaciones III y XIII. A partir de allí y en el sentido del flujo, todos los índices indican un riesgo de toxicidad severo.

En lo que se refiere a la toxicidad específica del ión cloruro, sus concentraciones le confieren a las estaciones III, VI y XII, y a las estaciones VII, VIII y IX, un grado de restricción leve a moderado. Solo en la estación X alcanzó un grado de restricción severo.

La presencia de boro en el agua subterránea de la cuenca no presenta un grado de restricción severo para la utilización como agua de riego.

La presencia de nitratos le confiere al agua subterránea un riesgo nulo o leve en la mayor parte de la cuenca, sin embargo, sus concentraciones son elevadas en ciertas zonas, particularmente en la parte superior de la cuenca media (estaciones III y XI) y en menor grado en la estación XIV.

Las concentraciones del ión bicarbonato mantienen el riesgo en un nivel moderado, solo superando levemente este límite, entre las muestras analizadas, en la estación X.

En cuanto a las concentraciones de flúor en aguas de riego, éstas no deben superar un valor de 1 mg.L^{-1} , de modo que en la mayor parte de la cuenca, excepto por la zona de la estación I en la cuenca alta y XII en la cuenca media, representa un factor limitante también para este uso.

Arsénico, hierro y molibdeno exceden en algunas estaciones las concentraciones máximas recomendadas para aguas de riego.

El resto de los elementos traza y ultratrazo se hallan en concentraciones menores a las máximas sugeridas y por lo tanto no constituyen ningún riesgo para este fin.

9.1.3 Estudios sobre movilidad en zona no saturada y en zona saturada

Otro objetivo planteado en el trabajo de Tesis, proponía realizar estudios preliminares sobre la movilidad a través de la zona no saturada y en la zona saturada de diversos elementos de interés desde el punto de vista ambiental y ecológico y establecer la calidad del agua del acuífero freático respecto de los mismos puesto que, en exceso, pueden resultar perjudiciales para la salud.

Con ese criterio se efectuó el análisis de la movilidad relativa respecto del ión sodio de algunos elementos seleccionados en el agua intersticial y en el agua subterránea y se realizó una comparación entre los resultados obtenidos en uno y otro caso.

Todos los elementos analizados, en ambos tipos de agua, a excepción de As, Mo y en algún caso U, exhiben baja movilidad ($MR < 1$), lo cual indica que son fijados más eficazmente que el sodio por los productos sólidos de la meteorización o retenidos en la estructura de los minerales primarios.

El comportamiento geoquímico de los elementos analizados y su dependencia de las condiciones redox se discutieron dividiéndolos en cinco grupos: (1) elementos de escasa movilidad, (2) metales de transición, (3) metales alcalinos y alcalinos térreos, (4) elementos que forman aniones oxohidroxo (AOH) y (5) flúor.

Se consideran casi inmóviles por ser fuertemente retenidos en el material residual de la meteorización: el hierro, el circonio, el aluminio, el manganeso, el torio y el titanio.

El segundo grupo, denominado de metales de transición, incluye cobalto, plomo, cobre, cadmio, cromo, níquel, cinc y vanadio. Estos metales poseen movilidades relativas intermedias entre los elementos de baja movilidad y los metales alcalinos y alcalino-térreos. Cr, Cu, Ni y Pb se hallan ausentes o por debajo de los límites de detección en algunas de las muestras evaluadas en el agua intersticial de la cuenca.

Respecto a los iones alcalinos y alcalino térreos, dada su baja polaridad éstos tienden a permanecer en solución como iones libres, ya que son más fuertemente atraídos por el agua que por otros ligandos inorgánicos. La secuencia de movilidad en agua subterránea de salinidad baja a media de los elementos alcalinos y alcalino térreos es $Na > Ca > Mg \geq Sr > K > Ba > Rb \gg Cs$, mientras que en agua subterránea de alta salinidad el orden es: $Na > Sr > Mg > Ca > K > Ba > Rb \gg Cs$ siendo sus valores de MR menores que aquellos de la secuencia anterior. Esta secuencia tiene un patrón análogo del orden de afinidad de adsorción en los procesos de intercambio catiónico con los minerales de arcilla.

Entre los elementos que forman el grupo definido como "AOH" están incluidos antimonio, molibdeno, uranio y arsénico. Estos elementos presentan valores elevados de MR y poseen considerable movilidad en el sistema acuoso debido a su fuerte tendencia a formar complejos oxo-hidroxo solubles, al menos en sus mayores estados de oxidación (V y VI).

Para cada uno de estos grupos fueron brevemente analizados los conceptos teóricos relacionados con la concentración y especiación de los elementos presentes en el agua subterránea, los cuales son aplicables tanto a la zona vadosa como a la zona no saturada.

Sin embargo, considerando las diferentes características del medio físico en las dos zonas, las condiciones de transporte de las diversas especies pueden resultar distintas entre ambas. Con el fin de establecer una comparación, se calcularon las relaciones entre las movilidades relativas para cada elemento en ambas zonas, de modo tal que pudo determinarse que, en líneas generales, la movilidad a través de las mismas no sufre demasiados cambios en elementos como Mn, Cu, Cd, Cr, K, Ni, Cs, Rb, Sb y F. Elementos como plomo, vanadio y arsénico presentan una ligera disminución de movilidad en el acuífero libre, mientras que en los elementos considerados de escasa movilidad, Zr, Al, Th, Ti y Fe existen variaciones que implican aproximadamente un orden de magnitud.

Circonio, torio y titanio presentan un carácter de menor movilidad en el acuífero libre respecto de los movimientos verticales establecidos en la zona vadosa. Probablemente en las partes someras de las áreas de infiltración, la meteorización de minerales portadores de estos elementos resulte en concentraciones anómalas de los mismos, generando un aumento de sus movilidades relativas en la zona no saturada.

El aluminio y el hierro, sin embargo, al igual que el bario, el cinc, el estroncio, el calcio, el magnesio y el uranio, adquieren una mayor movilidad relativa en el acuífero freático.

La liberación de Ca, Ba, Sr y Mg podría ser explicada por la disolución de calcita y su movilidad estaría limitada en la zona vadosa debido a su condición de equilibrio de saturación, donde la presencia de fases sólidas (calcretas), especialmente en los niveles más someros, aumentaría la probabilidad de sobresaturación y precipitación.

La meteorización de aluminosilicatos genera la liberación de elementos tales como Co y Zn, además de Al, que aumentarían su movilidad en la zona no saturada. Esta premisa es válida para el cobalto, cuya movilidad disminuye relativamente en la zona saturada, pero no lo es ni para el aluminio ni para el cinc, cuyas movilidades aumentan en el acuífero freático. Además de las limitaciones que la disolución incongruente de los minerales primarios genera sobre la partición de los elementos entre la solución y los minerales secundarios, este comportamiento sugiere que el transporte vertical estaría limitado por la formación de complejos de sorción entre los elementos recientemente liberados con los componentes del sustrato.

Respecto al hierro, el agua subterránea se halla en general sobresaturada respecto de sus minerales, de modo que serían fenómenos de precipitación los que controlarían su movilidad. En la zona no saturada, el mayor tiempo de contacto con las fases sólidas permitiría el establecimiento de las condiciones necesarias para que la precipitación ocurra y, por lo tanto, la movilidad de este elemento podría verse disminuida.

Molibdeno, uranio (y también manganeso y antimonio) son separadamente controlados por las condiciones de óxido-reducción del sistema. El molibdeno posee una movilidad relativa ligeramente mayor en la zona no saturada, si bien se encuentra limitada por la capacidad del elemento de asociarse a óxidos de Fe y Al y a ser retenido, una vez liberado como anión, por la materia orgánica, las arcillas y los minerales secundarios presentes en los suelos. El uranio, en cambio, una vez liberado al medio acuoso, forma complejos uranil-carbonato que le imprimen una mayor movilidad relativa, de modo que en el acuífero libre ésta adquiere sus mayores dimensiones.

Los resultados expuestos sugieren que las concentraciones de los diferentes metales disueltos en el agua subterránea guardan una alta dependencia con la composición química del loess que constituye las zonas no saturada y saturada de la región, con lo cual se descartan otras componentes superficiales (agua de lluvia, presiones antrópicas) o de flujo subterráneo (transmisión desde otro acuífero más profundo) que aporten metales. El amplio espectro de movilidad encontrado ($10^{-5} < MR < 2$) que presentan los diferentes elementos estudiados insinúa que la meteorización del loess no es un proceso congruente.

Dilucidar cuáles son los procesos que regulan la movilidad de todos estos elementos en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande es un trabajo que excede los objetivos de esta Tesis y por lo tanto, las apreciaciones vertidas en la misma constituyen ideas preliminares que requieren, para su ratificación o rectificación, de trabajos de investigación más específicos y detallados.

Finalmente, debido a la incidencia que posee su presencia sobre la calidad del agua subterránea, se calculó la movilidad relativa del flúor en el agua intersticial de la cuenca.

La movilidad relativa del ión fluoruro, calculada por el método implementado por Aiuppa *et al.* (2000 *op.cit.*) presenta en la zona no saturada un valor de mediana de $4,38 \cdot 10^{-1}$ y en el acuífero freático de $4,74 \cdot 10^{-1}$.

Estos resultados son compatibles con las características de alta movilidad adjudicadas a este ión (Andrews-Jones, 1968, *op. cit.*); no obstante, a fin de confirmar estos resultados, se procedió a aplicar el coeficiente acuoso de migración "K", utilizado por Rafique *et al.* (2009, *op.cit.*) en base a un trabajo previo de Perel'man (1977, *op.cit.*),

Los resultados obtenidos para K indican que no existen en la zona no saturada de los sedimentos pampeanos factores que obstaculicen la movilidad del ión fluoruro, siendo probablemente la dispersión el mecanismo dominante.

9.1.4 El flúor en el material litológico

A fin de establecer pautas acerca de la influencia de la composición de la zona no saturada sobre la dinámica del ión fluoruro en el agua subterránea se evaluaron las

correlaciones lineales establecidas por el flúor con los demás elementos constituyentes de todas las fracciones analizadas del material litológico.

El contenido de flúor en las muestras de tosca obtenidas a nivel superficial fluctúa entre 560 y 1439 mg.Kg⁻¹, presentando un valor de mediana de 700 mg.Kg⁻¹.

Los resultados obtenidos indican la ausencia de correlación lineal entre flúor y magnesio, cromo y fósforo y por el contrario, una elevada correlación con el % de S total.

Considerando como *outlier* la concentración correspondiente a la estación VIII (Izaguirre), el flúor en la tosca presentaría correlación positiva con calcio y con el % de C total mientras que las correlaciones serían negativas con Si, Al, Fe, Na, K, Ti y Mn.

Por otra parte presentan correlaciones negativas fuertes Nd y Ga. El arsénico en la tosca mantiene con el flúor una correlación lineal moderada.

Se destacan las correlaciones negativas muy fuertes con disprosio, praseodimio, niobio y gadolinio, erbio, holmio, terbio y tulio y la correlación positiva fuerte con uranio.

El contenido de flúor en las muestras totales de sedimentos loésicos varía entre 370 y 1.149 mg.Kg⁻¹ presentando un valor de mediana de 560 mg.Kg⁻¹. Su variación en profundidad es aleatoria y no presenta correlación significativa con el porcentaje de la fracción arcilla de los sedimentos.

La presencia del flúor en los sedimentos se caracteriza por la ausencia de correlación lineal entre éste y los óxidos de magnesio y potasio así como con C total y S total. La correlación lineal con silicio es baja y negativa. Con el resto de los óxidos se establece una situación particular: si se consideran todos los valores obtenidos, los parámetros evaluados presentan correlaciones casi nulas, sin embargo, descartando como *outlier* el valor correspondiente a la estación VIII-4,5 m (Izaguirre) se alcanzan correlaciones entre débiles y moderadas. Las correlaciones obtenidas descartando el *outlier* son positivas bajas a moderadas para aluminio, hierro y fósforo e inversas leves para el calcio y para el sodio.

Las correlaciones con Al sugieren la participación del flúor en la composición de y en la adsorción sobre los minerales de arcilla, probablemente aquellos derivados de la meteorización del material vitroclástico.

Existe una profusa bibliografía que sustenta esta conclusión. Diversos autores han postulado el intercambio aniónico de fluoruros y oxihidrilos como uno de los posibles mecanismos de adsorción de fluoruros sobre suelos (Dickman y Bray, 1941; Morshina, 1980; Romo y Roy, 1957; Noda y Roy, 1956, *op. cit.*), considerando tanto el simple reemplazo aniónico estequiométrico como la reacción con flúor y la descomposición de los minerales de arcilla con la formación de varias fases sólidas complejas de fluoruros y la liberación de iones oxhidrilos a la solución. Huang y Jackson (1965, *op. cit.*) obtuvieron resultados que indican fuertemente la existencia de reacciones complejantes, las cuales causan disolución de sesquióxidos con la formación de fluor-aluminato y fluor-ferrato y

liberación de OH⁻, siendo considerado de menor importancia el reemplazo de OH estructural por F⁻. Semmens y Meggy (1966, *op. cit.*) arribaron a conclusiones similares postulando la destrucción de la estructura del cristal pasando los iones fluoruro de la solución a la fase sólida por formación de un complejo insoluble, en vez de reemplazar a los hidroxilos en la estructura del cristal. Bower y Hatcher (1967, *op. cit.*) estudiando la reacción de minerales y suelos (varios de ellos montmorilloníticos) con fluoruros en bajas concentraciones observaron que la adsorción de flúor transcurre por intercambio con los OH del Al(OH)₃ más que con los OH de las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla. Omuetti y Jones (1977, *op. cit.*) encontraron una correlación entre el contenido de Al amorfo, el pH del suelo nativo y el contenido de arcilla pero no con el contenido de carbono orgánico. Peek y Volk (1985, *op. cit.*) concuerdan en que tanto en suelos neutros como en suelos alcalinos que son bajos en Al amorfo, el flúor podría moverse a través del suelo hacia el agua subterránea. Hiemstra y Van Riemsdijk (2000, *op. cit.*) determinaron que los hidróxidos metálicos adsorben fluoruros sobre diferentes sitios: a concentraciones bajas e intermedias es intercambiado por OH(H) de grupos superficiales y a mayores concentraciones se involucran grupos OH doblemente coordinados. Harrington *et al.* (2003, *op. cit.*) también encontraron que el alcance de la sorción de fluoruros está influenciado por el contenido de Al y de Fe presente en fases de óxidos amorfos y cristalinos de gran área superficial, siendo el intercambio de ligandos con grupos superficiales y con moléculas de agua un mecanismo de sorción. Sin embargo postulan que los sitios de sorción serían saturados a concentraciones 3-4 mM de fluoruros y que a concentraciones mayores de 7 mM se produciría la remoción del flúor de la solución por diversos fenómenos que incluyen la precipitación de criolita, la adsorción y/o el atrapado de especies de AlF en el fluido intersticial. En el área de estudio no se han detectado concentraciones tan elevadas de fluoruros, de modo que se descarta la remoción de flúor por esos fenómenos.

La importancia de las conclusiones a las que han arribado estos autores radica en que en los suelos con bajos contenidos de Al amorfo y arcillas y alto pH, el fluoruro puede estar fácilmente disponible para la biota, con los perjuicios que eso conlleva, debido a la incapacidad del suelo para adsorberlo en grandes cantidades.

Con base en estos conceptos, puede proponerse que la actividad del ión fluoruro en el área de estudio estaría en algún grado vinculada a la presencia del material amorfo (confirmada por difracción de rayos X). Sin embargo, los posibles mecanismos de adsorción del ión sobre estos componentes del suelo no pueden dilucidarse en función de los resultados obtenidos aquí, de modo que se sugiere el desarrollo de futuros trabajos de investigación sobre la capacidad de sorción de fluoruros en los sedimentos loésicos de la región y sus fracciones finas.

Por otra parte, Elrashidi y Lindsay (1985 y 1986, *op. cit.*) determinaron que la solubilidad de fluoruros, tanto en suelos neutrales como en suelos calcáreos, corresponde a aquella de la fluoroflogopita. La actividad de fluoruros sustentada por la fluoroflogopita es dependiente de las actividades de Al³⁺, H₄SiO₄, K⁺ y Mg²⁺ en la solución intersticial. Los incrementos de actividad de cualquiera de los iones “acompañantes” disminuye la actividad de fluoruros sostenida por este mineral y viceversa. Las

actividades de estos iones en el agua intersticial en el área de estudio, según se verá *a posteriori*, presentan, aunque débiles, correlaciones negativas con el ión fluoruro.

Respecto a las relaciones establecidas con calcio y sodio, Gupta *et. al.* (1982, *op. cit.*) establecieron una fuerte dependencia de la sorción de flúor con el pH independientemente del grado de saturación del sodio, mientras que Yang y Smith (1995, *op. cit.*) determinaron que en suelos suplementados con CaCO_3 la cantidad de fluoruro presente en el agua intersticial fue de 10^{-4} Kmol.m^{-3} , sin embargo en ausencia de CaCO_3 la cantidad fue mucho menor. Los resultados obtenidos por estos autores sugieren que el CaCO_3 puede ligeramente disolver y quizá adsorber sobre los minerales y el material orgánico evitando la reacción y/o adsorción de fluoruros. Estos resultados sostienen la influencia de la presencia de tosca sobre el contenido de fluoruros en el agua intersticial del área de estudio, en tanto en la cuenca alta, donde la presencia de tosca es escasa, se observan las menores concentraciones, cercanas a $4 \cdot 10^{-5}$ Kmol.m^{-3} , mientras que en la cuenca media se alcanzan los valores más elevados, cercanos a $8 \cdot 10^{-4}$ Kmol.m^{-3} .

Gaciri y Davies (1993, *op.cit.*) en su estudio sobre la dinámica de flúor en el agua subterránea, sostienen que este elemento es incorporado en la estructura del carbonato de calcio y es removido de la solución cuando este precipita y que su incorporación en fosfatos de calcio tiene lugar de un modo similar pero aparentemente a una cantidad más limitada. Solamente una incorporación limitada de flúor es permitida en la estructura del carbonato de calcio, de modo que hay siempre un balance neto de flúor en solución. El mayor producto de solubilidad del CaCO_3 favorece su precipitación por sobre la fluorita. La meteorización de anfíboles, los cuales, se estima, son portadores de fluoruros, eleva el contenido de estos iones en ciertas áreas de rocas metamórficas.

La correlación directa con fósforo podría estar relacionada con la capacidad de la tosca de retener iones fluoruro y fosfato. De hecho, los carbonatos son uno de los más importantes grupos de minerales que fijan a los fosfatos en el suelo (Shariatmadari y Mermut, 1999, *op. cit.*). La correlación con Fe podría asignarse a la retención de flúor en sitios de sorción compuestos por óxidos de hierro, sin embargo, como se verá, en la fracción fina, donde abundaría este material, estos dos elementos presentan correlación débil y negativa.

El arsénico y el cobre se destacan presentando correlaciones positivas moderadas. Praseodimio, niobio y níquel presentan correlaciones positivas bajas, mientras que Torio y Neodimio muestran, si bien bajas, tendencias negativas.

Hafnio y antimonio presentan correlaciones con R^2 ligeramente superiores a 0,3, el primero con tendencia negativa y el segundo con correlación positiva. Cs, Eu, Lu, Sm y U no presentan correlaciones significativas con flúor en los sedimentos loésicos evaluados.

La concentración de flúor en la fracción fina de los sedimentos loésicos evaluados oscila entre 300 y 1206 mg.Kg^{-1} , con un valor de mediana de 660 mg.Kg^{-1} .

Su distribución y concentración no poseen una correlación lineal con la profundidad expresada en metros bajo boca de pozo mientras que la correlación con el área BET es moderada.

Kau *et al.* (1998, *op. cit.*) encontraron que, además de los factores ya evaluados tales como el pH de la solución, el contenido de aluminio y la presencia de ciertos cationes intercambiables, el área superficial de las arcillas influencia la sorción de los fluoruros sobre las mismas. La moderada correlación con el área BET confirmaría estas afirmaciones en el área de estudio. Ha sido puntualizado que el valor más elevado de concentración de fluoruros en la fracción fina es coincidente con el valor más elevado del área BET obtenido para todas las muestras analizadas.

Los tenores de flúor en las fracciones finas poseen una tendencia positiva bastante elevada respecto de los porcentajes de carbonatos determinados en las mismas. De hecho, la muestra correspondiente a la estación Izaguirre (VIII-4,5 mbbp) exhibe un porcentaje inusualmente alto de carbonatos para los sedimentos loésicos en general, el cual coincide con el mayor valor observado en la concentración del elemento en estudio. Estos resultados contribuyen a sustentar la presencia de tosca como sumidero/fuente de flúor en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

Se presentan correlaciones inversas débiles con hierro y con titanio y también con Ce y Nd. Se destacan correlaciones positivas con arsénico y con cobre en menor grado y correlaciones positivas moderadas a fuertes con estaño y oro, mientras que europio, hafnio y lutecio presentan correlaciones lineales inversas leves.

El contenido de flúor en los vidrios volcánicos obtenidos a partir de los sedimentos loésicos oscila entre concentraciones no cuantificables por el método de detección utilizado (menores de 10 mg.Kg⁻¹) hasta un valor máximo de 710 mg.Kg⁻¹, siendo estimada su mediana en 380 mg.Kg⁻¹.

Si bien la cantidad de muestras de vidrio volcánico obtenidas no es lo suficientemente elevada como para establecer conclusiones firmes acerca de las correlaciones existentes entre el contenido de flúor y las concentraciones normales de los distintos elementos presentes en su composición, han podido determinarse algunas tendencias en ese sentido.

El contenido de flúor en las muestras de vidrio volcánico evaluadas presenta correlaciones inversas moderadas y similares entre sí con el contenido de bario y fósforo y una tendencia algo más elevada con calcio. Con sodio presenta una leve correlación positiva. Las correlaciones con hierro, aluminio, magnesio, potasio, manganeso y titanio son bajas. Entre los elementos con medianas inferiores a 100 mg.Kg⁻¹, puede establecerse que B, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr poseen correlaciones bajas mientras que Hf presenta una correlación moderada. El flúor no presenta correlación con arsénico en los vidrios volcánicos evaluados.

De acuerdo a las concentraciones del flúor en el material litológico evaluado, así como los ensayos preliminares sobre la liberación del mismo, la tosca podría ejercer el mayor control sobre la dinámica de este elemento en la zona no saturada. Un relativamente elevado contenido en la fracción fina confirma también la importancia de los mecanismos de sorción y desorción que tienen lugar en los minerales de arcilla, los cuales en parte provendrían de la meteorización del material vitroclástico. El menor contenido de flúor en el vidrio volcánico, los bajos indicios de alteración observados en sus trizas y la relativamente escasa presencia respecto de la tosca en el ambiente de estudio sugieren una incidencia menos importante de esta fracción sobre la dinámica del ión fluoruro en el ámbito de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

La evaluación de las causas que originan las concentraciones obtenidas para el resto de los elementos en las diversas fracciones, particularmente elementos traza y ultratrazas, así como su correlación con el flúor, requiere de un trabajo experimental y de revisión bibliográfica que excede los objetivos de este Tesis. Estudios tendientes a establecer la contribución de los diferentes componentes de los suelos a la adsorción y retención competitiva de estos elementos, así como el establecimiento de niveles de fondo y valores de referencia para aquellos que poseen implicancia ambiental, es una tarea que se sugiere para trabajos futuros.

9.1.5. El flúor en el agua subsuperficial

En lo que concierne a la concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande, la misma presenta un valor mínimo de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

En concordancia con los resultados obtenidos por Carrica y Albouy (1999, *op. cit.*) para el agua freática en el Partido de Puán, no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración en el agua intersticial parece ser independiente de la profundidad a la cual se halla el sedimento que la contiene.

La correlación existente entre la concentración de fluoruros y los sólidos totales disueltos (STD) en el agua de la zona no saturada presenta una tendencia positiva pero de orden bajo a moderado.

Se destaca una correlación directa elevada con la alcalinidad mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y débiles. Existen marcadas diferencias entre las concentraciones de cloruros y sulfatos. La correlación con el contenido de nitratos posee tendencia negativa pero es muy baja. De acuerdo a Carrica y Albouy (1999, *op.cit.*) una correlación inversa con nitratos indicaría que la fuente de aporte de fluoruros se encuentra en la zona de aireación y/o en la porción superior de la zona saturada del acuífero.

La presencia de nitritos en una muestra correspondiente a la estación IX podría deberse a la existencia de pozos ciegos cercanos a la zona del pozo de obtención de muestra. La existencia de fosfatos en niveles cuantificables en la estación I podría deberse a la incorporación de agroquímicos al suelo puesto que se trata de una zona con intensa actividad agrícola.

Con respecto a los cationes mayoritarios, se presenta una correlación positiva moderada con sodio, en tanto pueden advertirse correlaciones negativas de carácter débil con calcio y muy débiles con magnesio, potasio y silicio.

En lo que respecta a las correlaciones existentes entre la concentración del ión fluoruro y los elementos minoritarios se destaca la correlación positiva muy elevada con el contenido de arsénico.

Las correlaciones con yodo, boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto las correlaciones con molibdeno y cobre también son positivas pero débiles. Con bario posee correlación baja pero de tendencia inversa. No existen correlaciones significativas con estroncio, aluminio, hierro, litio, níquel, escandio, titanio y cinc.

Entre las correlaciones existentes con los elementos traza se observan tendencias positivas entre moderadas y elevadas con uranio y volframio mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con selenio y una leve correlación inversa con cromo.

En líneas generales se presentan pocas correlaciones y ellas son de baja o muy baja intensidad con elementos ultratraza. Pueden citarse entre ellas las correlaciones directas leves con cobalto, germanio y antimonio y las correlaciones muy bajas con cadmio, cerio, niobio, cesio y tantalio.

La concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande presenta un valor mínimo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$.

De acuerdo a los pozos evaluados, la distribución de fluoruros en el nivel freático posee una tendencia de crecimiento desde el área de recarga, en el sector pedemontano, hacia el área de descarga en la zona cercana al estuario de Bahía Blanca.

En líneas generales, en la cuenca alta las concentraciones de fluoruros en el agua subterránea son bajas. Los valores observados en las tres estaciones localizadas en dicha cuenca muestran un límite máximo de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. La condición de bajos niveles de fluoruros se mantendría también en la parte superior de la cuenca media, en la zona que posee como límite norte al eje que une el cerro del Águila con el cerro Sombra de Toro y como límite sur a una línea paralela a dicho eje que pasaría por la localidad de Tres Picos (estación III). En dicha localidad se ha determinado un valor de $1,4 \text{ mg.L}^{-1}$ para la concentración de fluoruros en el agua subterránea. Esta zona ha sido propuesta

por Carrica (1998, *op.cit.*) como un área potencialmente apta para la explotación de agua subterránea para abastecimiento a núcleos urbanos.

En la estación IV (García del Río) el tenor de fluoruros determinado asciende a $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$, guarismo que es coincidente con los niveles estimados por Carrica (1998, *op.cit.*), quien trazó las líneas de isoconcentración de fluoruros de 2 y 4 mg.L^{-1} en la parte inferior de la cuenca media, precisamente por encima y por debajo de esta estación.

En la cuenca baja los valores tienen una distribución un tanto errática, sin embargo sugieren una tendencia de aumento hacia la zona costera.

La comparación entre las concentraciones detectadas para ambos tipos de agua subterránea, permite determinar que las variaciones entre el contenido de fluoruros en la zona no saturada y la zona saturada son mínimas en las estaciones que se encuentran en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media, en sectores cercanos al área de recarga (estaciones I y III) y en las que se encuentran en la parte inferior de la cuenca baja, en los sectores más cercanos al área de descarga (estaciones IX y X). Sin embargo, en el área de transporte de la zona de estudio, en la parte superior de la cuenca baja, en general se observa un aumento notable de las concentraciones de fluoruros en las muestras de agua intersticial obtenidas respecto de sus correspondientes tenores en el agua de la zona saturada (estaciones V, VI y VIII).

Estas observaciones sugieren una incidencia importante de la presencia de tosca, cuyo contenido de flúor es, según ha sido determinado, superior a las demás fracciones evaluadas del material litológico. La distribución de la tosca a nivel superficial es escasa en la cuenca alta y nula en la cuenca baja. En la cuenca media, en cambio, la superficie que cubre es alta, por lo cual disminuye la capacidad de infiltración en dicha zona. Los procesos de meteorización de la tosca y probablemente en menor grado de otros componentes de los sedimentos, pueden liberar flúor hasta que el agua intersticial alcanza su estado de saturación sin sufrir la presión del ingreso de agua por infiltración. Probablemente en esta zona, la disolución y no la dispersión sería el mecanismo dominante en la movilidad del fluoruro y el impacto consistiría en la elevación del contenido de este elemento en el agua intersticial. En el nivel más somero de la estación VIII, donde se encuentran los tenores más elevados de fluoruros, el coeficiente de migración k para este ión es uno de los más bajos obtenidos para toda la cuenca.

En el agua subterránea, de acuerdo a los pozos relevados no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración parece ser independiente de la profundidad del nivel del acuífero explotado. La correlación con la temperatura del agua subterránea marca una tendencia positiva pero débil.

Apambire *et al.* (1997, *op.cit.*) obtuvieron resultados similares respecto a la distribución vertical de fluoruros, indicando que no existe una relación obvia entre las concentraciones de estos iones y la profundidad de los pozos y que concentraciones de fluoruros por encima de $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pueden encontrarse en pozos a profundidades menores de 27 m. En cambio, Harikumar *et al.* (2000, *op. cit.*) y Genxu y Guodong (2001, *op. cit.*)

notaron la influencia de la profundidad sobre el contenido de fluoruros en sus respectivos ambientes de trabajo.

Ha sido determinada también la ausencia de correlación entre el contenido de fluoruros en el agua subterránea tanto con el pH como con el Eh. Sin embargo, existe una correlación positiva elevada entre el contenido de este ión y la conductividad eléctrica del agua de la zona saturada. Aunque algo menor, también existe una correlación positiva entre la concentración de flúor y los sólidos totales disueltos.

Respecto a la relación con aniones y cationes mayoritarios, se destaca para el agua del acuífero freático, una correlación positiva relativamente elevada con la alcalinidad, mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y moderadas. Contrariamente a lo que sucede en las muestras de agua de zona no saturada, los iones cloruro y sulfato tienen concentraciones similares entre sí. La correlación con el contenido de nitratos posee tendencia negativa pero es muy baja.

No se detectó la presencia de nitritos en ninguno de los pozos evaluados mientras que solo en una estación IV fueron detectados fosfatos en una concentración de 3,24 mg.L⁻¹.

Con respecto a los cationes mayoritarios se destaca la elevada correlación positiva con sodio, en tanto pueden advertirse correlaciones negativas de carácter bajo a moderadas con calcio y magnesio. No hay indicios de correlación entre el ión potasio y el anión fluoruro.

De acuerdo a Gaciri y Davies (1993, *op.cit.*) se establece que aguas con bajas concentraciones de Ca y Mg y alta alcalinidad presentan los más altos riesgos de fluorosis. Genxu y Guodong (2001, *op. cit.*) coinciden en que usualmente aguas de ambientes alcalinos, con bajo sulfato y bajo calcio son favorables para la disolución y enriquecimiento de fluoruros. Resultados similares fueron obtenidos por Gupta *et al.* (2006, *op. cit.*) quienes además asociaron los valores más altos de fluoruros con alto sodio y encontraron correlaciones estadísticamente significativas con pH y Mg. Valenzuela-Vázquez *et al.* (2006, *op. cit.*) encontraron correlaciones positivas con la temperatura y el pH y negativas con calcio y bicarbonato. Estudios experimentales confirman que un medio alcalino, alta concentración de bicarbonatos y una conductividad específica moderada son favorables para la disolución de fluoruros (Saxena y Ahmed, 2001, *op. cit.*). Kundu *et al.* (2001, *op. cit.*) observaron correlaciones positivas con pH, sodio, cloruro y bicarbonato, mientras que calcio y magnesio muestran un incremento inicial hasta aproximadamente 1 mg.L⁻¹ de fluoruro para luego decrecer a medida que aumenta el contenido de fluoruro en el agua. Alto fluoruro y muy bajo calcio y magnesio en el agua pueden deberse a la precipitación previa de CaCO₃ y a una limitada incorporación de fluoruros en la estructura del bicarbonato de calcio, de modo que siempre, como se ha visto acorde a Gaciri y Davies, hay un balance neto de fluoruros en la solución. Los autores sugieren, coincidentemente con Handa (1975, *op.cit.*), que la relación positiva entre fluoruros y bicarbonatos es explicada considerando la ecuación de ley de masas que relaciona la calcita y fluorita cuando ambas están en contacto con

agua, de acuerdo a la cual el aumento o disminución de la concentración de bicarbonatos es acompañada por los correspondientes cambios en la concentración de fluoruros.

En nuestra región, Kruse y Ainchil (2003) determinaron que las concentraciones de fluoruro típicamente oscilan entre 2 y 4 mg.L⁻¹ y que las áreas con mayores niveles de fluoruros son coincidentes con los menores valores de iones calcio y bicarbonatos. Los mayores tenores por otra parte, coinciden con el aumento del espesor de los sedimentos (60 m) y la mayor profundidad del nivel freático (mayor de 20 m).

Por otra parte, de acuerdo a los pozos evaluados, no existe correlación alguna entre la concentración de fluoruros y el contenido de silicio en las aguas subterráneas de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

De acuerdo a Apambire *et al.* (1997, *op.cit.*) correlaciones moderadas entre fluoruros y sílice, sustentadas por correlaciones positivas con sodio y potasio sugerirían una contribución de fluoruros al agua subterránea por descomposición de silicatos. A excepción de la relación positiva con sodio, las demás no se producen en la cuenca del arroyo Napostá Grande, por lo tanto se descarta el aporte de fluoruros por este medio en el área de estudio.

En lo que concierne a la relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas se destacan las correlaciones positivas elevadas con el contenido de yodo, molibdeno y arsénico. Las correlaciones con boro y vanadio son directas y moderadas, en tanto la correlación con bario también es moderada pero de tendencia inversa. Con estroncio presenta una débil correlación negativa, mientras que con litio y aluminio, también mantiene correlaciones bajas pero de tipo positivo. No existen correlaciones significativas con hierro ni con cinc.

Por otra parte el ión fluoruro no presenta correlaciones significativas con níquel, escandio ni uranio, mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con el ión cobre.

Se destaca una correlación positiva moderada con selenio y una tendencia negativa muy baja de correlación con rubidio. Cromo, manganeso y titanio no presentan correlaciones significativas con fluoruros.

De acuerdo a Apambire *et al.* (1997, *op.cit.*) una correlación fuerte de fluoruros con Li y Rb indicaría que la fuente de fluoruros es la meteorización de las micas. Siendo la correlación con el Li directa pero débil y negativa con el Rb, este aporte también puede ser despreciado en la cuenca en estudio.

Respecto a los elementos que se encuentran en cantidades ultratrazas en el agua subterránea, se destacan una correlación moderada negativa con plomo, las correlaciones directas moderadas a altas con neodimio y renio y una correlación inversa moderada con cobalto y, finalmente, las correlaciones directas y moderadas con cerio, disprosio, gadolinio y lantano.

9.2 Conclusiones

De acuerdo a la revisión de los resultados y en concordancia con la discusión de los mismos presentada en el párrafo precedente, han podido establecerse las conclusiones que se detallan a continuación:

- I. El método desarrollado para la obtención del agua intersticial consistente en el desplazamiento mediante líquidos inmiscibles resulta adecuado para el estudio hidroquímico detallado de la zona no saturada, siendo útil, preferentemente, para muestras obtenidas a profundidades mayores de 10 m y con contenidos de humedad gravimétrica mayores al 17%.
- II. El fraccionamiento físico densimétrico mediante soluciones de politungstato de sodio resulta efectivo en la obtención de muestras de vidrios volcánicos a partir de sedimentos loésicos con un grado de pureza adecuado para su caracterización química.
- III. Ha sido probado que la fracción vitroclástica presente en los sedimentos loésicos que constituyen el acuífero de la cuenca del arroyo Napostá Grande se encuentra constituida exclusivamente por vidrios volcánicos ácidos, en tanto pudo ser demostrada la ausencia de vidrios básicos en todas las muestras de sedimentos analizadas. Los vidrios presentes en los sedimentos evaluados son incoloros y no muestran indicios de alteración.
- IV. Los resultados obtenidos son concordantes con trabajos previos acerca de la mineralogía de los sedimentos loésicos, la cual se caracteriza por la abundancia de plagioclasa sódica a intermedia (siendo la principal andesina y bytownita como subsidiaria) y la presencia de cuarzo y calcita. Esta última fue detectada en el área de estudio particularmente en aquellas muestras obtenidas a menor profundidad. En gran parte de las muestras estudiadas se registra la existencia de materiales amorfos en proporciones variables. Los resultados obtenidos permiten también identificar secuencias arcillosas, de baja cristalinidad, adjudicadas a la coexistencia de illita-montmorillonita y sus posibles interestratificados, mientras que, en niveles profundos sugieren la presencia de muscovita.
- V. Los contenidos de arena, limo y arcilla en el área de estudio representan, en promedio, 35,3%, 48,4% y 16,3% respectivamente de la composición granulométrica; siendo el máximo contenido de arena (mayormente arena muy fina) de 75,0% y los máximos de limo y arcilla 67,9 y 43,7%. Los sedimentos analizados en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media están compuestos mayoritariamente de limo y moderadas cantidades de arena y de arcilla. Hacia la zona inferior de la cuenca media los sedimentos tienen más arena y ligeramente menos arcilla en sus niveles más someros, sin embargo a mayor profundidad esta relación se invierte, llegando a alcanzar la arcilla un porcentaje de 43,7% y la arena un porcentaje de tan solo 1,8%. La mayoría de los sedimentos han sido clasificados como loess arenoso, seguido por arenas limosas y loess típico. Estos resultados, en concordancia con bibliografía

preexistente, parecen sustentar la idea de que la diversidad de las propiedades de textura permite descartar la sedimentación loésica uniforme en tiempo y espacio.

- VI. Respecto a la distribución de los elementos entre los distintos componentes del suelo en el área de estudio (tosca, sedimentos loésicos, fracción fina de los sedimentos y vidrio volcánico) pudo determinarse que: i) el calcio presenta el valor más elevado en la tosca con un contenido menor pero similar entre sí para las muestras totales de loess y sus fracciones finas, mientras que el vidrio volcánico presenta un contenido de un orden de magnitud menor. La marcada diferencia a favor de la tosca es esperable en tanto su componente principal es la calcita (CaCO_3), ii) las concentraciones más elevadas de aluminio y de hierro se encuentran en el loess y en la fracción fina y se adjudican principalmente a la existencia de materiales amorfos, iii) la mayor presencia relativa de K, Ti, Co (III), Cr, Cs y Ni en la fracción fina de los sedimentos loésicos respondería a su afinidad por los óxidos de hierro que abundan en el material de menor granulometría.
- VII. La concentración notablemente menor de flúor en los vidrios volcánicos y el contenido relativamente elevado en la tosca respecto del material loésico, ya sea en muestra total o en fracción fina sugieren una participación importante de las calcretas en la dinámica del flúor en el agua subterránea. Considerando estos resultados, la concepción generalizada del vidrio volcánico como fuente principal del flúor en ambientes loésicos debería ser revisada.
- VIII. Los resultados obtenidos en ensayos batch para establecer la relación entre la capacidad de liberación de fluoruros en los sedimentos loésicos con el tiempo de contacto entre éstos y el agua intersticial mostraron que: i) en los sedimentos superficiales la liberación de fluoruros es limitada probablemente debido a que las características de los suelos impiden que el flúor sea retenido, siendo, en consecuencia, muy escaso su contenido en los niveles más someros, ii) el contenido de flúor en la muestra total de los sedimentos loésicos, así como en sus fracciones finas y la concentración de iones fluoruro en las respectivas soluciones sobrenadantes no presentan correlaciones, de modo que, en coincidencia con la bibliografía presentada, es factible que no exista reciprocidad entre la concentración de fluoruros en muestras de suelo completo y el contenido de estos iones en el agua subterránea, iii) tanto la profundidad de colección de los sedimentos evaluados como el porcentaje de la fracción arcilla de los mismos parece no tener incidencia en su capacidad de liberación de fluoruros, iv) en base a los resultados obtenidos no puede establecerse ninguna relación entre la capacidad de liberación de fluoruros y el área BET de los sedimentos analizados.
- IX. En cuanto a la liberación de fluoruros tanto en fracciones finas como en vidrio volcánico, puede establecerse que: i) el vidrio volcánico posee una capacidad de liberación algo mayor que la de las fracciones finas correspondientes, ii) los niveles de liberación de fluoruros son muy bajos comparados con aquellos

obtenidos para las muestras totales de sedimentos evaluadas. La resistencia a la alteración por parte de los vidrios volcánicos es un tema que genera controversias y constituye un factor de interés sobre el cual convendría robustecer futuras investigaciones.

- X. Los ensayos de liberación de arsénico mostraron que éste presenta un comportamiento errático y que la calcita ejercería un control sobre su liberación mediante la sustitución por iones bicarbonato en los sitios superficiales de oxihidróxidos de hierro. Una correlación lineal directa y elevada obtenida entre las concentraciones de arsénico y bicarbonatos en el agua intersticial sustentaría esta hipótesis.
- XI. Los análisis químicos efectuados para determinar la calidad de la fase líquida que interviene en el ciclo hidrogeológico han permitido establecer que para el agua de lluvia en el sector pedemontano de la cuenca del Arroyo Napostá Grande: i) la presencia de aniones se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y sulfatos, en ese orden de preeminencia, ii) tanto fluoruros como nitrógeno en sus distintas especies, fosfatos y bromuros se hallan por debajo del límite de detección del método, iii) los cationes predominantes son calcio, potasio, sodio y magnesio, iv) el aerosol marino no es preponderante sobre su composición, siendo el aerosol mineral la fuente principal de sus iones y v) si bien el número de muestras analizadas es escaso como para establecer conclusiones categóricas al respecto, los resultados obtenidos exhiben para el agua de lluvia en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande un predominio del tipo bicarbonatado cálcico.
- XII. En lo que respecta al agua intersticial (ZNS) de la cuenca del arroyo Napostá Grande, se concluye que: i) la presencia de aniones se debe mayoritariamente a cloruros, bicarbonatos y sulfatos, con órdenes variables de preeminencia de acuerdo a cada estación analizada, ii) el ión fluoruro posee una mediana de 7,4 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la cuenca alta de 0,7 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en una estación de la cuenca media de 15,4 mg.L⁻¹, siendo el máximo obtenido concordante con la capacidad de liberación de fluoruros demostrada tanto por la fracción fina de los sedimentos como por el vidrio volcánico presente en esa estación, iii) los nitratos se encuentran en concentraciones en un rango de 4,2 a 117 mg.L⁻¹, con una mediana de 30,2 mg.L⁻¹, mientras que nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección, si bien debido a las condiciones de toma de muestras, se sugiere que los resultados obtenidos sean evaluados con cautela, iv) el catión predominante en todas las muestras evaluadas es el sodio.
- XIII. Entre los elementos de importancia para el desarrollo de las plantas que se encuentran en el agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande, la presencia de boro, arsénico y vanadio en concentraciones elevadas representa un riesgo para los cultivos de la región.
- XIV. En cuanto a las características del agua del acuífero freático de la cuenca en estudio, se ha determinado que los valores de mediana de la temperatura, el pH y

el Eh son respectivamente 16,7°C, 7,9 y 332 mV. Por su parte, la alcalinidad presenta una mediana de 324 mgCaCO₃.L⁻¹. La conductividad eléctrica y los sólidos totales disueltos en el agua subterránea presentan medianas de 1.270 µS.cm⁻¹ y 722 mg.L⁻¹. El contenido de sólidos totales disueltos puede estimarse multiplicando el valor de la conductividad eléctrica por 0,65.

- XV. De acuerdo a estos resultados, y en concordancia con el límite establecido en aguas de consumo humano respecto del contenido de sólidos disueltos totales, el agua subterránea podría ser utilizada sin representar riesgo para la salud, a excepción de la obtenida en zonas cercanas al estuario de Bahía Blanca.
- XVI. Respecto a la composición del agua en el nivel freático, se ha probado que: i) el sodio predomina en todas las muestras evaluadas, ii) la presencia de aniones se debe mayoritariamente a bicarbonatos, cloruros y en menor grado sulfatos, iii) el ión fluoruro posee una mediana de 3,2 mg.L⁻¹ con un valor mínimo obtenido en la cuenca media de 0,5 mg.L⁻¹ y un máximo encontrado en la zona más cercana al estuario de 7,4 mg.L⁻¹, iv) los tenores del ión nitrato se encuentran en un rango de 2,3 a 89,5 mg.L⁻¹, con una mediana de 14,6 mg.L⁻¹, v) nitritos y fosfatos se encuentran en general por debajo de los límites de detección, si bien debe considerarse que estos resultados están referidos a muestras de agua que no han sido fijadas y preservadas de acuerdo al protocolo sugerido para la determinación de nutrientes, vi) los mayores tenores de fosfatos se encuentran en la parte inferior de la cuenca media, región en la cual la actividad ganadero-agrícola es permanente.
- XVII. Respecto a las concentraciones de fluoruros en la fase líquida del área de estudio debe puntualizarse que, coincidentemente, los valores mínimos de fluoruros en el agua intersticial (ZNS) y en el acuífero libre (ZS) han sido obtenidos a una profundidad de 13,3 y 13,4 m respectivamente. Estudios previos indican que en zonas cercanas al área de estudio, la concentración de fluoruros es más baja en sectores donde la profundidad del nivel es menor de 10 m, coincidiendo con el nivel superior de zonas mineralógicas con bajo porcentaje de vitroclastos. Esta coincidencia podría indicar cierta homogeneidad en las características de los sedimentos de la región, sin embargo, estudios geológicos más detallados serían necesarios para establecer alguna conclusión al respecto.
- XVIII. Por otra parte, en relación a la presencia de aniones que afectan la calidad del agua subterránea, debe considerarse que la mayor presencia de nitritos y nitratos en la parte superior de la cuenca podría estar relacionada con una mayor vulnerabilidad del acuífero a la contaminación en esas zonas. La escasez de datos sobre vulnerabilidad en la totalidad de la cuenca impide evaluar el riesgo de contaminación antropogénica, particularmente en zonas con desarrollo de actividades agrícola-ganaderas y hortícolas. La profundización de los estudios en ese sentido sería deseable a fin de establecer pautas de manejo sustentable en las prácticas que allí se desarrollan.

- XIX. El modelo evolutivo del agua subterránea puede resumirse como sigue: en la cuenca superior el agua de lluvia de la recarga, de tipo bicarbonatada cálcica, produce la meteorización de los minerales presentes en los sedimentos loésicos (cuarzo, plagioclasas clase andesina y micas) de modo que la hidrólisis de los mismos controla la química del agua subterránea del área de estudio. La disolución de esos minerales puede producir caolinita liberando Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , cuya contenido aumenta a lo largo del camino de flujo del agua subterránea. La elevada concentración de Na^+ en el agua intersticial respecto del agua de lluvia y el incremento general desde las áreas de recarga hacia las áreas de descarga, puede ser relacionada al intercambio catiónico que se produce en los acuíferos. En la zona no saturada, un descenso en los perfiles de suelo representa un aumento de las fracciones más finas, especialmente arcillas. Los minerales de arcilla pueden capturar Ca^{2+} y liberar Na^+ hacia la fase acuosa con un consecuente incremento de la relación $[\text{Na}]/[\text{Ca}]$. Las concentraciones más elevadas de calcio en la cuenca media se explican por la abundante presencia de tosca en esta zona, la que por hidrólisis libera Ca^{2+} , el cual precipita en caso de alcanzarse la sobresaturación de la calcita. Los procesos de intercambio iónico, al provocar la remoción del calcio de la solución impiden la precipitación de CaF_2 , permitiendo la libre movilidad del ión fluoruro en la solución. La presencia de tosca, los procesos de intercambio aniónico en los minerales de arcilla y la evaporación en áreas de descarga, tendrían incidencia sobre su concentración en el agua. El ataque a silicatos férricos y ferromagnésicos (biotita, hipersteno, augita y hornblenda) y posiblemente a vidrios volcánicos contenidos en los sedimentos adiciona al agua Si, F y metales como Ca, Na, Ba, Sr, V, Zn, Cu, entre otros. Los iones lixiviados desde la zona no saturada son incorporados al acuífero en todo su recorrido.
- XX. Relaciones importantes pueden establecerse en función de la presencia de calcita en gran parte del área de la cuenca del arroyo Napostá Grande. Una de ellas es la establecida entre los límites de solubilidad para fluorita y calcita, en tanto estos proveen un control natural sobre la composición del agua, particularmente en el nivel de fluoruros, debido a que las actividades de calcio, fluoruro y carbonato son interdependientes. Todas las muestras evaluadas en el área de estudio se encuentran subsaturadas respecto a fluorita, mientras que la mayor parte de ellas se hallan cercanas al equilibrio con calcita, encontrándose también algunas ligeramente sobresaturadas. Otras relaciones significativas, se originan entre calcita, dolomita y sepiolita. Respecto a la dolomita el estado de saturación del agua presenta una gran variabilidad entre estaciones. Sin embargo, si se correlacionan los IS respecto de calcita y dolomita se obtiene una correlación elevada. Las correlaciones de ambos minerales con sepiolita, si bien de menor intensidad, también son positivas y fuertes. En trabajos previos ha sido encontrado que las calcretas actúan como sumidero de fluoruros y por otra parte ha sido encontrado que la sepiolita contiene una cantidad considerable del ión F^- en las posiciones de los oxhidrilos y, por otra parte, a altos valores de pH, la sepiolita puede tornarse en una fuente de fluoruros debido al reemplazo de F^- por iones OH^- ; por lo tanto las relaciones de equilibrio con estas especies podrían

estar involucradas en el mecanismo de formación de agua con alto contenido de fluoruros.

- XXI. La evaluación de la calidad del agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande, a fin de ser utilizada para el consumo del ganado generó los siguientes resultados: i) respecto al contenido de sales solubles que posee puede considerarse excelente en la cuenca alta y casi toda la cuenca media, y muy satisfactoria en la parte baja de la cuenca media y en la cuenca baja, ii) la concentración de nitritos y nitratos no excede los niveles estipulados como límites, de modo que estos iones no constituyen un riesgo para el consumo animal, iii) los elementos minoritarios, traza y ultratrazas en general se hallan por debajo de los límites establecidos por la FAO, a excepción del arsénico y del vanadio, los cuales constituyen factores limitantes para el uso del agua subterránea, a excepción del agua captada en la cuenca alta y la parte superior de la cuenca media, donde sus tenores se hallan dentro de los niveles recomendados por la FAO.
- XXII. Con respecto a la calidad de las aguas subterráneas para consumo humano, de acuerdo al Código Alimentario Argentino, puede establecerse que: i) Cd, Zn, Cu, Cr, Mn, y Pb no generan riesgo para la salud, en tanto presentan concentraciones por debajo de los límites establecidos, ii) Hg y Ag se hallan por debajo de los límites de detección de modo que tampoco representan peligro para el consumo, iii) Al, Fe y As se encuentran en concentraciones por encima de las determinadas por el CAA en algunas partes de la cuenca; de hecho el arsénico constituye, junto con el flúor, uno de los principales limitantes para el uso del agua de la región como agua para consumo y iv) solamente puede considerarse potable y apta para su consumo el agua proveniente del acuífero freático en la cuenca superior y, con el correspondiente resguardo respecto de los niveles límites establecidos por la OMS para el arsénico, el agua proveniente de la parte septentrional de la cuenca media.
- XXIII. En lo relativo a la aptitud como agua para riego, se concluye que: i) respecto a la salinidad, las aguas del acuífero freático no poseen ningún grado de restricción en la cuenca alta, mientras que en el resto del área de estudio, los valores obtenidos revelan una limitación leve a moderada, la cual aumenta en el sentido de flujo desde el área de recarga hacia el área de descarga, ii) en lo que concierne al potencial problema de infiltración, las características en términos de conductividad eléctrica y de contenido catiónico le confieren a la mayoría de las aguas un alto riesgo de salinización y un amplio rango de riesgo de alcalinización para propósitos agrícolas, iii) la toxicidad específica del sodio, indica la existencia de un riesgo leve a moderado en la cuenca alta y en la parte superior de la cuenca media, a partir de allí y en el sentido del flujo, todos los índices indican un riesgo de toxicidad severo, iv) respecto a la toxicidad específica del ión cloruro, sus concentraciones le confieren a gran parte de la cuenca media un grado de restricción leve a moderado, alcanzándose un grado de restricción severo en zonas más cercanas al estuario de Bahía Blanca, v) la presencia de boro en el

agua subterránea de la cuenca no presenta un grado de restricción severo, vi) la presencia de nitratos le confiere al agua subterránea un riesgo nulo o leve en la mayor parte de la cuenca, sin embargo, sus concentraciones son elevadas en ciertas zonas, particularmente en la parte superior de la cuenca media, vii) las concentraciones del ión bicarbonato mantienen el riesgo en un nivel moderado, superando levemente este límite en la zona más cercana al estuario, viii) las concentraciones de flúor representan un factor limitante también para este uso en la mayor parte de la cuenca, excepto en la cuenca alta y en cierta zona de la parte superior de la cuenca media, ix) As, Fe y Mo exceden en algunas estaciones las concentraciones máximas recomendadas para aguas de riego, mientras que el resto de los elementos traza y ultratrazo se hallan en concentraciones menores a las máximas sugeridas y por lo tanto no constituyen ningún riesgo para este fin.

- XXIV. Los estudios preliminares sobre la movilidad geoquímica relativa de diversos elementos a través de la zona no saturada y en la zona saturada arrojó los siguientes resultados: i) todos los elementos analizados, en ambos tipos de agua, a excepción de As, Mo y en algún caso U, exhiben baja movilidad ($MR < 1$), lo cual indica que son fijados más eficazmente que el sodio por los productos sólidos de la meteorización o retenidos en la estructura de los minerales primarios, ii) se consideran casi inmóviles por ser fuertemente retenidos en el material residual de la meteorización el hierro, el circonio, el aluminio, el manganeso, el torio y el titanio, iii) el grupo de los metales de transición, que incluye cobalto, plomo, cobre, cadmio, cromo, níquel, cinc y vanadio, poseen movilidades relativas intermedias entre los elementos de baja movilidad y los metales alcalinos y alcalino-térreos. Cr, Cu, Ni y Pb se hallan ausentes o por debajo de los límites de detección en algunas de las muestras evaluadas en el agua intersticial de la cuenca, iv) los iones alcalinos y alcalino térreos, dada su baja polaridad tienden a permanecer en solución como iones libres, ya que son más fuertemente atraídos por el agua que por otros ligandos inorgánicos. La secuencia de movilidad en agua subterránea de salinidad baja a media de los elementos alcalinos y alcalino térreos es $Na > Ca > Mg \geq Sr > K > Ba > Rb \gg Cs$, mientras que en agua subterránea de alta salinidad el orden es: $Na > Sr > Mg > Ca > K > Ba > Rb \gg Cs$ siendo sus valores de MR menores que aquellos de la secuencia anterior. Esta secuencia tiene un patrón análogo del orden de afinidad de adsorción en los procesos de intercambio catiónico con los minerales de arcilla, v) los elementos que forman oxohidroxo aniones, entre los que se hallan antimonio, molibdeno, uranio y arsénico, presentan valores elevados de MR y poseen considerable movilidad en el sistema acuoso, al menos en sus mayores estados de oxidación (V y VI).
- XXV. El establecimiento de una comparación entre las movilidades relativas de cada elemento en ambas zonas, arrojó los siguientes resultados: i) las MR no sufren modificaciones relevantes en elementos como Mn, Cu, Cd, Cr, K, Ni, Cs, Rb, Sb y F, ii) en elementos como Pb, V y As presentan una ligera disminución en el acuífero libre, iii) en los elementos considerados de escasa movilidad, Zr, Al, Th,

Ti y Fe revisten variaciones que implican aproximadamente un orden de magnitud, iv) Zr, Th y Ti presentan un carácter de menor movilidad en el acuífero libre respecto de los movimientos verticales establecidos en la zona vadosa, v) las MR aumentan en el acuífero freático para Al, Fe, Ba, Zn, Sr, Ca, Mg, y U, vi) la movilidad de Ca, Ba, Sr y Mg estaría limitada en la zona vadosa, donde la presencia de calcretas aumentaría la probabilidad de sobresaturación y precipitación, vii) además de estar condicionado por la disolución incongruente de los minerales primarios, el transporte vertical de ciertos elementos, como Co, Zn y Al, podría estar también limitado por la formación de complejos de sorción con la fase mineral, viii) la MR del Fe, en tanto el agua subterránea se halla sobresaturada respecto de sus minerales, estaría controlada por fenómenos de precipitación, ix) Mo, U (y también Mn y Sb) son separadamente controlados por las condiciones de óxido-reducción del sistema. El uranio, forma complejos uranil-carbonato que le imprimen una mayor movilidad relativa, de modo que en el acuífero libre ésta adquiere sus mayores dimensiones, con la implicancia ambiental que esto conlleva.

- XXVI. Los resultados expuestos sugieren que las concentraciones de los diferentes metales disueltos en el agua subterránea guardan una alta dependencia con la composición química del loess que constituye las zonas no saturada y saturada de la región. El amplio espectro de movilidad encontrado ($10^{-5} < MR < 2$) que presentan los diferentes elementos estudiados insinúa que la meteorización del loess no es un proceso congruente.
- XXVII. Ha sido confirmada la alta movilidad relativa del ión fluoruro, calculada por el método desarrollado para el resto de los elementos y ratificada particularmente por el cálculo de un coeficiente acuoso de migración, de acuerdo al cual no existen en la zona no saturada de los sedimentos pampeanos factores que obstaculicen su movilidad, siendo probablemente la dispersión el mecanismo dominante.
- XXVIII. Respecto a la presencia del flúor en la tosca, se ha reportado que: i) su contenido en las muestras de tosca obtenidas a nivel superficial fluctúa entre 560 y 1439 mg.Kg⁻¹, presentando un valor de mediana de 700 mg.Kg⁻¹, ii) su concentración no presenta correlación lineal con Mg, Cr y P y, en cambio, posee una elevada correlación con el % de S total, iii) descartando *outliers*, presentaría correlación positiva con calcio y con el % de C total mientras que las correlaciones serían negativas con Si, Al, Fe, Na, K, Ti y Mn, iv) establece correlaciones negativas fuertes con Nd y Ga, v) con el arsénico mantiene una correlación lineal moderada y vi) se destacan las correlaciones negativas muy fuertes con disprosio, praseodimio, niobio y gadolinio, erbio, holmio, terbio y tulio y la correlación positiva fuerte con uranio.
- XXIX. En lo que concierne a la presencia del flúor en los sedimentos loésicos, se ha probado que: i) su contenido en las muestras totales varía entre 370 y 1.149 mg.Kg⁻¹ presentando un valor de mediana de 560 mg.Kg⁻¹, ii) su variación en

profundidad es aleatoria y no presenta correlación significativa con el porcentaje de la fracción arcilla de los sedimentos, iii) se caracteriza por la ausencia de correlación lineal con los óxidos de magnesio y potasio así como con C total y S total. La correlación lineal con silicio es baja y negativa. Con el resto de los óxidos, descartando *outliers*, se alcanzan correlaciones positivas bajas a moderadas para Al, Fe y P e inversas leves para Ca y Na. Las correlaciones con Al sugieren la participación del flúor en la composición de y en la adsorción sobre los minerales de arcilla (probablemente aquellos derivados de la meteorización del material vitroclástico).

- XXX. Con base en estos conceptos, puede proponerse que la actividad del ión fluoruro en el área de estudio estaría en algún grado vinculada a la presencia del material amorfo (confirmada por difracción de rayos X). Sin embargo, los posibles mecanismos de adsorción del ión sobre estos componentes del suelo no pueden dilucidarse en función de los resultados obtenidos aquí, de modo que se sugiere el desarrollo de futuros trabajos de investigación sobre la capacidad de sorción de fluoruros en los sedimentos loésicos de la región y sus fracciones finas.
- XXXI. De acuerdo a la bibliografía existente, la solubilidad de fluoruros, tanto en suelos neutrales como en suelos calcáreos, corresponde a aquella de la fluoroflogopita, dependiendo de las actividades de Al^{3+} , H_4SiO_4 , K^+ y Mg^{2+} en la solución intersticial. Aunque débiles, las correlaciones negativas con el ión fluoruro, sustentarían esta hipótesis en el área de estudio.
- XXXII. Respecto a las relaciones establecidas con calcio y sodio, los resultados obtenidos sustentan la influencia de la presencia de tosca sobre el contenido de fluoruros en el agua intersticial del área de estudio, en tanto en la cuenca alta, donde la presencia de tosca es escasa, se observan las menores concentraciones, mientras que en la cuenca media se alcanzan los valores más elevados.
- XXXIII. Los tenores de flúor en las fracciones finas poseen una tendencia positiva bastante elevada respecto de los porcentajes de carbonatos determinados en las mismas. Estos resultados contribuyen a sustentar la presencia de tosca como sumidero/fuente de flúor en el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande.
- XXXIV. En lo que concierne a la presencia de flúor en los vidrios volcánicos, se puntualiza que: i) su contenido oscila entre concentraciones no cuantificables (menores de 10 mg.Kg^{-1}) hasta un valor máximo de 710 mg.Kg^{-1} , siendo estimada su mediana en 380 mg.Kg^{-1} , ii) presenta correlaciones inversas moderadas y similares entre sí con el contenido de Ba y P y una tendencia algo más elevada con Ca. Con Na presenta una leve correlación positiva. Las correlaciones con Fe, Al, Mg, K, Mn y Ti son bajas. Con B, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn y Zr posee correlaciones bajas mientras que con Hf presenta una correlación moderada, iii) el flúor no presenta correlación con arsénico en los vidrios volcánicos evaluados.

- XXXV. De acuerdo a las concentraciones del flúor en el material litológico evaluado, así como los ensayos preliminares sobre la liberación del mismo, la tosca podría ejercer el mayor control sobre la dinámica de este elemento en la zona no saturada. Un relativamente elevado contenido en la fracción fina confirma también la importancia de los mecanismos de sorción y desorción que tienen lugar en los minerales de arcilla, los cuales en parte provendrían de la meteorización del material vitroclástico. El menor contenido de flúor en el vidrio volcánico, los bajos indicios de alteración observados en sus trizas y la relativamente escasa presencia respecto de la tosca en el ambiente de estudio sugieren una incidencia menos importante de esta fracción sobre la dinámica del ión fluoruro en el ámbito de la cuenca del arroyo Napostá Grande.
- XXXVI. La evaluación de las causas que originan las concentraciones obtenidas para el resto de los elementos en las diversas fracciones, particularmente elementos traza y ultratrasa, así como su correlación con el flúor, requiere de un trabajo experimental y de revisión bibliográfica que excede los objetivos de este Tesis. Estudios tendientes a establecer la contribución de los diferentes componentes de los suelos a la adsorción y retención competitiva de estos elementos, así como el establecimiento de niveles de fondo y valores de referencia para aquellos que poseen implicancia ambiental, es una tarea que se sugiere para trabajos futuros.
- XXXVII. En lo que concierne a la concentración de fluoruros en las muestras evaluadas del agua intersticial de la cuenca del arroyo Napostá Grande, se concluye que: i) la misma presenta un valor mínimo de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $15,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada para el grupo de muestras analizado es de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$, ii) no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración en el agua intersticial parece ser independiente de la profundidad a la cual se halla el sedimento que la contiene, iii) su correlación con los sólidos totales disueltos presenta una tendencia positiva pero de orden bajo a moderado, iv) presenta una correlación directa elevada con la alcalinidad mientras que las correlaciones con cloruro, sulfato y bromuro son positivas y débiles, v) la correlación con el contenido de nitratos posee tendencia negativa muy baja, de acuerdo a la bibliografía, una correlación inversa con nitratos indicaría que la fuente de aporte de fluoruros se encuentra en la zona de aireación y/o en la porción superior de la zona saturada del acuífero, vi) el ión fluoruro presenta una correlación positiva moderada con Na, en tanto pueden advertirse correlaciones negativas de carácter débil con Ca y muy débiles con Mg, K y Si, vii) destaca la correlación positiva muy elevada con el contenido de As, viii) las correlaciones con I, B y V son directas y moderadas, en tanto las correlaciones con Mo y Cu también son positivas pero débiles. Con Ba posee correlación baja pero de tendencia inversa. No existen correlaciones significativas con Sr, Al, Fe, Li, Ni, Sc, Ti y Zn, ix) se observan tendencias positivas entre moderadas y elevadas con U y W mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con Se y una leve correlación inversa con Cr, x) En líneas generales se presentan pocas correlaciones y ellas son de baja o muy baja intensidad con elementos ultratrasa. Pueden citarse entre ellas

las correlaciones directas leves con Co, Ge y Sb y las correlaciones muy bajas con Cd, Ce, Nb, Ce y Ta.

- XXXVIII. En el agua subterránea de la cuenca del arroyo Napostá Grande, la presencia de fluoruros posee las siguientes características: i) su concentración presenta un valor mínimo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ y un valor máximo de $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La mediana calculada es de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$, mientras que su valor medio es de $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$, ii) su distribución en el nivel freático posee una tendencia de crecimiento desde el área de recarga, en el sector pedemontano, hacia el área de descarga en la zona cercana al estuario de Bahía Blanca, iii) en la cuenca alta los tenores de fluoruros en el agua subterránea se encuentran por debajo de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, manteniéndose la condición de bajos niveles de fluoruros también en la parte superior de la cuenca media, mientras que tenores entre 2 y 4 mg.L^{-1} se encontrarían en general en la parte inferior de la cuenca media; en la cuenca baja los valores tienen una distribución un tanto errática, sin embargo sugieren una tendencia de aumento hacia la zona costera.
- XXXIX. La comparación entre las concentraciones detectadas para ambos tipos de agua subsuperficial permite determinar variaciones mínimas en la cuenca alta, en la parte superior de la cuenca media y en la parte inferior de la cuenca baja mientras que en el resto de la cuenca, se observa un aumento notable de las concentraciones de fluoruros en las muestras de agua intersticial respecto del agua de la zona saturada. Estas observaciones sugieren una incidencia importante de la presencia de tosca, cuyo contenido de flúor es, según ha sido determinado, superior a las demás fracciones evaluadas del material litológico. La distribución de la tosca a nivel superficial es escasa en la cuenca alta y nula en la cuenca baja. En la cuenca media, en cambio, la superficie que cubre es alta, por lo cual disminuye la capacidad de infiltración en dicha zona.
- XL. En el agua subterránea, de acuerdo a los pozos relevados no puede establecerse un patrón de distribución particular de fluoruros y su concentración parece ser independiente de la profundidad del nivel del acuífero explotado. La correlación con la temperatura del agua subterránea marca una tendencia positiva pero débil. Ha sido determinada también la ausencia de correlación con el pH como con el Eh. Existe una correlación positiva elevada entre el contenido de este ión y la conductividad eléctrica del agua de la zona saturada. Aunque algo menor, también existe una correlación positiva entre la concentración de flúor y los sólidos totales disueltos.
- XLI. Respecto a las correlaciones establecidas con los demás elementos se destaca para el agua del acuífero freático: i) una correlación positiva alta con la alcalinidad, correlaciones positivas y moderadas con cloruro, sulfato y bromuro (cloruros y sulfatos tienen concentraciones similares entre sí) y una tendencia negativa muy baja con el contenido de nitratos (no se detectó la presencia de nitritos en ninguno de los pozos evaluados mientras que solo en una estación fueron detectados fosfatos), ii) la elevada correlación positiva con Na, en tanto

pueden advertirse correlaciones negativas de carácter bajo a moderadas con Ca y Mg y no hay indicios de correlación con el ión K, iii) no existe correlación con el contenido de silicio, lo cual descarta el aporte de fluoruros por medio de la descomposición de silicatos en el área de estudio, iv) se destacan las correlaciones positivas elevadas con el contenido de I, Mo y As. Las correlaciones con B y V son directas y moderadas, en tanto la correlación con Ba también es moderada pero de tendencia inversa. Con Sr presenta una débil correlación negativa, mientras que con Li y Al, también mantiene correlaciones bajas pero de tipo positivo. No existen correlaciones significativas con Fe, Zn, Ni, Sc ni U mientras que posee una baja correlación de tendencia positiva con el Cu, v) se destaca una correlación positiva moderada con Se y una tendencia negativa muy baja de correlación con Rb. Cr, Mn y Ti no presentan correlaciones significativas con fluoruros. Siendo la correlación con el Li directa pero débil y negativa con el Rb, la meteorización de las micas como fuente de fluoruros también constituiría un aporte despreciable en la cuenca en estudio, vi) respecto a los elementos ultratraza, se destacan una correlación moderada negativa con Pb, correlaciones directas moderadas a altas con Nd y Re y una correlación inversa moderada con Co y, finalmente, las correlaciones directas y moderadas con Ce, Dy, Gd y La.

Es deseo de la autora que el trabajo desarrollado en esta Tesis resulte de utilidad para quienes, involucrados en el fascinante mundo de la investigación científica, deseen explorar algunos de los caminos que llevan a profundizar el conocimiento de la dinámica de las aguas subterráneas, así como a la generación de ideas que tengan como meta la protección de este recurso y el desarrollo sustentable de su utilización para generaciones futuras.