



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN AGRONOMÍA

**GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO EN SEDIMENTOS Y SUELOS DEL
SUDOESTE BONAERENSE Y SU INCIDENCIA EN LA
CONTAMINACIÓN NATURAL DE ACUÍFEROS FREÁTICOS**

Lic. Silvana L. Díaz

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2022

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctora en Agronomía, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Agronomía durante el período comprendido entre Diciembre de 2008 y Noviembre de 2019, bajo la dirección de la Dra Nilda Mabel Amiotti, y la dirección adjunta de la MSc. Lic. María del Carmen Blanco.

Lic.Silvana L. Díaz



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Directora

Directora Adjunta

DEDICATORIA

A mis hijos, Francisco, Bautista y Catalina, a mi marido, Sebastián y a toda mi familia.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis directoras la Dra. Nilda Mabel Amiotti y MSc. María del Carmen Blanco, quienes estuvieron siempre que las necesité y que, además de ser excelentes docentes e investigadoras, son fundamentalmente muy buenas personas.

A mis padres, sin su esfuerzo no podría haber estudiado una carrera. Gracias por todo y espero poder devolverles todo lo que me dieron.

A Erica, compañera y amiga, una de las personas más nobles, amable y generosa que conocí, gracias por tu apoyo y por las charlas con mate que hacían mas cálidas las mañanas.

A los compañeros de trabajo Dr. Oscar Bravo, Dr. Pablo Zalba, Dr. Maximiliano Garay y Dr. Martin Espósito, siempre predispuestos ante alguna consulta. Gracias por su colaboración desinteresada, como así también a mis compañeros y amigos de oficina que hacen el trabajo más ameno.

A las autoridades del Depto. de Agronomía – UNS, por abrirme sus puertas y brindarme un lugar de trabajo ameno y cordial.

A las autoridades de la ANPCyT y del CONICET, por concederme las becas y aportar los recursos económicos que posibilitaron la financiación de los proyectos de investigación y la concreción de esta tesis.

RESUMEN

Las aguas freáticas en la cuenca El Divisorio tienen arsénico (As) elevado, excediendo los valores guía (OMS 2018, USEPA $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ 2014 y CAA $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$ 1994). Su ingesta prolongada puede afectar la salud de la población. El objetivo fue evaluar la geodisponibilidad de As en suelos-sedimentos, identificar la fuente de provisión, analizar las propiedades hidrogeoquímicas que controlan su acumulación en el agua y, finalmente, evaluar el riesgo de exposición al contaminante. Se describieron y muestrearon suelos en dos toposecuencias: cuenca alta (S1: interfluvio, S2: ladera, S3: terraza aluvial) y cuenca media-baja (P1: interfluvio, P2: ladera, P3: terraza aluvial, P4: llanura de inundación), determinándose CO, pH, CE, CIC, cationes intercambiables y óxidos de hierro (Fe_{ox}), contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe, Na y sus contenidos en las fracciones arena y arcilla. Se efectuaron análisis mineralógicos, de correlación y de componentes principales. Los suelos-sedimentos de la zona no saturada están constituidos por secuencias de loess y loess retransportados. En cada toposecuencia, el As geodisponible no indica contaminación registrándose mayores contenidos de As total en suelos de la cuenca media-baja (máx: $20,70 \text{ mg kg}^{-1}$) respecto de la cuenca alta (máx: $12,20 \text{ mg kg}^{-1}$). En interfluvios y laderas, la fracción arena arrojó valores medios de As comparables (S1: $4,97 \text{ mg kg}^{-1}$, S2: $4,42 \text{ mg kg}^{-1}$; P1: $3,00 \text{ mg kg}^{-1}$, P2: $3,66 \text{ mg kg}^{-1}$) siendo más elevados en geoformas aluviales de la cuenca media-baja (P3: $5,26 \text{ mg kg}^{-1}$, P4: $5,00 \text{ mg kg}^{-1}$). La contribución de la fracción arcilla fue: S1: $10,52 \text{ mg kg}^{-1}$; S2: $9,65 \text{ mg kg}^{-1}$; S3: $10,40 \text{ mg kg}^{-1}$; P1: $8,75 \text{ mg kg}^{-1}$; P2: $9,65 \text{ mg kg}^{-1}$; P3: $13,4 \text{ mg kg}^{-1}$; P4: $19,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Los valores de As total hallados constituyen la línea de base del fondo geoquímico para esta zona y reflejan la herencia del material parental en todos los suelos, particularmente en S3, P3, P4. La pedogénesis modificó la distribución vertical de As a raíz de moderada meteorización en S1, S2, S3, P1 y de condiciones de drenaje limitado en P3 y P4. Además de vidrio volcánico, fuente de aporte de As al agua, la fracción arena contiene anfíboles, piroxenos, feldespatos, plagioclasas, fragmentos de roca y minerales accesorios. Illita, interestratificados illita-esmectita, clorita-esmectita y esmectita integran la fracción $<2 \mu\text{m}$, con vidrio volcánico y óxidos de hierro frecuentes, los que mediante adsorción-desorción participan en el ciclo del As aportando, en condiciones alcalinas, un 60 % más de As que la fracción arena. En la descarga, el Fe_{total} ($3,17\text{-}4,99 \text{ mg kg}^{-1}$) y el Fe_{ox} ($63,00\text{-}652,75 \text{ mg kg}^{-1}$) superaron a los hallados en la recarga (Fe_{total} : $2,00\text{-}3,99 \text{ mg kg}^{-1}$; Fe_{ox} : $36,75\text{-}414,75 \text{ mg kg}^{-1}$). Factores de control local inciden en el exceso de As en la fase acuosa, más elevado hacia la descarga (114 mg L^{-1}) concordante con As relativamente más alto en fase sólida ($20,70 \text{ mg kg}^{-1}$). Si bien el loess de la zona saturada (Formación Pampeano) tiene mayor importancia como fuente de provisión de As, su geodisponibilidad en los suelos loésicos (Post-pampeano) muestran que la zona no saturada es relevante como fuente de aporte potencial de As al agua. En el área estudiada, el consumo de las aguas subterráneas con As elevado expone a alto riesgo carcinogénico (cuenca alta: $1,1 \cdot 10^{-3}$; cuenca media-baja: $2,7 \cdot 10^{-3}$) a la población careciente de otra fuente de agua.

ABSTRACT

The phreatic aquifer in El Divisorio basin has elevated arsenic (As) that exceeds the guide values (OMS 2018, USEPA $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ 2014 y CAA $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$ 1994). Long term consumption may affect population health. The objective was to evaluate As geoavailability in soils-sediments, to identify the As provision source and the hydrogeochemistry controlling its accumulation in water to, finally, assess the risk of exposure to this contaminant. Soils were described in two toposequences: upper basin (S1: interfluve, S2: slope, S3: terrace) and lower basin (P1: interfluve, P2: slope, P3, terrace, P4: alluvial plain), determining OC, pH, EC, CEC, exchangeable cations and iron oxides (Fe_{ox}), total contents of As, Ba, Br, Co, Cr, Fe, Na y Fe and their contents in the sand and clay fractions. In both, mineralogical analyses, correlation and principal components analyses were performed. The soils-sediments of the unsaturated zone are constituted by loess and retransported loess sequences. In every toposequence, geoavailable As do not indicate contamination yielding higher contents of total arsenic in soils of the lower basin (max: 20,70 mg kg⁻¹) than in the upper basin (max: 12,20 mg kg⁻¹). In the interfluves and valley slopes, the sand fraction had comparable mean As contents (S1: 4,97 mg kg⁻¹, S2: 4,42 mg kg⁻¹; P1: 3,00 mg kg⁻¹, P2: 3,66 mg kg⁻¹) being higher in alluvial landforms of the lower basin (P3: 5,26 mg kg⁻¹, P4: 5,00 mg kg⁻¹). Contribution of the clay fraction was: S1: 10,52 mg kg⁻¹; S2: 9,65 mg kg⁻¹; S3: 10,40 mg kg⁻¹; P1: 8,75 mg kg⁻¹; P2: 9,65 mg kg⁻¹; P3: 13,4 mg kg⁻¹; P4: 19,6 mg kg⁻¹. In this zone, the values obtained for total As constitute the base line of the geochemical background and reflect the inheritance of parent materials for all the studied soils, particularly in S3, P3 and P4. Pedogenesis modified As distribution in depth through moderate weathering (S1, S2, S3, P1) and restricted drainage (P3 and P4). In addition to volcanic glass, source of As to groundwaters, the sand fraction is constituted by amphiboles, pyroxenes, feldspars, plagioclases, rock fragments and accessory minerals. Illite, interstratified illite-smectite, chlorite-smectite, smectite and frequent volcanic glass and iron oxides are found in the <2 μm fraction contributing, under alkaline conditions, with more than 60% of As than the sand fraction. In the aquifer's discharge, Fe_{total} (3,17- 4,99 mg kg⁻¹) and Fe_{ox} (63,00-652,75 mg kg⁻¹) were higher than in the recharge (Fe_{total}: 2,00-3,99 mg kg⁻¹; Fe_{ox}: 36,75-414,75 mg kg⁻¹). Local factors ruled the existence of zones with excessive arsenic in groundwaters with the highest concentrations towards the discharge (114 mg L⁻¹) consistent with relatively higher As in the solid phase (20,70 mg kg⁻¹). Loess of the saturated zone (Pampeano Formation) is of great importance as supply source of As, however, its geoavailability in loess soils (Post-pampeano) show that the unsaturated zone is relevant as potential source of As to water. In the studied area, groundwater utilization for human consumption exposes the population devoid of other sources of potable water to a high carcinogenic risk (upper basin: $1,1 \cdot 10^{-3}$; middle-lower basin: $2,7 \cdot 10^{-3}$).

INDICE TEMÁTICO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Relevancia de la calidad del agua, antecedentes y consecuencias sobre la salud humana.....	7
1.2. La problemática del arsénico en el contexto global.....	12
1.3. El problema del arsénico en América Latina.....	14
1.4. Arsénico en Argentina con énfasis en la Región Pampeana Sur.....	15
1.4.1. Características hidroquímicas de los principales acuíferos en la provincia de Buenos Aires.....	19
1.4.2. Arsénico en la secuencia geopedológica de las áreas del sur pampeano.....	21
 CAPÍTULO 2	 22
2. PLANTEO DEL PROBLEMA, OBJETIVOS GENERALES E HIPÓTESIS DE TRABAJO	23
 CAPÍTULO 3	 29
3. FACTORES DEL MEDIO GEOGRÁFICO Y METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	30
3.1. Área de estudio.....	30
3.1.1. Ubicación y litología del área de estudio.....	30
3.1.2. Estratigrafía de la cuenca del Arroyo El Divisorio.....	32
3.1.3. Clima- Pedoclima.....	37
3.1.4. Relieve y Geomorfología del área estudiada.....	38
3.1.5. Vegetación y uso de la tierra.....	42
3.2. Metodología de la Investigación.....	46
3.2.1. Documentación de base.....	46
3.2.2. Trabajo de campo.....	47
3.2.3. Trabajo de laboratorio.....	48
3.2.4. Análisis específicos en la fase sólida de los suelos.....	51
3.3. Análisis estadísticos.....	52
3.4. Análisis del riesgo en la salud humana por consumo de las aguas freáticas con concentraciones elevadas de arsénico	54

CAPÍTULO 4	56
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1. CARACTERÍSTICAS MACROMORFOLÓGICAS Y FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA DEL A° EL DIVISORIO	57
4.1.1. Suelos asociados a la Cuenca Alta (Toposecuencia S).....	58
4.1.1.a. Interfluvio (Suelo S1).....	58
4.1.1.b. Ladera del Valle (Suelo S2).....	62
4.1.1.c. Terraza aluvial (Suelo S3).....	65
4.1.2. Suelos asociados a la Cuenca Media-Baja (Toposecuencia P).....	68
4.1.2.a. Interfluvio (Suelo P1).....	68
4.1.2.b. Ladera del Valle (Suelo P2).....	71
4.1.2.c. Terraza aluvial (Suelo P3).....	74
4.1.2.d. Llanura de inundación (Suelo P4).....	77
4.2. Relación suelo-paisaje en el área estudiada.....	80
4.3. Mineralogía de los suelos estudiados y fuentes de provisión de los materiales parentales.....	83
4.3.1. Constituyentes minerales de la fracción arena: análisis cualitativo.....	83
4.4. Arsénico y otros elementos asociados a los suelos-sedimentos del área de estudio.....	85
4.5. Características hidroquímicas del acuífero freático.....	96
4.6. Análisis estadísticos.....	103
4.6.1. Análisis de correlación en suelo-sedimentos.....	103
4.6.2. Análisis de componentes principales sobre la fase sólida (suelos-sedimentos).....	104
4.6.3. Análisis de componentes principales para las variables As, Fe _{total} , Fe _{ox} y Na en la fase sólida.....	106
4.7. Fuentes de aportes de As a los suelos-sedimentos de la cuenca.....	114
4.7.1. Contenidos de As en las fracciones arena (50-2000 µm) y arcilla (<2 µm).....	117
4.7.1.a. Contenido de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena en suelos de la cuenca del Arroyo El Divisorio (50-2000 µm).....	117
4.7.1.b. Contenido de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla en suelos de la cuenca del Arroyo El Divisorio (<2 µm).....	121
4.7.1.c. Análisis de los constituyentes minerales de la fracción arcilla de la cuenca (<2 µm).....	125
4.7.1.d. Modelo conceptual.....	137
4.8. Análisis de la concentración de As y su potencial riesgo para el consumo humano.....	140

CAPÍTULO 5.....	146
5. CONCLUSIONES.....	147
6. BIBLIOGRAFÍA.....	154

*Al final del manuscrito se incorporó un listado de trabajos generados a partir de los resultados obtenidos en esta tesis.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de arsénico en los minerales más comunes (Baur et al. 1969, Pichler et al. 1999).....	4
Tabla 2. Minerales portadores de As de presencia más frecuente en los suelos (adaptado de Lillo et al. 2003).....	5
Tabla 3. Estratigrafía y litologías del Sistema de Ventania, simplificada de Harrington (1947).....	31
Tabla 4. Balance Hídrico de la cuenca del arroyo El Divisorio (Espósito, 2014).....	38
Tabla 5. Clasificación de los suelos predominantes en la cuenca del arroyo El Divisorio, según la Soil Taxonomy (INTA, 1989). (Modificado de Espósito 2014)	45
Tabla 6.a. Descripción morfológica del suelo S1.....	60
Tabla 6.b. Propiedades físico-químicas del suelo S1.....	61
Tabla 7.a. Descripción morfológica del suelo S2.....	63
Tabla 7.b. Propiedades físico-químicas del suelo S2.....	64
Tabla 8.a. Descripción morfológica del suelo S3.....	66
Tabla 8. b. Propiedades físico-químicas del suelo S3.....	67
Tabla 9.a. Descripción morfológica del suelo P1.....	69
Tabla 9.b. Propiedades físico-químicas del suelo P1.....	70
Tabla 10. a. Descripción morfológica del Suelo P2.....	72
Tabla 10. b. Propiedades físico-químicas del suelo P2.....	73
Tabla 11 a. Descripción morfológica del suelo P3.....	75
Tabla 11. b. Propiedades físico-químicas del suelo P3.....	76
Tabla 12. a. Descripción morfológica del suelo P4.....	78
Tabla 12. b. Propiedades físico-químicas del suelo P4.....	79
Tabla 13. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en suelos y sedimentos de la cuenca El Divisorio.....	86
Tabla 14. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en suelos-sedimentos de la Cuenca El Divisorio.....	87
Tabla 15. Resultados referidos al cálculo de la línea de fondo geoquímico de As en la Cuenca del Arroyo El Divisorio.....	92

Tabla 16. Rangos de concentraciones de Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- (mg l^{-1}), pH y conductividad eléctrica (dS m^{-1}) en las aguas freáticas de la cuenca del Arroyo El Divisorio, reelaborado de Espósito (2014).....	98
Tabla 17. Concentraciones de As, B, F y V en las aguas subterráneas de la cuenca del A. El Divisorio.....	102
Tabla 18. Concentraciones medias de As, V, B y F (ug L^{-1}) en las aguas subterráneas en la cuenca estudiada.....	103
Tabla 19. Matriz de correlación.....	104
Tabla 20. Autovalores del análisis de componentes principales.....	105
Tabla 21. Correlación entre las variables analizadas y los tres primeros componentes principales (CP) en suelos-sedimentos y porcentaje de reconstrucción.....	106
Tabla 22. Correlación entre las variables Fe_{ox} , Na, As y Fe_{total} y las tres primeras componentes principales en suelo-sedimento y porcentajes de reconstrucción.....	110
Tabla 23. Contenidos máximos y mínimos de As, Na, Fe_{tot} , Fe_{ox} determinados en la fase sólida de los suelos-sedimentos de la cuenca de A° El Divisorio.....	112
Tabla 24. Contenidos medios de As en la fracción arena (50 – 2000 μm) en los suelos asociados a la cuenca Alta del arroyo El Divisorio.....	118
Tabla 25. Contenidos totales de As en la fracción arena (50 – 2000 μm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.....	119
Tabla 26. Contenidos medios de As en la fracción arena (50 – 2000 μm) en los suelos asociados a la cuenca Media- Baja del Arroyo El Divisorio.....	120
Tabla 27. Contenidos totales de As en la fracción arena (50 – 2000 μm) en los suelos asociados a la cuenca Media- Baja del Arroyo El Divisorio.....	121
Tabla 28. Contenidos totales de As en la fracción arcilla (< 2 μm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.....	122
Tabla 29. Contenidos medios de As en la fracción arcilla (< 2 μm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.....	123
Tabla 30. Contenidos totales de As en la fracción arcilla (< 2 μm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Media-Baja del Arroyo El Divisorio.....	124
Tabla 31. Contenidos medios de As en la fracción arcilla (< 2 μm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Media-Baja del Arroyo El Divisorio.....	125
Tabla 32. Mineralogía de la fracción < 2 μm . (3° - 60°). Cuenca Alta.....	128

Tabla 33. Mineralogía de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>. (3° - 60°). Cuenca Media-Baja.....	128
Tabla 34. Rangos de contenido de As encontrados en aguas de pozos de la provincia de Buenos Aires. Red de Seguridad Alimentaria 2018.....	142
Tabla 35. Dosis diaria por ingesta (ADDI, $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$) y riesgo de exposición (RE) para la Cuenca Alta y Media-Inferior del Arroyo El Divisorio.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribución global de acuíferos con alto contenido de arsénico. Fuente: Smedley y Kinniburgh (2002 a).....	12
Figura 2. Áreas afectadas por As >50 µg L ⁻¹ , detectadas en Argentina hasta el año 2005 (CONAPRIS).....	16
Figura 3. Ubicación del área de estudio.....	30
Figura 4. Abra El Despeñadero: Formación Tunas, Contacto lítico.....	34
Figura 5. Abra El Despeñadero. Venillas de cuarzo.....	34
Figura 6. Cuenca Alta. Vista panorámica.....	42
Figura 7. Cuenca Media-Baja. Vista panorámica.....	42
Figura 8. Vegetación de la provincia de Buenos Aires según Cabrera (1968).....	44
Figura 9. Mapa de isoconcentraciones de arsénico en aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo el Divisorio.....	95
Figura 10 Mapa de la hidrodinámica del agua subterránea. Espósito 2014.....	96
Figura 11. Clasificación de Riverside según los valores medios de conductividad eléctrica (CE) y RAS de las aguas superficiales, en invierno de 2008 (rojo), otoño de 2009 (azul) y primavera-verano de 2009 (verde) y para las áreas de la cuenca alta (círculos) y media-inferior (cuadrados) (Espósito, 2014).....	99
Figura 12. Biplot CP1-CP2 en suelos-sedimentos.....	107
Figura 13. Biplot CP2-CP3 en suelos-sedimentos.....	107
Figura 14. Biplot CP1 y CP2 para As, hierro total (Fe _{tot}), óxidos de hierro (Fe _{ox}) y Na en suelos-sedimentos.....	111
Figura 15. Biplot CP1 y CP3 para As, hierro total (Fe _{tot}), óxidos de hierro (Fe _{ox}) y Na en suelos-sedimentos.....	114
Figura 16. Difractograma de la fracción <2µm del suelo S1 (Interfluvio, Cuenca Alta).....	130
Figura 17. Difractograma de la fracción <2µm del suelo S2 (Ladera del valle, Cuenca Alta).....	131
Figura 18. Difractograma de la fracción <2µm del suelo S3 (Terraza del valle, Cuenca Alta).....	132
Figura 19. Difractograma de la fracción <2µm del suelo P1 (Interfluvio, Cuenca Media-Baja).....	133
Figura 20. Difractograma de la fracción <2µm del suelo P2 (Ladera del valle, Cuenca Media-Baja).....	134

Figura 21. Difractograma de la fracción <math><2\mu\text{m}</math> del suelo P3 (Terraza del valle, Cuenca Media-Baja).....	135
Figura 22. Difractograma de la fracción <math><2\mu\text{m}</math> del suelo P4 (Llanura de inundación, Cuenca Media-Baja).....	136
Figura 23. Modelo Conceptual.....	138

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es considerado uno de los contaminantes inorgánicos más peligrosos presentes en el agua debido a que puede impactar negativamente en la salud humana. Es reconocido como responsable del incremento de la mortalidad a raíz del desarrollo de diversos tipos de cáncer adjudicables a factores ambientales (Smedley y Kinniburgh, 2002; Welch et al., 2018; Tiffany et al., 2016). Es un elemento traza ubicuo en la naturaleza, el que puede movilizarse desde la fase sólida a partir de una combinación de procesos naturales tales como reacciones de meteorización, emisiones volcánicas y actividad biológica, así como también a partir de diversas actividades de origen antrópico. En la actualidad, la utilización de compuestos arsenicales se ha reducido considerablemente por lo que la presencia no puntual de arsénico excesivo en el agua se atribuye particularmente a causas naturales. No obstante, en algunas zonas, el desarrollo de explotaciones mineras, la aplicación de fertilizantes y herbicidas, su utilización como conservante de la madera así como algunos procesos industriales y el acopio de sus desechos pueden causar su acumulación o promover la movilización desde rocas, sedimentos y suelos hasta concentrarlos en elevados niveles en el agua superficial y en los acuíferos, particularmente en aquellos más cercanos a la superficie (Álvarez-Ayuso et al., 2016; Yang Wu et al., 2016).

El arsénico, es un elemento del grupo de los metaloides (número atómico: 33, peso atómico: 74,92, radio iónico: 0,47 °A) con amplia distribución en las matrices ambientales y constituye aproximadamente un 5×10^{-4} % en la corteza terrestre, presentando niveles variables en el medio natural debido a su

capacidad para unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación cuando reacciona con el oxígeno u otras moléculas de agua, aire o del suelo, o bien, por la acción de microorganismos. En la naturaleza, la principal fuente de As son las cenizas volcánicas y las rocas volcánicas hospedantes, los sedimentos portadores resultantes como productos de la erosión, los depósitos hidrotermales y las aguas geotermales (Nicolli et al., 1989; USGS 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002; Smedley et al., 2002). Además, los sedimentos fluviales, deltaicos y lacustres del Holoceno con ó sin intercalación de niveles de turba (Berg et al., 2007; Stuckey et al., 2015), los sedimentos marinos como las lutitas (Zhu et al., 2008), los sedimentos loésicos y loess derivados también pueden aportar arsénico a los recursos hídricos (Nicolli et al., 1989; Blanco et al., 2006; Díaz et al., 2016). Por otra parte, éste puede ser contribuido al medio geoquímico desde los suelos con contenidos normales y, particularmente, por aquellos con elevados niveles situados en áreas en las que se identifican vetas mineralizadas (Carbonell Barrachina et al., 1995; Bundschuh et al., 2008 a). Los principales minerales hospedantes son la arsenopirita (FeAsS), los arseniuros metálicos como löllingita (FeAs_2), niccolita (NiAs), cobalto brillante (CoAsS), gersdorffita (NiAsS) y esmaltita (CoAs_2). Además, la mayor parte de los sulfuros como rejalgar (As_4S_4) y oropimente (As_4S_6) contienen arsénico (Litter. et al., 2008).

En el suelo, la principal fuente de aporte de As corresponde al material parental. Sin embargo, el uso de pesticidas y herbicidas con As inorgánico para el logro de una mayor productividad agrícola, como así también las actividades mineras, causan su dispersión en el medio ambiente. Este elemento alcanza

contenidos entre 5 y 10 mg kg⁻¹ en los suelos (Faure, 1998; Cullen et al., 1989), constituye más de 200 minerales (Tabla 1) y forma parte de otros con concentraciones variables de As (Tabla 2). La pirita, que frecuentemente se identifica en medios arsenicales, es uno de los sulfuros más comunes en la naturaleza formado en ambientes hidrotermales y sedimentarios bajo condiciones reductoras. Otros minerales en los cuales puede encontrarse As son los óxidos y oxihidróxidos de hierro y, en menor proporción, en los de manganeso y aluminio, donde forman parte de la estructura cristalina o se adsorben en su superficie.

Tabla 1. Concentraciones de arsénico en los minerales más comunes (Baur et al., 1969; Pichler et al., 1999).

Mineral	As (mg kg⁻¹)	Mineral	As (mg kg⁻¹)
<i>Sulfuros</i>		<i>Silicatos</i>	
Pirita	100-77000	Cuarzo	0,4-1,3
Pirrotina	5-100	Feldespatos	<0,1-2,1
Galena	5-10000	Biotita	1,4
Esfalerita	5-17000	Anfíbol	1,1-2,3
Calcopirita	10-5000	<i>Carbonatos</i>	
<i>Oxidos</i>		Calcita	1-8
Hematitas	Hasta 160	Dolomita	<3
Óxidos de Fe	Hasta 2000	Siderita	<3
Oxihidroxido de Fe(III)	Hasta 76000	<i>Sulfatos</i>	
Magnetita	2,7-41	Yeso/anhidrita	<1-6
<i>Fosfatos</i>		Baritina	<1-12
Apatito	<1-1000	Jarosita	34-1000

Tabla 2. Minerales portadores de As de presencia más frecuente en los suelos (adaptado de Lillo et al., 2003).

Minerales	Composición	Ocurrencia
Arsénico Nativo	As	Vetas hidrotermales
Niccolita	NiAs	Filones y noritas
Rejalgar	AsS	Generalmente asociados a oropimente, arcillas y carbonatos
Oropimente	As ₂ S ₃	Vetas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de rocas metamórficas
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de arsénico más abundante
Tennantita	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales
Arsenolita	As ₂ O ₃	Minerales secundarios formado por oxidación de arsenopirita, As nativo y otros minerales de As
Claudetita	As ₂ O ₃	Mineral secundario formado por oxidación de rejalgar, arsenopirita y otros minerales de As
Escorodita	FeAsO ₄ .2H ₂ O	Mineral secundario
Annabergita	(Ni,Co) ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Mineral secundario
Hoernesita	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	Mineral secundario
Hematolita	(Mn,Mg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	Minerales de fisura de rocas metamórficas
Conicalcita	CaCu(AsO ₄)(OH)	Mineral secundario
Farmacosiderita	Fe ₃ (AsO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O	Producto de oxidación de arsenopirita y otros minerales de As

La especie más difundida en el medio ambiente es el arseniato (As V), particularmente en el agua y en los suelos. El arsenito (As III) es la especie más tóxica, corresponde a la forma inorgánica reducida y se encuentra en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos.

En las aguas superficiales (mares, ríos, arroyos y lagos), los niveles de As son inferiores respecto de las concentraciones en las aguas subterráneas, estas diferencias se vuelven más notables especialmente en aquellas áreas en las

que se identifican depósitos de roca volcánica o de minerales ricos en As (Smedley et al., 2002; Ng. J et al., 2003).

Existen compuestos orgánicos de As, menos tóxicos que los inorgánicos, los cuales se encuentran ampliamente distribuidos en la atmósfera, en sistemas acuáticos, en suelos-sedimentos y en tejidos biológicos (Phillips 1994). El As, se une a los átomos de carbono por medio de enlaces covalentes y se presenta tanto en forma trivalente como pentavalente. El arsenito y arseniato inorgánicos reaccionan con organismos terrestres o marinos dando compuestos metilados de moderada toxicidad como el ácido monometilarsónico (MMA; $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), considerado como la especie orgánica con mayor grado de toxicidad y el ácido dimetilarsínico (DMA; $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$), muy frecuente en el medio ambiente y en los seres vivos (Taylor et al., 2017). En dosis elevadas, este último es considerado teratogénico y genotóxico (Hasegawa et al., 1999). Probablemente, el ión tetrametilarsonio ($(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$) es el más ampliamente distribuido en tejidos. Además, en algunos organismos principalmente marinos se presenta el óxido de trimetilarsina ($(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$) aunque se desconocen sus efectos tóxicos (Litter et al., 2008). Según Cullen et al. (1989), estos compuestos no ofrecen reactividad con el O_2 ni el H_2O . En las aguas naturales, el As se encuentra como especie disuelta en sus dos estados, As (III) y As (V), formando oxianiones cuya movilidad está controlada por las propiedades del medio geoquímico como son el potencial redox y el pH, entre otras. En términos generales, en las aguas superficiales, el As (V) domina sobre el As (III) y en las aguas subterráneas pueden encontrarse en ambos estados de

oxidación, ya que dependen de la entrada de arsénico y de oxígeno al sistema (Bundschuh. et.al., 2008 a).

En los tramos más superficiales del suelo, a raíz de sus condiciones aeróbicas, el As (V) es la forma más común. Si bien el As (III) es más soluble y más móvil que el As (V), en los suelos pueden hallarse ambos estados de oxidación en equilibrio dinámico, de modo que un incremento en el potencial redox trae aparejada la presencia del As (V), en tanto que su disminución estimula la presencia de As (III) (McLean et al., 1992).

1. 1. RELEVANCIA DE LA CALIDAD DEL AGUA, ANTECEDENTES Y CONSECUENCIAS SOBRE LA SALUD HUMANA.

El agua es un recurso escaso y fundamental para el desarrollo socio-económico regional o local. El suministro de manera segura en cantidad y calidad es una de las dificultades más graves a las que se enfrenta un país, una región o una localidad. A pesar de que las Naciones Unidas han declarado el acceso al agua potable entre los derechos humanos, muchas poblaciones carecen de este beneficio y se ven afectadas por enfermedades hídricas asociadas, entre otros, al elevado As presente en los recursos hídricos subterráneos y superficiales (Bundschuh, 2008 (a), Bashdar et al., 2016; Sigrist et al., 2016; Navarro Serrano et al., 2016). Su excesiva concentración, superior al valor guía (VG: $10 \mu\text{g L}^{-1}$) aceptado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2008, 2018), coincidente con el nivel de contaminante máximo (MCL) de la Agencia de Protección Ambiental (USEPA, 2014) y con el Código Alimentario Argentino (CAA; 1994; $\text{As} < 50 \mu\text{g L}^{-1}$), deteriora la calidad de las aguas

superficiales y subterráneas utilizadas como agua de bebida humana. En Argentina, el CAA mantendrá en vigencia un contenido de arsénico $<50 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta la finalización de los estudios epidemiológicos (Res. Conjunta 34/2019. Secretaría de Regulación y Gestión Sanitaria y Secretaría de Alimentos y Bioeconomía).

Independientemente de su fuente, la utilización de aguas arsenotóxicas afecta la salud humana. Además, estas elevadas concentraciones pueden ser una limitación importante debido al impacto sobre la agricultura y la ganadería desarrolladas a partir del abastecimiento con aguas con altos contenidos de As y otros oligoelementos asociados como por ejemplo F, V, B, Cd, U, Mo, etc. (Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación 2001, Cabrera et al., 2001; Perez Carrera y Fernandez Cirelli 2003, SENASA 2003).

La ingesta prolongada de aguas con As elevado implica un riesgo potencial para la salud a raíz del probable desarrollo de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), el que afecta a un elevado número de individuos en todo el mundo, estimado en 200 millones de personas (Bundschuh et al., 2008 b). La distribución de aguas arsenicales a nivel mundial se presenta en la Figura 1. Generalmente, los síntomas asociados al HACRE son más frecuentes en aquellas poblaciones con un alto nivel de pobreza, lo que solamente en Iberoamérica implica entre 2 y 8 millones de personas en situación de riesgo potencial (Bundschuh et al., 2008 a; 2008 b; Nicolli et al., 2012). En adición al impacto directo del consumo de agua con exceso de As en la salud pública, la arsenotoxicidad ha generado interés a raíz de la transferencia del As desde los

suelos y el agua hacia los cultivos, el ganado y su posterior incorporación a la cadena de alimentación humana (Xie y Naidu, 2006). El mayor riesgo para la salud humana deriva de la utilización de agua de bebida con As no aceptable ($>10 \mu\text{g L}^{-1}$ OMS; $>50 \mu\text{g L}^{-1}$ CAA). Sin embargo, el consumo de alimentos procedentes de producciones agrícolas, ganaderas y hortícolas desarrolladas aplicando aguas arsenotóxicas contribuiría en pequeñas cantidades a la ingesta diaria de As, el que se añadiría al aportado por el agua (Bundschuh et al., 2012; Perez Carrera et al., 2015). Con ello, se vería incrementado el riesgo potencial de adquirir a largo plazo patologías derivadas de la presencia de As y otros oligoelementos asociados (F y/o V). Según Pérez Carrera 2010, la leche no constituye una vía importante de incorporación de As a el organismo. Sus estudios muestran que las mayores concentraciones de As se registran en tejidos de los riñones e hígado ya que la mayor parte del As es excretado por la orina. En su opinión, si bien los casos más frecuentes de intoxicación son por medio del agua de bebida no se debería desconocer que la presencia de este elemento en los alimentos podría representar un potencial riesgo para el consumo.

Frecuentemente, el As está asociado a la presencia de flúor (F). En Argentina, el CAA establece $800 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1.500 \mu\text{g L}^{-1}$ como la mínima y la máxima concentración de F en aguas para consumo humano recomendada para aquellas zonas con una temperatura media anual cercana a 15°C . Asimismo, esta normativa sostiene un valor máximo de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para boro (B), el que fue modificado recientemente a $2.400 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS, 2008, 2018). No existe un

valor guía (OMS) ni un nivel máximo de contaminante (USEPA, 2014) para el vanadio (V).

El recurso hídrico subterráneo es también utilizado como bebida para el ganado, en el riego de cultivos extensivos, intensivos y bajo cubierta. Cuando se aplica en proyectos de irrigación de vegetales comestibles, el arsénico a determinadas concentraciones podría acumularse en los tejidos para luego formar parte de las cadenas alimentarias, dejando a la población expuesta también a la contaminación a través de la ingesta de alimentos de origen vegetal (Quintero et al., 2016; Queirolo et al., 2000; Nriagu, 1998). La exposición del ser humano a través de la ingestión de alimentos con niveles de arsénico, ocurriría a raíz de: 1- el consumo de productos derivados de la producción ganadera en la que se aplica aguas de bebida animal con arsénico, 2- producción de cultivos irrigados con aguas arsenicales, o bien, 3- procesos de cocción utilizando aguas con $As > 50 \mu g L^{-1}$. Perez Carrera et al. (2003) reportaron correlaciones positivas entre las concentraciones de As en las leches y en el agua utilizada para bebida animal y en la producción de forrajes, aunque hasta el presente, los valores hallados para las leches no representaron un riesgo para la salud. Por otra parte, Farías (2015) informa que en cultivos de arroz irrigados con aguas con arsénico alto (no se informa rangos de concentraciones), el contenido total de As en el grano fue elevado (concentración media de $0.10 mg kg^{-1}$, con una amplia distribución de concentraciones que varía de 0.02 a $0.28 mg kg^{-1}$) y correspondería a formas orgánicas menos tóxicas.

Además, el riego de cultivos con agua con concentraciones elevadas de As puede producir toxicidad en la planta disminuyendo su rendimiento. Bustingorri et al. (2014) indican síntomas de toxicidad en plantas de soja irrigadas con aguas con elevado As, el que no se acumularía en los granos pues las plántulas mueren antes a causa del stress oxidativo.

Ensayos en cultivos de tomate (*Solanum lycopersicum*) y de perejil (*Petroselinum crispum*), realizados en invernáculo y en suelos de textura franca y franco arenosa, a los que se aplicaron aguas de riego con concentraciones de As de $240 \mu\text{g L}^{-1}$, indicaron que la bioacumulación de As y su incremento en los tejidos son proporcionales a sus niveles en la fase soluble o en el suelo (Ribet, 2016). Los resultados arrojaron un contenido de As de $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ en el fruto de tomate, además, las plantas acusaron efecto fitotóxico a medida que se incrementó la concentración de este oligoelemento en el agua. Estos resultados coinciden con los hallados por Carbonell Barrachina et al. (1995). De acuerdo a Ribet (2016), la aplicación de agua de riego con concentraciones de As de $240 \mu\text{g L}^{-1}$ y de $480 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente redundó en un contenido de $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ y de $0,38 \text{ mg kg}^{-1}$ en las hojas de perejil. A diferencia del tomate, los ensayos demostraron que la acumulación de As en este tejido vegetal no superó el límite establecido por el CAA. No obstante, los resultados hallados sugieren que el consumo de estos vegetales podría significar un aumento en la ingesta diaria de As para la población residente en las zonas productivas.

1. 2. LA PROBLEMÁTICA DEL ARSÉNICO EN EL CONTEXTO MUNDIAL

A escala global (Figura 1) se han identificado más de 20 países afectados por diferentes niveles de toxicidad por As en el agua, entre los que se pueden mencionar Argentina, Bangladesh, Canadá, Chile, China, España, Hungría, India, México, Nueva Zelanda, Polonia, Sri Lanka, Taiwan y USA.

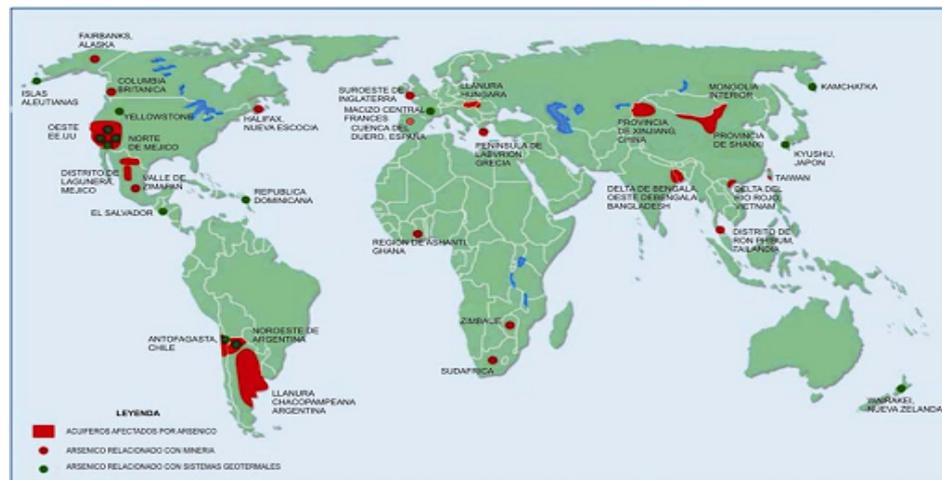


Figura. 1. Distribución global de acuíferos con alto contenido de arsénico.
Fuente: Smedley y Kinniburgh (2002 a).

Las regiones que se encuentran más expuestas al consumo de aguas As-tóxicas son Bangladesh, oeste de Bengal (India), Mongolia (China) y Taiwan. En Bangladesh, la concentración de As en aguas subterráneas excede ampliamente los $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (International Conference on Arsenic 1998), afectando un área extensa de 118.849 km^2 en la que viven 105×10^6 personas (superficie total: 148.393 km^2 ; población total: 120×10^6 personas) (Rahman et al., 2006; Litter et al., 2008).

En el oeste de Bengal, el área afectada por aguas arsenotóxicas cubre unos nueve distritos con 38.865 km^2 y expone a 50 millones de personas, de los cuales 6 millones consumen aguas con concentraciones superiores a los $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Chakraborti et al., 2004). Aquí, la presencia de arsénico excesivo se

atribuye a los sedimentos aluviales holocenos (arena, limo y arcilla, ricos en cuarzo, feldespato, illita y caolinita) los que evolucionan en una planicie deltaica con altos niveles de materia orgánica. De acuerdo con Anawar et al. (2002) y Mc Arthur et al. (2001), la presencia de elevado As en los acuíferos de Bangladesh se origina a través de mecanismos de disolución reductiva, en un ambiente geoquímico con acidez marcada, la que se asocia a elevados contenidos de sulfuros y a la presencia de niveles de turba intercalados en la columna pedosedimentaria.

Las cifras correspondientes a las poblaciones afectadas son igualmente elevadas y preocupantes en China con 1.355×10^6 de personas en riesgo, de las cuales 20.000 están diagnosticadas con hidroarsenicismo (Sun 2001). Por otra parte, en India existen alrededor de 6 millones de personas expuestas, entre ellas más de 2 millones de individuos son niños y, por ello, la salud individual, la salud pública y el futuro desarrollo regional se ven comprometidos.

1. 3. EL PROBLEMA DEL ARSÉNICO EN AMÉRICA LATINA

En las últimas décadas, el arsénico ha sido un tema de inquietud y de interés a nivel continental, nacional y regional debido a la naturaleza y severidad del conjunto de síntomas que deterioran la salud humana en varios países latinoamericanos, particularmente en aquellas áreas sin acceso a agua de red y como consecuencia de la ingesta, por largos períodos de tiempo, de agua con concentraciones de arsénico por encima de los niveles aceptables. En las zonas rurales, periurbanas y urbanas que no tienen acceso a aguas de buena calidad, este problema se torna más grave por la coexistencia del arsénico con

otros oligoelementos que pueden encontrarse por encima de los niveles de aptitud, como F, V, U, Mo etc. Si bien el flúor es necesario para la salud, por encima del límite de aptitud es nocivo. Estos contenidos elevados introducen un severo problema de salud pública a nivel global ya que, según datos actuales, alrededor de 100 millones de personas están en riesgo en Asia y 14 millones de personas estarían potencialmente afectados en América Latina, registrándose un alto impacto en Argentina (Litter et al., 2014).

En Latinoamérica, más de 4,8 millones de personas utilizan agua de calidad deteriorada por el As excesivo ($>50 \mu\text{g L}^{-1}$) (Bundschuh et al., 2008 a; 2008 b; Castro de Esparza, 2009). Los países más afectados son Argentina, Chile, Bolivia, El Salvador, Perú, México y Nicaragua, donde la problemática se conoce desde hace décadas. En tanto, más recientemente, el problema se detectó en Bolivia, Brasil, Ecuador y Colombia y seguramente se reconocerá en otros países a medida que las investigaciones avancen (Bundschuh et al., 2020). En la mayoría de ellos, el arsénico está presente en el agua subterránea principalmente como As de origen geogénico, vinculado en muchos casos con el vulcanismo en la Cordillera de los Andes (Sancha et al., 1998). La presencia de arsénico en México debe su origen a su inserción en un cinturón volcánico, razón por la que los suelos se han enriquecido en arsénico y las aguas subterráneas presentan concentraciones elevadas. No obstante ello, en este país, el uso de pesticidas orgánicos a base de arsénico en la agricultura y las actividades mineras también constituyen una fuente subsidiaria de contaminación de origen antrópico (Castro de Esparza, 2009; Rodríguez et al., 2017; Garcia et al., 2019)

En todos los casos, el As de origen natural presente en las aguas superficiales y subterráneas obedece al control ejercido por las litologías de las rocas, sedimentos y suelos en contacto con el agua. En algunos países, en los que prosperan actividades mineras o industriales, entre los que pueden mencionarse Chile, Bolivia, Brasil, Perú y Ecuador, se han identificado contaminaciones puntuales y de extensión más reducida, adjudicables a actividades antrópicas como, por ejemplo, el desarrollo de procesos electrolíticos de producción de metales. Las actividades de producción agrícola, pecuaria y hortícola desarrolladas a partir de la aplicación de aguas arsenotóxicas y de agroinsumos que portan arsénico son otra fuente de adición de As al suelo y a las aguas. Independientemente de la fuente de provisión, sea ella natural o antrópica, el riesgo de deterioro de la salud humana es siempre elevado.

1.4. ARSÉNICO EN ARGENTINA CON ÉNFASIS EN LA REGIÓN PAMPEANA SUR.

El conocimiento respecto del hidroarsenicismo en Argentina data desde el principio del siglo XX, y aunque han transcurrido más de 100 años desde la detección del primer caso en nuestro país, todavía no se ha podido alcanzar una solución definitiva en relación con la calidad del agua con As elevado y sus consecuencias sobre la salud de la población. En el año 1913, en pacientes de la localidad de Bell Ville (prov. de Córdoba) se relacionó, por primera vez, una patología con el consumo de agua con As. El gran número de casos ocurridos en esta ciudad hizo que se conociera como “enfermedad de Bell Ville”, la que

luego fue descrita por Ayerza (1917) quien la denominó arsenicismo regional endémico.

Los niveles de As en las aguas del acuífero libre de nuestro país (Figura 2) oscilan desde $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta más de $3.000 \mu\text{g L}^{-1}$. Las máximas concentraciones se han registrado en las provincias de La Pampa y Santiago del Estero, donde el arsénico alcanzó respectivamente hasta $5.300 \mu\text{g L}^{-1}$ (Nicolli et al., 2014) y $14.000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Storniolo, 26/01/2017 <http://radionacional.com.ar/con-filtros-buscan-reducir-el-arsenico-en-el-agua>. LR21 Santiago del Estero. Entrevista al Dr. A. Storniolo, Revelli et al., 2008), valores que son comparables a los reportados en las regiones asiáticas de Bangladesh e India (Villamil Lépori 2015), a pesar de lo cual el análisis de este problema en nuestro país ha recibido mucha menos atención.

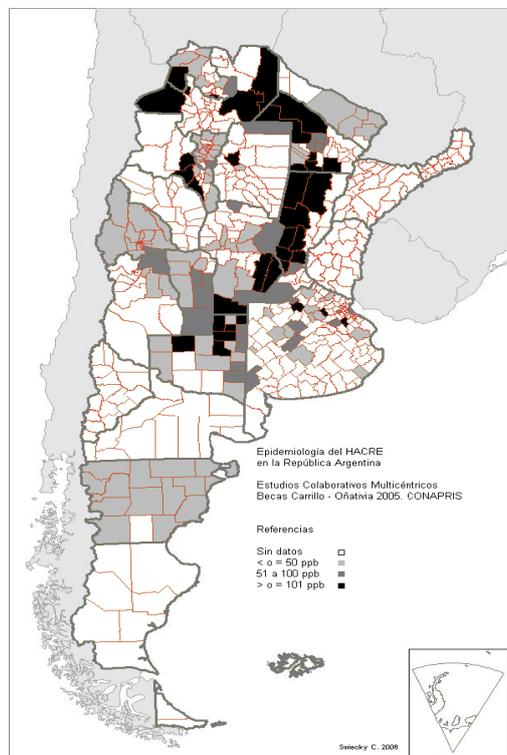


Figura 2. Áreas afectadas por As $>50 \mu\text{g L}^{-1}$, detectadas en Argentina hasta el año 2005 (CONAPRIS 2006).

Según datos colectados en el año 2001, la población afectada por esta problemática, en su mayoría residente en la llanura pampeana, era de alrededor de 1×10^6 personas, equivalente al 3% de la población total del país. Estudios posteriores determinaron que el número de habitantes residentes en zonas con aguas arsenicales asciende a aproximadamente 4 millones y representa un 10% de la población en riesgo potencial (Bundschuh et al., 2008, Villamil Lépori 2015).

La llanura Chaco-Pampeana es una amplia región geomórfica de más de 1 millón de km^2 , abarca desde el límite con Paraguay al norte hasta el dominio de la cuenca del río Colorado hacia el sur. Hacia el oeste está limitada por las Sierras Pampeanas y conforma una amplia planicie desarrollada en dirección este hasta la costa Atlántica. Comprende las provincias de Chaco, Formosa, Santiago del Estero, Entre Ríos, Santa Fe, Córdoba, San Luis, La Pampa y Buenos Aires. Esta región está densamente poblada, en sus sectores centrales se asientan importantes ciudades y ofrece un elevado potencial agrícola-ganadero e industrial que demanda elevados volúmenes de agua para usos diversos. En amplias zonas, este desarrollo estaría limitado a causa de la presencia de altas concentraciones de arsénico (As), flúor (F) y otros oligoelementos (B, V, Se, Mo) en aguas superficiales y de los acuíferos libre y confinado, las que sin tratamiento resultan inadecuadas para el consumo humano, del ganado y el riego. Según Bundschuh et al. (2008 b), la población en riesgo puede ser urbana, periurbana y rural. Generalmente, esta última no tiene posibilidades de tratar el agua para disminuir las concentraciones de arsénico o acceder a fuentes alternativas de buena calidad. Arsénico y flúor

frecuentemente correlacionan, por ende, el HACRE puede asociarse a la fluorosis dental o esquelética (Durán et al., 2017, De la Sota et al., 1997).

Paulatinamente, además de la localidad de Bell Ville, se corroboró As excesivo en otras áreas en las que el agua subterránea es un recurso fundamental. Al presente, las provincias más afectadas son Chaco, Salta, Córdoba, Santiago del Estero, La Pampa, Tucumán y Buenos Aires. En esta última, la presencia de arsénico se extiende hasta el extremo sudoccidental de la llanura pampeana en la que se enmarca la región de Bahía Blanca donde, de acuerdo a estudios realizados por Paoloni et al. (2000), se halló una importante presencia de arsénico en las aguas superficiales con concentraciones que varían desde $10 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta un máximo de $130 \mu\text{g L}^{-1}$, con mayor frecuencia en el rango $10 \mu\text{g L}^{-1}$ - $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Por otra parte, la mayoría de las muestras de aguas del acuífero libre están afectadas con As, el que varió entre $7 \mu\text{g L}^{-1}$ y $302 \mu\text{g L}^{-1}$, con concentraciones más frecuentes en el rango $70 \mu\text{g L}^{-1}$ - $90 \mu\text{g L}^{-1}$. En esta región, la cuenca del Arroyo el Divisorio situada en el partido de Coronel Pringles (Pcia. Buenos Aires) en la zona sur de la llanura pampeana, es relevante ya que sus aguas tanto superficiales como del acuífero freático, están afectadas con As elevado entre 18 - $72 \mu\text{g L}^{-1}$ y 10 - $114 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente y descargan en el Dique Paso de las Piedras (Espósito 2014). Este embalse fue construido debido al incremento progresivo de la población en las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta y con la finalidad de abastecer de agua potable a ambas ciudades y al polo petroquímico establecido en la primera. La existencia de As asociado a otros oligoelementos tóxicos en el flujo superficial y

subterráneo aportado por el arroyo El Divisorio al reservorio ha impulsado el desarrollo del presente estudio.

1.4.1. Características hidroquímicas de los principales acuíferos en la provincia de Buenos Aires.

En la provincia de Buenos Aires, la complejidad de la litoestratigrafía repercute en la heterogeneidad de la hidrogeoquímica de los principales acuíferos Post-Pampeano (libre), Pampeano (libre/acuitardo) y Puelche (semiconfinado/confinado). Ellos están respectivamente alojados en la Formación Pampeano (acuitardo) y en la Formación Puelche (acuífero confinado; techo: arcillas basales del Pampeano; piso: arcillas de las formaciones Paraná y Olivos) (Auge, 2004, 1986). El acuífero Pampeano cubre una amplia zona de la llanura pampeana y constituye la principal fuente de abastecimiento de aguas subterráneas en las áreas meridionales donde el acuífero Puelche, portador de agua de buena calidad, no está presente. Las aguas del acuífero Puelche, de tipo bicarbonatadas sódicas, son mayormente aptas para el consumo y usualmente tienen $As < 10 \text{ ug L}^{-1}$ y $F < 1.500 \text{ ug L}^{-1}$ aunque, hacia la descarga, su calidad se ve deteriorada por salinidad.

El acuífero Pampeano aloja aguas bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas en el sentido de flujo desde las nacientes hacia la costa o zona de descarga, con concentraciones de As desde 40 a 5.000 ug L^{-1} en la provincia de La Pampa, de $100\text{-}300 \text{ ug L}^{-1}$ en la costa atlántica, altas concentraciones de F (La Pampa: $30\text{-}29.200 \text{ ug L}^{-1}$; S-SO de la provincia de Buenos Aires: $> 15.000 \text{ ug L}^{-1}$), B (La Pampa: $460\text{-}14.000 \text{ ug L}^{-1}$) y otros oligoelementos (V, Mo,

Cr, U, Se, Zn, Cu) calificando su grado de toxicidad desde moderado hasta severo. En tanto, los valores de As y F para el acuífero Puelche se hallan dentro de los rangos permitidos ($As < 10 \text{ ug L}^{-1}$; $F < 1.500 \text{ ug L}^{-1}$) (Bundschuh et al., 2008 b).

Hacia el SO de la provincia de Buenos Aires, la presencia de As está relacionada con aguas en las que la conductividad eléctrica específica (CEE) es $>1.000 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ y, además, tienen $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ entre los cationes y HCO_3^- predominante entre los aniones.

El As excesivo en los acuíferos freáticos del sur bonaerense está vinculado con la geodisponibilidad en los sedimentos loésicos calcáreos del Pampeano (de edad Plio-Pleistoceno) y en los materiales parentales Post-Pampeanos (de edad Holoceno) de tipo loésico y origen eólico, los cuales pueden o no haber sufrido re-transporte aluvial, e integran las secuencias pedo-sedimentarias en las que se aloja el acuífero freático (Blanco et al., 2006; Nicolli et al., 2012).

1.4.2. Arsénico en la secuencia geopedológica de las áreas del sur pampeano

La hidroquímica de la zona no saturada está parcialmente, ligada a la composición mineralógica de los suelos y sedimentos más superficiales en la zona de infiltración del agua, razón por la que debe destacarse que la participación edáfica respecto del aporte y la distribución de elementos contaminantes hacia los acuíferos freáticos es relevante (Blanco et al., 2008).

Diversos autores han vinculado los excesos de As en los acuíferos pampeanos a la presencia de vidrio y de ceniza volcánica en las litologías que los contienen (Nicolli et al., 2012). Si bien minerales de origen volcánico y proporciones variables de vidrio volcánico, particularmente de tipo ácido, coexisten en la asociación mineral del loess y de los sedimentos loess-derivados, en las áreas meridionales de la región pampeana no se han reconocido espesas capas de cenizas volcánicas intercaladas en la sucesión sedimentaria. No obstante, existen registros de contenidos de As en la fase sólida que varían sus concentraciones entre 6 mg kg^{-1} , comparables con los tenores normales registrados para la corteza terrestre, hasta $> 40 \text{ mg kg}^{-1}$ (Nicolli et al., 2012; Bia et al., 2017).

La fuente de aporte de As y su permanencia en el acuífero, incrementando la concentración hasta niveles tóxicos, está íntimamente relacionada con su partición en la granulometría de los suelos-sedimentos y con las condiciones físico-químicas de la fase acuosa. El comportamiento del As liberado de la estructura cristalina resulta complejo y está influenciado por los procesos de superficie en la fracción granulométrica más fina (Violante y Pigna, 2002; Wenzel y Blum, 1992).

CAPÍTULO 2

2. PLANTEO DEL PROBLEMA, OBJETIVOS GENERALES E HIPÓTESIS DE TRABAJO

La principal vía de acceso de As al organismo humano es la utilización de aguas de bebida con elevado contenido causantes del HACRE, el que comprende un conjunto de patologías tales como lesiones dérmicas, cáncer en tejidos blandos, neuropatías periféricas y vasculopatías periféricas (Besuschio et al., 1980; Hopehayn-Rich et al., 1996). Estudios recientes efectuados en pobladores rurales de la región de Bahía Blanca, específicamente en quinteros de la localidad de General Daniel Cerri, han confirmado As en orina (Carignano et al., 2013) indicador temprano de afección por este elemento en el ser humano. Considerando su efecto acumulativo en el organismo a través del tiempo, la importancia de esta problemática justifica el desarrollo de investigaciones orientadas a la comprensión de la variabilidad espacio-temporal en las aguas, en los suelos y sedimentos y al entendimiento de la génesis del exceso de As que afecta la calidad de las aguas (Abuawad et al., 2021; Ahsan et al., 2006). La exposición al As no sólo ocurre por medio de la ingesta de aguas con este elemento, también puede involucrar otras fuentes de aporte entre las que se contempla, tal como se expresó previamente, la irrigación de cultivos y la producción ganadera desarrollada con aguas arsenotóxicas, de modo que el As también llega al ser humano a raíz de su transferencia a vegetales, carnes y leches utilizados en la dieta básica (Laparra et al., 2009).

Independientemente de su origen natural o antropogénico, el riesgo es alto cuando las concentraciones exceden 10 ug L^{-1} en aguas de bebida humana (OMS) ó 50 ug L^{-1} para consumo humano (CAA) y animal (Sec. de Recursos

Hídricos de la Nación). En las poblaciones expuestas al arsénico por períodos de tiempo muy prolongados, existe riesgo de deterioro en las condiciones de salud, consecuentemente, puede verse reducida la productividad individual impactando en los ingresos familiares y repercutiendo en posteriores problemas socio-económicos.

Específicamente en relación con el As, se ha determinado que su entrada en solución ocurre en un ambiente geoquímico influenciado por varios factores como son aquellos ligados al carácter hidráulico del acuífero (Nicolli et al., 2012; Blanco et al., 2006), a los vinculados a la circulación del flujo del agua, a las propiedades físicas y químicas de los sedimentos portadores, así como a la profundidad de captación, la recarga y el tiempo de residencia del agua con los sedimentos hospedantes. Comparado con el tratamiento conferido a las regiones de Asia-Pacífico (Benner, 2008; Von Brönssen et al., 2008; Winkel et al., 2008; Bibi et al., 2007; Bibash et al., 2007; Seddique et al., 2008 y muchos otros), esta información es actualmente inexistente para los acuíferos del SO pampeano o bien escasa (Blanco et al., 2008; Blanco et al., 2006) y muy dispersa en trabajos de temáticas distintas de la geopedología.

La geología, la geomorfología y las relaciones suelo-paisaje definen geoambientes en los que las unidades hidrológicas superficiales y subterráneas se interrelacionan en sus respectivas cuencas condicionando el funcionamiento hidrológico regional y la expansión de la arsenotoxicidad (Van Geen et al., 2008; Takaaki et al., 2008; Markow et al., 2007). La circulación del agua a través de diferentes formaciones geológicas transmite su impronta a la

composición hidroquímica (Fernández Turiel et al., 2005) por ende, la litoestratigrafía de los acuíferos multicapa Pampeano (libre/acuitardo) y Postpampeano (libre) incide en dicha complejidad hidroquímica del sur pampeano. Asimismo, la magnitud de las concentraciones de As en el agua subterránea está, al menos parcialmente, controlada por el espesor y la anisotropía de la zona no saturada (ZNS), tramo extendido entre la superficie terrestre y el nivel freático e integrado por los niveles edáficos más las unidades geológicas identificables. A pesar de que la ZNS no contiene agua disponible para el consumo, hidrológicamente es un factor de control de la infiltración desde el tope del suelo hasta el nivel freático, funcionando como el medio poroso en el que ocurre la transferencia del flujo hídrico y los procesos bio-físicoquímicos en la interfase agua-constituyentes minerales (Tapias et al., 2005; Blanco et al., 2006).

La comprensión de la problemática de la existencia del arsénico y otros iones en las aguas de los acuíferos, requiere el estudio de los procesos geopedológicos de la ZNS que aporta información a la presencia del As. En apariencia, la concentración de As de origen no antropogénico en la región pampeana sur es anárquica y está vinculada particularmente, aunque no exclusivamente, a los acuíferos de naturaleza loésica (Blanco et al., 2006). Diversos autores han supeditado el origen del As en las aguas subterráneas a la existencia de vidrio y ceniza volcánica entre los constituyentes minerales de los sedimentos loésicos (Nicolli et al., 2001; Morrás et al., 2002; Smedley, et al., 2002; Blanco et al., 2007). Sin embargo, los tenores de As en los sedimentos loésicos en general y del vidrio volcánico en particular no son

elevados, por otra parte, resultan comparables a los contenidos considerados normales en la corteza terrestre. Si bien existen trabajos en los que se muestra elevado As en el agua ligado a un alto contenido en la fase sólida, esta relación no es lineal. Por ende, la geodisponibilidad de As en suelos-sedimentos no explicaría per-se la arsenotoxicidad de las aguas

En la cuenca del Arroyo El Divisorio (Figura 3), las condiciones medioambientales, particularmente las secuencias geopedológicas y la hidroquímica del acuífero freático, introducen riesgos en la salud derivados de la explotación como agua de bebida humana del agua subterránea somera naturalmente afectadas con altas concentraciones de arsénico. Como objetivo general se propone evaluar la geodisponibilidad de As en la fase sólida de suelos/sedimentos en la zona de infiltración e identificar las propiedades del medio geoquímico que controlan su solubilidad e ingreso a la fase acuosa. Con ello se pretende identificar la/las fuentes de abastecimiento de As al agua subterránea y determinar el riesgo potencial sobre la salud de la población derivado de la utilización del agua en el área estudiada.

Considerando la documentación científico-técnica que demuestra la influencia negativa del arsénico en la salud humana, es importante el estudio de su presencia y distribución en la cuenca del Arroyo El Divisorio a fin de generar información de base para que, a partir de la situación actual, se puedan remediar y/o prevenir acontecimientos derivados de la calidad del agua. Este arroyo aporta su carga iónica al Dique Paso de las Piedras (Figura 3), fuente fundamental de provisión de agua a zonas densamente pobladas. Las

investigaciones de las fuentes de aporte al dique son de interés tanto en lo que respecta a la disponibilidad del recurso como a su calidad ya que, en épocas de sequías prolongadas, ambas pueden resultar afectadas.

Se plantean las siguientes hipótesis:

- En el tramo de infiltración, los suelos/sedimentos de la zona no saturada (ZNS) contribuyen al aporte de As al acuífero freático. Su geodisponibilidad y partición en las fracciones granulométricas responden a la dinámica sedimentaria.
- La fracción total de arena del loess Pampeano y Post-Pampeano constituye la fuente primaria de provisión de As al agua. En esta fracción, el vidrio volcánico, considerado la fuente de provisión más importante, no es el único mineral aportante a los recursos hídricos del SO pampeano. La asociación mineral de la fracción arcilla también conforma una fuente relevante de aporte de As al agua subterránea.
- Los procesos de meteorización y pedogénesis controlan la liberación del As hospedado en la fase sólida y su posterior distribución intraperfil e interperfiles. La naturaleza del medio geoquímico es determinante de la solubilidad del As y sus especies predominantes en el acuífero freático.
- La distribución geográfica de las altas concentraciones con arsénico y su magnitud son funciones de factores locales geomorfológicos, edáficos, hidroquímicos y del tiempo de residencia del agua en contacto con las litologías hospedantes del acuífero.

- Existe riesgo carcinogénico potencial derivado de la utilización de aguas arsenotóxicas como bebida de la población, el que se incrementa hacia los tramos distales de la cuenca.

En base a lo expuesto, los objetivos particulares de esta investigación han contemplado:

1- Evaluar el rol de los materiales parentales loésicos y los suelos de la zona no saturada en la incorporación del As a los procesos geoquímicos del agua subterránea, en la cuenca del arroyo El Divisorio.

2- Examinar la mineralogía de las fracciones granulométricas arena y arcilla de los sedimentos-suelos en la zona no saturada con el propósito de identificar la fuente de provisión de As y otros oligoelementos que pueden ser liberados a los recursos hídricos. La fracción arena aporta información respecto de los minerales portadores de As como fuente de provisión. En tanto, la fracción más fina refleja la incidencia de la pedogénesis en los contenidos de As de la fracción coloidal.

3- Evaluar las interacciones entre las litologías del sedimento-suelo y el agua en el acuífero freático. Analizar la hidroquímica y establecer relaciones entre la calidad de las aguas subterráneas y la fase sólida enfatizando en los contenidos de As, su distribución espacial y en los grados de afectación del agua por arsenotoxicidad.

4- Evaluar el riesgo carcinogénico potencial derivado de la utilización de agua arsenotóxicas como bebida de la población residente en los distintos tramos de la cuenca estudiada.

CAPÍTULO 3

3. FACTORES DEL MEDIO GEOGRÁFICO Y METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3. 1. ÁREA DE ESTUDIO

3.1.1. Ubicación y litologías del área de estudio

La región en estudio está situada en la zona sur de la llanura pampeana y, más específicamente, comprende la cuenca endorreica del A° El Divisorio, la que abarca una superficie de 400 km² aproximadamente (Figura 3). El A° El Divisorio tiene sus nacientes en las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, sistema que ofrece una gran variedad de litologías, las que sintéticamente se presentan en la Tabla 3.

Las litologías de la base de la secuencia, consistentes en granitos, sienitas, esquistos, gneises, milonitas, calizas cristalinas y riolitas deformadas y metamorizadas, conforman el basamento impermeable (Harrington, 1947).

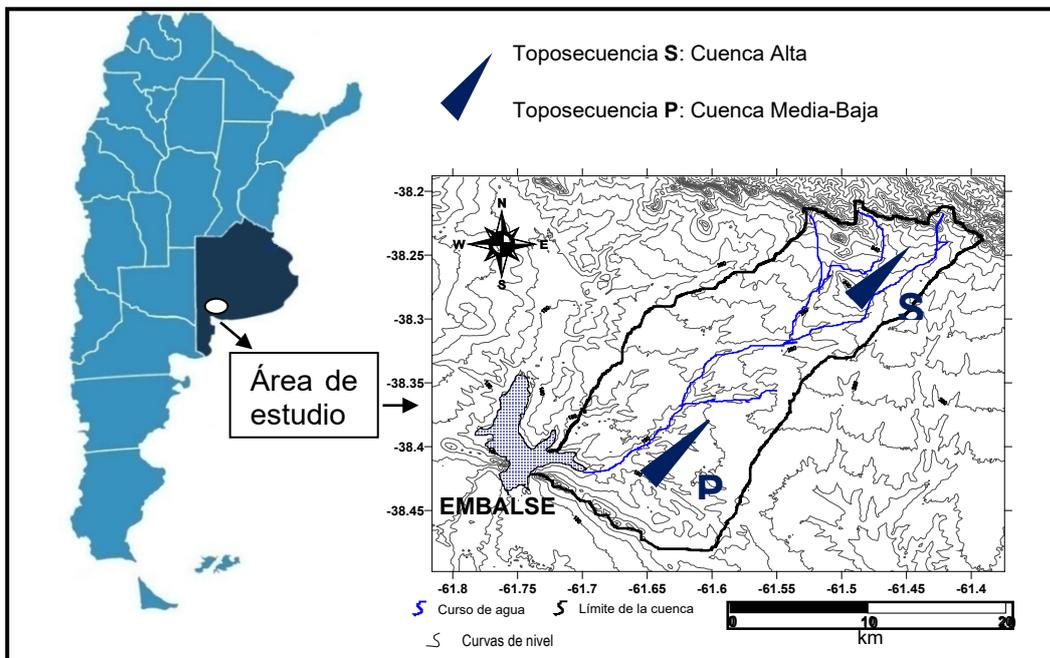


Figura 3. Ubicación del área de estudio

Tabla 3. Estratigrafía y litologías del Sistema de Ventania, simplificada de Harrington (1947).

Grupo	Formación	Litología	Ambiente	Edad	
Areniscas pardas (Plioceno), depósitos loésicos de la Formación Pampeano (Plio-Pleistoceno), sedimentos eólicos post-Pampeanos y depósitos aluviales de granulometría variable (Holoceno)					CENOZOICO
	Conglomerado Abra	Conglomerados rojos con clastos, muy poco seleccionados	Depósitos de ladera	Mioceno	
Grupo Pillahuincó	Tunas	Areniscas silíceas, lutitas y limolitas con escaso contenido fosilífero	Glacimarinino a deltaico costero postglacial	Pérmico	PALEOZOICO
	Bonete	Areniscas y limolitas con moldes de braquiópodos y restos de plantas Glossopteris y Gangamopteris		Carbónico	
	Piedra Azul	Areniscas granodecrecientes			
	Sauce Grande	Depósitos diamícticos gruesos y muy gruesos			
Grupo Ventana	Lolén	Areniscas muy finas, intercalaciones de filitas y esquistos seguidas de un nivel rico en braquiópodos	Plataforma estable	Devónico	
	Providencia	Bancos potentes de cuarcitas rosadas			
	Napostá	Areniscas gruesas, ortocuarcitas de grano fino y muy fino			
	Bravard	Escasos conglomerados basales y areniscas gruesas			
Grupo Curamalal	Hinojo	Depósitos de arcilla	Plataforma estable hasta depósitos deltaicos	Ordovícico – Silúrico	
	Trocadero	Areniscas			
	Mascota	Areniscas			
	La Lola	Conglomerados basales			
Basamento Cristalino		Granitos, sienitas, esquistos, gneises, milonitas, calizas cristalinas	Intrusiones expuestas en afloramientos aislados	Cámbrico inferior Precámbrico superior-Proterozoico-	PRECAMBRICO

En esta región, el sistema de Ventania es el único relieve positivo que se comporta como un centro de dispersión de los flujos de las aguas superficiales

y subterráneas generados por lluvias (Paoloni et al., 1988; Espósito et al, 2008). La cuenca del A° El Divisorio colecta aguas del sistema de Pillahuincó integrando un sistema de drenaje dendrítico. Su cauce es abarrancado y ha sido elaborado en la cubierta sedimentaria loésica de la Formación Pampeano (Luque et al., 1979; Paoloni et al., 1988). En su extensión, de unos 40 km, el curso principal recibe las aguas de la vertiente occidental de la Sierra de Pillahuincó y tiene una corriente permanente de caudales variables en función de la estacionalidad de las precipitaciones. Originalmente desembocaba en el curso principal del Río Sauce Grande y actualmente desagua en el Embalse Paso de las Piedras (38° 25' S y 61° 45' O). De acuerdo con Espósito (2014), no se cuenta con datos de variabilidad de caudales medios del arroyo El Divisorio ya que se tiene una serie histórica muy corta (2004-2009). No obstante, se determinaron caudales de 0,56 m³ s⁻¹ en 2004 (991 mm Precip. media anual), 0,45 m³ s⁻¹ en 2005 (528 mm de Precip. media anual), 0,52 m³ s⁻¹ en 2006 (659 mm Precip. media anual) y 0,53 m³ s⁻¹ en 2007 (722 mm Precip. media anual).

3.1.2. Estratigrafía de la cuenca del Arroyo El Divisorio.

El desarrollo de la pequeña cuenca del arroyo El Divisorio, el que como tributario de orden 4 integra la cuenca del río Sauce Grande, está estrechamente ligada a la evolución geológica del área estudiada. La historia geológica de este último contempla la existencia de, al menos, tres episodios de incisión y relleno del valle fluvial expresados en el desarrollo de tres terrazas, de las cuales en El Divisorio se ha detectado solo una bien preservada. El valle del arroyo El Divisorio, al igual que otras áreas fluviales de la región,

funciona como un área de transporte y sedimentación. Estos procesos son altamente dependientes de la competencia y de la capacidad de transporte del arroyo en función de la variabilidad de las características climáticas, particularmente aquéllas acontecidas durante el Holoceno y hasta la actualidad (Zavala y Quattrocchio, 2001).

En el ámbito del área estudiada, los afloramientos más antiguos (Tabla 3) están constituidos por las rocas del grupo Pillahuincó y, más específicamente, por las litologías de la Formación Tunas de grano fino de tipo filítico, lutitas y limolitas estratificadas, expuestas en superficie en el abra El Despeñadero (Figura 4). En algunos casos, están atravesadas por frecuentes venas de cuarzo, generadas por procesos de silicificación de baja temperatura (Figura 5) (Amiotti et al., 2014). Este conjunto resultó afectado por una intensa deformación ocasionada por tectonismo, plegamiento y milonitización. Son habituales las diaclasas con orientación expresada en, al menos, tres direcciones, horizontales, verticales e inclinadas. El grupo Pillahuincó, él que evolucionó desde el final del Carbónico hasta el Pérmico, conforma el tramo superior del Sistema de Ventania que culmina con la Formación Tunas (Pérmico) (Harrington 1947).

Desde el punto de vista hidrogeológico se comporta como parte del basamento impermeable, no obstante, ofrece permeabilidad secundaria generada por la presencia de las fracturas y diaclasas, las que facilitan la infiltración de las precipitaciones que alimentan el acuífero más cercano a la superficie. Lateralmente, se registra un cambio marcado en los materiales, identificándose

depósitos loésicos de la Formación Pampeano y del Postpampeano, de origen eólico, suprayaciendo en discordancia erosiva a la Formación Tunas. Este cambio denota un contacto lítico que alude a una diferencia significativa en las edades de ambos materiales, abarcando un lapso de tiempo extendido desde el Pérmico (Formación Tunas), el Plio-Pleistoceno (Formación Pampeano) y el Holoceno (Post-Pampeano) hasta la actualidad (Harrington, 1947; Zavala y Quattrocchio, 2001).



Figura.4. Abra El Despeñadero: Formación Tunas



Figura.5. Abra El Despeñadero. Venillas de cuarzo.

El relleno del valle se concretó a raíz de una mayor disponibilidad de sedimentos fluviales durante el Cuaternario, aportados por el aluvionamiento frecuente, por la recepción de sedimentos a partir del escurrimiento lateral desde las laderas y por el transporte debido a la acción gravitatoria en la base de las mismas, materiales que subyacen a sedimentos loéssicos de origen eólico o sus retransportes. Estas litologías son determinantes de las múltiples relaciones suelo-paisaje observadas en la cuenca estudiada.

En los sedimentos aluviales que rellenan el valle predominan las texturas moderadamente finas, desde franco limosas hasta franco arcillo limosas. Hacia la cuenca media-baja se identifica, en la base de los suelos asociados a la llanura de inundación, una capa de grava muy fina de modo que, hacia el sector superior de los depósitos, evoluciona una secuencia granodecreciente. Dentro de las secuencias aluviales se han identificado perfiles poligénicos con suelos enterrados, vinculados a una etapa de mayor pluviosidad en la región e indicadores de un período de mayor estabilidad del área.

Es habitual la presencia de depósitos loéssicos potentes, identificables tanto en las planicies interfluviales como formando parte de las secuencias sedimentarias de relleno de valle. Los sedimentos loéssicos se correlacionaron con la Formación Saavedra (Rabassa 1989) y los sedimentos aluviales se homologaron a la Formación Chacra La Blanqueada (Rabassa 1989, Zavala y Quattrocchio 2001).

La Formación Saavedra ha sido reconocida en los tramos más superficiales de las secuencias estratigráficas de las divisorias de aguas en distintas posiciones

dentro de la cuenca del Río Sauce Grande (Bidart 1996; Borromei 1988), así como en las planicies interfluviales del sur bonaerense (Grill 1993; Amiotti et al., 2001; Blanco et al., 2004; Blanco y Stoops 2007).

Siguiendo a Rabassa (1989), el material parental de los suelos de los planos de interfluvio se ha asignado a la Formación Saavedra-Miembro Superior, de edad Holoceno. En tanto, asignó una edad Holoceno tardío hasta tiempos históricos para la Formación Chacra La Blanqueada de relleno de valle. En la cuenca de El Divisorio, no se han identificado los depósitos de arenas finas a medias correspondientes a la Formación Matadero Saldungaray, reconocidos en otras cuencas aluviales del sur de la provincia de Buenos Aires. Los depósitos loésicos se relacionarían con un período asociado a un desmejoramiento climático, hacia condiciones de mayor aridez y a la prevalencia de pulsos de erosión-depositación, principalmente de origen eólico, los que han incidido en la distribución espacial de los constituyentes minerales.

3.1.3. Clima–Pedoclima

El clima regional es transicional entre el húmedo templado y el subhúmedo seco. La precipitación media anual es de 750 mm (1914-2009) y la temperatura media anual alcanza los 14°C con una media de verano de 20°C y una media de invierno de 8°C (Paoloni et al., 1988). Las precipitaciones se distribuyen regularmente durante el año y la estación seca es limitada. El pedoclima es údico-térmico, con menos de 45 días consecutivos y menos de 90 sin humedad acumulados en una estación. Hacia el SO, el régimen de humedad del suelo es transicional al ústico con una marcada distribución estacional de las

precipitaciones y una mayor expresión del período seco. La estación seca comprende el invierno (junio, julio y agosto) y parte del verano cuando la evapotranspiración es considerablemente superior, ya que a pesar del mayor nivel de lluvia en enero, marzo y abril, en este período existe un déficit crítico de agua debido a una mayor demanda de la vegetación.

Espósito (2014) realizó el balance hídrico en la cuenca de interés utilizando el Método de Thiessen, con tres muestreos distintos, uno en invierno del 2008, en el cual las precipitaciones fueron escasas sumado a años previos de bajo régimen pluviométrico. El segundo en otoño, también con precipitaciones insignificantes para la recarga del sistema y el tercero en primavera-verano, con un leve aumento de las lluvias en los meses de noviembre y diciembre, ambos durante la campaña 2009 (Tabla 4).

La evapotranspiración real, la que representaría aproximadamente el 97% de la precipitación, constituyó la pérdida de agua más importante de la cuenca. Aproximadamente, el 3% de los excesos pluviométricos alimentarían los escurrimientos superficiales y subterráneos del sistema. Por último, de la lámina anual precipitada sobre la cuenca, sólo un 7% escurre superficialmente y alrededor de un 15% constituye la infiltración eficaz que alimenta al flujo subterráneo (Espósito, 2014).

Tabla 4. Balance Hídrico de la cuenca del arroyo El Divisorio (Espósito, 2014).
Método de Thiessen

Mes	Pp (mm)	Etp (mm)	Var. De reserva	RU	Etr (mm)	Excedentes	Déficits
Julio	35,8	18,5	17,3	70	18,5	17,3	
Agosto	36,9	28,6	8,3	70	28,6	8,3	
Septiembre	60,5	42	18,5	70	42	18,5	
Octubre	104,7	63,4	41,3	70	63,4	41,3	
Noviembre	87,1	85,8	1,3	70	85,8	1,3	
Diciembre	94,1	130,4	36,3	33,7	130,4		
Enero	74,8	147,1	72,3	0	108,5		38,6
Febrero	91,1	100,7	9,6	0	91,1		9,6
Marzo	66,6	93,4	26,8	0	66,6		26,8
Abril	52,8	42	10,8	10,8	42		
Mayo	16,4	29,6	13,2	0	27,2		2,4
Junio	10,6	19,2	8,6	0	10,6		8,6
Total	731,4	800,7			714,7	86,7	86

3.1.4. Relieve y Gemorfología del área estudiada.

El área de estudio se caracteriza por el desarrollo de sierras de escasa altura, las que solo en algunos casos superan los 1.100 msnm. Los cerros de mayor altitud son el Tres Picos (1.239 msnm) y el cerro Ventana (1.136 msnm), este último confiere el nombre al cordón montañoso. El Sistema de las sierras de Ventania, también llamado Sierras Australes, es un conjunto montañoso de 188 km de longitud situado al sudoeste de la provincia de Buenos Aires y orientado NO-SO. Se extiende desde la ciudad de Púan hasta Indio Rico en el Partido de Coronel Pringles. Otros cerros importantes, con altitudes que superan al encadenamiento de Tandilia, son Cura Malal Chico (1.000 msnm), Cura Malal Grande (1.037 msnm), Napostá Grande (1.108 msnm).

Este relieve de serranías se identifica particularmente en el tramo correspondiente a la cuenca alta del arroyo El Divisorio, reconociéndose aquí

cerros de menor altitud constituidos por las litologías del sistema de Pillahuincó, las que ofrecen escasa resistencia a los procesos erosivos en virtud de la granulometría pelítica predominante en las formaciones que lo integran. Si bien el curso del arroyo El Divisorio no es muy extenso, en las nacientes el valle es amplio y se vuelve profundo en adyacencias al cauce. En este tramo de la cuenca alta, los interfluvios se presentan alomados con un relieve mucho más ondulado que en el tramo medio bajo de la cuenca. Son frecuentes aquí los afloramientos rocosos constituidos por filitas y esquistos pertenecientes a las últimas estribaciones del sistema de Pillahuincó. Estas litologías se reconocen particularmente en el Abra El Despeñadero. En algunos casos, limitan la profundidad efectiva de los suelos y, en otros, dan origen a la rocosidad expuesta en su superficie. Lateramente, las laderas del valle adosadas a los interfluvios son irregulares, complejas, de longitud media y tienen un pronunciado gradiente. No obstante, en los segmentos altos estas geoformas son más cortas, de exposición E, lineales, convexas y convexo-cóncavas. Aquí las pendientes tienen un gradiente del orden del 3% y hacia la ladera baja, en la zona de contacto con la terraza del valle, se vuelven más uniformes (0,5%) y de mayor extensión.

En la cuenca alta no se observa evolución de una llanura de inundación, sin embargo, se identifica una terraza abarrancada, la que ha funcionado como una antigua llanura de inundación al presente inactiva. Su génesis responde a un cambio en el nivel de base del arroyo y su caudal es variable en función de la estacionalidad de las precipitaciones (Luque et al., 1979; Espósito et al., 2008). Aunque la causa de la modificación del nivel de base no es clara, de

acuerdo a Zavala y Quattrochio (2001), puede adjudicarse a un cambio climático regional ligado a una mayor oferta pluvial que la actual. Hacia el borde de la barranca, son marcados los rasgos de erosión hídrica evidenciados por el fuerte desarrollo de cárcavas hacia el cauce del Arroyo (Figura 6).

El relieve de los interfluvios correspondientes a las áreas de la cuenca media-baja ofrece una menor complejidad, comparados con las nacientes en la cuenca alta, y se presentan aquí como planos normales ($<0,5\%$) muy extensos. Por otra parte, las laderas del valle expuestas al norte son más largas y simples, con un gradiente $>0,5\%$. No obstante, en algunos sectores de estas laderas las pendientes complejas son predominantes. El relieve superficial de las laderas está modelado por escasos surcos de erosión poco expresados. Asimismo, en estas posiciones del paisaje se identifica una terraza de menor extensión, más plana ($<0,5\%$) y baja que en el área de las nacientes. En este segmento de la cuenca media-baja, ha evolucionado una llanura de inundación plana a muy suavemente ondulada y de amplitud limitada, la que constituye una zona dinámica de depositación de los materiales transportados por el arroyo. El desnivel entre la terraza y la llanura de inundación es de aproximadamente 1,5 a 2 m. Al presente, esta geoforma está sometida al aluvionamiento periódico, identificándose suelos más antiguos sepultados, la presencia de discontinuidades litológicas incluidas en las secuencias de horizontes, destacándose la existencia de una capa de grava fina en la base de los suelos asociados a esta posición en el paisaje.

Los valles de los ríos y arroyos más importantes de la región estudiada, tienen recorridos mucho más extensos y caudales más importantes que el Arroyo El Divisorio. Uno de ellos es el Río Sauce Grande, el que recorre 58,34 km desde las nacientes hasta la desembocadura y alcanza un caudal máximo de $33 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Gil 2009). En tanto, el arroyo El Divisorio, de 40 km de longitud alcanza un caudal máximo de $26,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Espósito, 2014). Por esta razón, en ellos, es factible identificar con mayor claridad tres zonas evolutivas, las que corresponden a la zona de aporte de agua y de material sedimentario, la zona de transporte o áreas de tránsito del sedimento y la zona de depositación o acumulación de la carga transportada.

Localmente, esta zonación no resulta tan precisa para el Arroyo El Divisorio, el que por ser un afluente del río Sauce Grande, inicia su recorrido en un sector correspondiente a la finalización del tramo alto e inicio del tramo medio de la cuenca de este último, los que funcionan como área de provisión de sedimento. A raíz del corto desarrollo de la cuenca El Divisorio, no ha sido posible definir el área de tránsito de sedimentos de modo que, en este sistema fluvial, el tramo medio-bajo actúa simultáneamente como zona de tránsito y de depositación del material erodado de las geoformas asociadas a la cuenca alta. Los procesos erosivos afectan particularmente a la terraza asociada a ese tramo del valle y esta geoforma actúa al presente como fuente de aporte sedimentario (Figura 7).



Figura 6. Cuenca Alta. Vista panorámica.



Figura 7. Cuenca Media-Baja. Vista panorámica.

3.1.5. Vegetación y uso de la tierra

En las áreas planas y suavemente onduladas de la provincia de Buenos Aires, la vegetación predominante es una estepa o pseudoestepa de gramíneas, la que ha sufrido alteraciones antrópicas a raíz del desarrollo de prácticas agrícolas y ganaderas durante varios siglos. Según Cabrera (1953), en esta región se reconocen cuatro provincias fitogeográficas: la Provincia Paranaense, en el extremo norte de la provincia; la Provincia Pampeana, más extensa, subdividida en distrito oriental, occidental y austral; la Provincia del Espinal en una estrecha faja al norte y al este desde el límite con Santa Fe, la que

reaparece en el extremo sur desde Bahía Blanca hasta las proximidades del Río Negro; la Provincia del Monte, localizada en el extremo sur del partido de Patagones (Figura 8).

La cuenca del Arroyo El Divisorio comprende el distrito Pampeano Austral, el que evoluciona en condiciones de clima más frío y seco (Cabrera 1968). La vegetación predominante es la estepa de gramíneas formadas, entre otras, por matas de *Stipa*, *Nassella* y *Piptochaetium*. Hacia las posiciones más bajas de valles serranos y cercanías a cursos de agua, el pastizal es reemplazado por pajonales de *Paspalum quadrifarium*, *Cortaderia selloana*, *Stipa caudata*, o cardales (*Eryngium* spp.). Como especies endémicas se identifican *Festuca ventanicola* y *Plantago bismarckii* junto a líquenes saxícolas y helechos en general, particularmente en áreas adyacentes a las serranías (Lamberto y Andrada 2006).

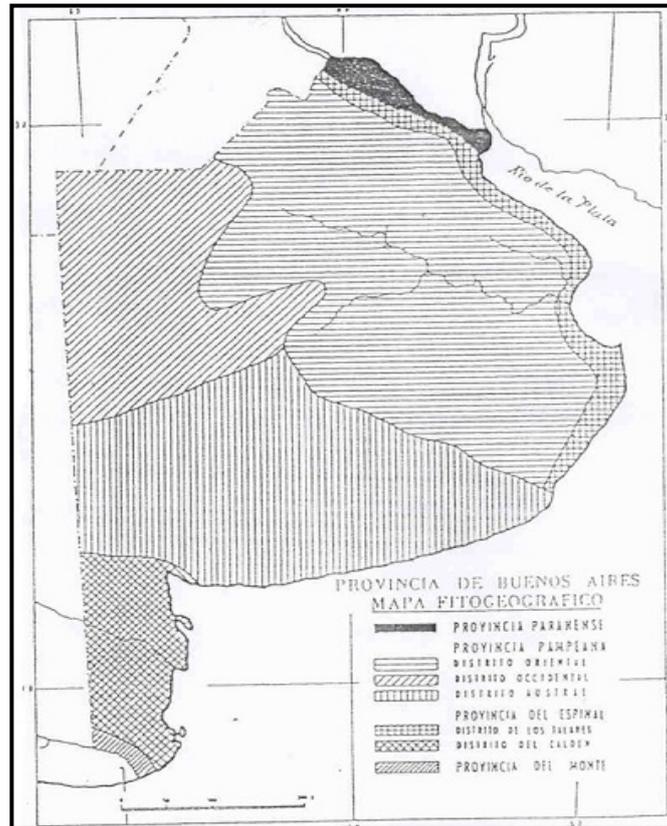


Figura 8. Vegetación de la provincia de Buenos Aires según Cabrera (1968).

El material dominante que conforma el suelo en el área de estudio lo constituye un extenso manto de sedimentos superficiales conocido como loess pampeano que está conformado en mayor proporción por limo seguido de arena y arcilla, mineralógicamente se destaca por la presencia de material de origen volcánico (INTA, 1989; Rocca et al. 2006). Los suelos dominantes pertenecen al orden de los Molisoles, los cuales se han desarrollado sobre sedimentos eólicos e influenciados por diferentes regímenes de humedad originan los subórdenes que se desarrollan sobre el dominio geomorfológico (Van Wambeke y Scoppa, 1976).

Los suelos de la cuenca del arroyo El Divisorio corresponden a los Dominios edáficos 1, 2 y 3 del Mapa de Suelos del INTA (1989). Cada uno de ellos está

representado por diversas unidades cartográficas, que permiten expresar la potencialidad productiva y de escurrimientos de los mismos (Tabla 5) (Espósito, 2014).

Tabla 5: Clasificación de los suelos predominantes en la cuenca del arroyo El Divisorio, según la Soil Taxonomy (INTA, 1989). (Modificado de Espósito 2014).

Orden	Suborden	Gran grupo	Subgrupos	Dominio edáfico
Molisoles	Udoles	Hapludoles	líticos	1
			típicos	2
			petrocálcicos	2
		Argiudoles	típicos	2
			ácuicos	2
		Natracuoles	típicos	2
	Ustoiles	Haplustoles	típicos	3
			líticos	3
			énticos	3
		Argiustoles	típicos	3

Sobre la serranía los suelos son someros limitados por la presencia de rocas paleozoicas que pueden estar aflorantes o apenas cubiertas por un manto de loess que no supera los 50 cm, con incipiente desarrollo de horizonte A, limitados en su potencial productivo por pronunciados gradientes que favorecen la erosión hídrica. Estos suelos se clasifican como Hapludoles líticos de textura franco fina en contacto con la roca (INTA, 1989). En los sectores de mayor pendiente se encuentran los Haplustoles líticos de textura franco arenosa a franco arcillosa. Cuando el espesor del suelo supera los 50 cm evolucionan Argiudoles o Haplustoles típicos ubicados principalmente en el fondo del valle, que son utilizados para la agricultura. Más del 70% de los suelos de la cuenca se utilizan para la actividad ganadera como cría de vacunos para carne y en ocasiones engorde de novillos, desarrollada tanto en campos naturales de gramíneas o pasto llorón como también en pasturas (alfalfa y maíz) o implantaciones de verdeos (avena, centeno, sorgo y maíz). En tanto, la

actividad agrícola involucra a cereales de invierno (trigo y cebada), de verano (maíz y sorgo) y oleaginosas (girasol y soja) y se realiza, en su totalidad, con labranza convencional (Adúriz et al., 2003; Convenio UNS-ABSA-ORAB-ADA, 2005). Aunque el principal uso de los suelos en la cuenca es la ganadería, también se practica la agricultura intensiva con escasa o nula protección a sustancias tóxicas que escurren al arroyo durante las lluvias. Son escasos los establecimientos que efectúan tareas de control de la erosión como también los lotes con trazados de terrazas sobre curvas de nivel que retrasan los escurrimientos superficiales, con los cuales favorecería la recarga del perfil del suelo y de los acuíferos subterráneos dada la mayor capacidad de almacenamiento por retención del flujo superficial (Cacchiarelli et al., 2008).

3.2. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.2.1. Documentación de base

Se utilizaron Cartas topográficas del Instituto Geográfico Nacional a escalas 1:50.000 y 1:100.000 e imágenes Landsat y Google Earth Pro con la finalidad de comprender el paisaje regional e identificar áreas representativas en las que posteriormente se describieron los suelos. Previo a la selección de los sitios de estudio, se efectuaron salidas a campo durante las que se recorrió toda la cuenca, a fin de verificar las interpretaciones respecto de las distintas relaciones suelo-paisaje, efectuadas a partir de los documentos de base. Asimismo, se contó con información del Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires (1:500.000, SAGyP, 1989). Teniendo en cuenta que se trata de una cuenca pequeña, su potencial informativo resultó muy bajo. Por ello, la información brindada por ese documento es sólo de carácter general,

considerando que las unidades cartográficas descritas no aportaron conocimiento respecto de los suelos asociados a cada geoforma de los distintos segmentos del paisaje aluvial. Los aspectos geológicos y estratigráficos se elaboraron en base a los trabajos de Harrington (1947), Zavala y Quattrocchio (2001), y Rabassa (1989). La información respecto del clima y características hidrodinámicas se obtuvieron de Espósito 2014.

3.2.2. Trabajo de campo

Se efectuaron salidas a campo con el propósito de reconocer el contexto geológico/geomorfológico, identificar los materiales parentales y sedimentos y comprender las relaciones suelo-paisaje. El análisis de la variabilidad espacial de los suelos se concretó a partir de la identificación de topositosecuencias transversales al valle, las que atravesaron zonas con elevado arsénico en el agua freática. En función del tamaño de la cuenca, se seleccionaron dos toposecuencias extendidas en tramos representativos correspondientes a las áreas de las cabeceras y de la desembocadura del A°. El Divisorio en el Dique Paso de las Piedras, las que fueron respectivamente designadas como (S) para la Cuenca Alta y (P) para la Cuenca Media-Baja.

En total, se seleccionaron 7 posiciones representativas, cada una de ellas asociada a distintas geoformas aluviales según el siguiente detalle:

- **Cuenca Alta (S):** Interfluvio (S1), Ladera del Valle (S2) y Terraza (S3).
- **Cuenca Media-Baja (P):** Interfluvio (P1), Ladera del Valle (P2), Terraza (P3) y Llanura Aluvial (P4).

Cada sitio de observación se geoposicionó, se describieron los factores geográficos y se construyó una calicata con la finalidad de describir la secuencia de horizontes siguiendo las normas según Soil Survey Division Staff- USDA (1993) y Schoeneberger et al. (2012). En todos los casos, se interpretaron los factores formadores de suelo y los procesos pedogenéticos, colectándose posteriormente muestras disturbadas (N: 36), las que correspondieron a la totalidad de los horizontes integrantes de las secuencias seleccionadas. En el laboratorio se efectuaron determinaciones analíticas convencionales y análisis mineralógicos específicos sobre la totalidad de las muestras (N: 36), de las cuales 15 correspondieron a los tres perfiles seleccionados en la cuenca alta (S1, S2, S3) y 21 a los cuatro perfiles de la cuenca media-baja (P1, P2, P3, P4).

3.2.3. Trabajo de Laboratorio.

Se realizaron análisis convencionales a los fines de efectuar la caracterización físico-química de los suelos, los que incluyeron pH en suspensión suelo: agua 1:2,5 y en KCl 1:2,5 mediante el método potenciométrico, conductividad eléctrica (CE, dS m^{-1}) mediante conductímetro, capacidad de intercambio catiónico (CIC, cmol kg^{-1}) aplicando acetato de amonio 1N a pH 7 y los cationes intercambiables Ca, Mg, Na y K ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) por Espectrometría por Adsorción Atómica. Ca y Mg se determinaron sólo en aquellos horizontes que no presentaron reacción al HCl (10%). El carbono orgánico (CO, gr kg^{-1}) se cuantificó aplicando el método de Walkley-Black y el nitrógeno total mediante el método de Kjeldahl (Nt, g kg^{-1}). Además, se determinó óxido de hierro (Fe_{ox} , mg kg^{-1}) mediante el método de Mehra y Jackson (1960).

A fin de determinar la distribución por tamaño de partículas, las muestras de suelo se dispersaron por ultrasonido. Luego, la fracción $>50 \mu\text{m}$ se separó usando una columna de tamices de diferentes aperturas de malla y se colectaron las siguientes subfracciones: Arenas Medias, Gruesas y Muy Gruesas (0,25 mm-2 mm); Arenas Finas (0,100 mm – 0,25 mm) y Arenas Muy Finas (0,05 mm – 0,100 mm). Las fracciones finas ($<50 \mu\text{m}$) se analizaron mediante el método de la pipeta de Robinson (Greenland, 1981; Hernández, 2018) tratando las muestras previamente con acetato de sodio (1N, pH 5) y agua oxigenada al 30% para la respectiva eliminación de carbonatos y de materia orgánica.

Previo al análisis mineralógico, las muestras correspondientes a las secuencias de horizontes completas de cada uno de los perfiles seleccionados se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se molieron en mortero a fin de desagregar los pedos, consistentes en unidades estructurales o agregados de suelo, sin afectar constituyentes minerales. Se procedió a separar los sedimentos finos de los elementos gruesos mediante tamizado en seco por malla 2 mm de diámetro. Se efectuó el pre-tratamiento de las muestras con la finalidad de eliminar agentes cementantes (materia orgánica, yeso, sales solubles, CaCO_3 y óxidos de Fe secundario).

A-Descripción de los pretratamientos efectuados: Para eliminar la posible presencia de yeso y sales solubles, las muestras de la tierra fina de cada horizonte se colocaron en Erlenmeyer de 1.000 ml de capacidad, preparando una suspensión suelo/agua y manteniendo una relación 1:1, agitando hasta la

total eliminación de las sales cuya presencia se controló utilizando acetona como reactante. Las muestras lavadas se trataron a fin de remover el carbonato de calcio, utilizando para ello acetato sódico 0,5 M, 136 g/l ajustado a pH 5 con ácido acético. Posteriormente, se removió la materia orgánica colocando cada una de las muestras a Baño María y agregando alícuotas de 10 ml de agua oxigenada 30% cuidando que la temperatura no supere los 60 °C a fin de preservar la estructura cristalina (Kunze y Dixon, 1986). En estas condiciones, se efectuó luego la remoción de óxidos de hierro libres presentes como cutanes u otras morfologías de segregación secundaria. Luego de lavarlas, se les agregó dihidrato citrato de Na (0,3 M) y bicarbonato de Na (0,5 M). Se calentó la suspensión hasta 60 °C a Baño María agitando, se agregó ditionito (Mehra et al., 1960) para efectuar la digestión durante 15 minutos. Finalmente, se agregó cloruro de sodio en solución saturada y se procedió al lavado con solución de dihidrato citrato de sodio (Kunze y Dixon 1986).

B- Caracterización mineralógica de la fracción arena fina (0,1-0,25 mm): Las diferentes fracciones granulométricas se separaron, por tamizado en seco, mediante una columna de tamices de diferentes aperturas de malla, colectándose las subfracciones: Arenas Medias, Gruesas y Muy Gruesas (0,25 mm-2 mm); Arenas Finas (0,100 mm – 0,25 mm) y Arenas Muy Finas (0,05 mm – 0,100 mm). El análisis mineralógico (Perez Mateos 1965) se efectuó en la fracción arena fina por ser la subfracción de mayor porcentaje. Las especies minerales se determinaron a grano suelto usando microscopio de polarización Nikon Eclipse LV100N Pol, con objetivos 4x, 10x, 20x y 40x.

C- Difractometría por Rayos X: La identificación de los minerales arcillosos y de minerales de otros grupos constituyentes de la fracción arcilla (<2µm) se

efectuó mediante difracción por Rayos X, irradiándose muestras naturales, pretratadas y muestras saturadas con glicol (Klute, 1986) como postratamiento. El glicolado se realizó a los fines de comprobar la presencia de minerales expandibles del grupo de la esmectita en su forma pura o bien conformando interstratificados. La arcilla fue separada por decantación en un cilindro bureta. Se extrajo una porción de la suspensión, y para cada horizonte de las distintas secuencias, se montó en un portaobjetos adecuado. Las muestras obtenidas se irradiaron con un difractor de rayos X RIGAKU D MAX III-C con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y monocromador de grafito con 35 Kv y 15 mA, escaneando entre $3-60^\circ$ en las siguientes condiciones operativas 3.0/59.96/0.04/1 (seg). Adicionalmente, se produjeron difractogramas ampliados entre $3-35^\circ$, los que permitieron una caracterización más precisa de los minerales interstratificados. Las muestras se irradiaron en su condición natural, y también saturadas en etilenglicol a 60°C durante 12 hs. En total se produjeron 72 difractogramas correspondientes a la secuencia de horizontes completa de cada uno de los suelos estudiados. La identificación de los picos correspondientes a los silicatos arcillosos se realizó a través de la operación del software del International Centre For Diffraction Data (1993).

3.2.4. Análisis específicos en la fase sólida de los suelos.

En la fase sólida, y con el propósito de identificar la fuente de provisión de As al agua, se efectuó un pre-tratamiento en cada horizonte muestreado para eliminar la materia orgánica y se procedió luego a la separación de las diferentes fracciones granulométricas: arena ($50-2.000 \mu\text{m}$) mediante tamizado, limo ($20-50 \mu\text{m}$) y arcilla ($<2 \mu\text{m}$) por el método de la pipeta (Greenland, 1981).

Tanto en la fracción total como en las subfracciones arena y arcilla se cuantificó As y otros elementos asociados (Au, Ag, Ba, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Hg, Ir, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Th, U, W, Zn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb y Lu) mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA-ACTLABS, Canadá, flujo de neutrones $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$; límite de detección $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). En esta investigación, no se presenta la información referida a la totalidad de los elementos determinados sino para algunos seleccionados en función de su representatividad.

En esta investigación se analizaron solo las fracciones arena total y arcilla. La fracción arena brindará información respecto de los minerales portadores de As como fuente primaria de provisión y la fracción arcilla reflejará particularmente la incidencia de la pedogénesis respecto de los contenidos de As en las partículas más finas. No se desarrolló en esta tesis el análisis de la fracción limo. Si bien esta fracción puede aportar As, particularmente el que está adsorbido en cutanes de óxidos de hierro desarrollados sobre la superficie mineral, este tema será profundizado en futuras investigaciones de avance en la temática

3. 3. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Se aplicó tratamiento estadístico de la información referida a la fase sólida. Se efectuó análisis de correlación entre las variables As total (muestra sin efectuar separación granulométrica) y los contenidos de As en arcilla, As en arena, pH en agua, pH en CIK, Fe_{ox} , Fe_{tot} y PSI con el fin de evaluar el comportamiento entre ellos y así determinar cuál de estas variables influye con mayor importancia en la presencia de As en los suelos-sedimentos del área de

estudio. Además, se realizó un análisis de componentes principales (ACP, Acosta et al., 2005; Olmos et al., 2010), el cual permite identificar nuevas variables en función de las originales, de modo que se obtiene información en menos dimensiones. Los resultados obtenidos se muestran mediante gráficos biplot, donde cada elemento del suelo es representado por un autovector, el que queda definido por la correlación existente entre dicha variable y la componente principal (CP) considerada. El conjunto de muestras correspondientes a los elementos analizados (As, Ba, Br, Co, Cr, Fe, Fe_{ox}, Na) aparecen graficadas en el biplot como puntos (N=35). En la discusión de los resultados, sólo se consideraron aquellas variables que aparecen con un porcentaje de reconstrucción mayor al 50%. Las componentes, las que resultan independientes entre sí, se interpretan en función de las correlaciones más altas con las variables originales mientras que el ángulo existente entre dos vectores representa el grado de correlación entre los elementos considerados. Se presentan, además, los autovalores resultantes del análisis, los que hacen referencia a la proporción de la variabilidad total explicada por cada componente y en forma acumulada. Estos valores son útiles como medida de la calidad de la reducción lograda al calcular la correlación entre las distancias euclídeas en el espacio reducido y estas mismas distancias en el espacio original de dimensión dada por el número de variables originales (Di Rienzo et al., 2013).

Asimismo, a fin de establecer la interinfluencia entre la fase sólida y la fase acuosa se incorporó información referida al análisis de componentes principales efectuado para la fase soluble en el ámbito de la cuenca estudiada,

la que fue extractada de Espósito (2014). Los resultados se muestran en gráficos biplot presentados en el apartado correspondiente.

3. 4. ANÁLISIS DEL RIESGO EN LA SALUD HUMANA POR CONSUMO DE LAS AGUAS DEL ACUÍFERO FREÁTICO CON CONCENTRACIONES ELEVADAS DE ARSÉNICO

Fundamentado en que, aún a bajas dosis, el consumo prolongado de agua y alimentos con As tendrían consecuencias en la salud individual y, al afectar a comunidades enteras, se convierte en un problema social y de salud pública (Ministerio de Salud, <http://www.msal.gov.ar>), se procedió a evaluar el riesgo sanitario potencial por sus efectos carcinogénicos de acuerdo a la USEPA (1989,1996, 2014), considerando la exposición de los pobladores por ingesta de agua subterránea con contenidos de As $>0,05 \text{ mg L}^{-1}$. El cálculo se realizó a partir de la información presentada en Espósito (2011) para la fase acuosa. El riesgo se mide en función de la toxicidad y de la exposición del individuo al contaminante, dependiendo de la concentración, de la dosis y de la frecuencia de la ingesta. La exposición al As se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{ADDI} = C * I_r * EF * ED / BW * AT$$

ADDI: dosis diaria promedio de ingesta (mg. kg. día^{-1});

C: concentración de la sustancia tóxica en el agua (mg. L^{-1});

I_r: tasa de ingesta diaria del agua (L. día^{-1});

EF: frecuencia de la exposición (días. año^{-1});

ED: duración de la exposición (a, años);

BW: peso corporal de la persona expuesta (kg);

AT: factor de corrección por tiempo promedio (para sustancias carcinogénicas se corresponde con la duración estadística de la vida humana: 70×365 días).

Se consideró individuo expuesto a quien, en su localidad de residencia, ha consumido agua subterránea durante toda su vida. La tasa de ingesta diaria de referencia para un adulto se tomó 2L por día, la frecuencia de exposición correspondió a 365 días por año y la duración de la exposición se tomó en promedio 70 años para una persona de 70 kg de peso corporal. El riesgo por efectos carcinogénicos fue calculado multiplicando ADDI por un factor de potencial cancerígeno (FPC: 1,5; USEPA, 1996) el que, en este caso, corresponde por ingesta. Esta metodología calcula el riesgo carcinogénico individual y se lo contrasta con la unidad de riesgo (10^{-5} , USEPA 1996). Este último es el valor de máximo riesgo individual ocasionado por elementos carcinogénicos al presente aceptado en aguas de bebida.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERÍSTICAS MACROMORFOLÓGICAS Y FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS SUELOS DE LA CUENCA DEL A° EL DIVISORIO.

Los suelos son componentes de los ecosistemas y sus funciones se interpretan como buffers entre los recursos hídricos y las actividades humanas (Grunwald 2007). Las características, morfología y propiedades individuales de cada suelo, responden a la posición que este ocupa en el relieve y, reflejan la historia geopedogenética. A escala regional, la relación suelo-paisaje responde principalmente a las condiciones climáticas y, a escala local, esta interacción está directamente relacionada con el relieve (Amiotti et al., 2010). La estabilidad en las geoformas establece el balance morfogénesis-pedogénesis, condicionando la distribución espacial de los materiales parentales y la repartición de los flujos hídricos. El tiempo de residencia del agua en el suelo regula el tipo e intensidad de los procesos pedogenéticos en cada una de las geoformas del paisaje (Birkeland 1989), por ello, la pedogénesis contribuye a la transferencia del ión arsénico y otros oligoelementos asociados desde los sedimentos-suelos en la zona no saturada hacia las aguas superficiales y subterráneas. El excesivo As de los acuíferos pampeanos se relaciona con su geodisponibilidad en los sedimentos loésicos del pre-Cuaternario y en los suelos loésicos de origen eólico y edad Holoceno que integran la secuencia pedosedimentaria hospedante (Blanco et al., 2006; Nicolli et al., 2012; Díaz et al., 2016). Por otra parte, la participación pedológica respecto de la fuente y distribución del As en los acuíferos es relevante a raíz de su incorporación a las

aguas, a los cultivos, al ganado y su subsecuente integración en la cadena de alimentación humana (Chatterjee et al., 2010).

En términos generales, el área estudiada constituye una cuenca fluvial inserta en una amplia planicie, extendida desde el piedemonte de la Sierra de la Ventana hasta la costa Atlántica, donde la evolución del paisaje involucra episodios eólicos y aluviales con procesos de erosión/depositación que controlan la distribución de los materiales parentales y de los suelos asociados en las distintas geoformas.

4.1.1. Suelos asociados a la Cuenca Alta (Toposecuencia S).

4.1.1. a-INTERFLUVIO (Suelo S1).

El suelo S1 tiene una secuencia de horizontes A-Bw-BC-2Ckm (Tabla 6.a), alcanza una profundidad efectiva de 64 cm, controlada por la presencia de un horizonte petrocálcico. El material parental es de tipo loésico y de edad Holoceno. Los tenores de arcilla oscilaron en el rango de 265 a 486 gr kg⁻¹, de limo 190 a 451 gr kg⁻¹ y de arena 284 a 358 gr kg⁻¹. La melanización afecta al horizonte A, de color pardo grisáceo muy oscuro, está bien provisto de materia orgánica (CO: 27gr kg⁻¹), tiene un espesor de 30 cm y una estructura en bloques moderados a débiles. Continúa un horizonte Bw de 20 cm de espesor, bien estructurado en bloques subangulares medios y finos, débilmente afectado por iluviación de arcillas con escasos barnices. Por debajo, se identifica un horizonte BC transicional de 11 cm de espesor suprayacente en clara discontinuidad temporal a un horizonte 2Ckm petrocálcico (Plio-Pleistoceno), el que está fuertemente cementado por calcita. La reacción es ligeramente ácida

en el horizonte A (pH: 6,1), neutra a ligeramente alcalina en el Bw y en el BC con pH 7,2 y 7,5 respectivamente (Tabla 6.b). El lavado de CaCO_3 afecta a los horizontes A, Bw y BC y la concentración de calcita alcanza gran expresión a los 64 cm de profundidad con la presencia de un horizonte 2Ckm petrocálcico relíctico, el que denota cementación continua con CaCO_3 , marca una limitación en la profundidad efectiva del suelo y pone en evidencia condiciones de poligénesis con rasgos asociados a condiciones de mayor aridez. Regionalmente, la profundidad al petrocálcico tiene un rango de variabilidad oscilante entre 50 y >100 cm, situación que controla la infiltración, contribuye al almacenaje de agua e influye en su tiempo de residencia en el suelo condicionando la productividad.

Factores de sitio:

Localización geográfica: Cuenca alta del A° El Divisorio, afluente del río Sauce Grande. Lomada cercana al Abra El Despeñadero, sobre la ruta 51 a 100 km al NE de la ciudad de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires, **Coordenadas:** 38° 13' 41.86" S, 61° 28' 11.58" O. **Geoforma:** planicie de interfluvio. **Relieve:** ligeramente ondulado. **Pendiente:** 1-2 %. **Drenaje:** bien drenado. **Edafoclima:** údico-térmico. **Material parental:** loess eólico de edad Holoceno suprayacente en discontinuidad temporal sobre la capa de tosca (horizonte 2Ckm). **Uso de la tierra:** agrícola. **Erosión:** susceptibilidad a la erosión eólica.

Tabla 6.a. Descripción morfológica del suelo S1

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0-30 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10YR 3/2) en húmedo y pardo grisáceo (10YR 5/2) en seco; franco; bloques subangulares, medios y finos, moderados a débiles; friable; consolidado; abundantes raíces, abundantes pellets fecales; abrupto y plano.
Bw 30-50 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo amarillento (10YR 5/4) en seco; arcilloso; bloques subangulares, medios, finos, fuertes; duro; muy consolidado; escasos, finos y discontinuos barnices de arcilla; escasas raíces; claro y plano.
BC 50-64 cm	Pardo amarillento oscuro (10YR 4/4) en húmedo, pardo amarillento claro (10YR 6/4) en seco; franco; bloques subangulares, medios moderados; duro; muy consolidado; escasas raíces; abrupto y ondulado.
2Ckm	Horizonte petrocálcico.

Tabla 6.b. Propiedades físico-químicas del suelo S1

HORIZONTE		A	Bw	BC		
Profundidad (cm)		0-30	30-50	50-64		
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		266	486	265		
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		376	190	451		
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		358	324	284		
Carbono Orgánico (gr kg⁻¹)		27	7	1		
Materia Orgánica (gr kg⁻¹)		33,3	12,1	1,7		
pH (1:2,5)	H ₂ O	6,1	7,2	7,5		
	KCl	5,1	5,3	6,3		
Complejo de cambio	Bases Intercambiables	cmol kg⁻¹	Ca²⁺	9,3	10,1	10,3
			Mg²⁺	4,1	5,3	4,4
			Na⁺	0,5	0,5	0,5
			K⁺	2,1	1,8	1,4
Suma de Bases (cmol kg⁻¹)		16,0	17,7	16,6		
CIC (cmol kg⁻¹)		17,8	18,8	18,6		
PSI (Na) %		3	3	3		
CE (dS m⁻¹)		0,9	1,6	0,9		

4.1.1. b- LADERA DEL VALLE (Suelo S2).

El suelo S2 se asocia a la ladera del valle, con exposición E. La pendiente es corta (200 m) y su gradiente alcanza 3%. La inestabilidad geomórfica determina aquí un balance favorable a la morfogénesis. El suelo es profundo y muestra incipiente evolución con una secuencia de tipo A-AC-C1-C2-Ck (Tabla 7.a). La textura es franca hasta franco arcillosa liviana (Arena: 555-593 gr kg⁻¹, Limo: 221-260 gr kg⁻¹, arcilla: 153-201gr kg⁻¹). La melanización ha desarrollado un horizonte A de 20 cm de espesor que califica como epipedón móllico, es oscuro, tiene una moderada estructura en bloques subangulares, finos y medios y un contenido moderado de carbono orgánico (CO: 20 gr kg⁻¹, Tabla 7. b). Hacia abajo continúa un horizonte AC transicional de 35 cm de espesor. El material parental (horizontes C1 y C2) es loess Holoceno de origen eólico y de textura media. El perfil presenta lavado incompleto de CaCO₃, con concentración secundaria en el horizonte Ck durante el actual ciclo pedogenético.

Factores de sitio

Localización geográfica: Cuenca alta del Arroyo El Divisorio, Estancia Malal-Co. **Coordenadas:** 38° 17' 48.4" S, 61° 28' 47.65" O. **Geoforma:** ladera inferior del cauce del A° El Divisorio. **Relieve:** Inclinado. **Pendiente:** 3%, simple y corta (200 m) con exposición E. **Drenaje:** bien drenado. **Edafoclima:** údico-térmico. **Material parental:** loess eólico de edad Holoceno. **Uso de la tierra:** agrícola. **Erosión:** susceptible a la erosión hídrica y eólica.

Tabla 7.a. Descripción morfológica del suelo S2.

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0-20 cm	Gris muy oscuro (10YR 3/1) en húmedo, gris oscuro (10YR 4/1) en seco; franco; bloques subangulares, finos y medios, moderados; friable; poco consolidado; raíces comunes, frecuentes pellets fecales; claro y plano.
AC 20-55 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10YR 3/2) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco; bloques subangulares, gruesos y medios, moderados a débiles; ligeramente firme; consolidado; escasas raíces; frecuentes pellets fecales; claro a gradual y plano.
C1 55-110 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo amarillento (10YR 5/4) en seco; franco a franco arcilloso; bloques subangulares, finos y medios, débiles; firme; consolidado; escasas raíces; claro y plano.
C2 110-142 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo (10YR 5/3) en seco; franco; bloques subangulares, finos, débiles; firme; claro y plano.
Ck 142-200 cm↓	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, gris pardo claro (10YR 6/2) en seco; franco arcilloso a franco; bloques subangulares, finos, muy débiles; firme; fuerte reacción al HCl 10%.

Tabla 7.b. Propiedades físico-químicas del suelo S2

HORIZONTE		A	AC	C1	C2	Ck	
Profundidad (cm)		0-20	20-55	55-110	110-142	142-200	
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		153	169	195	169	201	
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		259	238	221	260	244	
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		588	593	584	571	555	
Carbono Orgánico (gr kg⁻¹)		20	7	3	2	1	
Materia Orgánica (gr kg⁻¹)		34,5	12,1	5,2	3,4	1,7	
pH	H ₂ O	6,5	6,4	7,0	7,3	8,5	
	(1:2,5) KCl	5,6	5,5	5,7	5,8	7,1	
Complejo de cambio	Bases	Ca²⁺	4,9	5,3	4,8	4,7	nd
	Intercambiables	Mg²⁺	2,5	3,9	6,2	5	nd
		Na⁺	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5
		K⁺	2,4	1,4	1,2	1,3	1,3
Suma de Bases (cmol kg⁻¹)		10,2	11,0	12,7	11,5	nd	
CIC (cmol kg⁻¹)		12,2	12,6	12,8	11,6	11,8	
PSI (Na) %		3	3	4	4	4	
CE (dS m⁻¹)		0,6	0,9	0,4	0,2	0,3	

4.1.1. c-TERRAZA ALUVIAL (Suelo S3)

En esta geoforma, evolucionada a raíz del rejuvenecimiento del valle, se observan rasgos puntuales de erosión hídrica con desarrollo de cárcavas hacia el borde de la barranca que define la finalización de la terraza adosada al cauce del arroyo. El suelo S3 es profundo, con lavado nulo de CaCO_3 y exhibe una moderada evolución en una secuencia A-Bnw1-Bnw2-BCn-Cn-2Cn (Tabla 8.a), extendida hasta más de 190 cm de profundidad. La continuidad lateral del sedimento loésico se extiende desde los planos interfluviales hacia la terraza del valle suprayaciendo aquí a sedimentos aluviales, por ende, resulta un perfil complejo con una discontinuidad litológica entre Cn y 2C. La textura es granodecreciente con menor contenido de arena hacia el tope del suelo (Tabla 8.b). La melanización y la actividad biológica se ven estimuladas por una mayor humedad causada por el flujo lateral de agua, el que favorece la transferencia de color oscuro en el horizonte A, el desarrollo moderado a fuerte de estructura en bloques subangulares y la producción de abundantes pellets fecales con ausencia de cutanes en el horizonte Bnw, donde la actividad biológica enmascara el proceso de iluviación de arcillas (Blanco y Stoops, 2007). Solo se identifican unos escasos cutanes de arcilla en poros en el límite entre Bnw1-Bnw2. S3 está afectado por excesos de sodio intercambiable, limitante asociada a deficiencias en el drenaje.

Factores de sitio

Localización geográfica: Estancia Malal-Co, Cuenca alta del Arroyo El Divisorio, **Coordenadas:** 38° 17' 43.82" S, 61° 28' 53.77" O. **Geoforma:** Terraza del valle. **Relieve:** subnormal. **Pendiente:** 3 a 0.5%. **Drenaje:** moderadamente bien drenado. **Erosión:** hídrica localizada. **Material parental:** loess eólico sobre aluvial. **Uso de la tierra:** ganadero - agrícola.

Tabla 8.a. Descripción morfológica del suelo S3

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0- 38cm	Gris muy oscuro (10YR 3/1) en húmedo, gris oscuro (10YR 4/1) en seco; arcilloso; bloques subangulares, finos, moderados; duro; consolidado; ligera reacción al HCl 10%; abundantes raíces y pellets fecales, claro a gradual y plano.
Bnw1 38-82 cm	Gris oscuro (10YR 4/1) en húmedo, gris (10YR 5/2) en seco; arcillo limoso; bloques subangulares, gruesos con fuerte tendencia prismática; duro; consolidado; ligera reacción al HCl 10%; escasas raíces; escasos pellets fecales; claro a gradual y plano.
Bnw2 82-143 cm	Pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en húmedo, pardo (10YR 5/3) en seco; franco arcillo limoso; bloques subangulares, medios, moderados a fuertes, duro; consolidado a muy consolidado; ligera reacción al HCl 10%; escasas raíces, escasos pellets fecales, claro a gradual y plano.
BCn 1.43-170 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo amarillento (10YR 5/4) en seco; franco arcilloso; bloques subangulares, finos, débiles a moderados; friable; muy consolidado; ligera reacción al HCl 10%; escasas raíces; claro a gradual y plano.
Cn 170- 193 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo y pardo (10YR 5/3), franco; ligera reacción al HCl 10%.
2Cn 193 cm ↓	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo y pardo (10YR 5/3), franco limoso, ligera reacción al HCl 10%.

Tabla 8. b. Propiedades físico-químicas del suelo S3

HORIZONTE		A	Bnw1	Bnw2	BCn	Cn	2Cn	
Profundidad (cm)		0-38	38-82	82-143	143-170	170-193	193+	
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		466	404	314	315	218	252	
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		387	481	483	417	353	190	
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		147	115	203	268	429	558	
Carbono Orgánico (gr kg ⁻¹)		18	10	4	2	0,4	2	
Materia Orgánica (gr kg ⁻¹)		31	17,2	6,8	3,4	0,7	3,4	
pH	H ₂ O	7,7	8,2	8,6	8,2	7,8	8,3	
	(1:2,5) KCl	6,2	6,4	6,5	6,6	6,3	7,1	
Complejo de cambio Bases Intercambiables	cmol kg ⁻¹	Ca ²⁺	nd	nd	nd	nd	nd	
		Mg ²⁺	nd	nd	nd	nd	nd	
		Na ⁺	1,9	4,3	7,1	6,8	3,5	0,8
		K ⁺	1	1,3	1,5	1,5	1,3	0,5
CIC (cmol kg ⁻¹)		22,7	21,7	17,7	17,5	15,9	8,9	
PSI (Na) %		8	20	40	39	22	9	
CE (dS m ⁻¹)		1,4	1,8	3,8	6,4	4,6	2,0	

4.1.2. Suelos asociados a la Cuenca Media-Baja (Toposecuencia P).

4.1.2. a- INTERFLUVIO (Suelo P1).

La morfología del suelo P1 corresponde a una secuencia de horizontes de tipo A-Bt-BC-Ck-2Ckm (Tabla 9.a) evolucionada a partir de sedimentos loésicos holocenos, de origen eólico y de textura fina, suprayacentes a una capa de tosca (horizonte petrocálcico relíctico, 2Ckm) determinante de la profundidad efectiva del suelo (108 cm). La melanización es marcada (10YR 3/2) en el tope de la secuencia. La actividad biológica promueve la formación de moderada estructura en el horizonte A. Hacia abajo continúa un horizonte Bt desarrollado por fuerte acumulación de arcillas iluviales (arcilla; A: 358 gr kg⁻¹, Bt: 486 gr kg⁻¹) evidenciada en la presencia de abundantes cutanes continuos arcillo-húmicos sobre las paredes de prismas finos y medios de fuerte desarrollo. El perfil, con lavado de CaCO₃ hasta los 88 cm de profundidad, muestra una marcada concentración secundaria de calcita en el horizonte Ck con muy frecuentes pseudomicelios, calcitanes, rellenos de poros, concentraciones en la matriz y nódulos como rasgos pedológicos destacados. La reacción del suelo es ligeramente ácida hasta neutra en los horizontes A y Bt con pH 6,0 y 6,8 respectivamente (Tabla 9.b) y se vuelve ligera hasta moderadamente alcalina en el extremo inferior del perfil (BC: 7,5; Ck: 8,3). El Ca²⁺ domina el complejo de intercambio y no se presentan limitaciones por sodicidad.

Factores de sitio

Localización geográfica: Cuenca media - baja del A° El Divisorio. Localidad: Frapal, Colegio Agropecuario Don Alfredo, a 80 m de la ruta 51. **Coordenadas:** 38° 22' 35" S, 61° 39' 13.93" O. **Geoforma:** planicie de interfluvio. **Posición:** área interfluvial. **Relieve:** normal. **Pendiente:** <0.5%. **Drenaje:** bien drenado. **Erosión:** no se observa. **Edafoclima:** údico-térmico. **Material parental:** loess eólico de textura fina y edad Holoceno. **Uso de la tierra:** Agricultura.

Tabla 9.a. Descripción morfológica del suelo P1.

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0-18 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10YR 3/2) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco arcillo limoso; bloques subangulares, finos moderados con tendencia a granular; friable; poco consolidado; abundantes raíces y pellets fecales, claro y plano.
Bt 18-73 cm	Gris muy oscuro (10YR 3/1) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; arcillo limoso; prismas que rompen en bloques subangulares, finos y medios, fuertes; muy duro; muy consolidado; escasas raíces finas; abundantes y continuos cutanes de arcillo-húmicos; claro y plano.
BC 73-88 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo claro (10YR 6/3) en seco; franco arcillo limoso; bloques subangulares, finos, fuertes; muy duro; muy consolidado; escasos cutanes de arcilla; abrupto y plano.
Ck 88-108 cm	Pardo (10YR 5/3) en húmedo, pardo claro (10YR 6/3) en seco; arcillo limoso; bloques subangulares, finos y medios, fuertes; muy duro; muy consolidado; abundantes pseudomiscelios, calcitanes, nódulos y concreciones de Ca CO ₃ ; abrupto y ondulado.
2Ckm	Horizonte petrocálcico

Tabla 9.b. Propiedades físico-químicas del suelo P1

HORIZONTE		A	Bt	BC	Ck	
Profundidad(cm)		0-18	18-73	73-88	88-108	
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		358	486	357	430	
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		504	450	566	482	
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		138	64	77	88	
Carbono Orgánico (gr kg⁻¹)		16	5	1	1	
Materia Orgánica (gr kg⁻¹)		27,5	8,6	1,7	1,7	
pH	H ₂ O	6	7,8	7,5	8,3	
	(1:2,5) KCl	5,1	5,3	6,3	7	
Complejo de cambio	Bases	Ca²⁺	6,2	9,2	nd	nd
	Intercambiables	Mg²⁺	4,7	10,3	nd	nd
		Na⁺	0,5	0,8	1,2	1,3
		K⁺	2,3	2,8	4,7	4,6
Suma de Bases (cmol kg⁻¹)		13,7	23,1	nd	nd	
CIC (cmol kg⁻¹)		17,4	24,2	29,8	26,7	
PSI (Na) %		3	3	4	5	
CE (dS m⁻¹)		1,1	0,5	1,6	0,8	

4.1.2. b- LADERA DEL VALLE (Suelo P2)

El suelo P2 se sitúa en la ladera del valle del tramo medio-inferior de la cuenca del A° El Divisorio. Su secuencia de horizontes es A-Bt-BCn-Cn-Ckn (Tabla 10.a). El material originario es loess eólico de textura moderadamente fina, el que tapiza una ladera de relieve inclinado, con pendiente larga y simple en la que se manifiesta una alta susceptibilidad a la erosión hídrica y eólica. La melanización afecta al horizonte A de 23 cm de espesor, tiene textura franco arenosa, es oscuro (10YR 3/2), su contenido de CO es 14 gr kg⁻¹, alcanza moderado desarrollo de estructura en bloques subangulares finos con abundantes pellets fecales producto de la actividad de las lombrices (Tablas 10.a y 10.b). La lixiviación de CaCO₃, estimulada por el régimen údico, alcanza los 73 cm de profundidad, proceso facilitador de la eluviación-iluviación de los coloides durante la estación húmeda con acumulación de arcillas (307 gr kg⁻¹) en el horizonte Bt (espesor: 17cm) durante la estación seca. Son abundantes aquí los cutanes de arcillo-húmicos en la superficie de prismas y en poros. Desde los 40 cm de profundidad, se registra en el BCn la presencia de Na⁺ elevado (PSI: 15 %), afectando con altos a muy altos niveles también a los horizontes Cn (PSI: 37%) y Ckn (70%) hasta los 112 cm de profundidad introduciendo con ello una severa limitación por sodicidad.

Factores de sitio

Ubicación: Cuenca media- baja del A° El Divisorio, distante 94 km de Bahía Blanca y situado a 800 m de la ruta 51. **Coordenadas:** 38° 24' 8.88" S, 61° 40' 20.40" O. **Geofoma:** ladera del valle. **Posición:** ladera media. **Relieve:** inclinado. **Pendiente:** 3%, larga y simple, exposición N. **Drenaje:** bien drenado. **Erosión:** escasos surcos poco expresados; alta susceptibilidad a erosión hídrica y eólica. **Edafoclima:** údico-térmico. **Material parental:** loess eólico de textura fina y edad Holoceno. **Uso de la tierra:** Agrícola-ganadero.

Tabla 10. a. Descripción morfológica del Suelo P2.

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0-23 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10YR 3/2) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco arenoso; bloques subangulares, finos y medios, moderados con tendencia a granular; duro; consolidado; abundantes raíces y pellets fecales; claro y plano.
Bt 23-40 cm	Pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en húmedo, pardo grisáceo (10YR 5/2) en seco; franco arcilloso, bloques subangulares, medios y gruesos, moderados; muy duro; muy consolidado; escasas raíces; abundantes cutanes delgados y continuos arcillo-húmicos; claro y ondulado.
BCn 40-54 cm	Pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en húmedo, pardo (10YR 5/3) en seco; franco limoso a franco arcillo limoso; bloques subangulares, finos y medios, moderados; muy duro; muy escasos barnices de arcilla; muy escasas raíces; claro y ondulado.
Cn 54-73 cm	Pardo a pardo oscuro (10YR 4/3) en húmedo, pardo claro (10YR 6/3) en seco; franco arcilloso, bloques subangulares, medios, débiles; muy duro; muy consolidado; muy escasas raíces; abrupto y ondulado.
Ckn 73-112 cm ↓	Gris pardo claro (10YR 6/2) en húmedo, gris claro (10YR 7/2) en seco; franco arcilloso; bloques subangulares, medios y gruesos, moderados; muy duro; muy consolidado; fuerte reacción al HCl 10%; abundantes pseudomicelios, calcitanes, concreciones y rellenos de poros con CO ₃ Ca.

Tabla 10. b. Propiedades físico-químicas del suelo P2.

HORIZONTE		A	Bt	BCn	Cn	Ckn		
Profundidad (cm)		0-23	23-40	40-54	54-73	73-112		
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		142	307	272	309	345		
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		338	304	627	300	320		
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		520	389	101	391	335		
Carbono Orgánico (gr kg ⁻¹)		14	5	2	1	0,3		
Materia Orgánica (gr kg ⁻¹)		24,1	8,6	3,4	1,7	0,5		
pH	H ₂ O	6,3	6,8	7,2	7,9	9,9		
	(1:2,5) KCl	5,3	5,3	5,4	6	7,9		
Complejo de cambio	Bases Intercambiables	cmol kg⁻¹	Ca²⁺	4,3	5,2	4,5	nd	nd
			Mg²⁺	3,3	6,3	5,9	nd	nd
			Na⁺	0,6	0,9	2,2	5,8	11,9
			K⁺	2,0	2,5	1,8	1,7	1,9
Suma de Bases (cmol kg ⁻¹)		10,2	14,9	14,4	nd	nd		
CIC (cmol kg ⁻¹)		11,4	15,7	14,8	15,6	17		
PSI (Na) %		5	6	15	37	70		
CE (dS m ⁻¹)		0,8	0,9	1,0	2,5	1,7		

4.1.2. c- TERRAZA ALUVIAL (Suelo P3)

La secuencia de horizontes del Suelo P3, vinculado a la terraza aluvial, es de tipo A-Bw-BCn-Cn1-Cn2. El desnivel existente entre esta geoforma y la llanura de inundación es de 1,50 a 2 m aproximadamente. A raíz del suave declive de las pendientes de respaldo de la terraza, no se observan rasgos pronunciados de erosión hídrica. La inestabilidad de la geoforma que promueve procesos de sedimentación queda reflejada en la naturaleza de los materiales parentales consistentes en sedimentos loésicos de origen eólico sobreimpuestos a sedimentos aluviales moderadamente finos, depositados en distintos lapsos del Holoceno. P3 evidencia una moderada evolución. El horizonte A es espeso (44 cm), tiene textura moderadamente fina y una moderada estructura en bloques subangulares. La melanización es intensa (10YR2/1), está bien provisto de CO (37 a 20 gr kg⁻¹) y son abundantes los pellets fecales producto de una importante actividad biológica de lombrices (Tabla 11.a y 11.b). Hacia abajo, el Bw manifiesta escasos rasgos iluviales con cutanes arcillo-húmicos y un contenido de arcilla insuficiente para calificar como endopedón argílico. El lavado de CaCO₃ alcanzó los 76 cm de profundidad y a partir de allí se registró la presencia de elevado Na⁺, con un PSI de 66 % en el horizonte BCn y de 40% en el horizonte Cn2.

Factores de sitio

Ubicación: cuenca media-baja del A° El Divisorio, a 1500 m de la ruta 51 y 94 km al N de Bahía Blanca. **Coordenadas:** 38° 24' 1.62" S, 61° 39' 34.39" O. **Geoforma:** terraza aluvial. **Relieve:** plano normal. **Pendiente:** <0.5%. **Drenaje:** bien drenado. **Erosión:** no se observa. **Material parental:** loess eólico Holoceno suprayacente a sedimentos aluviales también holocenos. **Uso de la tierra:** ganadero.

Tabla 11. a. Descripción morfológica del suelo P3.

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
<p>A1 0-12 cm</p>	<p>Negro (10YR 2/1) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco arcillo limoso; bloques subangulares, finos, moderados; duro; consolidado; abundantes raíces y pellets fecales; claro y plano.</p>
<p>A2 12-44 cm</p>	<p>Negro (10YR 2/1 en húmedo), gris oscuro (10YR 4/1) en seco; franco arcillo limoso a franco limoso; bloques subangulares, medios y finos moderados; duro; consolidado a muy consolidado; escasas raíces y abundantes pellets fecales; claro y plano.</p>
<p>Bw 44- 76 cm</p>	<p>Pardo grisáceo (10YR 5/2) en húmedo, pardo grisáceo claro (10YR 6/2) en seco; franco arcillo limoso a franco limoso; bloques subangulares, medios, moderados; duro; consolidado a muy consolidado; raíces escasas, escasos barnices arcillo-húmicos; claro y plano.</p>
<p>BCn 76-117 cm</p>	<p>Pardo grisáceo (10YR 5/2) en húmedo, pardo claro (10YR 6/3) en seco; franco limoso a franco arcillo limoso; bloques angulares, medios, moderados; friable; muy consolidado; escasas raíces y barnices de arcilla; claro a gradual y plano.</p>
<p>Cn1 117-120 cm</p>	<p>Pardo grisáceo claro (10YR 6/2) en húmedo, gris claro (10YR 7/2) en seco; franco limoso a franco arcillo limoso; bloques angulares, medios, débiles; muy ligera reacción al HCl 10%; gradual y plano.</p>
<p>Cn2 120-187cm ↓</p>	<p>Pardo claro (10YR 6/3) en húmedo, gris claro (10YR 7/2) en seco, franco; bloques angulares, medios, muy débiles, muy ligera reacción al HCl 10%.</p>

Tabla 11. b. Propiedades físico-químicas del suelo P3.

HORIZONTE		A1	A2	Bw	BCn	Cn1	Cn2		
Profundidad (cm)		0-12	12-44	44-76	76-117	117-120	120-187		
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		387	284	289	271	274	193		
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		464	643	630	627	521	409		
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		149	73	81	102	205	398		
Carbono Orgánico (gr kg⁻¹)		37	20	9	4	2	1		
Materia Orgánica (gr kg⁻¹)		63,7	34,4	15,5	6,9	3,4	1,7		
pH	H ₂ O	6,5	8	7,9	9,4	9,2	8,7		
	(1:2,5) KCl	5,6	5,8	6,3	7,3	6,9	6,5		
Complejo de cambio	Bases Intercambiables	cmol kg⁻¹	Ca²⁺	6,9	7,5	nd	nd	nd	
			Mg²⁺	6,2	9,3	nd	nd	nd	
			Na⁺	0,7	0,9	2,6	14,9	12,5	5,7
			K⁺	3,4	3,0	1,9	2,2	1,8	1,4
Suma de Bases (cmol kg⁻¹)		17,2	20,7	nd	nd	nd	nd		
CIC (cmol kg⁻¹)		20,2	22,3	21,9	22,9	18,4	14,2		
PSI (Na) %		4	4	12	65	68	40		
CE (dS m⁻¹)		0,8	0,7	0,8	1,6	1,2	1,0		

4.1.2. d- Llanura de inundación (Suelo P4)

El Suelo P4, seleccionado como representativo de la llanura de inundación de la cuenca media-baja, tiene un perfil de tipo A-A/Cn-Abn-ACn-Cgn-2C, a los 180 cm de profundidad se identifican el nivel freático y una capa de grava muy fina (2C) de origen aluvial. El relieve es un plano subnormal pobremente drenado. El material parental está representado por sedimentos aluviales loess derivados de texturas medias a moderadamente finas. El horizonte A/C tiene una estructura moderada en bloques subangulares y evidencia una alta actividad biológica por mesofauna y raíces, sin embargo, no se define como un horizonte A a raíz de la heterogeneidad en su color, el que por sectores presenta melanización incompleta. El perfil está escasamente evolucionado, aunque su morfología es compleja, su génesis armoniza con su posición en el paisaje y con la naturaleza de los sedimentos de origen aluvial (Tabla 12.a). A los 51 cm de profundidad, se identificó un suelo sepultado (Abn) por el aluvionamiento en el que registró 14 gr kg^{-1} de CO, fuerte alcalinidad (pH: 9,2) y un PSI muy elevado (52%). La saturación con agua en la base del perfil ocasiona deficiencias en el estado de drenaje con una limitada provisión de oxígeno, condiciones que promueven procesos de gleyzación con desarrollo de rasgos redoximórficos (chromas <2; horizonte Cgn). En virtud del ascenso capilar de la capa freática, este suelo es calcáreo desde el tope y reacciona al HCl con intensidad creciente desde el tope hasta la base de la secuencia. A partir de los 18 cm de profundidad, se detectó fuerte hasta muy fuerte alcalinidad en el subsuelo (PSI: 20%, 52 %), la que obedece a las condiciones hidromórficas de esta geoforma aluvial (Tabla 12.b). La conductividad eléctrica

osciló en el rango 0,9 a 2,7 dSm⁻¹, este último valor corresponde al horizonte Abn.

Factores de sitio

Ubicación: Cuenca media-baja del A° El Divisorio, a 1600 m de la ruta 51 y 94 km al NE de Bahía Blanca. **Coordenadas:** 38° 24' 3.93" S, 61° 39' 26.97" W. **Posición:** llanura de inundación. **Relieve:** subnormal. **Pendiente:** <0.5%. **Drenaje:** pobremente drenado. **Erosión:** no se observa. **Material parental:** aluvial. **Uso de la tierra:** agrícola-ganadero.

Tabla 12. a. Descripción morfológica del suelo P4.

HORIZONTE	DESCRIPCIÓN
A 0-18 cm	Pardo grisáceo muy oscuro (10YR 3/2) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco; bloques subangulares, finos, moderados; duro; consolidado; muy ligera reacción al HCl 10%; abundantes raíces y pellets fecales; claro y plano.
A/Cn 18- 51 cm	Pardo grisáceo (10YR 5/2) en húmedo, pardo grisáceo claro (10YR 6/2) en seco; franco a franco limoso; bloques subangulares, finos y medios, moderados; friable; consolidado; muy ligera reacción al HCl 10%; claro y plano.
Abn 51- 80 cm	Pardo muy oscuro (10YR 2/2) en húmedo, pardo grisáceo oscuro (10YR 4/2) en seco; franco a franco arcilloso; bloques subangulares; finos a medios; moderados a débiles; friable a firme; consolidado; escasas raíces; ligera reacción al HCl 10%; abundantes pellets fecales; gradual y plano.
ACn 80 - 110 cm	Pardo grisáceo (10YR 5/2) en húmedo, pardo grisáceo claro (10YR 6/2) en seco; franco limoso a franco; bloques subangulares; finos y medios; moderados a débiles; plástico y adhesivo; poco consolidado; ligera reacción al HCl 10%; gradual y plano.
Cgn 110-180 cm	Pardo grisáceo (10YR 5/2) en húmedo y pardo grisáceo claro (10YR 6/2) en seco; franco limoso; bloques subangulares; finos y medios; débiles; plástico y adhesivo; fuerte reacción al HCl.
2C	Capa de grava muy fina

Tabla 12. b. Propiedades físico-químicas del suelo P4.

HORIZONTE		A	A/Cn	Abn	ACn	Cgn		
Profundidad (cm)		0-18	18-51	51-80	80-110	110-180		
Arcilla, < 2µm (gr kg ⁻¹)		221	176	261	190	122		
Limo, 2-50 µm (gr kg ⁻¹)		293	482	415	519	570		
Arena, 50-2000 µm (gr kg ⁻¹)		486	342	324	291	308		
Carbono Orgánico (gr kg ⁻¹)		20	24	14	7	7		
Materia Orgánica (gr kg ⁻¹)		34,4	41,3	24,1	12,1	12,1		
pH	H ₂ O	7,9	8,1	9,2	8,3	8,2		
(1:2,5)	KCl	6,9	7	7,5	6,7	6,7		
Complejo de cambio	Bases Intercambiables	cmol kg⁻¹	Ca²⁺	nd	nd	nd	nd	
			Mg²⁺	nd	nd	nd	nd	
			Na⁺	1,2	3,9	9,1	4,3	4
			K⁺	2,2	1,7	1,3	1	1,5
CIC (cmol kg⁻¹)		14,1	19,5	17,6	17,3	17,4		
PSI (Na) %		9	20	52	25	23		
CE (dS m⁻¹)		0,9	1,3	2,7	1,3	1,5		

4.2. RELACIONES SUELO-PAISAJE EN EL ÁREA ESTUDIADA

Las múltiples relaciones suelo–paisaje identificadas obedecen a la variabilidad espacio-temporal de factores tales como la litología, la superposición de sedimentos aluviales y eólicos, el edafoclima y el relieve. Este último controla la relación estabilidad/inestabilidad geomorfológica. Por lo tanto, la evolución de los suelos en cada sección de la cuenca sigue distintas trayectorias pedogenéticas.

Asociados a las diferentes facetas del paisaje de la cuenca alta, los suelos S1 (interfluvio), S2 (ladera del valle) y S3 (terracea aluvial), con desarrollo de horizontes AC o Bw, exhiben un menor grado de evolución que P1 (interfluvio) y P2 (ladera del valle), con morfologías A-Bt-C insertos en geoformas análogas del tramo medio-inferior de la cuenca. Los materiales parentales son loess eólico Holoceno de texturas medias a moderadamente finas suprayacentes a un horizonte 2Ckm fuertemente cementado en los interfluvios. En aquellas geoformas donde el manto de loess alcanza más de 2 m, no se identificó el horizonte petrocálcico dentro de las secuencias. Lateralmente, el sedimento loésico continúa y se extiende hacia la terracea del valle donde cubre sedimentos aluviales. En los interfluvios, la profundidad del suelo está limitada por el horizonte petrocálcico identificado en la base de las secuencias. Asociados a la ladera del valle y a la terracea aluvial respectivamente, los suelos son muy profundos ($\geq 2\text{m}$) con secuencias A-AC-C1-C2-Ck para S2 y A-Bnw1-Bnw2-BCn-Cn-2C para S3. Los procesos de melanización y actividad biológica promueven colores oscuros y el desarrollo de buenas propiedades físicas como génesis de estructura a partir de la producción de abundantes pellets fecales en los horizontes A. La pedalidad es moderada a fuerte tanto para los

horizontes A como para los Bnw. La iluviación de arcilla en este último es débil, expresada en escasos cutanes de arcilla continuos en poros. La calcificación secundaria se expresa fuertemente a través de una cementación continua del horizonte petrocálcico 2Ckm masivo (capa de tosca, Plio-Pleistoceno) en la base de los suelos S1 y P1 de los interfluvios de ambos tramos de la cuenca. La topografía ondulada del horizonte 2Ckm, la que controla la profundidad efectiva de los suelos, denota una paleosuperficie relíctica, heredada de condiciones climáticas más áridas que las actuales imperantes en el área de estudio (González Uriarte, 1984). La capa de tosca puede identificarse o estar ausente en la ladera del valle, sin embargo, no se presenta en las llanuras aluviales. No obstante, en S2 (ladera de valle), aunque no se identificó el horizonte 2Ckm petrocálcico, el Ck se caracteriza por presentar concentración secundaria de calcita no cementada dispersa en la masa del suelo. En la terraza aluvial, el suelo S3 es calcáreo desde la superficie, la textura es granodecreciente, tornándose más fina hacia el tramo superior del perfil. El flujo lateral de agua promueve una mayor humedad y estimula la actividad biológica de la mesofauna con desarrollo de una estructura en bloques subangulares, moderados a fuertes y abundantes pellets fecales en el horizonte Bnw.

Las secuencias de la cuenca media-baja evolucionaron en loess Holoceno (P1, P2) y loess moderadamente finos sobrepuestos a sedimentos aluviales (P3 y P4). P1 (interfluvio), P2 (ladera de valle) y P3 (terracea aluvial) muestran iluviación de arcilla e incluyen respectivamente, horizontes Bt y Bw, el primero de los cuales tiene abundante arcilla iluvial con desarrollo de cutanes arcillo-húmicos. Estos son escasos en el Bw presente en la terraza aluvial. En la

llanura de inundación, la inestabilidad del paisaje y la activa morfogénesis causadas por las inundaciones periódicas y los procesos de sedimentación asociados, explicarían el menor grado de evolución y la secuencia más compleja de P4, éste incluye un horizonte enterrado (Abn) y resulta de un cambio local de nivel de base de la corriente. La melanización característica de los horizontes A de todos los suelos se expresa con mayor intensidad en la terraza aluvial. En el interfluvio (P1) y en la ladera del valle (P2), los suelos tienen un Ck subyacente formado por calcificación secundaria conducente a la concentración de CaCO_3 en pseudomicelios, filamentos, calcitanes y rellenos de poros completos e incompletos. En la base de P1, el horizonte petrocálcico relicto (2Ckm, capa de tosca, Plio-Pleistoceno) marca la profundidad efectiva del suelo. P4 tiene rasgos pedológicos (chroma <2) y condiciones químicas derivados de la gleyzación. Por otra parte, en toda la secuencia A-A/Cn-Abn-ACn-Cgn-2C se observa presencia de material calcáreo debido al ascenso capilar de la capa freática. El aluvionamiento dio lugar a una evolución poligenética relacionada con frecuentes inundaciones, las que resultaron en el horizonte enterrado (Abn) y en la discontinuidad litológica 2C. S3, P2, P3 y P4 son suelos sódicos. Su quimismo se caracteriza por altos pHs y elevados niveles de PSI, los que particularmente afectan a los suelos de la ladera del valle, terraza y planicie de inundación de la cuenca media-baja.

4. 3. MINERALOGÍA DE LOS SUELOS ESTUDIADOS Y FUENTES DE PROVISIÓN DE LOS MATERIALES PARENTALES.

4.3. 1. Constituyentes minerales de la fracción arena: análisis cualitativo

Del total de la fracción arena fina (0,1-0,25 mm), el 95% está compuesto por minerales livianos y un 4-5% por minerales pesados. Entre los constituyentes livianos, los que a excepción de la ortoclasa se muestran usualmente frescos o levemente meteorizados, se identificaron cuarzo, ortoclasa, plagioclasa calcosódica, vidrio volcánico, escaso contenido de biotita-muscovita, fitolitos y frecuentes fragmentos líticos. Los opacos, epidoto, augita, hipersteno, fragmentos líticos, hornblenda verde y escasa hornblenda parda constituyen la subfracción de constituyentes pesados. Todos los suelos tuvieron cantidades comparables de vidrio volcánico que oscilaron desde 1% hasta el 20% en el total de la muestra. Al igual que para otros suelos de la región estudiada, en los suelos loésicos y loess derivados de la cuenca del A° El Divisorio, el vidrio volcánico es claro y tiene una composición típica de origen riolítico. Desde el punto de vista cualitativo, la asociación mineral no refleja discontinuidades litológicas, lo que se interpreta como similitud en la fuente de origen de los sedimentos y de los materiales parentales (Blanco et al., 1997). No obstante, la intervención de distintos agentes de transporte intracuenca de los sedimentos eólicos y aluviales, así como la variabilidad en el ritmo de transporte y sedimentación de la carga, han influido en los procesos de selección de partículas introduciendo diferencias cuantitativas de algunos constituyentes minerales. La dinámica eólica ha transportado las partículas sedimentarias por saltación y por suspensión las que, a raíz del desarrollo de varios pulsos, se depositaron durante el Holoceno en diferentes proporciones de granulometría

variable (Amiotti et al., 2001; Blanco et al., 1997). En virtud de su procedencia desde una fuente similar, la asociación mineral de la fracción arena mostró homogeneidad cualitativa intra e interpedónica tanto para los sedimentos loésicos como para los suelos loess-derivados. Los constituyentes minerales primarios del loess de origen eólico son aportados desde zonas remotas situadas en el sur de la cordillera de los Andes y la Patagonia extra-andina, transportados por los vientos del O-SO hacia las áreas deposicionales en la región pampeana sur. Asimismo, son abastecidos desde áreas cercanas localizadas en el tramo distal de la llanura aluvial del Río Colorado (Zárate y Tripaldi, 2012; Zárate 2003) y resultan removilizados por procesos aluviales en las distintas cuencas. El polvo eólico actual recogido en el área estudiada confirma la procedencia tanto de fuentes cercanas como remotas (Gaiero et al., 2004).

La constitución mineral de los sedimentos loésicos y de los suelos evolucionados a partir de estos depósitos, la configuración del relieve y el factor cronológico en función del tiempo de residencia del agua en cada geoforma principal, juegan un rol importante en la distribución geográfica de las concentraciones de arsénico en aguas superficiales y subterráneas (Blanco et al., 2012). La meteorización modifica la solubilidad de los distintos minerales, de modo que la interacción entre el acuífero freático y los sedimentos loésicos y suelos loess derivados es propicia para la liberación hacia la fase acuosa de diferentes cantidades de As desde la fase sólida de los suelos asociados a cada posición geomorfológica (Tabla 13). De acuerdo a los estudios petrográficos, no se identificaron minerales de arsénico puros en ninguna de las fracciones granulométricas analizadas.

El arsénico puede sustituir a Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} en muchas estructuras minerales, encontrándose de esta manera en la mayoría de los silicatos, los que contienen alrededor de 1 ppm de As (Baur y Onishi, 1969). Por ello, se interpretó que el arsénico se encuentra alojado en el vidrio volcánico y también, a raíz de sustitución isomórfica, en la estructura cristalina de constituyentes primarios de origen volcánico integrantes de las subfracciones liviana (feldespatos y fragmentos líticos) y pesada (piroxenos, anfíboles, óxidos, sulfuros, fragmentos líticos). Estudios realizados por Bundschuh et al. (2005) en las regiones Ibérica e Ibero-americana y Mukjerjee (2018) en el sur de Asia, detectaron As en todos los granos minerales incluyendo silicatos, óxidos de Fe y Ti y el vidrio volcánico.

4. 4. ARSÉNICO Y OTROS ELEMENTOS ASOCIADOS A LOS SUELOS-SEDIMENTOS DEL ÁREA DE ESTUDIO.

El contenido de As, Ba, Cr, Co, Fe_{tot} , Na y Fe_{ox} obtenidos para la fase sólida total de los suelos-sedimentos estudiados en el arroyo El Divisorio se muestran en la Tabla 13. En la Tabla 14, se presenta el contenido promedio de estos elementos en los suelos asociados a las secciones superiores ($8,62 \text{ mg kg}^{-1}$) y media-inferior ($12,20 \text{ mg kg}^{-1}$) de la cuenca.

Tabla 13. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na de la fracción total en suelos y sedimentos de la cuenca El Divisorio

		Horiz.	As mg kg ⁻¹	Ba mg kg ⁻¹	Br mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Fe %	Na mg kg ⁻¹	Fe _{ox} mg kg ⁻¹
Cuenca Alta										
S1	Interfluvio	A	9.20	530	16.40	13	38	3.05	1.56	152.25
		Bw	8.20	490	29.50	14	38	3.85	1.70	243.25
		BC	9.10	430	18.50	14	49	3.78	1.77	182.35
		2Ckm	9.90	310	17.90	7	35	2.07	1.02	36.75
S2	Ladera del Valle	A	6.20	530	8.50	11	44	3.04	2.24	180.25
		AC	5.80	460	12.90	10	40	3.3	2.19	259.00
		C1	5.80	590	9.60	11	43	3.99	2.24	127.75
		C2	8.20	480	6.60	12	42	3.91	2.28	141.75
		Ck	9.00	390	4.30	11	39	3.54	2.25	82.25
S3	Terraza	A	10.30	480	34.40	14	36	3.71	1.42	414.75
		Bnw1	9.60	480	24.80	14	36	3.67	1.42	400.75
		Bnw2	7.30	460	15.30	16	35	3.64	1.75	309.75
		BCn	7.30	460	9.90	13	38	3.49	1.95	264.77
		Cn1	11.20	410	3.60	13	39	3.64	1.95	227.50
		2Cn	12.20	450	2.30	10	35	3.24	1.58	194.25
Cuenca Media-Baja										
P1	Interfluvio	A	6.50	200	15.30	18	34	3.85	1.46	420.00
		Bt	9.30	390	33.00	18	39	4.56	1.10	278.25
		BC	8.90	410	10.30	16	41	4.99	0.91	180.25
		Ck	9.00	490	5.90	16	45	4.75	1.06	145.25
P2	Ladera del Valle	A	6.10	480	8.30	11	38	3.55	2.04	182.00
		Bt	7.00	460	17.30	13	36	4.13	1.81	183.75
		BCn	6.80	450	10.40	13	38	3.91	1.88	133.00
		Cn	5.10	290	6.60	13	50	3.99	2.06	113.75
		Ckn	7.80	450	6.40	14	35	3.67	1.76	63.00
P3	Terraza	A1	8.90	180	14.10	15	36	3.17	1.41	351.75
		A2	10.10	460	39.50	19	31	3.68	1.16	351.80
		Bw	9.00	310	22.10	18	33	4.18	1.26	400.75
		BCn	12.70	530	8.40	16	29	4.21	1.63	304.50
		Cn1	12.40	480	5.80	14	40	3.88	1.75	208.25
		Cn2	10.40	450	2.10	14	35	4.04	2.13	120.75
P4	Llanura de inundación	A	9.30	430	9.30	14	39	3.47	1.95	1053.50
		A/Cn	11.20	410	21.30	14	43	3.33	1.81	652.75
		Abn	12.00	340	15.50	14	34	3.51	1.92	509.25
		ACn	20.70	300	7.90	15	70	3.52	1.70	381.50
		Cgn	18.40	490	5.30	14	46	3.68	1.69	182.00
		2C	13.20	350	4.10	11	30	2.82	1.40	327.25

Tabla 14. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción total en suelos-sedimentos de la Cuenca El Divisorio.

Elementos	As mg kg ⁻¹	Ba mg kg ⁻¹	Br mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Fe %	Na %	Fe _{ox} mg kg ⁻¹
Cca. Sup.	8.62	463.33	14.3	12.2	39.13	3.46	1.82	214,50
Cca. Med. -Inf.	10.23	397.72	12.8	14.76	39.14	3.85	1.61	306,17
Prom. Gral	9.55	425	13.42	13.70	39.14	3.69	1.70	266,88

En la cuenca alta, el contenido total de As osciló entre 5,80 y 12,20 mg kg⁻¹ (Tabla 13). En términos generales, en función de un balance morfogénesis-pedogénesis favorable a la primera, el suelo S2 correspondiente a la ladera del valle presenta los niveles de As más bajos (5,80 – 9 mg kg⁻¹) pues, comparado con otros suelos de esta misma sección de la cuenca, la remoción selectiva de constituyentes minerales incidiría en una menor frecuencia de minerales portadores de As en esta posición.

La variabilidad intraperfil de los niveles de As para S1, se evidencia en una disminución en el horizonte Bw (A: 9,20 mg kg⁻¹; Bw: 8,20 mg kg⁻¹) debido a una moderada meteorización y pedogénesis con limitada lixiviación de componentes solubilizados (Tabla 13). S3 asociado a la terraza aluvial, geoforma estable al presente, exhibe una tendencia similar (A: 10,30 mg kg⁻¹, Bnw: 8,40 mg kg⁻¹, Cn: 11,20 mg kg⁻¹, 2Cn: 12,20 mg kg⁻¹), con los valores de As más bajos asociados al Bnw. El incremento registrado en el 2C respecto del C suprayacente respondería a la herencia del material parental, el que presentó una discontinuidad litológica a esa profundidad (Tabla 13). El 2Ckm de S1 arrojó un contenido de As de 9,90 mg kg⁻¹ (Tabla 13) el que, aunque la diferencia de edad es marcada entre ambos materiales, resultó comparable al hallado para los horizontes Ck de S2 en la ladera del valle en la cuenca alta

(As: 9 mg kg⁻¹) y de P1 en posición de interfluvio en la cuenca media-baja (As: 9 mg kg⁻¹).

Estudios previos realizados por Blanco et al. (2006) informaron niveles de arsénico inferiores en la fracción gruesa (50-2000 µm) de la fase sólida del horizonte petrocálcico (Plio-Pleistoceno) respecto de los suprayacentes. Según Alexandratos et al. (2007), la fijación de As en este horizonte puede ocurrir mediante un mecanismo análogo al de adsorción de fosfato en la calcita. A pesar de que los contenidos de As en el área de estudio no reflejan la marcada discontinuidad cronológica existente a la profundidad del horizonte 2Ckm petrocálcico, los contenidos de Ba, Co, Cr y Fe mostraron aquí una sensible disminución respecto de los horizontes suprayacentes (Tabla 13).

Por otra parte, el horizonte 2Ckm exhibe, en términos generales, cantidades inferiores de As (9.90 mg kg⁻¹) comparados con los horizontes C, más jóvenes, de los suelos asociados a las terrazas de ambas subcuencas (S3: Cn1: 11,20 mg kg⁻¹; 2Cn2: 12,20 mg kg⁻¹; P3: Cn1: 12,40 mg kg⁻¹; Cn2: 10,40 mg kg⁻¹) y a la llanura de inundación de la cuenca media-baja (P4: Cgn: 18,40 mg kg⁻¹). Esta variabilidad podría atribuirse a las diferencias en la edad de la superficie y en el tiempo de residencia del agua en el suelo. En geoformas más estables, un período de tiempo más extenso de exposición a los procesos de meteorización condujo a una disminución en los contenidos de As en los horizontes calcáreos cementados más antiguos. Por otra parte, los niveles de As más elevados se detectaron en el horizonte 2Cn del suelo S3 asociado a la terraza aluvial de la cuenca alta y en los horizontes transicionales BCn de P3 (terracea aluvial) y ACn de P4 (llanura de inundación) en la cuenca media-baja

(Tabla 13). En estas geoformas, el tiempo de residencia del agua ha sido corto, aunque más extenso en la terraza, y se expresaría un menor grado de meteorización de los minerales. Por ello, se interpreta que los contenidos de As en la fase sólida también están aquí controlados por el relieve y por el factor cronológico.

Comparativamente, el contenido de As total en los suelos aumenta ligeramente desde las zonas de recarga de la cuenca alta hacia la descarga, alcanzando 12.20 mg kg^{-1} en la cuenca alta hasta 20.70 mg kg^{-1} en la cuenca media-baja. Esta variabilidad espacial es atribuida al patrón intracuenca de la asociación de constituyentes minerales hospedantes de As que la dinámica de la sedimentación en pulsos imprime a la distribución del loess eólico (planicies de interfluvio y laderas de valle) y de los sedimentos aluviales loess derivados a lo largo de las geoformas aluviales (terracea y llanura de inundación), proporcionando un porcentaje mayor de material fino hacia la zona de descarga. El flujo transporta la carga mineral desde las áreas de recarga hacia la descarga. La selección mineral durante el transporte, de acuerdo al tamaño de grano y a la densidad de minerales livianos y pesados, introduce diferencias en la frecuencia de ocurrencia de los As-portadores (Blanco et al., 2006), las que se reflejan en la variabilidad geográfica de los contenidos totales de As y conducen a una mayor acumulación en la cuenca media-baja.

Sin embargo, en los suelos más evolucionados, los niveles de As intraperfil muestran ciertas tendencias que obedecerían a la pedogénesis (Roca et al., 2012).

En el horizonte Bt de P1, la concentración de As es de $9,30 \text{ mg kg}^{-1}$ superando los contenidos hallados en los horizontes A, BC y Ck. Estos niveles de As geodisponible obedecerían, en principio, a la disponibilidad en las partículas primarias de tamaño arena, al que se adicionaría aquél aportado adsorbido sobre la superficie de los coloides. Contenidos de As similares al anterior se observan en el horizonte Bw del suelo P3, los que resultarían principalmente heredados del material original y de un aporte parcial de la fracción fina. La morfología de P2 es similar a P1, sin embargo, P2 presentó una disminución en el contenido de As de alrededor del 25% (As: 7 mg kg^{-1}) respecto de P1. Teniendo en cuenta que las concentraciones de arsénico en los suelos tiene una amplia variación que van desde 1 a 40 mg kg^{-1} con un promedio de 3 a 4 mg kg^{-1} , los horizontes C de los suelos estudiados, homologables a los sedimentos de las fuentes de aporte, arrojaron contenidos de As entre 7,8 y $13,20 \text{ mg kg}^{-1}$ y nunca tuvieron una geodisponibilidad excesiva. La dinámica aluvial se refleja a través de una distribución vertical de As más irregular, la que en P4 varió entre 9.30 y 20.70 mg kg^{-1} . En este perfil, el contenido más bajo de As se determinó en la fase sólida del horizonte A (As: $9,30 \text{ mg kg}^{-1}$). Aquí, el aluvionamiento determina un régimen de humedad ácuico, el que contribuye a la disolución de minerales en el horizonte Cg, entre ellos los portadores de As, contribuyendo a su remoción de la estructura mineral y su incorporación a la fase soluble. Las oscilaciones estacionales en el nivel freático responden a las características típicas de una cuenca serrana, con variaciones del nivel que van desde 1,2 m de profundidad, para los fondos de los valles y cercanía de los cauces, hasta 41 m en los interfluvios (Espósito et al., 2016). Estas variaciones en el nivel del agua contribuirían a su movilización por capilaridad hacia el tope

de la secuencia, siendo aportado también hacia el acuífero a partir de lixiviación desde los segmentos superiores de la secuencia pedosedimentaria (Tabla 13).

En adición, los suelos situados en ambas laderas del valle tienen contenidos medios de As comparables (S2: 7 mg kg⁻¹; P2: 6,56 mg kg⁻¹), siendo éstos los promedios intracuenca más bajos. La inestabilidad vinculada al relieve promueve la erosión y la remoción de minerales portadores de As, observándose contenidos inferiores de As en comparación con aquellas posiciones más estables del paisaje.

En todos los casos, los contenidos de arsénico hallados son considerados niveles de base para el área estudiada. Al realizar una prospección geoquímica en una zona para determinar parámetros específicos de contaminación tanto de origen natural como antrópica, se hace referencia a la línea de base o fondo geoquímico (background) y al umbral (threshold). Estos parámetros, calculados a partir de los contenidos totales de As determinados sobre las muestras de suelo, se definen a partir de la media o la mediana para el fondo y la media más dos veces el desvío estándar para el umbral (Salminen y Gregoranskiene, 2000). Los valores por encima del umbral se consideran anomalías. El término fondo geoquímico natural y su variación en torno a dichos valores considerados normales para una zona, los que resultan de condiciones físico-químicas propias y de procesos puramente naturales, tiene importancia ambiental siendo aplicable a sedimentos, suelos, aire y agua para definir su calidad en función de esta línea de base (Manzano et al., 2003; Cabrera et al., 2005).

En la Tabla 15 se presentan los contenidos de fondo y umbral calculados para el As en los suelos-sedimentos de la cuenca del Arroyo El Divisorio. En la cuenca alta, la contribución del As al fondo geoquímico arrojó una media de 8,62 mg kg⁻¹, la mediana es 9 mg kg⁻¹ y el umbral es 12,40 mg kg⁻¹. En tanto, en la cuenca media-baja la media fue 10,23 mg kg⁻¹, la mediana es 9,30 mg kg⁻¹ y el umbral 17,89 mg kg⁻¹. Estos datos no evidencian procesos de contaminación de origen antrópico y aportan información respecto de la potencialidad del suelo y de los materiales parentales como proveedores naturales de arsénico, el que se moviliza hacia el acuífero a partir de los procesos característicos de la interacción entre el agua y la fase sólida.

Tabla 15. Resultados estadísticos para el cálculo de la línea de fondo geoquímico de As en la Cuenca del Arroyo El Divisorio.

	Cuenca Alta mg kg⁻¹	Cuenca Media-Baja mg kg⁻¹
Media o promedio	8,62	10,23
Desvío	1,89	3,83
Mediana	9	9,30
Moda	5,80-7,30-8,20	8,90-9-9,30
Fondo	8,62	10,23
Umbral	12,40	17,89

Fondo: Background; Umbral: Threshold

Sin embargo, el total de As geodisponible no es un indicador eficaz de su biodisponibilidad (Xie y Naidu, 2006). El origen y la distribución espacial del As geodisponible y la movilidad del As biodisponible hacia el acuífero superficial son controlados principalmente por la litología, la hidroquímica y la geoquímica de los suelos-sedimentos a escala local (Blanco et al., 2006). La remoción de As de la estructura de los minerales portadores y su consecuente liberación hacia el medio determina su biodisponibilidad, el que posteriormente se incorpora a la fase acuosa. En la zona estudiada, las principales variables

influyentes en la biodisponibilidad de As que controlan su liberación e ingreso al acuífero, su distribución y variabilidad espacial intracuenca (Fitz y Wentzel, 2006; Garnier et al., 2010) son: el contenido total de As, la reacción del suelo y las características del medio geoquímico en las diferentes geoformas, la competencia con otros iones en cada geoforma dentro de la cuenca, la cantidad y el tipo de arcilla y los procesos de adsorción-desorción.

La variabilidad vertical intraperfil y lateral interperfiles en los contenidos de As y otros elementos asociados en la fase sólida de los suelos-sedimentos, parece estar esencialmente gobernada por la complejidad geopedogénica debido a los procesos de erosión eólica y fluvial que imponen la movilización, selección y deposición de los minerales que, en esta cuenca, habrían causado una mayor concentración de constituyentes portadores de As en las posiciones medias bajas. Sin embargo, la pedogénesis post-sedimentaria y la evolución del suelo tienen un efecto sobre la distribución del arsénico intraperfil, detectable particularmente en los suelos más diferenciados. Un ambiente hidroquímico menos agresivo en la cuenca alta respecto a la parte media–inferior promueve en la primera una mayor estabilidad mineral y una moderada hidrólisis de silicatos. En consecuencia, en las áreas de recarga, la fase sólida retiene As y Na en la estructura cristalina de los minerales que componen la fracción gruesa (arena) y se liberan cantidades menores de ambos elementos hacia la fase soluble, a raíz de pHs más moderados respecto de los tramos de la descarga del acuífero en la cuenca media-baja (pH: 6,0-9,9).

El Na es un elemento común en la constitución de la estructura cristalina de las plagioclasas calco-sódicas. Por otra parte, las concentraciones de Na y/o CO₃

en el agua controlan tanto el pH como la transferencia de As al recurso hídrico, dando lugar a un aumento de sus concentraciones a lo largo del flujo de agua hacia los tramos bajos de la cuenca. Una hidroquímica progresivamente más alcalina y un ambiente de meteorización más agresivo en esta trayectoria contribuyen a la remoción de arsénico y otros oligoelementos de la fase cristalina aumentando su concentración como componentes solubles. Este incremento ocurre longitudinalmente, desde el área de recarga del acuífero hacia su descarga en la cuenca media–baja (Espósito 2014), llegando a niveles por encima del valor guía ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ OMS y $50 \mu\text{g L}^{-1}$ CAA) en este último segmento del paisaje, particularmente hacia las áreas sudoccidentales de la cuenca (Díaz et al., 2016). Este comportamiento se verifica con los datos aportados en el análisis realizado por Espósito (2014) en aguas subterráneas con valores de $9 \mu\text{g L}^{-1}$ a $52 \mu\text{g L}^{-1}$ (o $0,009$ a $0,052 \text{ mg L}^{-1}$), desde las nacientes a la desembocadura (Figura 9).

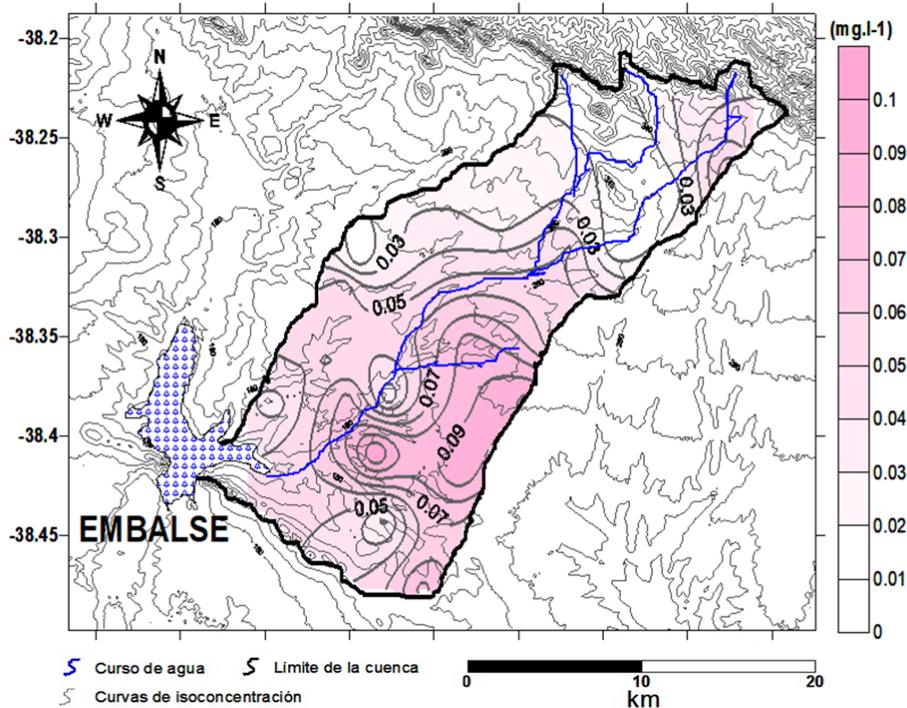


Figura 9. Mapa de isoconcentraciones de arsénico en aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo El Divisorio. Espósito (2014).

Contenidos más elevados de Fe_{total} (P1: horizonte BC: 4.99%) y Fe_{ox} (P4: horizonte A: 1.053,50 $mg\ kg^{-1}$) se hallaron hacia la cuenca media-baja debido a los procesos de sedimentación (Fe_{total}) y meteorización seguido de oxidación posterior (Fe_{ox}) (Tabla 13). La oxidación contribuye a la segregación de Fe_{ox} , el que se integra a la fracción fina y también origina morfologías secundarias como nódulos e impregnaciones. Además, se lo reconoce como componente de los minerales primarios (olivino, hornblenda, augita, hipersteno y opacos), disperso en la matriz del suelo y conformando cutanes de óxidos de hierro sobre la superficie de granos minerales y de poros, en este último caso asociado con la arcilla. Asimismo, las especies oxidantes de Fe también controlan los niveles de arsénico transferido a las aguas (Ugilt Sø et al., 2017, Siddiqui y Chaudhry, 2017). Posterior a su liberación de la estructura cristalina,

y a pHs elevados como los determinados en la cuenca media-baja, el As entra en la fase acuosa y su concentración se ve reforzada a raíz de su desorción desde los Fe_{ox} amorfos, proceso controlado también por la química del CO_3^{2-} - HCO_3^- influyente en los niveles de pH de la solución.

4. 5. CARACTERÍSTICAS HIDROQUÍMICAS DEL ACUÍFERO FREÁTICO.

Según investigaciones realizadas en el área de estudio, las aguas tanto superficiales como subterráneas son bicarbonatadas-sódicas (Espósito, 2014; Díaz et al., 2014). El acuífero freático de la cuenca del Arroyo El Divisorio es de tipo multicapa, y se detecta a profundidades variables las que, según las mediciones efectuadas en pozos y perforaciones, oscilaron desde 1,2 m en los fondos de los valles y zonas cercanas a los cauces hasta más de 40 m en interfluvios de los sectores del sudeste de la cuenca (Figura 10)

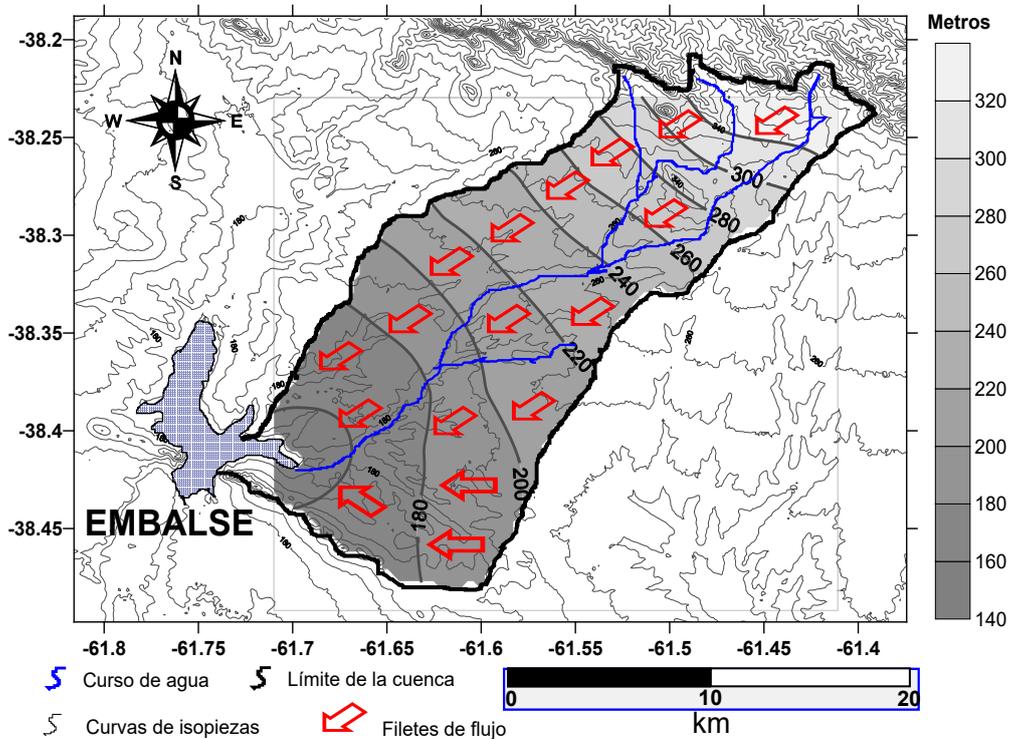


Figura 10. Mapa de la hidrodinámica del agua subterránea. Espósito (2014).

La calidad del agua disminuye desde los sectores de recarga hacia la zona de descarga, detectándose un incremento en los niveles de Na^+ , HCO_3^- y de Ca^{2+} , en el pH y en la conductividad eléctrica en el sentido del flujo. La Tabla 16 muestra el rango de valores determinados en la cuenca Alta y Media-Inferior para las distintas estaciones climáticas. Las aguas freáticas arrojaron pHs desde neutros (6,8-7) en la zona de la recarga hasta fuertemente alcalinos (8,9) particularmente hacia la descarga del acuífero durante la primavera-verano.

Tabla 16. Rangos de concentraciones de Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- (mg L^{-1}), pH y conductividad eléctrica (dS m^{-1}) en las aguas del acuífero freático de la cuenca del Arroyo El Divisorio (re-elaborado de Espósito 2014).

Invierno					
	Na mg L^{-1}	Ca mg L^{-1}	HCO_3^- mg L^{-1}	pH	CE dSm^{-1}
Cca. Superior	17-287	4,8-4,7	146-646	6,8-8,3	0,16-1,44
Cca. Med-Inf	260-474	5,3-25,9	413,1-714,9	8,2-7,2	0,97-1,93
Otoño					
Cca. Superior	36-294	3,7-31,7	117,1-503,3	7,2-8,3	0,29-1,73
Cca. Med-Inf.	243-393	0,6-34,6	381,1-663,1	7-8,7	1-2,51
Primavera-Verano					
Cca. Superior	12-347	4,1-57	408,1-642,3	7,4-8,2	0,20-1,47
Cca. Med-Inf.	261-452	4,4-45,5	485,6-738	7,5-8,9	1,18-2,14

Durante el invierno, se obtuvieron concentraciones de Na^+ entre 17 y 474 mg L^{-1} , registrándose los tenores más elevados particularmente en las áreas de la cuenca media-baja. Esta tendencia se sostuvo para toda la cuenca también durante la primavera-verano debido a la intensificación de los procesos evaporativos alcanzando máximos de 347 mg L^{-1} en la cuenca Alta y de 452 mg L^{-1} en la cuenca inferior.

En todos los períodos de muestreo, el Na^+ predominó sobre el Ca^{2+} , registrándose para este último, valores superiores hacia la descarga en los

tramos medios-bajos de la cuenca. Se hallaron valores de Na^+ en el rango 5,3 a 25,9 mg L^{-1} (invierno), 0,6 a 34,6 mg L^{-1} (otoño) y 4,4 a 45,5 mg L^{-1} (primavera-verano). Entre los aniones, el HCO_3^- fue dominante detectándose, durante los tres períodos de monitoreo, los niveles más acusados hacia la cuenca media-baja. En invierno, la concentración de HCO_3^- osciló entre 413 y 714,9 mg L^{-1} y en este período de muestreo verificó un decrecimiento a causa de la recepción de precipitaciones otoñales (381-663 mg L^{-1}) para incrementar luego durante la primavera-verano (485-738 mg L^{-1}) debido a la intensificación de la sequía durante el verano.

De acuerdo a Riverside, las aguas clasifican como C3S2 (riesgo alto de salinidad y medio a bajo de sodicidad, Figura 11) en las cabeceras del curso superficial y de la recarga del freático hasta C3S3 (riesgo alto de salinidad y medio a alto de sodicidad, Figura 11) hacia la desembocadura y de la descarga del acuífero en el lago del Dique Paso de las Piedras (Figura 9). En coincidencia con lo expuesto previamente, la variabilidad de la conductividad eléctrica manifestada con un incremento en la misma dirección (1.04 dS m^{-1} a 1.54 dS m^{-1}), registra también variación estacional con valores más elevados durante el período de primavera-verano debido a procesos de evapotranspiración.

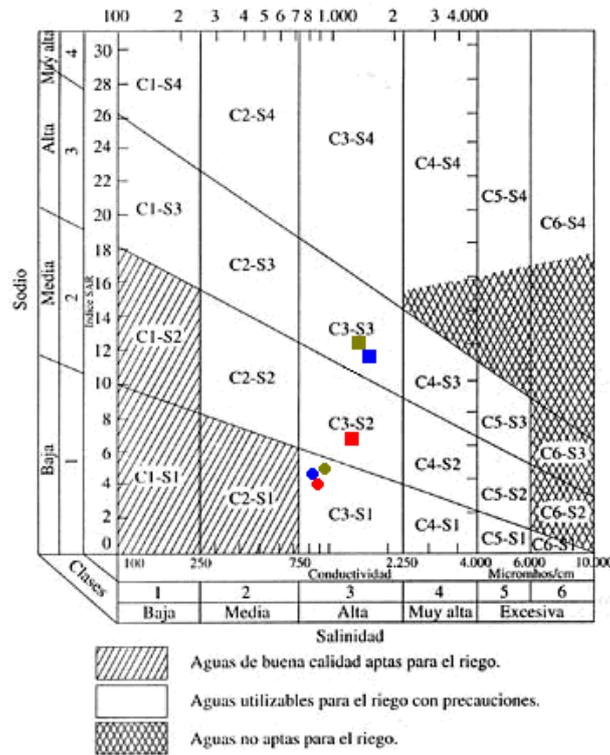


Figura 11. Clasificación de Riverside según los valores medios de conductividad eléctrica (CE) y RAS de las aguas superficiales, en invierno de 2008 (rojo), otoño de 2009 (azul) y primavera-verano de 2009 (verde) y para las áreas de la cuenca alta (círculos) y media-inferior (cuadrados) (Espósito, 2014).

Más del 90% de las aguas del acuífero freático tienen concentraciones de As superiores al valor guía ($>10 \mu\text{g L}^{-1}$ OMS; $>50 \mu\text{g L}^{-1}$ CAA) (Tabla 17) en el rango de 10 a $114 \mu\text{g L}^{-1}$ (media: $56 \mu\text{g L}^{-1}$, Tabla 18), las que coexisten con otros elementos traza tales como B entre 120 y $1.420 \mu\text{g L}^{-1}$ (media: $797 \mu\text{g L}^{-1}$), F en el rango de 0,20 a $6,60 \text{mg L}^{-1}$ (media: $2,61 \text{mg L}^{-1}$) y V de 40 a $800 \mu\text{g L}^{-1}$ (media: $392 \mu\text{g L}^{-1}$). Aunque se determinaron altas concentraciones en toda la cuenca, hacia sus tramos medios-bajos se detectaron los niveles más elevados indicativos de un cambio en la composición química del agua lo que provoca una disminución de su calidad debido a la coexistencia de As y los oligoelementos mencionados (Tablas 17 y 18).

La variabilidad espacial y temporal de las concentraciones de As asociada a las aguas subterráneas con elevados valores hacia la descarga podría atribuirse a un período de residencia más prolongado del agua en contacto con la litología del acuífero en la cuenca inferior (Paoloni et al., 2000; Díaz et al., 2016). En cada geoforma, los procesos de oxido-reducción, la hidrólisis de los silicatos y las reacciones de disolución que liberan As desde la fase mineral más gruesa (50-2.000 μm) y la desorción en la fracción fina (<2 μm), con formación de iones complejos, conducen a su concentración hasta niveles no aptos para el consumo humano en la fase soluble creando un patrón espacial heterogéneo. Además, el clima es también un importante factor interviniente como regulador de los niveles de arsénico y otros elementos asociados (B, F, V, Ba, Cd etc.), en aguas de la transición semiárida sub-húmeda del sur pampeano en la que se inserta la cuenca estudiada. En los acuíferos poco profundos, sus concentraciones aumentan también en el invierno debido a la ocurrencia de fases secas y de lluvias erráticas.

En épocas de menor precipitación como el invierno y de profundización de los procesos evaporativos durante el verano, el efecto dilución se ve limitado lo que conduce a elevar las concentraciones del As y otros oligoelementos en la fase acuosa. Una vez que los iones han sido liberados de la fase mineral a las aguas subterráneas, varios factores, tales como, la geoforma y la posición del suelo dentro de cada una, el tiempo de residencia del agua en cada posición del paisaje, el clima y pedoclima junto a las variables hidrogeoquímicas locales (pH, Eh, DO, EC, competencia con otros iones, adsorción- desorción) controlan la movilidad del As y su posterior concentración en condiciones de equilibrio dinámico con la química local en cada forma del relieve (Blanco et al., 2006).

Comparando los datos referidos al As, colectados en los suelos-sedimentos y en la fase acuosa, se observa que existe un comportamiento análogo en ambos casos, con incrementos hacia los tramos bajos de la cuenca. Los promedios más elevados en la fase sólida se obtuvieron para los suelos asociados a las posiciones de la cuenca media-baja (Tabla 14; As, sección superior: 8,62 mg kg⁻¹; sección media-inferior: 10,23 mg kg⁻¹). En el agua del acuífero freático se obtuvieron concentraciones medias de As de 20 µg L⁻¹ y 52 µg L⁻¹ para la cuenca alta y la cuenca medio-inferior respectivamente (Tabla 18). Los niveles de As en el agua que excedieron los valores guía propuestos por los organismos de control (>10 µg L⁻¹ OMS; >50 µg L⁻¹ CAA), estuvieron correlacionados con valores de As en la fase sólida de suelos y sedimentos considerados normales en la corteza terrestre.

Tabla 17. Concentraciones de As, B, F y V en las aguas subterráneas de la cuenca del Arroyo El Divisorio.

Elementos	As	V	B	F
Cuenca	ugL ⁻¹	ugL ⁻¹	ugL ⁻¹	mgL ⁻¹
Superior	30	190	607	1,32
	19	140	880	0,90
	10	400	120	0,20
	26	400	220	0,40
	13	400	290	0,66
	43	150	510	0,69
	71	150	310	0,59
	21	130	600	0,98
	26	220	660	1,24
	29	230	640	1,57
	24	150	660	1,28
	0	40	600	1
Media-Inferior	60	500	820	4,28
	60	510	820	4,86
	50	460	630	2,35
	60	510	1000	6,60
	49	540	1420	4,63
	72	150	830	3,16
	55	300	610	2,50
	83	740	690	3,24
	56	240	840	3,21
	88	800	740	3
	55	310	550	1,51
	76	660	970	2,36
	99	320	1100	4,40
	53	490	910	2,56
	85	650	850	3,09
	56	540	890	2
	69	590	810	2,75
	36	290	1180	2,04
	54	580	990	4,88
	54	450	950	1,73
	32	140	760	2,28
	68	550	1010	3,93
	114	740	720	3,23
	27	270	930	0,67

Muestras: Cuenca alta, n: 12, Cuenca media-baja: n: 24.

Tabla 18. Concentraciones medias de As, V, B y F (mg L^{-1}) en las aguas subterráneas en la cuenca estudiada.

	As μgL^{-1}	V μgL^{-1}	B μgL^{-1}	F mgL^{-1}
Cca. Sup	20	446	880	2,76
Cca. Med-inf	52	591	785	3,00
Prom. Gral	56	392	797	2,61

4. 6. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS.

4.6.1. Análisis de Correlación en suelos y sedimentos.

Se realizó un análisis de correlación entre las variables As total (en muestra compuesta por las tres fracciones granulométricas), As en arcilla, As en arena, pH en agua, pH en CIK, Fe_{ox} , Fe_{tot} y PSI. Los resultados (Tabla 19) indicaron correlaciones altamente significativas entre As total y As arcilla ($r= 0,86$) y significativas entre los contenidos de As en las fracciones arena y arcilla ($r= 0,36$) y entre el As total y el contenido en la fracción arena ($r=0,48$). En tanto, el As total correlacionó significativamente con el pH en agua ($r=0,45$) y el pH CIK ($r= 0,47$). El incremento en el contenido de As total se relaciona fuertemente con un aumento de sus niveles en la fracción $<2 \mu\text{m}$ y con una moderada contribución de la fracción arena ($50 - 2.000 \mu\text{m}$). Asimismo, la reacción del suelo contribuye significativamente a la variabilidad de los contenidos totales de As en los suelos-sedimentos de la ZNS.

Tabla 19. Matriz de correlación

	As arcilla	pH agua	pH Cl K	Fe ox	As total	Fe total	PSI	As arena
As arcilla	1							
pH agua	0,32	1						
pH Cl K	0,33 *	0,89 **	1					
Fe ox	0,22	0,05	0,18	1				
As total	0,86 **	0,45*	0,47*	0,19	1			
Fe total	-0,18	0,15	-0,06	-0,25	-0,11	1		
PSI	0,31	0,78**	0,66**	-0,04	0,27	0,01	1	
As arena	0,36*	0,36*	0,25	0,01	0,48**	0,08	0,15	1

Valores en negrita indican correlaciones significativas ($p \leq 0,05$, *) o altamente significativas ($p \leq 0,01$, **) entre variables.

4.6.2 Análisis de Componentes Principales sobre la fase sólida (suelos-sedimentos)

En base a los datos de contenidos totales obtenidos para As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na se realizó el estudio de componentes principales en la fase sólida. El análisis de correlación entre las variables estudiadas y los tres primeros componentes principales (CP) permitieron identificar diferencias cuantitativas en la composición química de la fase sólida, para las diferentes posiciones del paisaje dentro de la cuenca.

Debido a que las componentes redistribuyen la varianza total determinando que las primeras acumulen la máxima posible, se contemplaron las CP con autovalores >1 (Quiroga, 1994), cuyos valores fueron CP1 (2,20), CP2 (1,46) y CP3 (1,33) (Tabla 20). De esta manera se logró reconstruir un 71% de la varianza total de los datos con tres CP (Tabla 21) obteniéndose un coeficiente de correlación cofenética igual a 0,937. Este último valor se puede utilizar como una medida de la calidad de la reducción lograda.

En el plano de las dos primeras componentes principales las variables As, Br, Co, Cr y Na mostraron un porcentaje de reconstrucción mayor al 50%, por lo que se logró la representación gráfica de estos elementos en un mismo plano. En cuanto al Ba y Fe, no están bien reconstruidas en CP1/CP2.

Tabla 20. Autovalores del análisis de componentes principales

	Valor	Proporción	Prop. Acumulada
1	2,20	0,31	0,31
2	1,46	0,21	0,52
3	1,33	0,19	0,71
4	0,83	0,12	0,83
5	0,66	0,09	0,93
6	0,39	0,06	0,98
7	0,13	0,02	1,00

El Ba tuvo mayores valores en la cuenca alta. En tanto para el Fe, los mayores contenidos promedios se localizan en la cuenca media-baja (Tabla 14). La correlación entre las variables y la CP1 muestra que se halla representada por las variables Br (0,67) y Co (0,87) y negativamente por el Na (-0,77). Asimismo, la CP2 mantiene una relación alta y positiva con el As (0,81) y el Cr (0,69), en los suelos asociados a la llanura de inundación, mientras que el Ba (0,50) y el Fe (0,78) fueron las más importantes para CP3 (Tabla 21).

La Figura 12 representa el biplot CP1/CP2, el cual muestra, en términos generales, contenidos de Br y Co superiores a los valores medios (Br: 13,42 mg kg⁻¹; Co: 13,70 mg kg⁻¹, Tabla 14) hallados para los suelos de la cuenca media-baja y, en particular, detectados para el horizonte A2 (12-44 cm) de P3 (Br: 39,50 mg kg⁻¹, Co: 19 mg kg⁻¹) en la terraza aluvial y para el horizonte Bt

(18-73 cm) de P1 (Br: 33 mg kg⁻¹, Co: 18 mg kg⁻¹) en la llanura interfluvial (Tabla 13).

Tabla 21. Correlación entre las variables analizadas y los tres primeros componentes principales (CP) en suelos-sedimentos y porcentaje de reconstrucción.

Variables	CP1	CP2	CP3	% de reconstrucción		
				CP1/CP2	CP2/CP3	CP1/CP3
As	0,07	0,81	0,04	66,1	65,8	0,7
Ba	-0,26	-0,45	0,50	27,0	45,3	31,8
Br	0,67	-0,28	0,26	52,7	14,6	51,7
Co	0,87	0,09	0,30	76,5	9,8	84,7
Cr	0,22	0,69	0,43	52,5	66,1	23,3
Fe	0,52	-0,09	0,78	27,9	61,7	87,9
Na	-0,77	-0,16	0,35	61,9	14,8	71,5

El horizonte AC de P4 (terracea aluvial) contiene As y Cr superiores al valor medio obtenido para la cuenca estudiada (As: 9,55 mg kg⁻¹, Cr: 39,14 mg kg⁻¹, Tabla 14). Los contenidos de Na y Br en la fase sólida de los suelos pertenecientes a la cuenca media-baja son más bajos (Na: 1,61%, Br: 12,80 mg kg⁻¹) que los valores medios intracuenca (Na: 1,70%; Br: 13,42 mg kg⁻¹) (Tabla 14). Además, como consecuencia de la selección de partículas por tamaño y densidad conducente a una mayor concentración de minerales portadores de As, los elementos As, Fe, Co y Cr arrojaron cantidades mayores en los suelos asociados con las geofomas de esta sección de la cuenca.

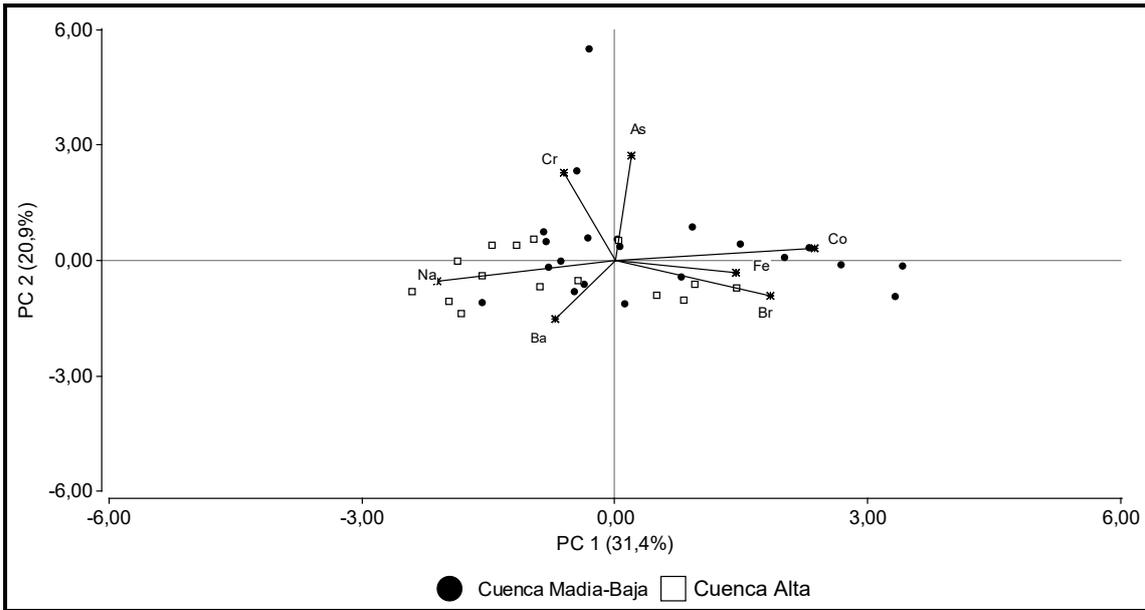


Figura 12. Biplot CP1-CP2 en suelos-sedimentos.

El segundo biplot (CP2/CP3, Figura 13) muestra que las variables con un porcentaje de reconstrucción superior al 50% son, como en el caso anterior As y Cr, a las que ahora se agrega el Fe.

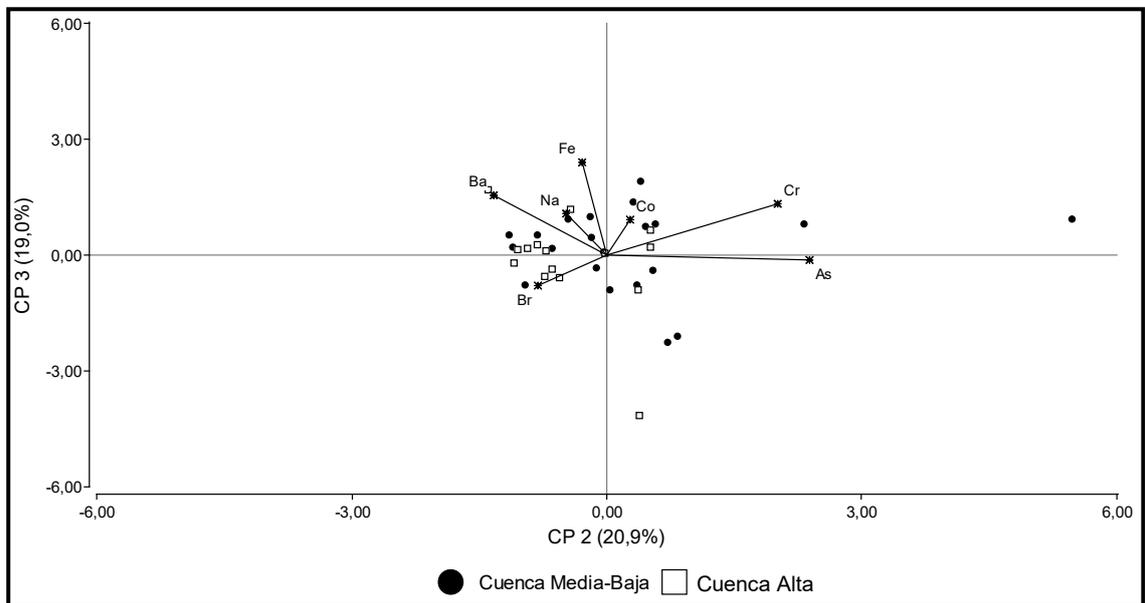


Figura 13. Biplot CP2-CP3 en suelos-sedimentos

En los suelos, los contenidos de As total fueron normales y oscilaron en un rango 5.10-20.70 mg kg⁻¹ (Tabla 13), los contenidos más elevados correspondieron a la cuenca media-baja debido a una mayor frecuencia de minerales As-portadores en la asociación mineral de estas áreas respecto de la cuenca alta.

P4 registró la mayor irregularidad vertical para el contenido de As (9.30-20.70 mg kg⁻¹) a raíz de la dinámica aluvial. Los suelos de laderas del valle de ambos tramos de la cuenca tuvieron similares contenidos medios de arsénico (S2: 7.00 mg kg⁻¹, P2: 7.80 mg kg⁻¹). La fuga y el aporte de materiales en geoformas inestables incidirían en la distribución de los minerales portadores de As y quedarían reflejados en los contenidos aquí determinados (Xie y Naidu, 2006).

La distribución espacial, el origen y la movilidad del As disponible hacia el acuífero están controladas por la litología, la hidroquímica y la geoquímica de los suelos-sedimentos a escala local (Blanco et al., 2006). Las principales variables influyentes en la biodisponibilidad de As son la asociación mineral en la fracción gruesa, el contenido y el tipo de arcilla, la reacción del suelo, los contenidos de óxidos de hierro y los procesos de adsorción-desorción en cada geoforma, los que controlan su entrada a la fase acuosa, su movilidad y su variabilidad espacial dentro del acuífero (Fitz y Wentzel 2006).

4.6.3. Análisis de Componentes Principales para las variables As, Fe_{total}, Fe_{ox} y Na en la fase sólida.

La dinámica sedimentaria en la cuenca del A° El Divisorio ejerce un control en la distribución espacial en los suelos-sedimentos de la zona no saturada, el que a su vez queda reflejado en la geodisponibilidad total de As. El Na y el HCO₃⁻-CO₃⁼ condicionan el pH, estas variables determinan la biodisponibilidad de As así como su transferencia y su posterior acumulación en el agua. Además, el Fe en sus formas oxidadas también controlaría los niveles de As transferidos al agua. Por lo tanto, el análisis de los contenidos de As, Fe_{total}, Fe_{ox} y Na en la fase sólida de los suelos-sedimentos, a través de los que circula el agua de precipitación y alimenta el acuífero más superficial, o bien, se hallan en contacto directo con el acuífero freático, permite establecer sus interrelaciones en las distintas secciones de la cuenca.

El coeficiente de correlación cofenética fue de 0,96 para el análisis de componentes principales realizado. El análisis de correlación entre las variables estudiadas (As, Fe_{total}, Fe_{ox}, Na) y las tres primeras CP permitió reconocer diferencias cuantitativas en la composición química de la fase sólida para la cuenca estudiada. Las dos primeras componentes principales (CP1 y CP2), las que facilitan la representación gráfica en un mismo plano de los elementos determinados para cada horizonte, explican el 60% de la variabilidad total. Las variables de mayor contribución a la CP1 fueron el Na (-0,70) y el As (0,72), para la CP2 la variable Fe_{total} (0,81) fue la de mayor relevancia, en tanto que el Fe_{ox} (0,71) fue el constituyente de una mayor contribución para la CP3 (Tabla 22).

Tabla 22. Correlación entre las variables Fe_{ox}, Na, As y Fe_{total}, y las tres primeras componentes principales en suelo - sedimento y porcentajes de reconstrucción.

Variables	CP1	CP2	CP3	% de reconstrucción	
				CP1/CP2	CP1/CP3
Fe_{ox}	0,51	0,47	0.71	50,00	76,00
Na	-0,70	-0.44	-0.21	68,00	53,00
As	0,72	-0.30	-0.40	61,00	68,00
Fe_{total}	-0,19	0,81	0,37	69,00	17,00

A raíz de su partición en distintas fracciones granulométricas de la fase sólida, no se detectó una correlación significativa ($p > 0,73$) entre las variables Fe_{total} y Fe_{ox} geodisponibles, vinculándose el Fe_{total} fundamentalmente a los constituyentes minerales primarios participantes como fuentes de aporte, los que integran mayoritariamente la fracción arena. En los suelos loésicos y loess derivados del sur pampeano, la asociación mineral para esta fracción granulométrica incluye minerales pesados que contienen hierro, identificándose ilmenita (FeTiO₃) y magnetita (Fe₃O₄) entre los opacos, conjuntamente con augita $\{(Ca,Mg,Fe)_2(Si,Al)_2O_6\}$, hornblenda verde $\{Ca_2(Mg,Fe,Al)_5(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2\}$, hipersteno $\{(Fe,Mg)_2Si_2O_6\}$, epidoto $\{Ca_2(Al,Fe)_3(SiO_4)_3(OH)\}$ y escasa turmalina $\{(Na,Ca)(Al,Fe,Li)(Al,Mg,Mn)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH,F)_4\}$ entre los transparentes (Blanco et al., 1997; Blanco et al., 2006; Díaz et al., 2016).

Los componentes oxidados del Fe (Fe_{ox}) también se hospedan en las fracciones finas de los suelos estudiados (Blanco et al., 1997). La ausencia de

correlación entre el As y el Na pone de manifiesto que cada elemento se hospeda en diferentes constituyentes minerales.

La Figura 14 corresponde al biplot CP1-CP2 en el que se muestran contenidos de Fe_{total} y As registrados en perfiles situados en la toposecuencia de la cuenca media-baja, los que resultaron superiores a los respectivos promedios generales calculados para toda la cuenca. Estos valores correspondieron particularmente a los horizontes AC (As: $20,7 \text{ mg kg}^{-1}$) asociado a la llanura de inundación, BC (Fe_{total} : $49,9 \text{ mg kg}^{-1}$) y Ck (Fe_{total} : $47,5 \text{ mg kg}^{-1}$) vinculados al interfluvio (Tabla 13).

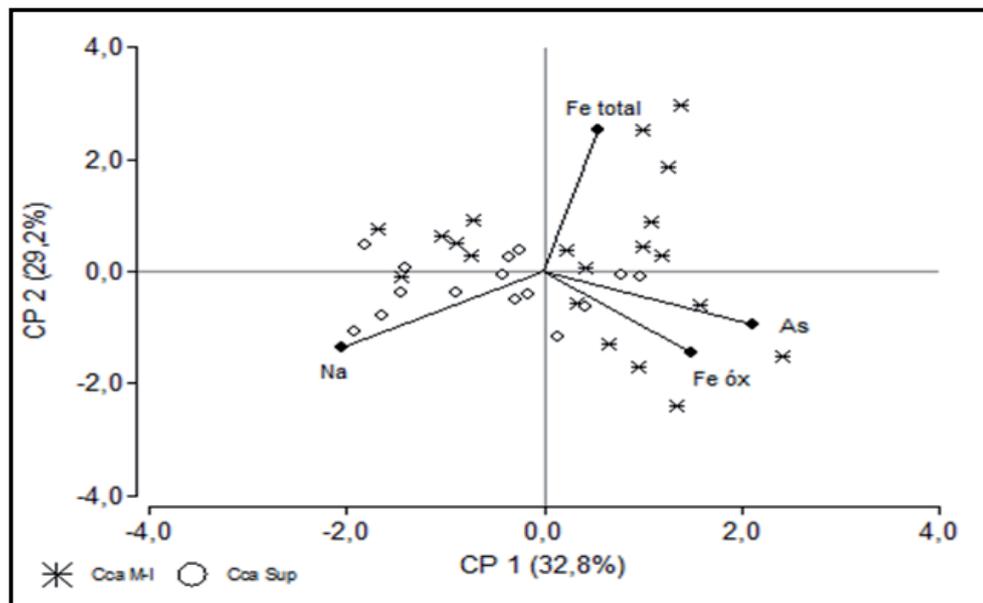


Figura 14. Biplot CP1 y CP2 para As, hierro total (Fe_{tot}), óxidos de hierro (Fe_{ox}) y Na en suelos-sedimentos

La geodisponibilidad de As intracuenca osciló en un rango entre $5,10$ y $20,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabla 23) registrándose contenidos normales hasta ligeramente elevados para algunos horizontes. El mínimo se consignó para el horizonte C (prof.: 54 cm) del suelo asociado a la ladera del valle (P2) y el máximo para el horizonte

AC (prof.: 80 cm) de la secuencia asociada a la llanura de inundación de la cuenca media-baja (P4) (Tabla 13).

Tabla 23. Contenidos máximos y mínimos de As, Na, Fe_{tot}, Fe_{ox} determinados en la fase sólida de los suelos-sedimentos de la cuenca de A° El Divisorio.

	Subcuencas	Contenidos Máximos	Contenidos Mínimos
As mg kg⁻¹	Superior	12,20	5,80
	Media-inferior	20,70	5,10
Na %	Superior	2,28	1,02
	Media-inferior	2,13	0,91
Fe_{tot} %	Superior	3,99	2,07
	Media-inferior	4,99	3,17
Fe_{ox} mg kg⁻¹	Superior	414,75	36,75
	Media-inferior	1053,5	63,00

Por otra parte, los contenidos promedio de Na geodisponible en los suelos vinculados a las geofformas de la cuenca alta (18,2 mg kg⁻¹, Tabla 14) exceden ligeramente a los registrados en la cuenca media-baja (16,1 mg kg⁻¹, Tabla 14). En la primera, el suelo asociado a la ladera del valle arrojó un promedio de 22,4 mg kg⁻¹ (horizonte C1, S2) para el Na, comportamiento que obedecería a una mayor participación de plagioclasas calcosódicas {albita (NaAlSi₃O₈)}, andesina {(Na, Ca) (Si, Al)₄ O₈} en la asociación mineral de la fracción más gruesa de los suelos para los tramos más altos de la cuenca. El decrecimiento del contenido de Na en la fase sólida registrado hacia la cuenca media-baja respecto de la cuenca alta sugiere una mayor contribución de este elemento hacia la fase acuosa. Por ende, sería esperable una mayor concentración de Na y pHs más elevados en las aguas subterráneas de los tramos más bajos de la cuenca (Tabla 16). La liberación del Na de la estructura mineral ha contribuido a una reacción desde neutra hasta fuertemente alcalina en la fase acuosa (pH: cuenca alta: 6,8; cuenca media-baja: 8,9). En tanto, la reacción del

suelo resultó ligeramente ácida hasta fuertemente alcalina (pH: 6,1-8,6) para la cuenca alta y ligeramente ácida hasta muy fuertemente alcalina en la cuenca media-baja (pH: 6,0-9,9).

Las trayectorias de los vectores de las variables As y Fe_{ox}, en el cuadrante inferior derecho (Figura 14), muestran asociación entre ellos, lo que obedecería a la participación de ambos componentes en la fracción fina de los suelos. En condiciones oxidantes, el arsénico está presente como arsénico pentavalente (As: V) adsorbido a los óxidos de hierro y también conformando iones complejos (Nicolli et al., 2012). La disponibilidad del As ligado a los componentes amorfos y microcristalinos de Fe es un factor de control de su biodisponibilidad en el agua y en los cultivos (Tang et al., 2007; Díaz et al., 2014). Los óxidos de Fe tienen una alta capacidad para fijar As limitando su biodisponibilidad en el agua, sin embargo, el Fe ejerce un rol pivotante en la realidad del As. En el sistema sedimento-suelo-agua, la fracción óxidos de Fe ligado al As puede funcionar como una fuente o un sumidero de As pues su movilidad y transferencia a los sistemas hídricos está afectada por la distribución proporcional del As en cada una de las subfracciones del Fe (cristalino, microcristalino, amorfo), por la valencia del As, por la hidroquímica y por otros factores ambientales (Chuaping et al., 2015; Aredes et al., 2012; Giles et al., 2011; Mamindy- Pajany et al., 2011).

En el segundo biplot, representado por las CP1 y CP3 (Figura 15), las variables con un porcentaje de reconstrucción >50% son el Fe_{ox} y el As (Tabla 22). Al igual que en el biplot CP1-CP2 se corrobora aquí un mayor contenido de As

geodisponible en el tramo medio-inferior de la cuenca. En términos generales, en estas zonas los óxidos de Fe (Fe_{ox}) también resultaron más abundantes que en los tramos superiores de la cuenca, con un promedio general para la cuenca de $306,17 \text{ mg kg}^{-1}$ y un máximo de $1053,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para el suelo situado en la llanura de inundación registrado en el tope de P4 (horizonte A) de la cuenca media-baja (Tabla 13 y 14).

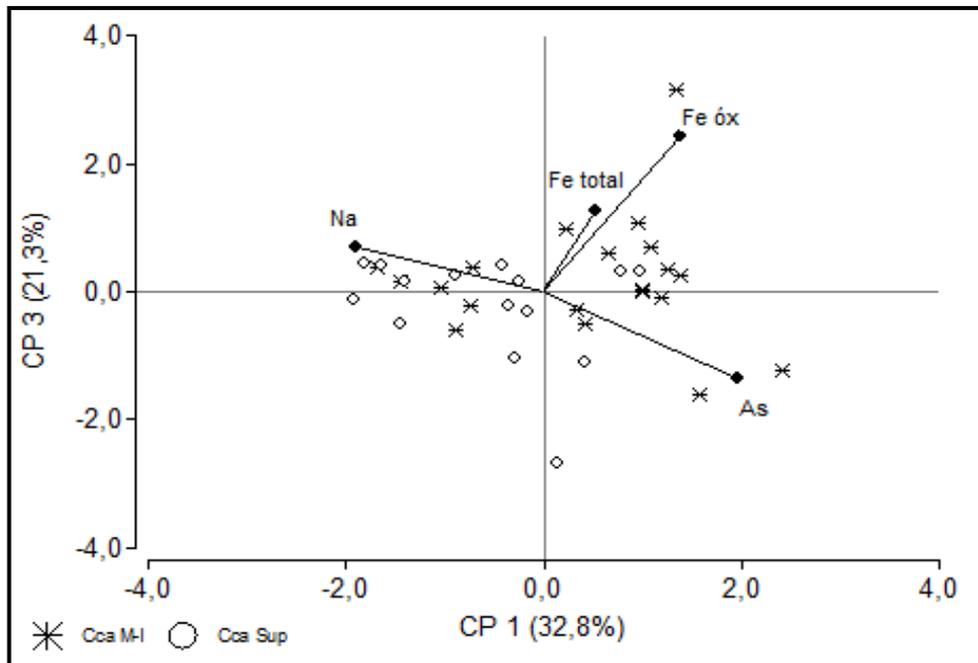


Figura 15. Biplot CP1 y CP3 para As, hierro total (Fe_{tot}), óxidos de hierro (Fe_{ox}) y Na en suelos-sedimentos

4. 7. FUENTES DE APORTE DE As A LOS SUELOS-SEDIMENTOS DE LA CUENCA.

La región estudiada se encuentra muy alejada de los centros volcánicos andinos del Terciario y Cuaternario, áreas de hidrotermalismo activo y de emisión de cenizas hacia la región Pampeana (Fernandez Turiel et al., 2005). Si bien las partículas más finas de las cenizas han alcanzado y, eventualmente,

al presente suelen alcanzar las zonas extra-andinas del sudoeste pampeano, estos materiales piroclásticos no han constituido en esta región niveles espesos que puedan contribuir al aporte de arsénico y permitan explicar la gran magnitud de las concentraciones por As en las aguas los recursos hídricos del sur de la llanura pampeana.

La presencia de este elemento, se ha atribuido a distintas fuentes de suministro como: a) cenizas volcánicas de tipo ácido (Carrica y Albouy, 1999; Herrera et al., 2000; Bocanegra et al., 2002), b) existencia de vidrio volcánico en la asociación mineral de los sedimentos y suelos loésicos (Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2000), c) otros constituyentes livianos y pesados que, en adición al vidrio volcánico, integran la asociación mineral de la fracción arena del loess (Blanco et al., 2006), d) la fracción arcilla, mediante las reacciones sobre la superficie de los coloides (Blanco et al., 2012), e) evaporación durante la estación seca, en la que se ven incrementadas las concentraciones hasta niveles excesivos en el agua (Nicolli et al., 2014), y f) la codisolución de los óxidos de Fe neoformados controlada por la estabilidad mineral.

Independientemente de las altas concentraciones de As en las aguas subterráneas, su geodisponibilidad intracuenca es normal (rango: 5,10-20,7 mg kg⁻¹). En la cuenca media-baja, los valores mínimos corresponden al horizonte C de la secuencia asociada a la ladera del valle (P2) y los máximos al horizonte AC de la llanura aluvial (P4). En estas áreas, los contenidos máximos de As encontrados en la fase sólida de los suelos de la cuenca media-baja (10,10 - 20,70 mg kg⁻¹) se correlacionan con niveles elevados de As (entre 30 y 90 µg L⁻¹).

1) en el acuífero freático, el que en este tramo de la cuenca se halla a profundidades que van desde 1,40 m hasta los 29 m (Espósito et al. 2010).

Las múltiples relaciones suelo-paisaje se pueden atribuir a la variabilidad crono-espacial de la litología, con sedimentos eólicos y aluviales yuxtapuestos, como así también al clima y el relieve del suelo. Este último controla el equilibrio morfogénesis-pedogénesis según la estabilidad o inestabilidad de la forma de relieve y la distribución intracuenca de los minerales portadores de As.

Un estudio reciente realizado por Mukjerjee (2018) detectó As en todos los granos minerales incluyendo el vidrio volcánico, los silicatos y los óxidos de Fe y Ti. Una mayor cantidad de Na⁺ contenido en la fase sólida implica menores niveles que ingresan al agua subterránea promoviendo un entorno geoquímico menos agresivo en la cuenca alta que en la cuenca media-baja. En consecuencia, la eliminación de As y otros oligoelementos de la estructura de los minerales y de los constituyentes amorfos portadores es más atenuada en la cuenca alta que en las zonas de descarga de la cuenca media-baja, lo que se refleja en los niveles más altos de As en la fase acuosa del acuífero freático en esta última.

El vidrio volcánico es considerado la principal fuente de aporte de As a los acuíferos (Nicolli et al., 2012), no obstante, no sería el único constituyente que suministra este elemento a los recursos hídricos del SO pampeano ya que junto con otros minerales de la fracción arena del loess Pampeano y Post-

Pampeano constituyen la fuente primaria de provisión de As. Asimismo, la asociación mineral de la fracción arcilla conforma una importante fuente de aporte de As al agua subterránea (Blanco et al., 2011).

Existe un proceso natural denominado coprecipitación, durante su evolución se incorporan componentes menores, como por ejemplo los elementos traza, a la estructura de minerales secundarios neoformados. Paralelamente, la codisolución es el proceso inverso y requiere la destrucción del mineral neoformado, generándose inestabilidad en las condiciones físico-químicas del mineral conducentes a la posterior liberación de As y otros oligoelementos asociados (Lillo J., 2020). Por lo tanto, la codisolución da lugar a la liberación de As de la fase sólida co-precipitada y su subsecuente movilización en el agua, situación determinante de contenidos menores de As en la estructura mineral. En consecuencia, este proceso contribuye en la expresión de una tendencia al aumento de As en solución (Litter et al., 2008).

4. 7.1. Contenido de As en las fracciones arena (50-2.000 μm) y arcilla (<2 μm .)

4. 7.1.a. Contenido de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena en suelos de la cuenca del Arroyo El Divisorio (50-2.000 μm)

Los niveles promedio de As determinados para la fracción 50-2.000 μm en los suelos de la cuenca alta resultaron comparables y fueron respectivamente: 4,97 mg kg^{-1} (S1), 4,92 mg kg^{-1} (S2) y 4,56 mg kg^{-1} (S3) (Tabla 24). Conjuntamente, se registró un contenido medio de Ba en S2 de 532,5 mg kg^{-1} , el que excedió un 42% respecto de S1 (375 mg kg^{-1}) y S3 (366 mg kg^{-1}). Para

el Co se hallaron valores medios similares para S1 (6,50 mg kg⁻¹) y S3 (6,60 mg kg⁻¹), siendo en S2 (8,25 mg kg⁻¹) un 25% más elevado que en los otros dos suelos. Se hallaron medias de 2,40% (S1), 2,87% (S2) y 2,07% (S3) para el Fe y 2,70% (S1), 2,88% (S2) y 2,54% (S3) para el Na.

Tabla 24. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena (50 – 2.000 µm) en los suelos asociados a la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.

Cca. Sup.	As mg kg⁻¹	Ba mg kg⁻¹	Br mg kg⁻¹	Co mg kg⁻¹	Cr mg kg⁻¹	Fe %	Na %
S1	4,97	375,0	1,87	6,50	23,75	2,40	2,70
S2	4,42	532,5	0,50	8,25	29,25	2,87	2,88
S3	4,56	366,0	0,70	6,60	20,20	2,07	2,54

En S1, la discontinuidad litológica detectada en el campo a la profundidad del horizonte petrocálcico (2Ckm) quedó reflejada en los contenidos de As, Ba y Br en la fracción 50 – 2.000 µm (Tabla 25). Estas disimilitudes obedecen a la diferencia en edad existente entre el horizonte petrocálcico (Plio-Pleistoceno) y los materiales holocenos superpuestos que dieron origen al suelo S1 y a su génesis en condiciones paleoclimáticas más áridas que las actuales en esta región. En la ladera del valle, para S2, la distribución vertical de As en la fracción gruesa es el resultado de la herencia del material parental y de una incipiente pedogénesis (As: horiz A: 4,7 mg kg⁻¹: horiz AC: 2,9 mg kg⁻¹). En este suelo y para esta fracción, no se detectó variabilidad intraperfil para Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na. El suelo S3 asociado a la terraza aluvial mostró cierta variabilidad vertical en la distribución del As en la fracción gruesa, ofreciendo una mayor geodisponibilidad en los horizontes Bwn1-Bnw2 (6 mg kg⁻¹), la que obedecería a la contribución de una moderada neoformación y coprecipitación.

Tabla 25. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena (50 – 2.000 µm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.

ARENAS	Horiz.	As	Ba	Br	Co	Cr	Fe	Na
		mg kg ⁻¹	%	%				
S1	A	3,1	310	< 0.5	6	25	2,30	2,52
	Bw	4,1	590	< 0.5	7	26	2,16	3,04
	BC	4,3	550	< 0.5	7	23	2,40	2,91
	2Ckm	8,4	< 50	6	6	21	2,76	2,35
S2	A	4,7	520	< 0.5	8	33	2,90	2,85
	AC	2,9	540	< 0.5	8	23	2,72	2,93
	C1-C2	5,9	530	< 0.5	8	33	2,95	2,89
	Ck	4,2	540	< 0.5	9	28	2,93	2,88
S3	A	4,6	380	< 0.5	5	19	1,83	2,41
	Bnw1-Bnw2	6,0	460	< 0.5	6	18	1,88	2,61
	BCn	3,2	310	< 0.5	6	16	1,77	2,58
	Cn1	4,2	270	< 0.5	8	24	2,50	2,51
	2C2	4,8	410	< 0.5	8	24	2,41	2,61

El contenido medio de As en la fracción arena de los suelos de la cuenca media-baja fue: P1 (3,00 mg kg⁻¹) ≈ P2 (3,60 mg kg⁻¹) y P3 (5,26 mg kg⁻¹) ≈ P4 (5,00 mg kg⁻¹) (Tabla 26). El Ba y el Co tienen un comportamiento similar al hallado para la cuenca alta, con una concentración más elevada en P2 (Ba: 502 mg kg⁻¹ y Co: 8,40 mg kg⁻¹), representando un 28% y más del 30% respectivamente. El Fe presentó mayor concentración en las geoformas inestables de la cuenca como en P2 (Fe%: 2,86) y P4 (Fe%: 2,31), esto obedece a la redistribución de los constituyentes minerales portadores durante el proceso de sedimentación y al aporte procedente de la neoformación de óxidos de hierro.

Tabla 26. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena (50 – 2.000 μm) en los suelos asociados a la cuenca Media- Baja del Arroyo El Divisorio.

	As mg kg⁻¹	Ba mg kg⁻¹	Br mg kg⁻¹	Co mg kg⁻¹	Cr mg kg⁻¹	Fe %	Na %
P1	3,00	430	0,75	6,25	17,25	1,82	2,14
P2	3,66	502	1,60	8,40	34,20	2,86	2,83
P3	5,26	426	1,10	6,40	14,40	1,92	2,52
P4	5,00	456	1,70	6,80	19,00	2,31	2,60

En estas zonas, los suelos son más evolucionados y suelen incluir horizontes Bt en sus secuencias. Los horizontes iluviales en P1 (interfluvio) y P2 (ladera de valle) arrojaron un incremento del tenor de As respecto de los A suprayacentes (As; P1, A: 3,00 mg kg⁻¹; Bt: 6,10 mg kg⁻¹; P2, A: 3,00 mg kg⁻¹; Bt: 4,10 mg kg⁻¹). Si bien P3, está asociado a una geoforma inestable como es la terraza aluvial, el As geodisponible en la fracción gruesa no mostró aquí heterogeneidad en su distribución intraperfil (Tabla 27). La influencia del aluvionamiento se observó en P4 con una distribución irregular en profundidad del As en la fracción arena. En este suelo, los contenidos de As en esta fracción fueron: 3,60 mg kg⁻¹ (horiz. A), 4,80 mg kg⁻¹ (A/Cn), 4,30 mg kg⁻¹ (Abn), 6,50 mg kg⁻¹ (ACn), 5,80 mg kg⁻¹ (Cgn). Por el contrario el Co, el Fe y el Na mostraron uniformidad en sus contenidos en las distintas posiciones del paisaje de la cuenca media-baja (Co entre 5 y 13 mg kg⁻¹, Fe entre 1,96 y 3,29 %, Na entre 2,25 y 2,96 %).

Tabla 27. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arena (50 – 2.000 μm) en los suelos asociados a la cuenca Media- Baja del arroyo El Divisorio.

ARENAS	Horiz.	As mg kg⁻¹	Ba mg kg⁻¹	Br mg kg⁻¹	Co mg kg⁻¹	Cr mg kg⁻¹	Fe %	Na %
P1	Ap	3,0	530	1,5	6	19	1,89	2,93
	Bt	6,1	510	6,6	13	37	2,35	2,25
	BC	4,8	520	< 0.5	9	31	2,57	2,88
	Ck	4,2	670	< 0.5	10	19	2,85	2,77
P2	A	3,0	560	< 0.5	7	33	2,69	2,84
	Bt	4,1	530	1,6	8	34	2,63	2,96
	BCn	3,1	510	< 0.5	8	33	2,69	2,88
	Cn	3,7	480	< 0.5	9	37	3,03	2,94
	Ckn	4,4	430	< 0.5	10	34	3,29	2,55
P3	A1	5,9	450	< 0.5	8	16	1,98	2,51
	A2	4,1	380	< 0.5	5	13	1,76	2,53
	Bw	5,8	420	1,3	8	15	1,92	2,44
	BCn	5,4	460	< 0.5	5	13	1,69	2,56
	Cn1-Cn2	5,1	420	0,9	6	15	2,26	2,56
P4	A	3,6	420	< 0.5	8	20	2,4	2,54
	A/Cn	4,8	420	< 0.5	6	18	2,21	2,65
	Abn	4,3	510	1,5	8	23	2,61	2,72
	ACn	6,5	480	< 0.5	6	18	2,22	2,63
	Cgn	5,8	450	1,9	6	16	2,13	2,50

4.7.1. b. Contenido de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla en suelos de la cuenca del Arroyo El Divisorio (<2 μm)

Los contenidos de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na y los valores promedios para la fracción arcilla se presentan en las Tablas 28 y 29. En la cuenca alta, para S1, la fracción <2 μm no tuvo una marcada variabilidad vertical, los valores más elevados de As (12,8 mg kg⁻¹), Br (73,3 mg kg⁻¹) y Na (5,92 %) corresponden al tope de la secuencia de horizontes. El Fe (5,21 %) y el Co (19 mg kg⁻¹) tienen su mayor concentración en el horizonte Bw debido a los procesos de segregación de óxidos de Fe e iluviación de arcillas de incipiente expresión, los que promueven la acumulación subsuperficial de estos elementos. En la base

del perfil, para la mayoría de los elementos estudiados se corroboró una sensible disminución en sus contenidos (Tabla 28).

Tabla 28. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla (< 2µm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.

ARCILLAS	Horiz.	As mg kg⁻¹	Ba mg kg⁻¹	Br mg kg⁻¹	Co mg kg⁻¹	Cr mg kg⁻¹	Fe %	Na %
S1	A	12,8	< 50	73,3	14	24	3,0	5,92
	Bw	10,0	340	61,9	19	27	5,21	3,86
	BC	9,3	320	47,7	16	33	4,42	4,38
	2Ckm	10,0	240	25,2	9	16	1,73	5,71
S2	A	6,0	400	26,7	13	32	3,89	7,06
	AC	9,4	< 50	45,4	14	34	4,88	5,71
	C1-C2	10,3	< 50	28	15	17	4	6,88
	Ck	12,9	350	29,3	13	30	3,39	9,79
S3	A	12,3	580	61,3	21	33	4,65	3,63
	Bnw1-Bnw2	9,3	< 50	34,8	21	28	4,66	3,86
	BCn	9,4	430	15,4	20	25	4,4	4,6
	Cn1	10,4	410	4,6	15	29	4,91	4,84
	2C2	10,6	210	11,9	18	23	3,85	6,44

Para la secuencia S2, los valores de arsénico en la fracción fina, variaron entre 6,0 mg kg⁻¹ (horizonte A) y 12,9 mg kg⁻¹ (horizonte Ck). El Co registró escasa variabilidad (max: 15 mg kg⁻¹; C1-C2, min: 13 mg kg⁻¹; A). En cambio, el Br tuvo un máximo de 45,4 mg kg⁻¹ en el horizonte AC y un mínimo de 26,7 mg kg⁻¹ en el A. El suelo S3 tiene una tendencia similar a los anteriores con escasa variabilidad en los contenidos determinados para los elementos estudiados en esta fracción. Sin embargo, a la profundidad del horizonte Bnw1- Bnw2, a raíz de sus condiciones alcalinas, el As, el Ba y el Br evidenciaron una disminución sensible, más marcada para los dos últimos (Tabla 28). La presencia de As en la fracción coloidal indica que esta es una fuente de aporte relevante a los suelos y, consecuentemente, a las aguas subterráneas a causa de las

reacciones de superficie. Los contenidos promedios (Tabla 29) indican una contribución de casi el 60% más que las arenas.

Tabla 29. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla (< 2µm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Alta del Arroyo El Divisorio.

Cca.	As	Ba	Br	Co	Cr	Fe	Na
Sup	mg kg⁻¹	%	%				
S1	10,52	237,5	52,03	14,5	25,00	3,59	4,96
S2	9,65	212,5	32,35	13,75	28,25	4,04	7,36
S3	10,40	336	25,60	19,00	27,60	4,49	4,67

En el tramo de la cuenca media-baja, para la fracción arcilla, el Co, el Cr, el Fe y el Na se mantienen con limitada variabilidad en sus contenidos. No obstante, los niveles de As tuvieron aquí una mayor variabilidad en las concentraciones para los suelos asociadas a las distintas posiciones del paisaje. En la planicie de interfluvio (P1) y en la ladera del valle (P2) se hallaron los contenidos más elevados en los horizontes superficiales y los mínimos hacia la base del perfil, en tanto, en la terraza aluvial (P3) y la llanura de inundación (P4) los valores más altos de As se obtuvieron en la base de los perfiles (Tabla 30).

Tabla 30. Contenidos totales de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla (< 2µm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Media-Baja del Arroyo El Divisorio.

ARCILLAS	Horiz.	As mg kg ⁻¹	Ba mg kg ⁻¹	Br mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Fe %	Na %
P1	Ap	10,4	420	30,6	20	33	4,48	3,6
	Bt	8,6	270	82,2	17	29	4,92	3,64
	BC	9,4	< 50	19,3	15	30	4,65	3,48
	Ck	6,6	210	5,8	14	30	4,90	2,88
P2	A	11,2	< 50	33,2	19	30	4,66	5,74
	Bt	9,3	370	59,0	18	31	5,01	4,82
	BCn	9,1	360	35,0	17	27	4,78	4,58
	Cn	7,2	290	21,5	14	18	3,95	5,4
	Ckn	9,0	250	10,1	12	20	3,24	5,25
P3	A1	11,5	550	83,6	25	28	4,84	3,86
	A2	10,1	360	38,8	24	24	4,05	4,28
	Bw	10,9	< 50	44,9	18	30	4,45	3,5
	BCn	15,4	< 50	14,6	18	23	4,76	3,33
	Cn1-Cn2	19,1	< 50	9,8	19	19	5,13	4,34
P4	A	15,1	< 50	18,1	19	30	4,43	4,46
	A/Cn	15,5	< 50	50,3	18	25	4,22	4,45
	Abn	13,9	< 50	27,5	21	29	4,81	3,16
	ACn	29,0	390	20,5	21	21	4,50	4,01
	Cgn	24,5	300	14,0	19	25	4,47	3,97

La distribución irregular del As en P4 obedecería a la influencia de los episodios de aluvionamiento en los distintos eventos de crecida del arroyo. El tramo del suelo sepultado ACn-Cgn registró los contenidos más elevados (ACn: 29 mg kg⁻¹; Cgn: 24,5 mg kg⁻¹). Comparando los niveles de As en la fracción arcilla de ambas toposecuencias, se observa un incremento hacia las áreas de la cuenca media-baja ocasionado por los procesos de movilización, redistribución y sedimentación de los materiales finos transportados en suspensión desde la cuenca alta hasta encontrar su nivel de base en las zonas de la cuenca media-baja. Los contenidos medios de As fueron 8,75 mg kg⁻¹ (P1), 9,16 mg kg⁻¹ (P2), 13,4 mg kg⁻¹ (P3), 19,6 mg kg⁻¹ (P4) (Tabla 31). Los demás elementos no mostraron gran variabilidad en profundidad, en este tramo de la cuenca el Na arrojó un promedio de 4,14 %, con un máximo en el

horizonte A de P2 y un mínimo en el horizonte Ck de P1 con valores de 5,74% y 2,88% respectivamente. El Fe, tuvo un aquí un comportamiento similar al Na, el promedio es de 4,53% con un máximo para el horizonte Cn1-Cn2 de P3 (5,13 %) y un mínimo para Ckn de P2 (3,24%). El contenido promedio para el Cr es 26,42 mg kg⁻¹, con un rango entre 18 mg kg⁻¹ y 33 mg kg⁻¹ los que corresponden, respectivamente, al horizonte Ap y al horizonte Cn de P2. Para el Co, el contenido promedio fue de 18,31 mg kg⁻¹ con un máximo de 25 mg kg⁻¹ para el horizonte A1 de P3 y un mínimo de 12 mg kg⁻¹ en el horizonte Ckn de P2.

Tabla 31. Contenidos medios de As, Ba, Br, Co, Cr, Fe y Na en la fracción arcilla (< 2µm) en la secuencia de horizontes de los suelos muestreados en la cuenca Media-Baja del Arroyo El Divisorio.

Cca Med.-Inf.	As mg kg⁻¹	Ba mg kg⁻¹	Br mg kg⁻¹	Co mg kg⁻¹	Cr mg kg⁻¹	Fe %	Na %
P1	8,75	300	34,47	16,5	30,5	4,73	3,40
P2	9,16	317	31,76	16,0	25,2	4,32	5,15
P3	13,4	455	38,34	20,8	24,8	4,64	3,86
P4	19,6	345	26,08	19,6	26,0	4,48	4,01

4.7.1.c. Análisis de los constituyentes minerales de la fracción arcilla de la cuenca (<2 µm)

Los constituyentes minerales de la fracción <2 µm fueron analizados mediante rayos X y los difractogramas obtenidos se presentan en las Fig. 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22. La illita, los interestratificados illita-esmectita y el cuarzo (<2 µm) se identificaron en todos los suelos muestreados, independientemente de su posición geomorfológica. El cuarzo se presenta con sus polimorfos tridimita y cristobalita. La mayoría de los horizontes integrantes de las secuencias de los suelos estudiados tienen feldespato potásico y plagioclasas (<2 µm), heredados

de los materiales parentales loésicos portadores de estos minerales entre los constituyentes de la fracción arena. No se detectó esmectita en los suelos asociados a la cuenca media-baja. En tanto, en la cuenca alta, donde se sitúan las nacientes y el área de recarga del acuífero freático, la esmectita se reconoció en los horizontes A y Bnw1 de S3 (terraza) (Tabla 32). Asimismo, en el tramo alto de la cuenca, los interestratificados clorita-esmectita se confirmaron solo para los horizontes 2Ckm de S1 y 2C2 de S3 asociado a la terraza aluvial. Esta diferencia con respecto a los horizontes suprayacentes es congruente con la presencia de la discontinuidad litológica identificada en el campo. En el tramo superior de la cuenca se detectó caolinita en los horizontes A, Bw y 2Ckm de S1, en AC, C1, C2 y Ck de S2 y solo en los horizontes A y Cn de S3.

Hacia la cuenca media-baja, área de desembocadura del curso superficial y de descarga del acuífero, se identificó caolinita en el Ck de P1 (interfluvio), en el Bt y Ckn de P2 (ladera de valle) y en el tope del suelo P4 (llanura de inundación). Su presencia en Cn2 de P3, asociado a la terraza del valle, es dudosa (Tabla 33). En la cuenca alta, la clorita se reconoció en la totalidad de los horizontes de la secuencia S1 en el interfluvio, en el solum de S2 en la ladera de valle y en el subsuelo de S3 en la terraza aluvial. En los suelos del tramo inferior de la cuenca, la iliita es el mineral dominante en coexistencia con cuarzo y feldespato. En todos los suelos asociados a esta posición, se reconoció clorita aunque su distribución intraperfil no es uniforme, presentándose en el solum de P1 (interfluvio) y de P3 (terraza) y en toda la secuencia de P2 (ladera de valle). En P4 (llanura de inundación), se la identificó tanto en el suelo sepultado (Abn-

ACn) como en la sección A-A/Cn suprayacente más joven. Además, la fracción fina contiene interstratificados illita-esmectita y clorita-esmectita. En la cuenca media-baja todos los suelos tuvieron illita-esmectita, solo estuvo ausente en el horizonte Cn1 de P3. Por otra parte, en estas zonas, la clorita-esmectita se reconoció en P1, P2 y P4. En P3, asociado a la terraza aluvial, se detectó solo en el horizonte A y en el horizonte Cn2. En términos generales, los interstratificados tuvieron aquí una mayor representatividad respecto de las áreas de la recarga.

En la fracción fina, también se identificaron minerales pesados como ilmenita y magnetita. Además, son frecuentes los óxidos de Fe amorfos, heredados de los sedimentos loésicos y también neoformados como productos pedogenéticos. Estos minerales de origen volcánico, presentes también en erupciones volcánicas recientes, se alteran por tornarse inestables en condiciones exógenas. Con ello, el As que contienen es liberado e ingresa a la solución o bien se adsorbe en la superficie de los coloides (Smedley et al., 2005).

Tabla 32. Mineralogía de la fracción < 2µm. (3° - 60°). Cuenca Alta.

Horiz.	Suelo Geoforma	Mineralogía								
		Cl	Sm	I	I/Sm	Cl/Sm	Cao	Q	F	C
A	Interfluvio S1			X	X		X	X	X	
Bw		X		X	X		X	X	X	
BC		X		X	X			X	X	
2Ckm				X	X	X	X	X	X	X
A	Ladera del Valle S2	X		X	X			X	X	X
AC		X		X	X		X	X	X	
C1		X		X	X		X	X	X	
C2		X		X	X		X	X	X	X
Ck		X		X	X		X	X	X	
A	Terraza S3		X	X	X		X	X	X	X
Bnw1		X		X	X			X	X	X
Bnw2			X	X	X			X	X	X
BCn		X		X	X			X	X	X
Cn1		X		X	X		X	X	X	
2C2		X		X	X	X	X	X	X	X

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita.

Tabla 33: Mineralogía de la fracción <2µm. (3° - 60°). Cuenca Media-Baja.

Horiz.	Suelo Geoforma	Mineralogía								
		Cl	Sm	I	I/Sm	Cl/Sm	Cao	Q	F	C
A	Interfluvio P1	X		X	X	X		X	X	
Bt		X		X	X	X		X	X	
BC		X		X	X	X		X	X	
Ck				X	X	X	X	X	X	
A	Ladera del Valle P2	X		X	X	X		X	X	
Bt		X		X	X	X	X	X	X	
BCn		X		X	X	X		X	X	
Cn		X		X	X			X	X	
Ckn				X	X	X	X	X	X	X
A1	Terraza P3	X		X	X	X		X	X	
A2		X		X	X	X		X	X	
Bw				X	X			X	X	X
BCn		X		X	X			X	X	
Cn1		X		X				X	X	X
Cn2		X		X	X	X	X	X	X	X
A	Planicie Aluvial P4	X		X	X	X	X	X	X	
A/Cn		X		X	X	X		X	X	
Abn		X		X	X	X		X	X	
ACn				X	X	X		X	X	
Cgn				X	X			X	X	

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita.

Las diferencias detectadas en el tipo de filosilicatos identificados en la fracción <math><2\mu\text{m}</math> no contribuyen a explicar fehacientemente la variabilidad detectada en los contenidos de As de esta fracción. Sin embargo, en los difractogramas de todos los horizontes se observa presencia de material amorfo, consistente en vidrio volcánico <math><2\mu\text{m}</math> y óxidos de Fe y Mn. Los óxidos metálicos secundarios constituirían un control adicional sobre las concentraciones de As en las aguas subterráneas. Según Hassellöv y von der Kammer (2005), las partículas coloidales de óxidos de Fe, amorfo particularmente, son un medio de transporte para los metales en suelos y aguas. La eficiencia del transporte coloidal depende de la química del metal, de su concentración, de la interacción metal-coloides y de la naturaleza y la movilidad de los coloides. Durante los procesos redox en los suelos-sedimentos, el As se incorpora en las partículas coloidales de Fe_{ox} por coprecipitación (Lyvén et al., 2003), éstas pueden ser fuente de provisión de As a las aguas subterráneas a partir de codisolución posterior en función del pH de la solución.

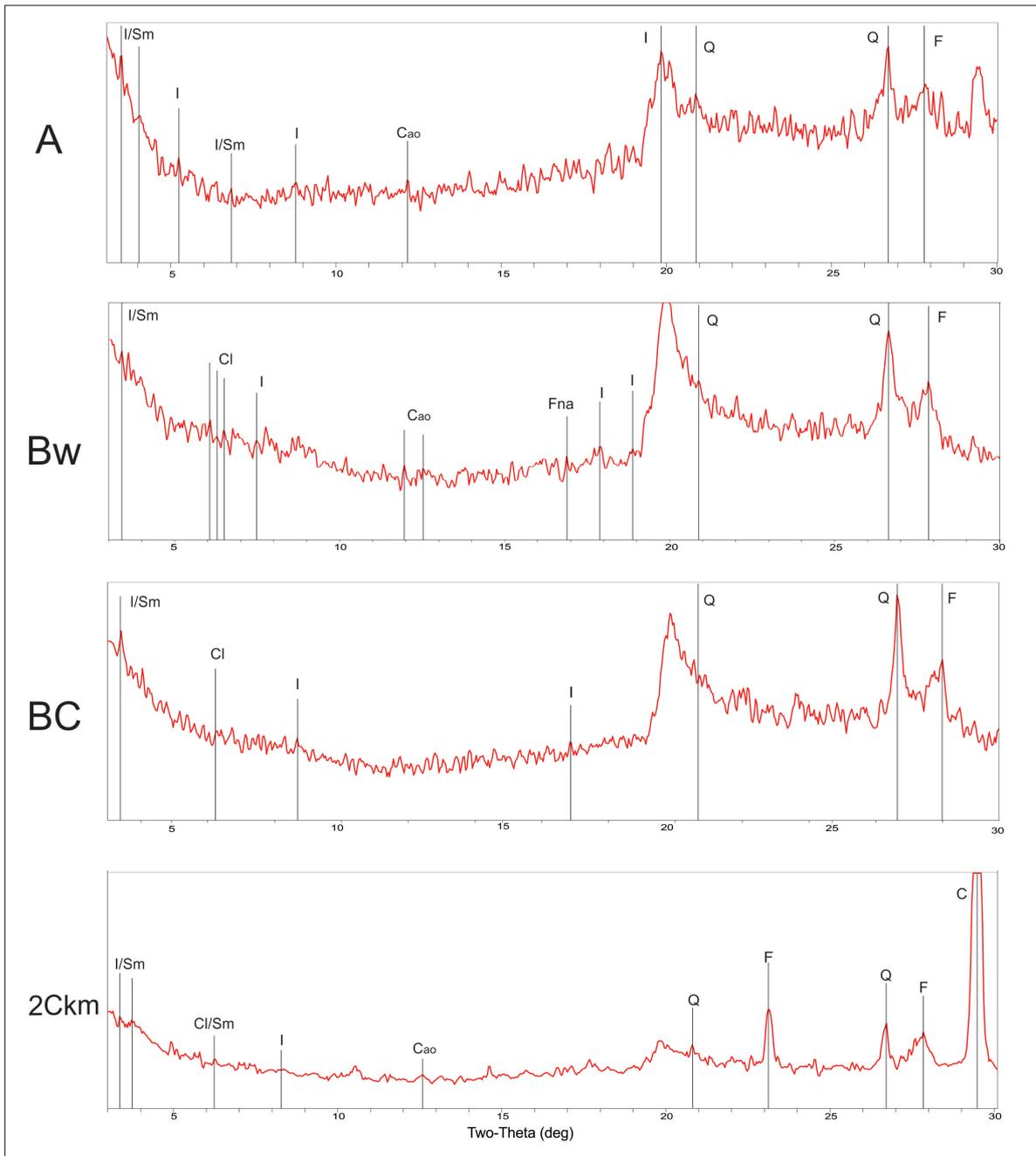


Figura 16. Difractograma de la fracción <2 μm del suelo S1 (Interfluvio, Cuenca Alta).

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

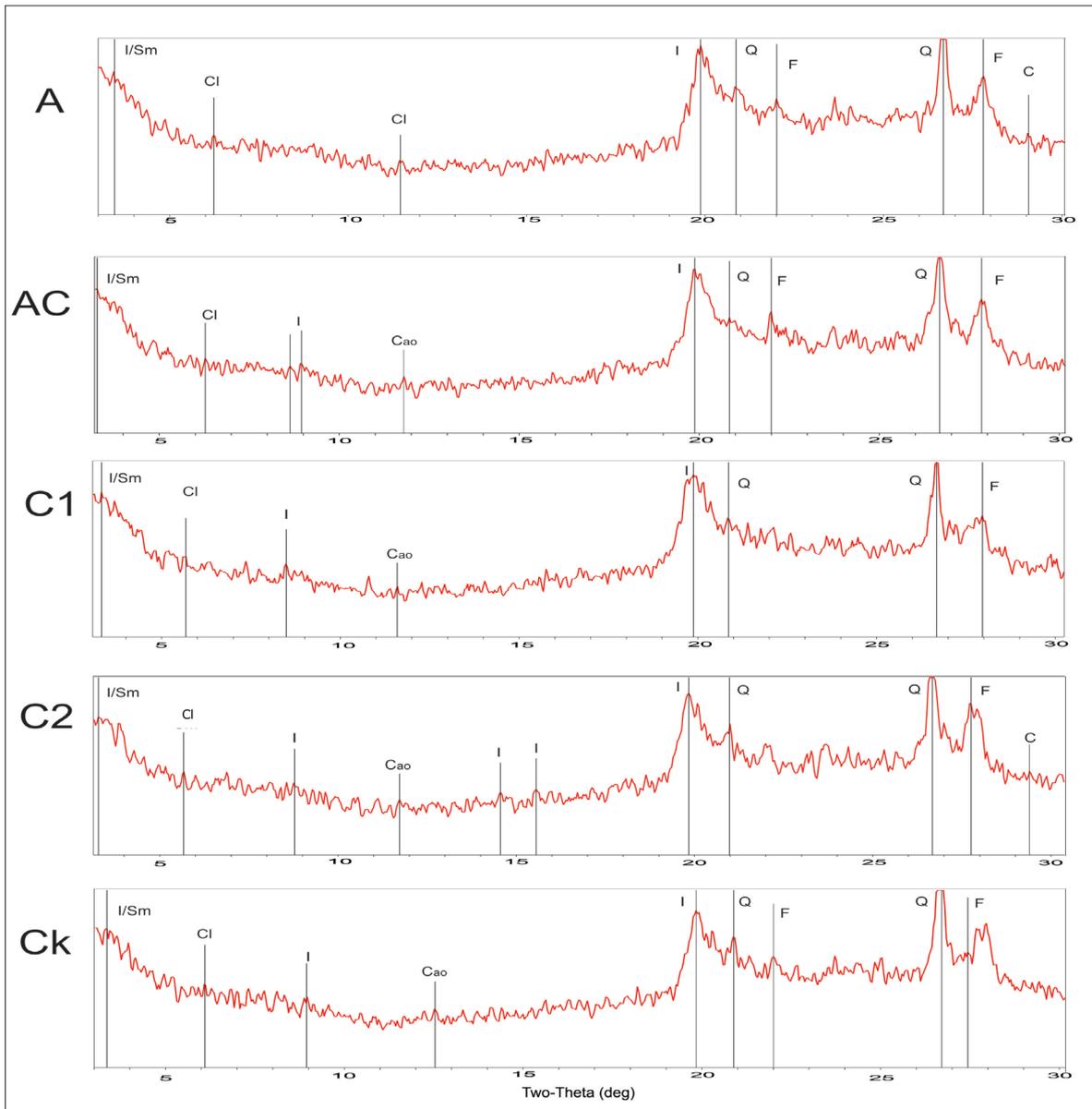


Figura 17. Difractograma de la fracción <math><2 \mu\text{m}</math> del suelo S2 (Ladera del valle, Cuenca Alta).

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

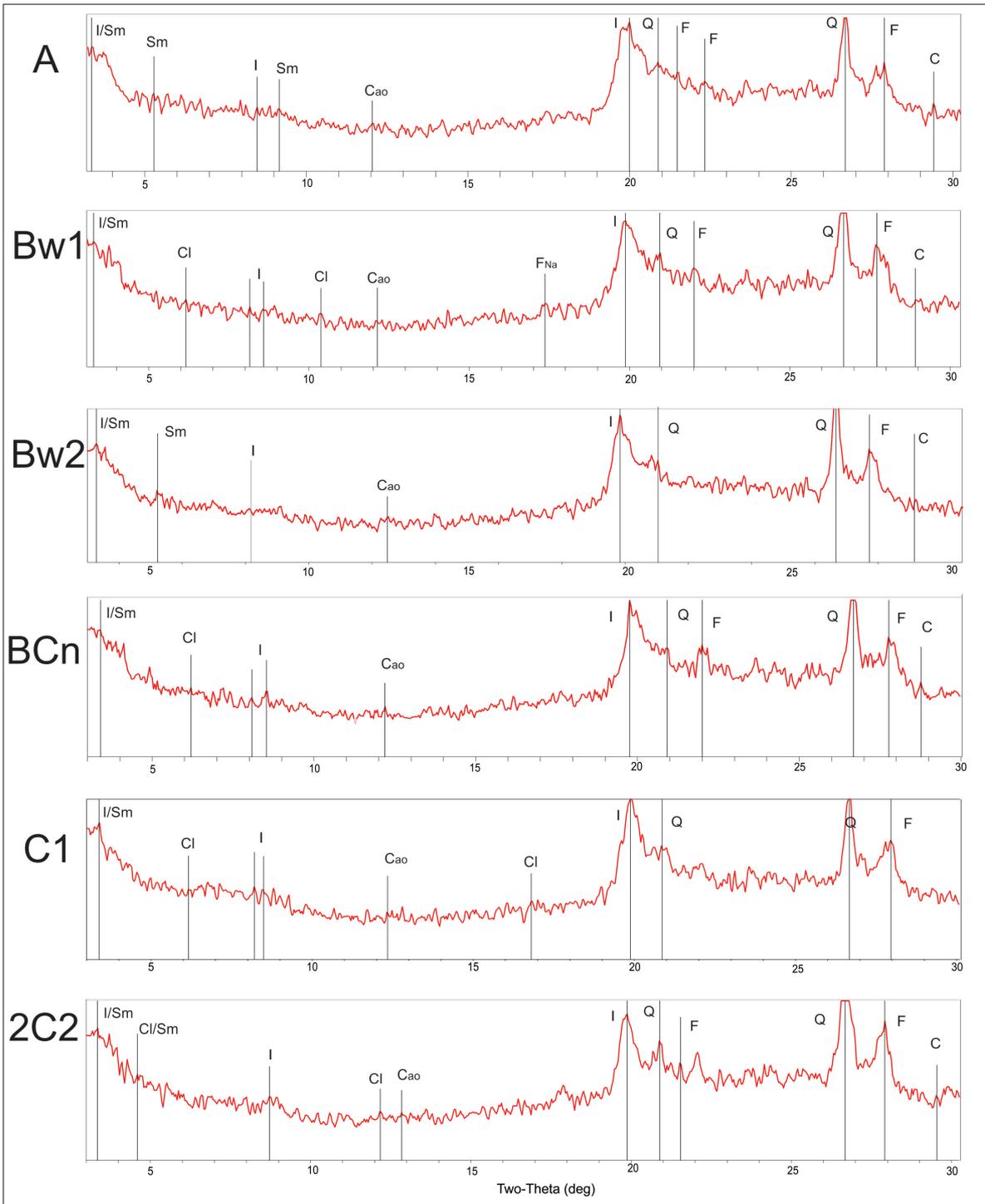


Figura 18. Difractograma de la fracción <2 μm del suelo S3 (Terraza del valle, Cuenca Alta).

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

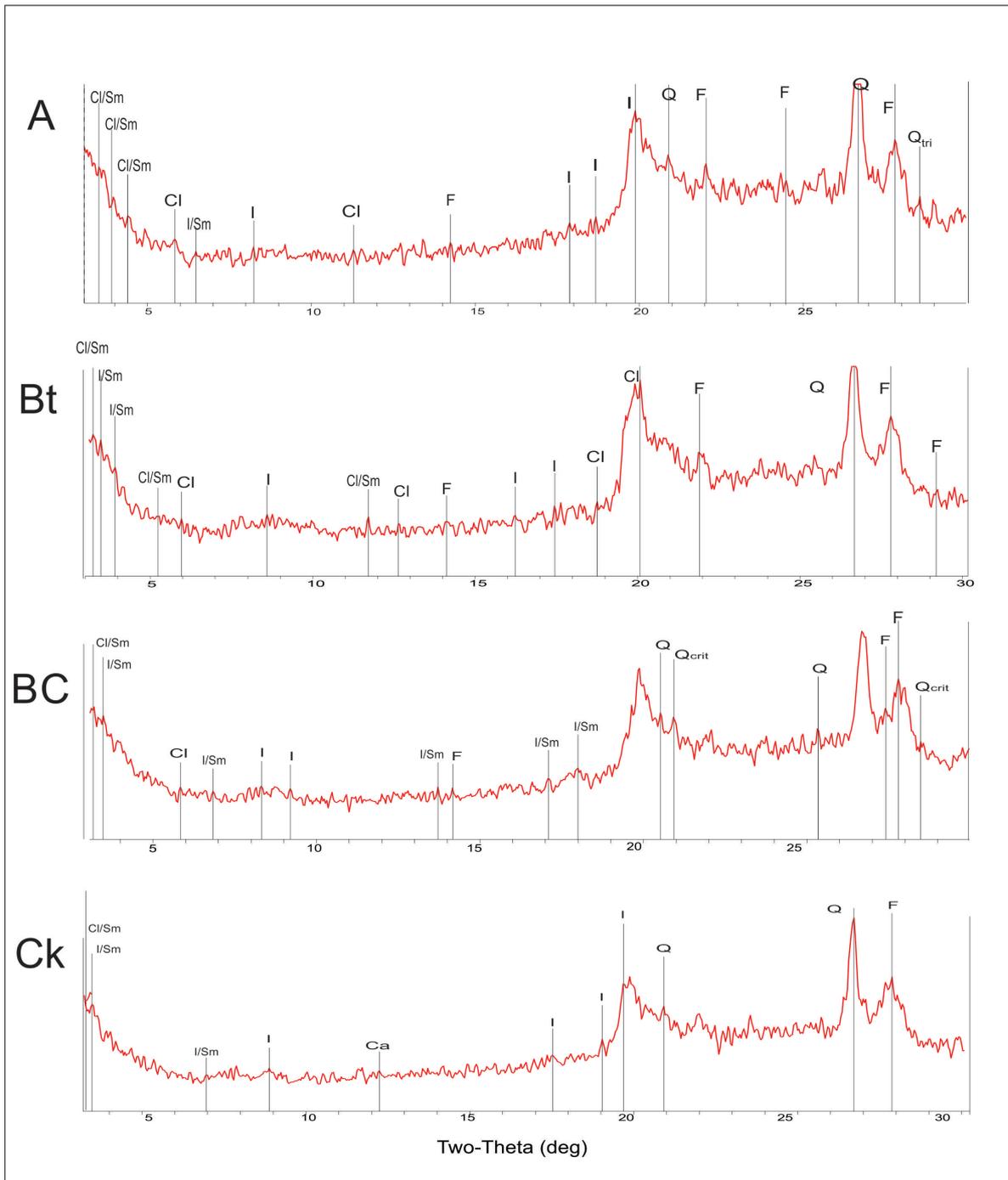


Figura 19. Difractograma de la fracción <2 μm del suelo P1 (Interfluvio, Cuenca Media-Baja).
Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

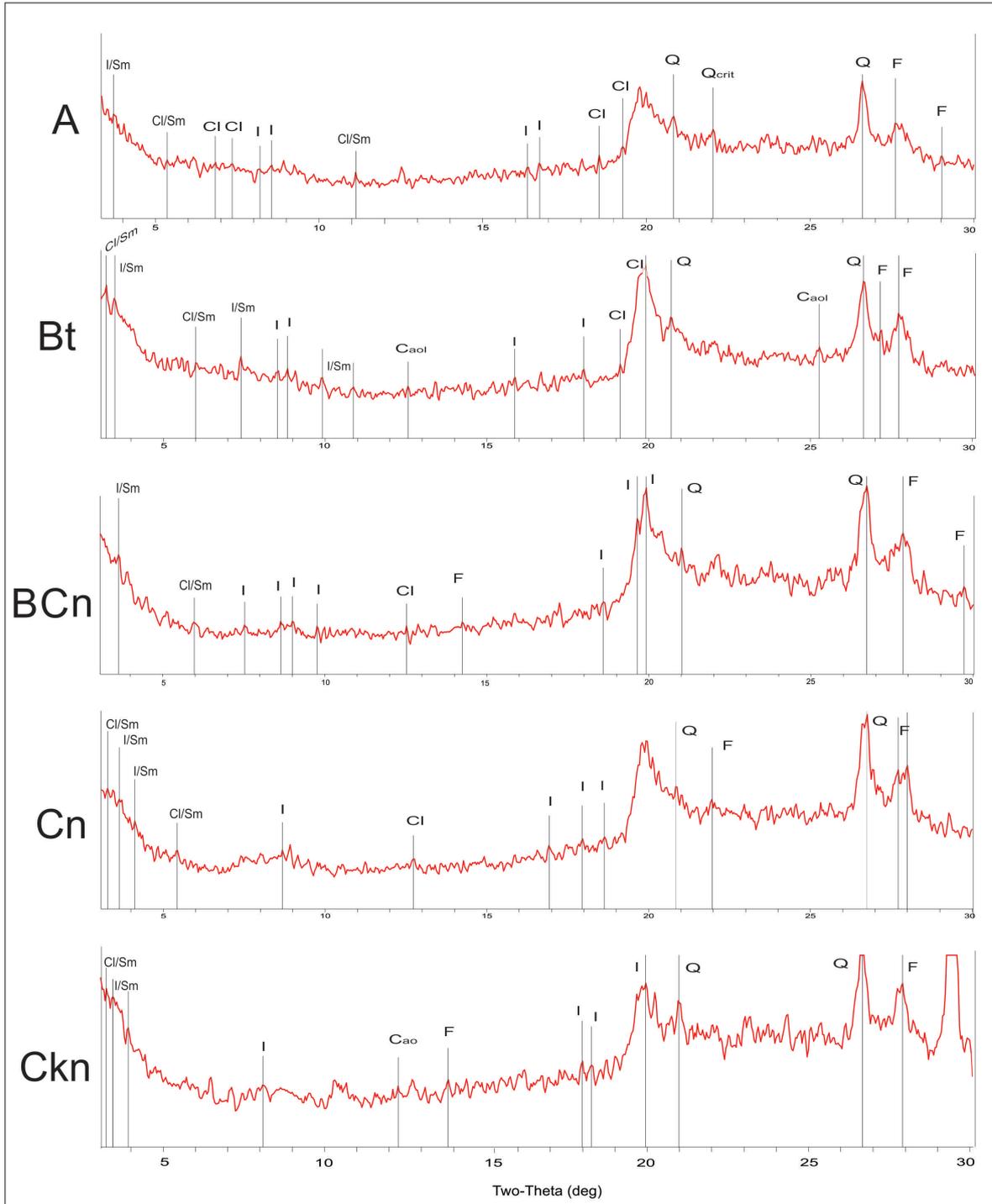


Figura 20. Difractograma de la fracción <math>< 2 \mu\text{m}</math> del suelo P2 (Ladera del valle, Cuenca Media-Baja).

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

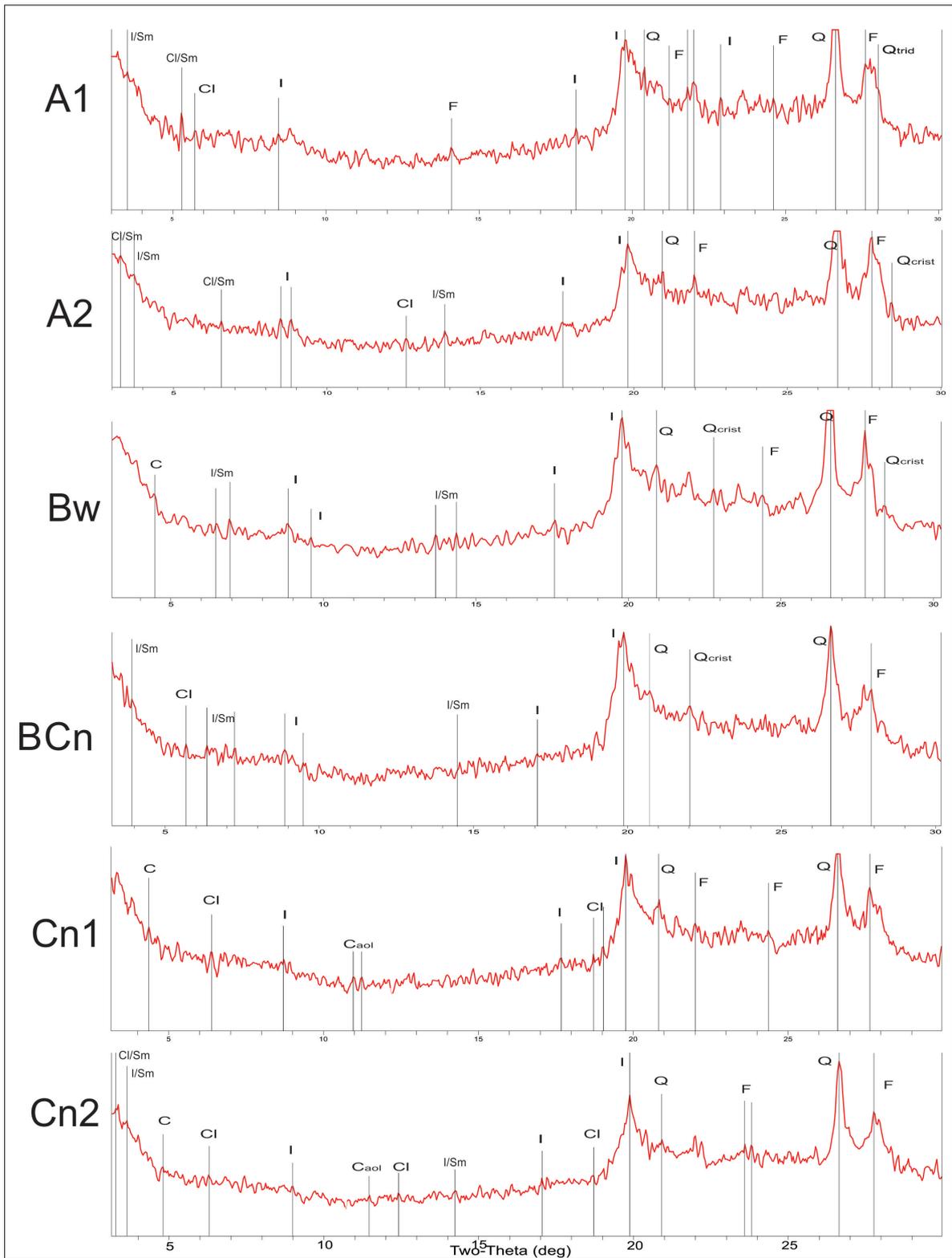


Figura 21. Difractograma de la fracción <2 μm del suelo P3 (Terraza del valle, Cuenca Media-Baja).

Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

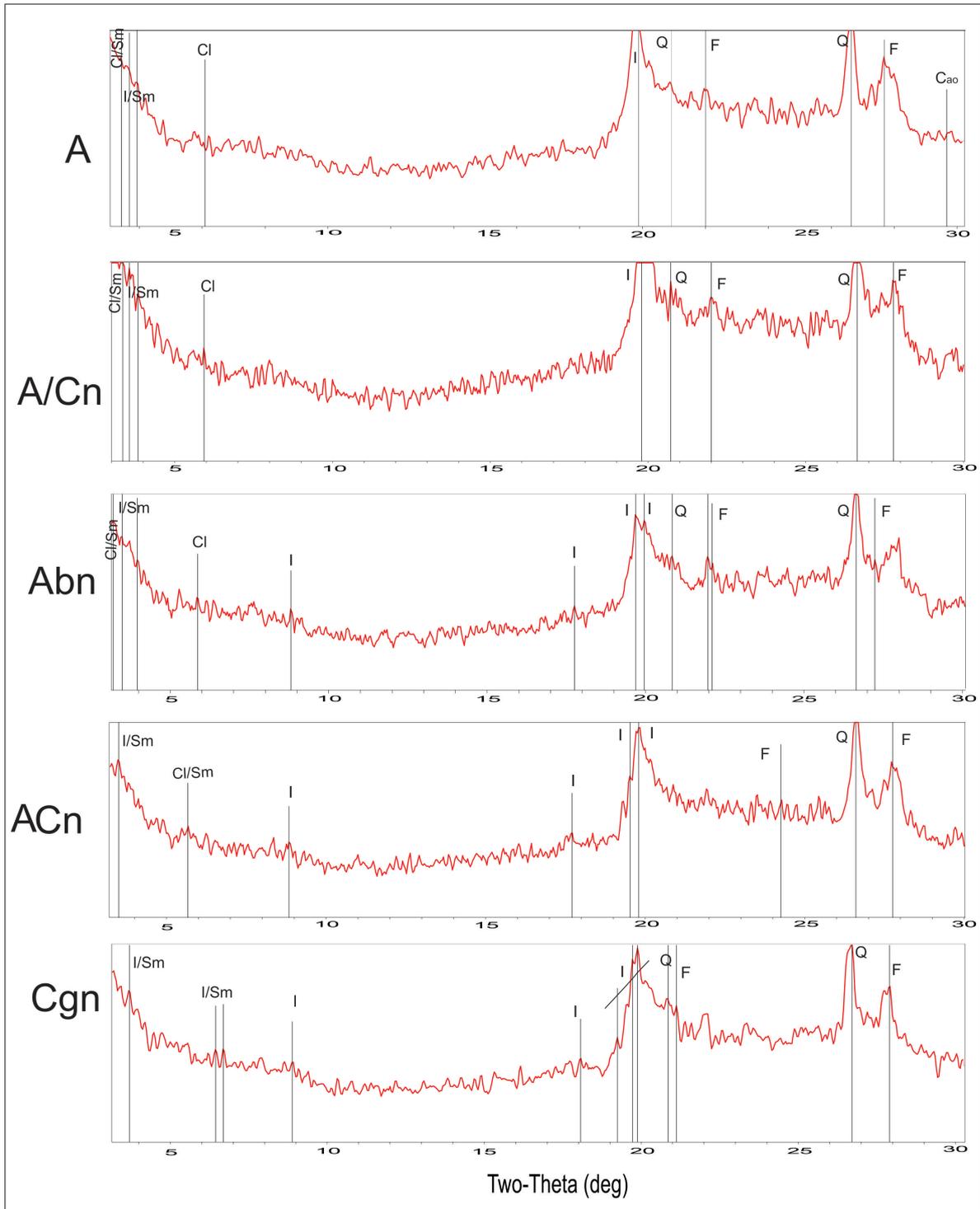


Figura 22. Difractograma de la fracción <math>< 2 \mu\text{m}</math> del suelo P4 (Llanura de inundación, Cuenca Media-Baja).
Minerales de la fracción arcilla: I: illita; I/Sm: illita/esmectita; Q: cuarzo; F: feldespato; C: calcita; Cl/Sm: clorita/esmectita, Cl: clorita, Cao: caolinita

4.7.1. d. Modelo conceptual

Según Sracek et al. 2004, los reactantes, constituidos por la fracción mineral, en contacto con el agua se transforman gradualmente en nuevos productos y, asimismo, liberan componentes a la fase soluble con una frecuencia dependiente del tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida. Esta condición se presenta en un modelo simplificado.

$$\begin{array}{c} \text{Composición inicial del agua} \\ + \\ \text{Fase sólida reactante} \\ = \\ \text{Composición final del agua + fases de los productos finales} \end{array}$$

Esta concepción contribuye a la formulación de un modelo conceptual, el que podrá extrapolarse a áreas de similares condiciones ambientales.

La concentración del arsénico en los diferentes tamaños de grano, grueso y fino, de los sedimentos loésicos (Formación Pampeano, zona saturada) y de los suelos loésicos derivados (Post-Pampeano, zona no saturada), así como su entrada al sistema hídrico, están relacionadas con su fuente de provisión y su capacidad para ser conservado o expulsado del acuífero (Figura 23).

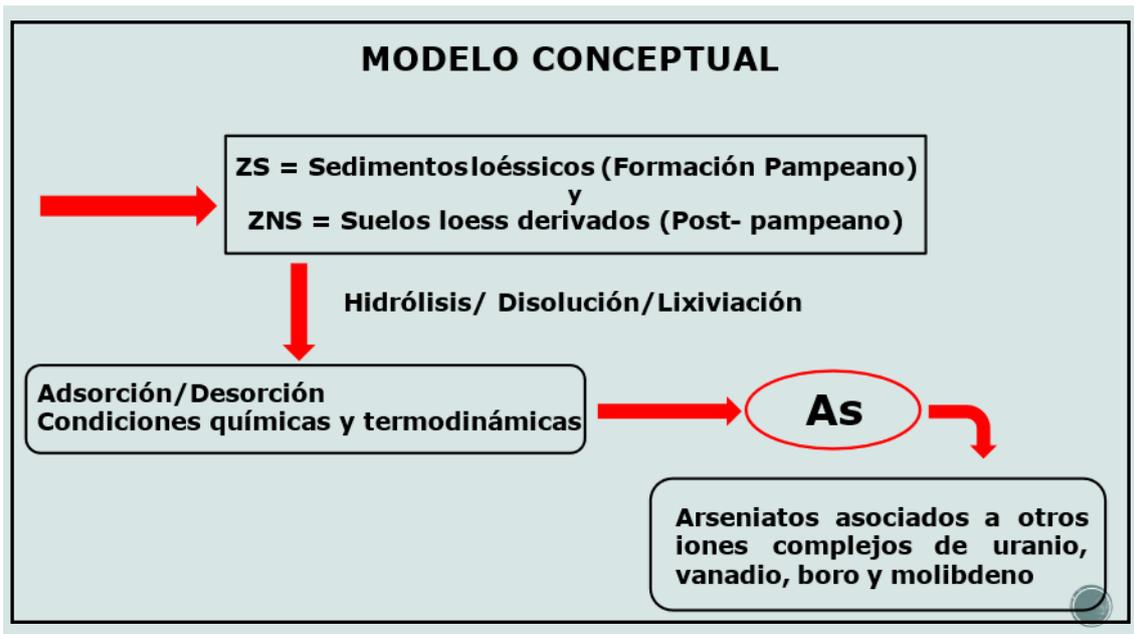


Figura 23. Modelo Conceptual

Si bien el mayor aporte de As se da en la zona saturada constituida por los sedimentos loésicos de la Formación Pampeano, los suelos loess derivados post-pampeano también aportan este elemento a la fase acuosa. El As se elimina primero de los minerales de fracción arena (psamítica) del loess (50–2.000 μm) por medio de las reacciones de meteorización mineral, como hidrólisis en vidrio volcánico y en silicatos pesados y livianos, además de disolución de carbonatos controlados por los factores geoquímicos locales: pH, Eh, alcalinidad, salinidad, aniones y cationes, y competencia con otros iones.

En las fracciones finas (limo y arcilla) ocurren procesos complejos de adsorción-desorción expresados con mayor intensidad en la fracción arcilla, codisolución-coprecipitación y óxido-reducción. Los procesos de desorción y el consecuente aumento de los niveles de arsénico en los acuíferos están controlados por medio del pH alcalino en las aguas subterráneas y por las propiedades de intercambio iónico de las arcillas y óxidos. Aparentemente, en

función de la variabilidad de las características geoquímicas, la fracción arcilla puede comportarse como fuente de aporte o bien como sumidero de arsénico. Por otra parte, la evapotranspiración (clima subhúmedo a semiárido) es otro mecanismo que contribuye a la concentración de As y otros oligoelementos asociados (F, V, Mo, U etc) en la solución hasta alcanzar niveles superiores al valor guía, los que se consideran tóxicos e implican pérdida de calidad en el agua cuando está destinada al consumo humano (Nicolli et. al., 2012).

Si bien respaldamos que la mayor contribución de As ocurre en la zona saturada, interpretamos que el ataque del agua de lluvia a los silicatos y al vidrio volcánico presentes en las litologías loésicas de la zona no saturada adiciona al agua Si, F, As, Ca, Na, Ba, Sr, Sr, V, Zn, Cu, K, Mg entre otros iones. Según Bonorino (1994), estos iones, entre ellos el arsénico, son lixiviados desde la zona no saturada e incorporados a la fase acuosa en todo su recorrido desde la recarga hacia la descarga. Por otra parte, Limbozzi (2011) halló As en el agua intersticial de la zona no saturada, postulando la lixiviación del mismo junto con otros iones asociados hasta el acuífero más somero particularmente durante las estaciones húmedas con concentración durante las estaciones secas. Estos datos son ratificados por Dietrich et al. (2016) con estudios en campo y mediante modelos numéricos quienes estudiaron el agua intersticial en suelos de la región de Azul hallando As en la fase acuosa desde los horizontes superficiales con incrementos hacia la subsuperficie de la zona no saturada. Las concentraciones de los diferentes elementos disueltos en el agua subterránea guardan alta dependencia con la composición química del loess y los suelos evolucionados a partir de estos

sedimentos, los que constituyen las zonas no saturada y saturada de la región con lo cual se descartan otros componentes superficiales o de flujo subterráneo que los aporten.

4. 8. ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE AS Y SU POTENCIAL RIESGO PARA EL CONSUMO HUMANO.

La población rural generalmente bebe aguas no aptas extraídas del acuífero freático y, en la mayoría de los casos, no son conscientes de las consecuencias del consumo a largo plazo.

La transferencia y acumulación de As en niveles elevados en aguas superficiales y subterráneas ($>50 \text{ mg L}^{-1}$, CAA; $>10 \text{ mg L}^{-1}$, WHO) utilizadas para consumo humano, durante largos períodos o para la cocción de alimentos, introducen riesgo de intoxicación crónica por arsénico en la población. Conjuntamente con la identificación de las fuentes de procedencia del As y los procesos de traspaso a las aguas, es necesario evaluar el riesgo para el consumo debido a su poder carcinogénico y neurotóxico. La legislación ha adoptado el valor guía de la OMS (10 mg L^{-1}) en lugar de 50 mg L^{-1} inicialmente indicado por el Código Alimentario Argentino (Código Alimentario Argentino, 2012). Sin embargo, en 2007 se estableció un período de gracia de cinco años y una adenda se incorporó en 2012 hasta que se completen los estudios epidemiológicos requeridos por las autoridades gubernamentales (Secretaría de Políticas, Regulación e Institutos y Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca, Código Alimentario Argentino, Resolución Conjunta 34/2012 y 50/2012,

2012). Debe aclararse que el límite nacional no se aplica en todas las provincias ya que estas regulan la concentración de As aceptable por sí mismas.

Las precipitaciones infiltran a través de la zona no saturada conformada por los suelos loésicos y loess-derivados y alcanzan la secuencia de loess subyacente de la Formación Pampeano que conforma el acuífero freático multicapa, accesible para la población rural y periurbana sin servicio de red de agua potable. En la región semiárida, las precipitaciones erráticas y las frecuentes sequías, incrementan la demanda de agua subterránea para uso humano, las producciones agropecuarias y el uso en irrigación, expandiendo las áreas afectadas por excesos de As y con ello el riesgo potencial de padecer patologías ligadas al agua. A pesar de la difusión del problema, este suele desestimarse en la población y en la comunidad científica, fundamentalmente porque en la zona estudiada no se han identificado casos de HACRE. Se considera como población expuesta a contraer enfermedades relacionadas con el agua a aquella que carece de agua potable y cloacas (Revelli et al., 2016). Se han reportado, en estudios antecedentes, una asociación en cuanto a la dosis-respuesta, exposición y desarrollo de tumores en tejidos blandos. Los estudios de Puntoriero et al., (2014) y Revelli et al., (2016), en nuestro país, proporcionaron indicadores que señalan la posibilidad de desarrollar algún tipo de cáncer atribuible al agua en función de los niveles de riesgo y de la exposición a las elevadas concentraciones de As detectadas en el agua freática.

La Autoridad del Agua de la provincia de Buenos Aires (ADA) ha elaborado un mapa donde se muestran las concentraciones de As en el agua subterránea para consumo humano en la provincia, con información propia del organismo y también la generada por otros organismos del sector hídrico. Estos datos permitieron realizar un análisis diagnóstico de los rangos de concentración (mínimos – máximos) de As en el agua subterránea en las distintas localidades. Debido a la gran variabilidad de valores de As encontrada entre pozos de explotación se ordenó la información según los siguientes rangos (Tabla 34).

Tabla 34: Rangos de concentraciones de As halladas en aguas de pozos de la provincia de Buenos Aires. Red de Seguridad Alimentaria (2018).

Rango	Concentración en $\mu\text{g/L}$ (mg L^{-1})	Rango
R-1	≤ 10 ($\leq 0,01$)	
R-2	1-50 (0,01-0,05)	
R-3	1-350 (0,01-0,35)	
R-4	50-350 (0,05-0,35)	

R-1: bajo, R-2: medio, R-3: alto y R-4: muy alto

En el área de estudio, los valores de mayor peligrosidad se encuentran en la cuenca media baja, con valores que van desde 0,03 a 0,07 mg L^{-1} (R2- R3), y algunos sectores puntuales más cercanos a la zona de descarga (Figura 9) donde se registró 0,09 mg L^{-1} de As (R4). Por lo tanto, y teniendo en cuenta los niveles de As hallados en el acuífero freático, como así también la clasificación de la Red de Seguridad Alimentaria, el riesgo carcinogénico se considera alto a muy alto para las poblaciones residentes en este tramo de la cuenca. Con los valores de As obtenidos en la fase acuosa se evaluó el riesgo sanitario

potencial según la USEPA (1996) para la cuenca estudiada, considerando la exposición de los individuos por ingesta de agua subterránea con contenidos de As $>0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Este riesgo es función de la toxicidad del agua y de la exposición del individuo al arsénico, lo que depende de la dosis y de la frecuencia de ingesta. Tal como se explicitó en el Capítulo 3, el riesgo ocasionado por la exposición al arsénico en el agua de bebida para uso humano se calculó multiplicando el valor correspondiente a la dosis diaria por ingesta (ADDI) por un factor de pendiente de cáncer por ingesta (FPC, $1,5 \text{ mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}$, USEPA, 1996). La Tabla 35 expone los resultados respecto de la dosis diaria por ingesta (ADDI) y del riesgo de exposición para la cuenca estudiada. Los valores obtenidos son mayores a la unidad de riesgo (USEPA: 10^{-5}) en toda la cuenca, es decir que existe riesgo potencial a contraer enfermedades carcinogénicas a raíz de la utilización de agua subterránea procedente del acuífero freático para bebida humana y cocción de alimentos. Considerando la concentración media de As para los distintos tramos de la cuenca, el riesgo carcinogénico es elevado para el área estudiada (cca. alta: $1,1 \cdot 10^{-3}$; cca. media-baja: $2,7 \cdot 10^{-3}$) y se ve reforzado para la zona de descarga del acuífero en la cuenca media-baja donde las concentraciones de As son aún más elevadas. Particularmente, para la cuenca alta, el riesgo potencial varía entre 0 y $3 \cdot 10^{-3}$, respectivamente asociado a aguas que no contienen As y a aguas con un máximo de $0,071 \text{ mg L}^{-1}$. En la cuenca media-baja, los valores de riesgo potencial variaron entre $1,2 \cdot 10^{-3}$ y $7,9 \cdot 10^{-3}$ para concentraciones de As entre $0,027 \text{ mg L}^{-1}$ (mínimo) y $0,114 \text{ mg L}^{-1}$ (máximo) respectivamente.

Tabla 35. Dosis diaria por ingesta (ADDI, $\text{mg.kg}^{-1} \text{d}^{-1}$) y riesgo de exposición (RE) para la Cuenca Alta y Media-Inferior del Arroyo El Divisorio.

Cuenca	ADDI $\text{mg.kg}^{-1} \text{d}^{-1}$	Riesgo de exposición (RE)
Superior	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Media-Inferior	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$

ADDI: Dosis diaria por ingesta; FPC: Factor de pendiente de cáncer por ingesta ($1,5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{d}^{-1}$, USEPA, 1996), Riesgo de exposición (RE): $\text{ADDI} \times \text{FPC}$

El riesgo carcinogénico por exposición mediante el consumo de aguas freáticas resultó alto en la totalidad de la cuenca. En el área estudiada, la población en riesgo es mayormente rural, la que utiliza agua bombeada desde el acuífero freático destinada al consumo humano. Estos resultados son comparables a los hallados por Blanco et al., (2018) para otras cuencas de la zona sur de la región pampeana donde la presencia de As en el acuífero más superficial es reconocida desde hace tiempo. De acuerdo a su estudio, las aguas de las nacientes y de la recarga del acuífero freático de las cuencas de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico y Napostá Grande no presuponen riesgo para uso humano pues no contienen As o este es inferior al valor guía. Sin embargo, de sus resultados surge un elevado riesgo para la salud de la población rural y suburbana a partir de la ingesta de aguas freáticas de las zonas de la desembocadura y de descarga del acuífero (Río Sauce Grande (ADDI: $7,14 \cdot 10^{-5}$; RE: $1,06 \cdot 10^{-4}$), río Sauce Chico (ADDI: $2,85 \cdot 10^{-6}$; RE: $4,27 \cdot 10^{-6}$) y río Naposta Grande (ADDI: $7,14 \cdot 10^{-5}$; RE: $1,06 \cdot 10^{-5}$). En los tramos inferiores de estas cuencas se halló un elevado RE, tanto para la estación lluviosa como para la estación seca. La calidad del agua fue aceptable y el riesgo carcinogénico hallado resultó bajo ($\text{RE} < 10^{-5}$) solamente para la cuenca inferior del Sauce

Chico durante la estación lluviosa, a raíz del efecto de dilución causado por el incremento de las precipitaciones en esta época del año.

Si bien el arroyo el Divisorio es un afluente menor, aporta As a los tramos medios del Río Sauce Grande. Asimismo, contribuye al dique Paso de las Piedras donde desemboca y descarga subsuperficialmente. No obstante, en virtud del importante volumen de agua almacenada en este reservorio la calidad del agua distribuida a través de la red en las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta no se ve deteriorada respecto de los niveles de arsénico.

En la región de Bahía Blanca, la población rural donde se insertan los tramos distales de las cuencas mencionadas, asciende a 10.960 habitantes (8.716 habitantes correspondieron a la zona de Gral Cerri y 2.244 habitantes a otras zonas agrícolas de la región). Además, en las zonas urbanas se censaron 1.137 hogares sin agua de red, un 15% de la población total equivalente a 45.235 personas las que, junto a la población rural, suman 56.195 individuos que utilizarían el acuífero freático para el consumo humano y quedan expuestos al riesgo por ingesta de agua con excesivo arsénico.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

Las condiciones geológicas y climáticas regionales durante el Cuaternario, particularmente durante el Holoceno, han incidido en la distribución geográfica de los depósitos que contienen constituyentes portadores de arsénico en la cuenca del arroyo El Divisorio. En esta región, los afloramientos más antiguos están constituidos por las rocas de la formación Tunas, las cuales integran el grupo Pillahuincó conformado por filitas, lutitas y limolitas estratificadas, diaclasadas en al menos tres direcciones y deformadas a causa del tectonismo, plegamiento y milonitización.

El clima es húmedo templado en transición a subhúmedo seco con una precipitación media anual de 750 mm y una temperatura media anual de 14° C. El edafoclima es údico-termico.

El material parental de los suelos dominantes lo constituye un extenso manto de sedimentos loésicos, moderadamente finos y con presencia de material de origen volcánico-clástico, a partir de los cuales evolucionan suelos del orden Molisoles en su mayoría. Son frecuentes los procesos de iluviación de arcilla que generan horizontes Bt y de calcificación expresados en horizontes cálcicos (Ck) y petrocálcicos (Ckm). A raíz de deficiencias en el drenaje, los suelos de las terrazas y de la llanura de inundación tienen excesos de sodio y rasgos de gleyzación. Alrededor del 70% de los suelos de la cuenca son utilizados para el desarrollo de producciones ganaderas (vacunos) y agrícolas (cereales de invierno y de verano, oleaginosas).

En esta cuenca, tanto las aguas superficiales como subterráneas son del tipo bicarbonatadas-sódicas, en estas últimas la capa freática alcanzó profundidades que oscilaron desde 1,2 m en los fondos de los valles y zonas

cercanas a los cauces hasta más de 40 m en interfluvios de los sectores del sudeste de la cuenca. El acuífero freático presente en el área se encuentra bajo condiciones de tipo oxidante, es multicapa y está conformado por secuencias loésicas (planicies y laderas), loess superpuesto a sedimentos aluviales (terrazas de valle) y sedimentos aluviales loess-derivados (llanura de inundación). En el tramo superior de la zona no saturada, la complejidad geopedogenética gobierna la variabilidad de los contenidos de As y otros elementos asociados (Ba, Br, Co, Cr, Fe, F, Na, V).

El As, Na, Fe_{total} y Fe_{ox} geodisponibles responderían a fluctuaciones en los depósitos de sistemas eólicos y aluviales que aportan su carga mineral con diferentes frecuencias en cada geoforma, entre ellos los minerales arsenoportadores, dando valores máximos de As total más elevado en los suelos de la cuenca media-baja ($20,70 \text{ mg kg}^{-1}$) respecto de la cuenca alta ($12,20 \text{ mg kg}^{-1}$). Los niveles de As biodisponible están condicionados fundamentalmente por las diferentes geoformas que controlan la distribución de los distintos materiales parentales y el flujo hídrico.

En la cuenca alta, una mayor estabilidad mineral, el Eh y los pHs más moderados restringen la liberación de As y otros oligoelementos de la fase sólida. En los interfluvios estables (S1, P1), predomina la infiltración limitada por el horizonte petrocálcico con un leve aporte de As a la fase soluble, en las laderas inclinadas (S2, P2) domina el flujo lateral con corto tiempo de residencia del agua y escasa liberación de As al agua. En las geoformas aluviales, el As se asocia a condiciones de hidromorfismo y alcalinidad (S3, P3 y P4).

En la fracción arena de los suelos estudiados (50-2.000 μm), se registraron contenidos medios de As comparables para los suelos asociados a los interfluvios y las laderas de cada segmento de la cuenca (S1: 4,97 mg kg^{-1} , S2: 4,42 mg kg^{-1} ; P1: 3,00 mg kg^{-1} , P2: 3,66 mg kg^{-1}). En esta fracción, los valores más elevados se tuvieron en los suelos de la terraza y de la llanura de inundación (ZNS) en la descarga del acuífero (cuenca media-baja: P3: 5,26 mg kg^{-1} , P4: 5,00 mg kg^{-1}). En los suelos estudiados, la contribución de As de la fracción $<2 \mu\text{m}$ es un 60% superior al aporte de la fracción arena (arcilla; S1: 10,52 mg kg^{-1} , S2: 9,65 mg kg^{-1} , S3: 10,40 mg kg^{-1} ; P1: 8,75 mg kg^{-1} , P2: 9,65 mg kg^{-1} , P3: 13,4 mg kg^{-1} , P4: 19,6 mg kg^{-1}). En principio, los contenidos de As y de los elementos traza son heredados de los materiales parentales y, a raíz de una moderada meteorización compatible con el clima-edafoclima, la variabilidad intraperfil no es notablemente acentuada. En general, la herencia del material parental se refleja en los contenidos totales de As de todos los suelos estudiados y particularmente en S3, P3 y P4. No obstante, la pedogénesis post-sedimentaria ha modificado la distribución vertical de As en S1, S3, P1 y también en P3 y en P4, en estos últimos como consecuencia de las limitaciones en el drenaje que promueven los procesos de gleyzación y sodificación.

Si bien la ZS, constituida por sedimentos loessicos de la Fm Pampeano, es considerada la fuente más importante de provisión de As a la fase acuosa, la presencia de As geodisponible en los suelos loess derivados del Post pampeano convierten a la ZNS en una fuente adicional potencialmente relevante de este elemento. En la fase sólida, y particularmente en la fracción arena de la zona no saturada, además del vidrio volcánico, los silicatos más

comunes de origen volcánico (anfíboles, piroxenos, plagioclasas, feldespatos, minerales accesorios) presentes en el loess eólico y sus retransportes abastecen As al acuífero. La contribución de As a partir de su liberación desde estos silicatos es más lenta y es función del clima y del tiempo de exposición a la meteorización. La fracción <2 μm está constituida por illita, interestratificados illita-esmectita, clorita-esmectita escasos y esmectita. En ambos segmentos de la cuenca, se detectó clorita, en tanto, solo algunos suelos de la cuenca alta tuvieron caolinita. En esta fracción, son frecuentes el vidrio volcánico y los óxidos de hierro amorfo en tamaño coloidal. Estos últimos, asociados a los minerales arcillosos, intervienen en los procesos de adsorción y desorción y contribuyen al ciclo del As entre la fase sólida y la solución. En los suelos de la cuenca media-baja, debido al transporte y a la sedimentación (Fe_{total} : 2,82-4,99 mg kg^{-1} , P4 2C y P1 BC respectivamente) y a la meteorización con subsecuente oxidación (Fe_{ox} : 63,00-652,7 mg kg^{-1} , P2 Ckn y P4 A/Cn respectivamente), el Fe_{total} y el Fe_{ox} superaron a los hallados en las áreas de recarga en la cuenca alta (Fe_{total} : 2,07-3,99 mg kg^{-1} para S1 2Ckm y S2 C1; Fe_{ox} : 36,75-414,75 mg kg^{-1} para S1 2Ckm y S3 A).

En las especies con cargas superficiales ocurre competencia con otros iones y sorción aunque a pHs elevados, generados mediante disolución de carbonatos e hidrólisis de silicatos, se ve favorecida la desorción redundando en incrementos significativos de las concentraciones de As y oligoelementos asociados en el agua. Este es un proceso clave de enriquecimiento de arsénico en el acuífero estudiado (Espósito 2014). Adicionalmente, la alcalinidad en el suelo es fuerte (pH máximo de 9,4, PSI: 70,1%) estimula procesos de

codisolución de componentes neoformados, los que también liberan As de la fase sólida en la ZNS hacia las aguas del acuífero.

La arsenotoxicidad a pHs elevados en el acuífero freático ocurre a partir de la liberación del As a raíz de la disolución del vidrio volcánico e hidrólisis de silicatos en función del tiempo de residencia del agua, de la desorción coloidal y la codisolución de los óxidos de Fe neoformados. En el área estudiada, existen zonas con As $>10 \mu\text{g L}^{-1}$ en las aguas subterráneas para la totalidad de la cuenca y, particularmente, en el sentido de circulación del agua subterránea, con las concentraciones más elevadas hacia la descarga donde existió concordancia entre As excesivo en agua ($114 \mu\text{g L}^{-1}$) y sus contenidos relativamente más elevados en la fase sólida de los suelos-sedimentos (As: $20,70 \text{ mg kg}^{-1}$). Los factores locales tales como cambios en la geoforma y en la pendiente o variaciones en el tamaño de grano y la textura desempeñan un rol significativo en las concentraciones de arsénico y oligoelementos en los suelos-sedimentos. La variabilidad en la hidroquímica subterránea sugiere un flujo subterráneo lento o restringido en función de las texturas y/o de la topografía. La inestabilidad inicial de la geoforma y la posterior redepositación de los sedimentos loésicos en esta antigua llanura de inundación, han incidido también en la distribución irregular del Ba, el Cr y el Fe con la profundidad. Los resultados hallados constituyen un aporte al conocimiento de la línea de base del fondo geoquímico para el As en los suelos-sedimentos de la cuenca del Arroyo El Divisorio. Se obtuvieron algunos valores atípicos ($18,40 \text{ mg kg}^{-1}$, $20,70 \text{ mg kg}^{-1}$) los que resultaron inferiores a los máximos reportados por otros autores para materiales de similar origen de la región pampeana. Estos datos pueden ser el punto de partida para continuar los estudios abordando esta

temática en diferentes áreas de los sectores sudoccidentales de la llanura pampeana.

En esta cuenca, la ingesta prolongada de agua con As $>0,05 \text{ mg L}^{-1}$ arrojó elevado riesgo carcinogénico con valores de $1,1 \cdot 10^{-3}$ para la cuenca alta y de $2,7 \cdot 10^{-3}$ en la cuenca media-baja para la población rural, suburbana y urbana que carece de agua de red.

Los resultados hallados en esta investigación son concordantes con los presentados en estudios antecedentes y las interpretaciones surgidas pueden extrapolarse a otros sectores de la región pampeana con similares condiciones geoambientales. Su difusión y transferencia contribuirán en la prevención del hidroarsenicismo en las poblaciones en situación de riesgo potencial por disponer solamente de agua abastecida del acuífero más cercano a la superficie. Si bien no se han detectado casos de HACRE en esta región, el riesgo potencial de contraer patologías de hidroarsenicismo sugiere la necesidad de desarrollar investigaciones dirigidas a explorar la epidemiología de esta enfermedad en el área de estudio. Por otra parte, sustenta la necesidad de continuar con estudios destinados a reducir, a un bajo costo, las concentraciones de As en el agua de bebida hasta niveles aceptables o hasta su total eliminación con la finalidad de proporcionar una solución para los hogares rurales, periurbanos y urbanos que carecen de una red pública de agua potable. En este sentido, la utilización de nanopartículas de óxidos de hierro es una línea de trabajo interesante y prometedora a explorar y profundizar con el propósito de disminuir las concentraciones de arsénico hasta niveles aceptables ($<10 \text{ OMS}$; $< 50 \mu\text{g L}^{-1} \text{ CAA}$) en las aguas de bebida humana. Asimismo, dando continuidad a las investigaciones iniciadas se

profundizará el análisis de los contenidos de As y otros elementos asociados en la fracción limo ya que la misma también puede contribuir con As a la fase acuosa. Las investigaciones futuras deberían centrarse en mejorar el examen sistemático de la variabilidad espacial de los materiales geológicos y edáficos y su vinculación con las características hidrogeoquímicas.

6. BIBLIOGRAFÍA.

Abuawad, A; MJ Spratlen; F Parvez; V Slavkovich; V Ilievski; AM Lomax-Luu; R Saxena; H Shahriar; MN Uddin; T Islam; JH. Graziano; A Navas-Acien y MV Gamble. 2021. Association between body mass index and arsenic methylation in three studies of Bangladeshi adults and adolescents. *Environment International* 149, 106401.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106401>

Acosta, B; Màrquez O; Mora E; García V; Hernández R. 2005. Uso del Método de análisis de Componentes Principales para la evaluación de la relación suelo productividad en *Eucalyptus spp.* Estado Portuguesa-Venezuela. Págs. 17 –44. *Rev. Forestal Latinoamericana* N° 37.

Adúriz, MA; AO Gargano; P Chimeno; MC Saldungaray; VP Conti. 2003. Caracterización de los agrosistemas predominantes de la cuenca alta del río Sauce Grande. *RIA* 32(3), 3-26.

Ahsan, H; Y Chen, F Parvez; M Argos; Al Hussain; H Momotaj; D Levy; A Van Geen; G Home y J Graziano. 2006. Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS): Description of a multidisciplinary epidemiologic investigation. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*. 16, 191–205.

Alexandratos, V; E Elzinga; R Reeder. 2007. Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (17), 4172–4187.

Álvarez-Ayuso, E; P Abad-Valle; A Murciego; P Villar-Alonso. 2016. Arsenic distribution in soils and rye plants of a cropland located in an abandoned mining area. *Science of the Total Environment* 542, (2016) 238–246. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

- Amiotti, N; M. del C Blanco (ex aequo); E Schmidt; S Díaz. 2010. Capítulo III Variabilidad espacial de los suelos y su relación con el paisaje. En: Ambientes y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca: Clima, Geomorfología, Suelos y Aguas (Sudoeste de la provincia de Buenos Aires). J.D. Paoloni Compilador. 1 Edición. Bahía Blanca, Universidad Nacional del Sur, EdiUNS. Pág. 128-173; 240pp. ISBN 978-987-1648-22-1.
- Amiotti, N; M del C Blanco; M Bouza; M De Lucía; N Echeverría; S Grill; R Kiessling; E Schmidt; P Zalba. 2014. Guía Edafológica, XXIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Bahía Blanca, 44 pp.
- Amiotti, N; M del C Blanco; L Sanchez. 2001. Complex pedogenesis related to differential aeolian sedimentation in microenvironments of the Argentine semiarid region. *Catena* 43: 137-156.
- Anawar, HM; K Komaki; J Akai; J Takada; T Ishizuka; T Takahashi; T Yoshioka; K Kato. 2002. Diagenetic control on arsenic partitioning in sediments of the Bengal River Delta, Bangladesh. *Environ. Geol.* 41 (7), 816–825.
- Aredes, S; B Klein; M Paulick. 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* 60: 71-76.
- Auge, M. 2004. Hidrogeología de la ciudad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Dpto. de Ciencias Geológicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- Auge, M. P. 1986. Hydrodynamic behavior of the Puelche Aquifer in Matanza River basin. *Groundwater* 25, 5: 636-642. Dublin, Ohio.
- Ayerza A. 1917. Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas). *Bol.Acad.Dermat.* Buenos Aires, 1, 11.

- Bashdar, AS; ME Foulkes; SJ Hill. 2016. A study of arsenic speciation in soil, irrigation water and plant tissue: A case study of the broad bean plant, *Vicia faba*. Original Research Article Food Chemistry, Volume 210. Pages 362-370.
- Baur, W.H; BMH Onishi. 1969. En: K.H. Wedepohl (ed): Handbook of geochemistry. Springer Verlag, Berlín, Alemania, págs. 33-A-1-33-0-5.
- Benner, S; M Polizotto; B Kocar; S Ganguly; P Kongkea; O Kanga; M Sampson; S Fendorf. 2008. Groundwater flow in an arsenic contaminated aquifer, Mekong Delta, Cambodia, Applied Geochemistry, doi:10.1016/j.apgeochem.2008.08.013.
- Berg, M; C Stengel; TKT Pham; HV Pham; ML Sampson; M Leng; S Samreth; D Fredericks. 2007. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas—Cambodia and Vietnam. Science of the Total Environment 372, 413-425
- Besuschio, SC; AC Desanzo; A Pérez; M Croci. 1980. Epidemiological association between arsenic and cancer in Argentina. Biol. Trace Elem. Res. (1), 41-55.
- Bia, G; MG Garcia; L Borgnino. 2017. Changes in the As solid speciation during weathering of volcanic ashes: A XAS study on Patagonian ashes and Chacopampean loess. Geochimica et Cosmochimica Acta 212 (2017) 119-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.016>. 0016-7037/_ 2017 Elsevier
- Bibash, N; Z Benner; D Chatterjee; S Basu Malik; D Stuben. 2007. Mobility of As in west Bengal aquifers conducting low and high groundwater arsenic: Part II. Comparative Geochemical profile and leaching study. Applied Geochemistry, vol 23, 5: doi:1016/j.apgeochem.2007.11.017.

- Bibi, M; F Ahmed; H Ishiga. 2007. Geochemical study of arsenic concentration in groundwater of the Meghna – River Delta, Bangladesh. *Journal of Geochemical Exploration*, doi:10.1016/j.gexplo.2007.11.001.
- Bidart, S. 1996. Sedimentological study of aeolian soil parent material in the Río Sauce Grande basin, Buenos Aires province, Argentina. *Catena* 27 (3-4): 191-207.
- Birkeland, PW; RM Burke; J Benedict. 1989. Pedogenic gradients for iron and aluminum accumulation and phosphorus depletion in arctic and alpine soils as a function of time and climate. *Quaternary Research*, Volume 32, Issue 2, 193-204.
- Blanco, M del C; NM Amiotti; ME Espósito. 2018. Arsénico en suelos y sedimentos del sudoeste pampeano: origen, acumulación en el agua y riesgo para consumo humano. *Ciencia del Suelo* 36 (1): 183-196.
- Blanco, M del C; M Espósito; JD Paoloni; ME Sequeira; HB Nicolli; NM Amiotti. 2012. Arsénico y otros oligoelementos en los recursos hídricos de la región Pampeana Sur (Argentina): Análisis de los acuíferos freático y termal profundo en el área de Bahía Blanca. *Argentina y Ambiente 2012 — I Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental*. (Mar del Plata), pp. 1010–1015.
- Blanco, M del C; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino; ME Sequeira; N Amiotti; O Bravo; S Díaz; M Espósito. 2011. Partition of arsenic in soils and sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern Pampa region (Argentina). *Environmental. Earth Sciences*. doi:10.1007/s12665-011-1433-x.

- Blanco, M del C; JD Paoloni; CE Fiorentino; NM Amiotti. 2008. La arsenotoxicidad en la región pampeana sudoccidental: fuentes de procedencia y movilidad del As en el acuífero freático. V Jornadas Interdisciplinarias Bonaerenses, 20-22/08. Bahía Blanca. 10 pp.
- Blanco M. del C; G Stoops. 2007. Genesis of pedons with discontinuous argillic horizons in the Holocene loess mantle of the southern Pampean landscape, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 23: 30-45.
- Blanco, M del C; CE Fiorentino; JD Paoloni; ME Sequeira. 2007. Litologías y calidad de aguas superficiales y subterráneas: incidencia en el hidroarsenicismo de la región pampeana. II Taller sobre Arsénico en aguas: Hacia una integración de las investigaciones. Eds. Galindo G., Nicolli H., Nov. 20-24/2007, Paraná, Argentina, 2-6 pp.
- Blanco, M del C; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino; ME Sequeira. 2006. Content and distribution of arsenic in soils sediments and groundwater environments of the Southern Pampa region, Argentina. *J. of Environmental Toxicology*. DOI 19.1002/tox.20219.
- Blanco, M del C; NM Amiotti; J Aguilar Ruiz. 2004. Reconstrucción de la evolución geo-pedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia del Suelo* 21, 2: 59-70.
- Blanco, M del C; LF Sanchez; M Vera; J Aguilar Ruiz. 1997. Mineralogía y micromorfología de suelos loessicos con desarrollo moderado en la Llanura Subventánica Occidental Bonaerense, Argentina. *Edafología. Revista de la Soc. Española de la Ciencia del Suelo*, 2. 215, 219.

Bocanegra, E; O Bocanegra; A Alvarez. 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. En: Groundwater and human development. Bocanegra, E., Martinez D., Massone H. Eds. 21-25.

Borromei, A. 1988. Datos paleoambientales de la Formación Agua Blanca-Miembro Psefítico Inferior, Bajo San José (prov. de Buenos Aires), en base a sus vertebrados. V Jornadas Argentinas de Paleontología de vertebrados, 60-61. La Plata.

Bundschuh, J; MA Armienta; N Morales-Simfors; MA Alam; DL López; VD Quezada; S Dietrich; J Schneider; J Tapia; O Sracek; E Castillo; L-MM Parra; M Altamirano Espinoza; LR Guimarães Guilherme; NN Sosa; NK Niazi; B Tomaszewska; KL Allende; K Bieger; DL Alonso; PFB Brandão; P Bhattacharya; MI Litter; A Ahmad. 2020. Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Taylor & Francis Group. <https://www.tandfonline.com/loi/best20>.

DOI:10.1080/10643389.2020.1770527.<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>.

Bundschuh. J; N. Bibhash; P. Bhattacharya; L. Chen-Wuing; MA. Armienta; M.V. Moreno López; DL. Lopez; JS. Jean; L. Cornejo; L. FagundesLauer Macedo; A. TenutaFilho. 2012. Arsenic in the human food chain: the Latin American perspective. Science of The Total Environment. Volume 429, Pages 92-106. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.069>

Bundschuh, J; A Pérez Carrera; M Litter. 2008, (a). Cap 1-Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. 1-3 pp.

En: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, Editores: Bundusch, J., Perez Carrera A., Litter M. I., CYTED- RED IBEROARSEN, ISBN 13 978-84-96023-61-1.

Bundschuh, J; HB Nicolli; M del C Blanco; M Blarasin; S Farías; L Cumbal; L Cornejo; J Acarapi; H Lienqueo; M Arenas y otros autores. 2008, (b). Capítulo 7: Distribución de Arsénico en la región sudamericana. 137-186 pp. En: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, Editores: Bundusch, J., Perez Carrera A., Litter M. I., CYTED- RED IBEROARSEN, ISBN 13 978-84-96023-61-1.

Bundschuh, J; E Gimenez Forcada; R Quérequiz; A Perez Carrera.; ME García; J Mello; E Deschamps. 2005. Cap. 3: Fuentes geogénicas de arsénico y su liberación al medio ambiente. 33-48 pp. En: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, Editores: Bundusch, J., Perez Carrera A., Litter M. I., CYTED- RED IBEROARSEN, ISBN 13 978-84-96023-61-1.

Bundschuh, J; B Farías; R Martin; A Storniolo; P Bahattacharya; J Cortes; G Bonorino; R Albouy. 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case-study from Robles County, Santiago del Estero Province. Appl. Geochem. 19:2, págs. 231-243.

Bustingorri, C; RS Lavado. 2014. Soybean as affected by high concentrations of arsenic and fluoride in irrigation water in controlled conditions. Agricultural. Water Management. 144:134-139

Cabrera, A. L. 1953. Esquema fisiográfico de la República Argentina. Revista del Museo de La Plata, Botánica, 8: 87-168.

Cabrera, A. L. 1968. Flora de la Provincia de Buenos Aires. Parte I. Pteridófitas, Gimnospermas y Monocotiledóneas (excepto Gramíneas). Delia A. Suarez,

Nelida M. Bacigalupo, Angel V. Borrello y 15 autores más. Colección Científica del I.N.T.A. Buenos Aires. Pag 100-123.

Cabrera, AL; M Blarasin; G Villalba. 2001. Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine pampean plain. *J. Environmental Hydrology* 9, 6:1-9.

Cabrera, A; M Blarasin; S Cabrera; E. Matteoda; ML. Gomez; D. Villalba, F Hildmann y A Bettara. 2005. Arsénico y Flúor en el Acuífero Freático en el Sur de Córdoba: Línea de Base Hidroquímica y Problemática Ambiental Vinculada. En: Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea. IV Congreso Hidrológico Argentino. Río Cuarto. 41-52.

Carbonell Barrachina, AA; FM Burló; JJ Carbonell Mataix Beneyto. 1995. Arsénico en el sistema suelo-planta. Universidad de Alicante. Significado ambiental.. I.S.B.N.: 84-7908-192-9, Gráficas Vidal Leuka, S. L.

Cacchiarelli, J; JA Galantini; R Rosell. 2008. Estabilidad estructural y P en fracciones de agregados en la cuenca del arroyo El Divisorio (Coronel Pringles, BA). *Ciencia del Suelo* 26(1), 71-79

Carrica, J; R Albouy. 1999. Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea de localidades de Puán, prov. de Buenos Aires. *Hidrología subterránea. Serie Correlación Geológica* 13, 221-230.

Castro de Esparza, M L. 2009. The presence of arsenic in drinking water in Latin America and its effect on public health. En: J. Bundschuh, M.A. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat and A.B. Mukherjee (eds): Natural arsenic in groundwater of Latin America. En: J. Bundschuh &

- P. Bhattacharya (eds.): Arsenic in the environment, Volumen 1. CRC Press/Balkema, Leiden, Holanda, 17-29 pp.
- CONAPRIS 2006. Epidemiología del hidroarsenicismo crónico regional endémico en la Rca. Argentina. Estudio Colaborativo Multicéntrico. Ministerio de Salud de la Nación. 1-89 y Anexo.
- Convenio UNS-ABSA-ORAB-ADA, 2005. Informe final año 2004. Convenio de Colaboración y Asistencia Recíproca entre la Autoridad del Agua, el Organismo Regulador de Aguas Bonaerenses, la empresa Aguas Bonaerenses S.A. y la Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 183p.
- Chakraborti. D; MK Sengupta; M. M Rahaman; S Ahamed; UK Chowdhury; MDA Hossain; SC Mukherjee; S Pati; KC Saha; RN Dutta; Q Quamruzzaman. 2004. Grounwater arsenic contamination and its health effects in the Gana-Meghna-Brahmaputra plain. Journal of Environmental Monitoring 6(6): 74-83.
- Chatterjee, D; H Dipti; M Santanu; B Ashis; N Bibhash; P Bhattacharya; S Bhowmick; A Mukherjee-Goswami; D Saha; R Hazra; PB Maity; A Mukherjee; J Bundschuh. 2010. Assessment of arsenic exposure from groundwater and rice in Bengal Delta Region, West Bengal, India. Water Res. 44, 5803–5812.
- Chuanping, L; Y Huan-Yun; L Chengshuai; L Fangbai; X Xianghua; Qi Wang. 2015. Arsenic availability in rice from a mining area: is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or a sink?. Environmental Pollution. 199: 95-101. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol.
- Código Alimentario Argentino (CAA). 1994. Calidad de aguas de bebida. Cap. E-243, DNPH, Buenos Aires, Argentina. Chemosphere 66,1183–1190.

Cullen, WR; KJ Reimer. 1989. Arsenic speciation in the environment. Chemical Reviews. 89, págs.713-764.

De la Sota, M; R Puche; A Rigalli; LM Fernandez; S Benassati; R Boland. 1997. Modificaciones en la masa ósea y en la homeostasis de la glucosa en residentes de la zona de Bahía Blanca con alta ingesta espontánea de flúor. Medicina (Buenos Aires), 57: 417-420. ISSN 0025-7680.

Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada; CW Robledo. InfoStat versión 2013. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>.

Díaz, SL; ME Espósito; M del C Blanco; NM Amiotti; ES Schmidt; ME Sequeira; JD Paoloni; HB Nicolli. 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). Catena 140, 205-216.

Díaz, SL; JD Paoloni; HB Nicolli; E Schmidt; M del C Blanco; M Espósito; N Amiotti; M Sequeira. 2014. Arsenic and associated trace elements in the solid phase and their interrelationships with the aqueous phase in loessic aquifers of the Southern Pampa, Argentina. En: Arsenic in the Environment Proceedings. Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014). 5th International Congress on Arsenic in the Environment, Buenos Aires, 11-16 de Mayo. 85-87.

Dietrich, S; SA Bea; P Weinzettel. 2016. Aplicación de transporte reactivo al estudio de la movilidad del arsénico en la zona no saturada. IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Catamarca, Argentina. ISBN: 978-987-661-225-8: Relación Agua Subterránea – Agua Superficial.

- Durán, RA; EL Durán; G de J Ojeda; WAI Castellanos. 2017. Distribución geográfica de fluoruros en el agua de red de abastecimiento público en la provincia de Tucumán, Argentina. *Salud Colectiva*. Universidad Nacional de Lanús. ISSN 1669-2381. EISSN 1851-8265. doi: 10.18294/sc.2017.1033.
- Espósito, M. 2014. Hidrología e hidroquímica de la Cuenca del Arroyo El Divisorio, prov. de Buenos Aires. Tesis Doctoral, Univ. Nac. del Sur. Bahía Blanca, Argentina. 214 pp.
- Espósito, ME; ME Sequeira; JD Paoloni; NM Amiotti. 2008. Análisis morfométrico de la cuenca endorreica de El Divisorio, Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires: V Jornadas Interdisciplinarias del Sudoeste Bonaerenses: Ambiente y recursos naturales del sudoeste bonaerense: Producción, contaminación y conservación. 20-22 de Agosto, Bahía Blanca.
- Espósito, M; JD Paoloni; M Sequeira; N Amiotti; M del C Blanco. 2011. Natural contaminants in drinking waters (Arsenic, Boron, Fluorine and Vanadium) in the southern Pampean plain, Argentina. *Journal of Environmental Protection*. 2, 97–108 (Published online (<http://www.Sci Rp.org/journal/jep>)).
- Farías, S; A Londonio; C Quintero; R Befani; M Soro; P Smichowski. 2015. On-line speciation and quantification of four arsenical species in rice samples collected in Argentina using a HPLC–HG–AFS coupling. *Microchemical Journal* 120, 34–39.
- Faure, G. 1998. Principles and applications of geochemistry. 2a. ed., The Ohio State Un. Prentice Hall, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, EE. UU.
- Fernandez Turiel, JL; G Galindo; M Parada; D Gimeno; M García Vallés; J Saavedra. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: *Arsénico en*

aguas: origen, movilidad y tratamiento. (Eds) Galindo Griselda, Fernández Turiel, J. L., Parada, M. A., Gimeno Torrente, D. IV Congr. Hidrogeológico Argentino, III Sem. Hispano-Latinoamericano sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea. 1-22 pp.

Fitz, W; W Wentzel. 2006. Sequestration of arsenic by plants. In: Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P. (Eds.), *Managing Arsenic in the Environment, from Soil to Human Health*. CSIRO Publishing, pp. 209–222.

Gaiero, D; P Depetris; JL Probst; S Bidart; L Leleyter. 2004. The signature of river and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 219, 357–376.

Garcia, LS; L A Milesi Delaye; ML Darder; AC Caprile; AE Andriulo. 2019. Contenido de elementos traza en Argiudoles de la Cuenca del Arroyo Pergamino bajo agricultura continua. *Cienc. Suelo (Argentina)* 37 (2): 257-268.

Garnier, JM; F Travassac; V Lenoble; J Rose; Y Zheng; MS Hossain; SH Chowdhury; AK Biswas; KM Ahmed; Z Cheng; A Van Geen. 2010. Temporal variations in arsenic uptake by rice plants in Bangladesh: the role of iron plaque in paddy fields irrigated with groundwater. *Sci. Total Environ.* 408, 4185–4193.

Greenland, A. 1981. In: McKeague, JA (Ed.). *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science, Ottawa.

- Gil, V. 2009. Hidrogeomorfología de la Cuanca Alta del Río Sauce Grande aplicada al peligro de crecida. Tesis doctoral. Universidad Nacional Del Sur. Bahía Blanca. Argentina.
- Giles, D; M Mohapatra; TB Issa; S Anand; P Singh. 2011. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic of water. *Journal of Environmental Management* 92, 12: 3011-3022.
- Gonzalez Uriarte, M. 1984. Geomorfología de la porción continental que rodea a la Bahía Blanca, Actas X Congreso. Geológico Argentino, San Carlos. de Bariloche, Argentina, 3: 556-576.
- Grill, SC. 1993. Estratigrafía y paleoambientes del Cuaternario en base a palinomorfos en la cuanca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 145 pp.
- Grunwald, S, KR Reddy; JP Prenger; MM Fisher. 2007. Modelling of the spatial variability of biogeochemical soil properties in a freshwater ecosystem. *Ecological Modelling* 201, 3–4:521-535.
- Harrington, H. J. 1947. Explicación de las Hojas Geológicas 33 m (Sierra de Curamalal) y 34 m (Sierra de La Ventana). Provincia de Buenos Aires. Boletín de la Dirección de Minería y Geología 61. Buenos Aires.
- Hasegawa, H; M Matsui; S Okamura; M Hojo; N Iwasaki; Y Sohrin. 1999. Arsenic speciation including “hidden” arsenic in natural waters. *Applied Organometallic Chemistry* 13, 113-119.
- Hassellöv, M; von der Kammer F. 2005. Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil–River System. *Elements*, 4: 401–406.

- Hernández, JP. 2018. Utilización de la pipeta de Robinson para el análisis textural de los suelos. Cátedra de Edafología, Facultad de Ciencias Agropecuarias Universidad Nacional de Entre Ríos. Ruta 11 km 10,5. Oro Verde, Entre Ríos Argentina. En: Gee, W.G., and D. Or. 2002. Particle-Size Analysis. p. 255–293. In: Dane, J., and G.C. Topp (eds.). Methods of Soil Analysis. Book Series: 5. Part 4. Soil Science Society of America.USA.
- Hopenhayn-Rich, C; ML Biggs; R Bergoglio; E Tello; H Nicolli; AH Smith. 1996. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. *Epidemiology* 7, 117–124.
- INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). 1989. Mapas de suelos de la Provincia de Buenos Aires. Escala 1:500000. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. Proyecto PNUD ARG 85/019. Pp. 533. Buenos Aires, ARG.
- Kunze, GW; JB Dixon. 1986. Pretreatment for mineralogical analyses. In: A. Klute (Ed.) *Methods and Soil Analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods.* 2 nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSA, Madison, WI.
- Lamberto, SA; AC Andrada. 2006. Viaje de campo a Sierra de la Ventana. Guía ilustrada de las principales especies vegetales. XIII Simposio Argentino de Paleobotánica y Palinología. Bahía Blanca, 22 al 25 de mayo 2006. Dpto de Geología, Universidad Nacional del Sur.
- Laparra, JM; D Vélez; R Montoro; R Barberá; R Farré. 2009. Bioavailability of As species in food: Practical aspects for human health risk assesment. Natural arsenic in groundwater in Latin America. Ed. Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, A. B. 319-325.

- Lillo, J. 2003. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos. www.ucm.es, Madrid, España.
- Lillo Javier, 2020. Contaminación geogénica de arsénico en las aguas subterráneas. <https://www.iagua.es/blogs/javier-lillo/contaminacion-geogenica-arsenico-aguas-subterranea>.
- Limbozzi F. 2011. Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de flúor. Tesis doctoral, Univ. Nac. del Sur. Bahía Blanca, Argentina.
- Litter, MI; N Quici; M Meichtry. Comité Local Organizador de As. 2014. Pag 24. 2014. Conference proceedings (short abstracts) of the 5th International Congress on Arsenic in the Environment (As2014) / Actas de resúmenes cortos del 5º Congreso Internacional sobre el Arsénico en el Medio Ambiente (As2014). One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014) / Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014).
- Litter, M; A Pérez Carrera; ME Morgada; O Ramos; J Quintanilla; A Fernández-Cirell. 2008. Formas presentes de arsénico en agua y suelo. Capítulo 2. Edit. RED IBEROARSEN-CYTED. Distribución del As en las regiones Ibérica e Iberoamericana. 5-33 pp.
- Luque, JA; JD Paoloni; GA Bonorino. 1979. Estudio Hidrológico e Hidrogeológico de la Cuenca del Río Sauce Grande. Publicación interna de los Departamento de Ciencias Agrarias y Ciencias Naturales, Universidad Nacional. del Sur. Serie Hidrológica N° 3. 1-64.

- Lyvén, B; M Hassellöv; DR Turner; C Haraldsson; K Andersson. 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 20:3791-3802.
- Mamindy-Pajany, Y; Ch Huerel; N Marnier; M Roméo. 2011. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zerovalent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalinization*. 281: 93-99.
- Manzano, M; E Custodio; P Nieto. 2003. El fondo de la calidad del agua subterráneas. I Seminario Hispano-Latinoamericano de temas actuales de Hidrología Subterránea. Rosario. ISBN 9506733953.
- Markow, D; G Sylarios; V Tshintzis y otros autores. 2007. Water quality of Vistonis Lagoon, Northern Greece: seasonal variation and impact of bottom sediments. *Desalinization*, 210, 1-3: 83-97.
- Mc Arthur, JM; P Ravenscroft; S Safiulla; MF Thirwall. 2001. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Resour. Res.* 37, 109–117.
- McLean, J; B Bledsoe. 1992. Behavior of metals in soils. Environmental Protection Agency (EPA)/ 540/S-92/018.
- Mehra, OP; ML Jackson. 1960. Iron oxides removal from and clays by dithionite-citrate system buffer with sodium bicarbonate. In *Proceedings of Seven National Conference on Clays Mineral*, Swineford, A. Ed. Pergamon Press, Washington DC. 317-327.
- Morrás, H; M del C Blanco; JD Paoloni. 2002. Algunas observaciones sobre el origen del arsénico en sedimentos, suelos y aguas de la región Chaco-

- Pampeana, Argentina. En: Asoc. Arg. Sed. (Editor). II Taller Sedimentología y Medio Ambiente, Buenos Aires, Argentina, Nov. 28–30, 2002. Resúmenes 37–38.
- Mukjerjee A. 2018. Groundwater of South Asia. Springer. Singapore.
- Navarro Serrano, I; MT Llorente Ballesteros; S Sánchez Fernández Pacheco; S Izquierdo Álvarez; JL López Coló. 2016. Total and speciated urinary arsenic levels in the Spanish population. *Science of the Total Environment*, 571: 164-171.
- Ng, J; J Wang; A Shraim. 2003. A global problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere* 52, 1353-1359 pp.
- Nicolli, HB; J Bundschuh; M del C Blanco; JE Rusansky. 2014. Sources, mobilization and concentration of arsenic and associate trace elements in aquifers from the Chaco-Pampean plain, Argentina. *One Century of the Discovery of Arsenicosis in LatinAmerica (1914-2014) / Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014)*.
- Nicolli, HB; J Bundschuh; M del C Blanco; O Tujchneider; H Panarello; C Dapeña; J Rusansky. 2012. Arsenic and associated trace elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *The Science of the Total Environment* 429 (1):36-56.
- Nicolli, HB; A Tineo; J.W García; CM Falcón; MH Merino. 2001. Trace-element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. (Ed.) Cidu R., *Water-Rock Interaction 2*. Lisse, Balkema, 993-996.
- Nicolli, HB; P Smedley; J Tullio. 1989. Aguas subterráneas con altos contenidos de flúor, arsénico y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La

- Pampa. Estudio preliminar Congreso Internacional sobre aguas. Workshop sobre Química Ambiental y Salud. Libro de Resúmenes, III-3.
- Nriagu, JOU; HKT Wongb; G Lawsonb; Peter Daniel. 1988. Saturation of ecosystems with toxic metals in Sudbury basin, Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment* 223. 99 -117.
- Olmos, S; Di Renzo M; Ibáñez M; Winzer N. 2010. Capítulo 8: Análisis de experimentos biológicos. En: Edit. INTA. *Biotecnología y Mejoramiento Vegetal II* Editores: Dra. Gabriela Levitus, Dra. Viviana Echenique, Dra. Clara Rubinstein, Dr. Esteban Hopp, Ing. Agr. Luis Mroginski. Parte II: Métodos para generar y analizar diversidad. 271-282 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2008. Guías para la calidad del agua de bebida. 2^{da} Edic. I. pp 43-45.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 2018. Guías para la calidad del agua de bebida. 4^{ta} Edic. I. pp 1-591.
- Paoloni, JD; EC Fiorentino; M Sequeira; N Echeverria. 2000. Spatial variability and concentration of arsenic in the groundwater of a region in southwest Buenos Aires province, Argentina. *Journal of Soil and Water Conservation, Fourth Quarter*. 55, 4:436-438.
- Paoloni, JD; R Vazquez; CE Fiorentino. 1988. La topografía y la variación de las precipitaciones y los escurrimientos en el Sistema de Ventania. *Segundas Jornadas Geológicas Bonaerenses, Bahía Blanca. Actas*, 651-661.
- Perez Carrera. A; A.V. Volpedo; Fernandez Cirelli A. 2015. El Arsénico: del agua a los alimentos. *Ciencia e Investigación*. Tomo 65 N° 2. CONICET_Digital_Nro.10612.pdf.

- Pérez Carrera, A; ML Pérez Gardiner y A Fernández Cirelli. 2010. PRESENCIA DE ARSÉNICO EN TEJIDOS DE ORIGEN BOVINO EN EL SUDESTE DE LA PROVINCIA DE CÓRDOBA, ARGENTINA. *Investigación Veterinaria (INVET)*, 12 (1): 57-67. www.produccion-animal.com.ar
- Perez Carrera, A; A Fernandez Cirelli. 2003. Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina). *Investigación Veterinaria (INVET)*, 6 (1): 51-59
- Perez Mateos, J. 1965. Análisis Mineralógico de las Arenas. *Manuales de la Ciencia Actual N°1*. C.S.I.C, Madrid, España.
- Phillips, DJH. 1994. The chemical forms of arsenic in aquatic organisms and their interrelationships. En. *Arsenic in the Environment. Part I: Cycling and Characterization*, Editor Nriagu J. O. John Wiley and Sons. 263-288.
- Pichler, T; J Veizer; G Hall. 1999. Natural input of arsenic into a coral reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe (III) oxyhydroxides. *Environmental Sciences Technology*. 33. págs.1373-1378.
- Puntoriero, ML; AV Volpedo; A Fernández Cirelli. 2014. Riesgo para la población rural en zonas con alto contenido de arsénico en agua. *Acta Tox Arg* 22 (1):15-22.
- Queirolo AF; S Stegena; M Restovica; M Paz; P Ostapczukb; MJ Schwuger; L Muñoz. 2000. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *The Science of the Total Environment* 255, 75-84.
- Quintero, C; A Panozzo; MR Beffani; G Boschetti. 2016. Manejo del riego y fertilización con fósforo y zinc para disminuir la concentración de As en arroz.

- XXIV Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, 27 de junio – 1 de julio 2016. Río Cuarto. Actas. 183 pp.
- Quiroga, A. 1994. Influencia del manejo sobre las propiedades físicas de los suelos. Su relación con la granulometría y contenido de materia orgánica. Tesis Magíster en Ciencias Agrarias. UNS, Bahía Blanca, Argentina. 145 pág.
- Rabassa J. 1989. Geología de los depósitos del Pleistoceno Superior y Holoceno en la cabecera del río Sauce Grande, provincia de Buenos Aires. Acta I Jornadas Geológicas Bonaerenses, 765-790.
- Rahman, MM; MK Sengupta; UK Chowdhury; D Lodh; B Das; S Ahamed; D Mandal; MD Amir Hossain; SC Mukherjee; S Pati; KC Saha; D Chakraborti. 2006. Arsenic contamination incidents around the world. En: Managing Arsenic in the Environment: From Soil to Human Health. R. Naidu, E. Smith, G. Owens, P. Bhattacharya and P. Nadebaum (Editors).1-30 pp.
- Rankama, K; TG Sahama. 1962. Geoquímica. Ediciones Aguilar SA. Seg. Edición. Madrid, España, 250 pp.
- Red de Seguridad Alimentaria Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. RSA CONICET. 2018. Arsénico en el agua. Informe final. ISSN 2618-2785. 175pp.
- Revelli, GR; OA Sbodio; GV Costa. 2016. Estudio epidemiológico de arsénico en agua subterránea para consumo humano en el territorio del Cluster Lechero Regional, Argentina. Acta Tox Arg 24 (2): 105-115.
- Ribet D. 2016. Evaluación de los efectos de riesgo con aguas que contienen diferentes concentraciones de As sobre la bioacumulación en hortalizas. Trabajo de Intensificación. Depto. de Agronomía. UNS.

- Roca, N; S Pazos; J Bech. 2012. Background levels of potentially toxic elements in soils: a case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena* 92, 55–66.
- Rocca, RJ; RE Redolfi y ER Terzariol. 2006. Características geotectónicas de los loess de Argentina. *Rev. Int. de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*. Vol. 6(2) 149
- Rodríguez, AP; F Árcega Cabrera; JA Araujo León; I Ocegüera Vargas. 2017. Capítulo 5. Perspectivas de la contaminación del acuífero en Yucatán, México: plaguicidas y metales pesados. En: *Las ciencias biomédicas y las sociales: abriendo brecha en la Península de Yucatán 40 años después*. Editores: Mario R. Heredia Navarrete, José Pérez Mutul, Paulina I. Carrillo Espadas, Jorge Zavala Castro, Universidad Autónoma de Yucatán, Mérida, México. <https://www.researchgate.net/publication/319532214>.
- Sancha, AM; R O`Ryan; N Marchetti; C Ferreccio. 1998. Análisis de riesgo en la regulación ambiental de tóxicos: Caso del Arsénico en Chile. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Lima, Perú.
- Salminen, R y V Gregoranskiene. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry* 15: 647-65.
- Schoeneberger, PJ; DA Wysocki; EC Benham. 2012. Field book for describing and sampling soils, Version 3.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE.U.S. Department of Agriculture.
- Seddique, A; H Masuda; M Mitamura; K Shinoda; J Yamanaka. 2008. Arsenic release from biotite into a Holocene groundwater aquifer in Bangladesh. *Applied Geochemistry*, vol. 23, 8, 2236-2248.

- Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA). 2003. Plan Nacional de Control de Residuos e Higiene en Alimentos. Plan anual de residuos y toxinas en alimentos de origen animal.
- Siddiqui, SI; SA Chaudhry. 2017. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection* 111: 592-626.
- Sigrist, M; H Nandi; L Brusa; D Campagnoli; H Beldoménico. 2016. Total arsenic in selected food samples from Argentina: Estimation of their contribution to inorganic arsenic dietary intake. *Food Chemistry* 210, 96–101.
- Smedley, PL; DG Kinniburgh; DMJ Macdonald; HB Nicolli; AJ Barros; JO Tullio; JM Paerce; MS Alonso. 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* 20, 5:989-1016. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.10.005>
- Smedley, PL; HB Nicolli; DMJ Mac Donald; AJ Barros; JO Tullio. 2002. Hydrogeo-chemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.* 17, 3: 259-284.
- Smedley, PL; DG Kinniburgh. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17 517–568.
- Soil Survey Divison Staff-USDA (1993). *Soil Survey Manual*. United States Department of Agriculture, Handbook N° 18, 411 pp.
- Sracek, O; P Bhattacharya; G Jacks; JP Gustafsson; M von Brömssen. 2004. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic in aqueous environments. *Appl Geochem* 19:169–180
- Storniolo A. <http://www.radionacional.com.ar/con-filtros-buscan-reducir-el-arsenico-en-el-agua/>. Fecha de acceso: 28/11/2017.

- Stuckey, JW; MV Schaefer; BD Kocar; J Dittmar; J Lezama Pacheco; SG Benner; S Fendorf. 2015. Peat formation concentrates arsenic within sediment deposits of the Mekong Delta. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 149, 190–205
- Subsecretaría de Recursos hídricos de la Nación. República Argentina. 2001. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a arsénico.
- Sun, G. 2001. The current situation of endemic arsenism in China. An international Workshop on arsenic pollution of drinking water in south Asia and China. Tokyo, Japan, 10 March: 1-13.
- Takaaki, I; H Massuda; A Seddique y varios otros. 2008. Hydrological and geochemical constraints on the mechanism of formation of arsenic contamination in Sonargoo, Bangladesh. *Applied Geochemistry*. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.06.017.
- Tang, XY; YG Zhu; XQ Shan; R McLaren; J Duan. 2007. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China. *Chemosphere* 66, 7:1183-1190.
- Tapias, JC; M Himi; A Casas. 2005. Estimación de los parámetros texturales de los suelos por tomografía eléctrica: principios y aplicaciones. En: Estudios de la zona no saturada del suelo, Eds Sammer Calvete F. J. y Paz Gonzalez, A. Vol. VII, 191-196.
- Taylor, V; B Goodale; A Raab; T Schwerdtle; K Reimer; S Conklin; MR Karagas; KA Francesconi. 2017. Human exposure to organic arsenic species from seafood. *Science of the Total Environment* 580: 266–282.

- Tiffany, R; M Sanchez; J Perzanowski; H Graziano. 2016. Inorganic arsenic and respiratory health, from early life exposure to sex-specific effects: A systematic review. Department of Environmental Health Sciences, Columbia University, 722 West 168th Street, New York, NY 10032, USA Environmental Research 147 537–555. journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres.
- Ugilt SØ, H; D Postma; R Jakobsen. 2017. Do Fe-oxides control the adsorption of arsenic in aquifers of the Red River floodplain, Vietnam?. Procedia Earth and Planetary Science 17, 300–303. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15.
- U.S.E.P.A. (U.S Environmental Protection Agency). 1989. Risk assessment Guidance for Superfund. Vol. 1. Human Health Evaluation Manual. EPA/540/1-89/002. Washington DC, USA.
- U.S.E.P.A. (U.S Environmental Protection Agency). 1996. Guidelines for exposure assessment. Fed. Reg. 57: 22888-938.
- U.S.E.P.A. (U.S Environmental Protection Agency). 2014. Integrated Risk Information System-Online. Cincinnati, Ohio, Criteria and Assessment office.
- En: IPCS (Integrated programme on Chemical Safety). 1998. Environmental Health Criteria 204. Boron.
- U.S.G.S (United States Geological Survey), 2000. Geochemistry of Arsenic. http://www.or.water.usgs.gov/pub.s/online/html/WRI98-4205/as_repot6.html.
- Van Geen, A; K Radloff; Z Aziz y muchos otros. 2008. Comparison of arsenic concentration in simultaneously collected groundwater and aquifer particles from Bangladesh, India, Vietnam and Nepal. Applied Geochemistry. doi:10.1016/j.apgeochem2008.07.005.

- Van Wambeke, A; CO Scoppa. 1976. Los regímenes hídricos y térmicos de los suelos argentinos calculados sobre la base de los registros climáticos. IDIA (Supl.) 33, 388-401.
- Villamil Lepori, EC. 2015. Hidroarsenicismo crónico regional endémico en Argentina. Reconocimiento a la trayectoria del Prof. Dr. José Alberto Castro. Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana. Acta Bioquím Clín Latinoam. 49 (1): 83-104
- Violante, A; M Pigna. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate of different clay minerals and soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 1788–1796.
- Von Brönssen, M; M Larsson; P Bhattacharya; M Hasan; K Ahmed; M Jeikariya; M Sikden. 2008. Geochemical characterization of shallow aquifer sediments of Matlab Upzila, Southeastern Bangladesh-Implications for targetting low As aquifers. Journal of Contaminant Hydrology. Vol. 99, 137-149.
- Wenzel, WW; W.E.H. Blum. 1992. Fluoride speciation and mobility in fluoride contaminated soils and minerals. Soil Science. 153, 357–364.
- Welch, B; E Smit; A Cardenas; P Hystad; ML Kile. 2018. Trends in urinary arsenic among the U.S. population by drinking water source: Results from the National Health and Nutritional Examinations Survey 2003–2014. Environmental Research, Vol. 162, 8-17.
- Winkel, L; M Berg; C Stengel; T Rosenberg. 2008. Hydrogeological survey assessing arsenic and other groundwater contaminants in the low lands of Sumatra. Applied Geochemistry. doi:10.1016/j.apgeochem2008.06.021.
- Xie, ZM; R Naidu. 2006. Factors influencing bioavailability of arsenic to crops. En: Managing arsenic in the environment, from soil to human health. Eds.

- Naidu R., Smith E., Owens G., Bhattacharya P., Nadebaum P. CSIRO Publishing. 223-234.
- Yang, W; X Zhou; M Lei; J Yang; J Ma; P Qiao; T Chen. 2016. Migration and transformation of arsenic: Contamination control and remediation in realgar mining areas. *Applied Geochemistry*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.012>.
- Zárate, M. 2003. Loess of the southern South América. *Quat. Sci. Rev.* 22, 1987–2006.
- Zárate, M; A Tripaldi. 2012. The Aeolian system of central Argentina. *Aeolian Res.* 3, 401–417.
- Zavala, C; M Quattrochio. 2001. Estratigrafía y evolución geológica del Río Sauce Grande (Cuaternario), prov. de Buenos Aires, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 56 (1): 25-37.
- Zhu, YG; PN Williams; AA Meharg. 2008. Exposure to inorganic arsenic from rice: A global health issue? *Environ Pollut* 154, (2): 169–71.

PUBLICACIONES

Con parte de los resultados generados en esta tesis se elaboraron cuatro trabajos publicados en revistas con referato y tres contribuciones presentadas en congresos.

Revistas con referato

Díaz S; Blanco M C; Amiotti N. 2013. Tierras raras (REE) en la fase sólida de horizontes cálcicos y petrocálcicos de la región pampeana austral. Ciencia del Suelo 31 (2): 279 - 286.

Díaz, S; Blanco M C; Schmidt E; Amiotti N; Espósito M. 2015. Geodisponibilidad de arsénico, hierro y sodio en suelos de la cuenca El Divisorio (Buenos Aires, Argentina). Ciencia del Suelo 33 (2): 303 - 312.

Díaz S; Espósito M; Blanco M C; Amiotti N; Schmidt E; Sequeira M; Paoloni J.D.; Nicolli H.B. 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and others associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Rca. Argentina). Catena 140: 205 - 216.

Blanco M C; Díaz, S; Amiotti N. 2017. Geodisponibilidad de Co, Cr, Fe, Mo, Ni y Zn en la Cuenca Aº El Divisorio. Ciencia del Suelo 35 (1): 161 - 170.

Congresos

Díaz S; Schmidt E; Blanco M C; Espósito M; Amiotti N. 2010. Arsénico y otros elementos geodisponibles asociados en suelos-sedimentos de la Cuenca del

A° El Divisorio. XXI Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Rosario, Santa Fe.

Díaz S; Paoloni J.D.; Nicolli H.B.; Schmidt E; Blanco M C; Espósito M; Amiotti N; Sequeira M. 2014. Arsenic and associated trace elements in the solid phase and their interrelationships with the aqueous phase in loessic aquifers of the Southern Pampa, Argentina. 5 th International Congress on Arsenic in the Environment. International Society of Groundwater for Sustainable Development. Buenos Aires, Argentina.

Blanco M C; Díaz, S; Amiotti N. 2016. Micronutrientes geodisponibles en suelos-sedimentos de la Cuenca del A° El Divisorio. XXV Congreso, Argentino de Ciencia del Suelo. Río Cuarto, Córdoba.