



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

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

TOMO I

Fabiana Limbozzi

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2011

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química 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 Química durante el período comprendido entre diciembre de 2000 y diciembre de 2010, bajo la dirección del Dr. Rubén Hugo Freije, Profesor Asociado de Química Analítica Aplicada y Química Ambiental de la carrera de Licenciatura en Química de la Universidad Nacional del Sur y del Dr. Alfredo Guillermo Bonorino, Profesor Extraordinario Consulto del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur e Investigador Independiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

*A Ignacio
Mi Amor Absoluto*

AGRADECIMIENTOS

Concluida esta Tesis Doctoral es mi deseo agradecer a muchas personas que han significado un gran aporte para su desarrollo y para mi progreso personal durante el mismo. Más aún, debo un reconocimiento a otras personas que me han acompañado en el camino que me condujo hasta esta instancia y, quizá sin ellas saberlo, han contribuido a su enriquecimiento a través de las experiencias, los trabajos o los momentos compartidos.

En primer lugar, entonces, quiero expresar mi agradecimiento sincero al Dr. Guillermo Bonorino, quien enfrentó el desafío que conlleva el trabajo interdisciplinario a través del proyecto que dio origen a esta Tesis y confió en mí para llevarlo adelante. Le agradezco el haberme brindado un ambiente de trabajo óptimo, el soporte económico para emprender todas las tareas realizadas, a pesar de la situación en que vivía el país en los momentos en que comenzamos con ellas, la libertad de decisión y de expresión que me ha brindado siempre y los invalorable aportes, sugerencias, e incluso retos, que ha efectuado durante el transcurso de la corrección de este trabajo.

De la misma manera, deseo agradecer al Dr. Rubén Hugo Freije la inmediata aceptación de la propuesta para la dirección de esta Tesis y su disposición permanente para la ayuda y el consejo, así como el espacio cedido en el laboratorio para poder llevar adelante las tareas requeridas con total libertad, tranquilidad y buen entorno. Le agradezco además el respeto y el afecto, ambos recíprocos, con los que me ha honrado a través de tantos años de vivencias universitarias.

También deseo agradecer al Dr. Jorge Carrica, codirector de las becas de CONICET que me fueron concedidas, por su predisposición para colaborar conmigo en cuanto ha estado a su alcance, no solo a nivel profesional sino a nivel personal y familiar. Merece una mención especial su capacidad para generar espacios de distensión, charlas y camaradería que hacen la vida laboral más enriquecedora en el aspecto humano.

Debo un reconocimiento particular a mis compañeros de trabajo, los doctores René Albouy, Daniela Lafont y Claudio Lexow. Son tres profesionales excelentes y mejores personas y les guardo, además de gratitud por su compañerismo, un inmenso cariño.

Mi agradecimiento también a las doctoras Norma Tombesi y Ana Martínez, quienes me han hecho sentir muy cómoda cada vez que hice uso de su lugar de trabajo habitual. Se agradecen también los ricos mates y las charlas compartidas.

Del mismo modo, agradezco profundamente el lugar de trabajo cedido en el laboratorio de Química Marina del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO) al Dr. Jorge Marcovecchio y a todo su grupo. Los siento mis compañeros y los respeto y aprecio mucho.

También debo agradecer la buena disposición para colaborar al personal del laboratorio de Geología Marina del IADO, quienes me permitieron el uso de equipos para el desarrollo de parte del trabajo experimental.

Vaya también mi agradecimiento especial para el Lic. Miguel Valente, quien fue la persona que me orientó, muy eficazmente, acerca del protocolo de trabajo para la obtención de vidrios volcánicos.

La inestimable ayuda que he recibido de los doctores Silvina Marfil y Pedro Maiza en la obtención y evaluación de los resultados de difracción de rayos X y de los

doctores Elba Fernández y Ángel Marcos en las determinaciones granulométricas merece el mayor de mis reconocimientos.

Debo también agradecer a Mirta Garrido, Liliana Luna y Nora Cesaretti quienes me asistieron en diversas oportunidades, con la amabilidad que las caracteriza, en la utilización del microscopio petrográfico.

Por otra parte quiero reconocer la inestimable ayuda del Dr. Marcelo Avena y su grupo de trabajo, quienes me cedieron un espacio para realizar los ensayos batch con los medios adecuados, en un ambiente de camaradería y amabilidad.

Mi agradecimiento especial al Sr. Sandro Martínez y al Ing. Claudio Molfino por las facilidades concedidas para la impresión de este trabajo.

No quiero olvidar en este momento a aquellas personas que, si bien no han tenido incidencia directa sobre mi trabajo de Tesis, han enriquecido mi vida universitaria y laboral, contribuyendo con su experiencia, sus consejos y su compañerismo a mi inserción y formación en el mundo de la investigación científica. Vaya mi agradecimiento, entonces, a los doctores Ana Russo de Boland, Ricardo Boland y a todos quienes fueron mis compañeros de trabajo durante mi paso por Química Biológica, porque con ellos me formé en un ambiente de amor por el conocimiento y la investigación; a los doctores Néstor Cazzaniga y Ethel San Román, con quienes compartí mucho tiempo mientras desarrollaba el trabajo de obtención de mi título de grado y por quienes guardo un gran afecto, al Dr. Pablo Martín, una de las personas en quienes más confío a nivel profesional y humano y a los doctores Elizabeth Carbone y Walter Melo con quienes he compartido recientemente la participación en un proyecto y con quienes espero tener la oportunidad de seguir trabajando. Juanita Sellés y Alejandra Luli Estebenet permanecen en mi corazón.

Institucionalmente debo agradecer a la Universidad Nacional del Sur por hacer uso de sus medios e instalaciones para llevar a cabo esta Tesis y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas obtenidas que me permitieron desarrollar mi trabajo con tranquilidad en cuanto al respaldo económico. Por medio de estas dos instituciones vaya mi agradecimiento a mi querido país, la República Argentina, el que me ha permitido alcanzar este grado académico a través de la enseñanza pública y gratuita en todos sus niveles.

En el aspecto personal, merecen mi agradecimiento muchísimas personas, entre las cuales, sin ninguna duda, se destacan mis papás, Tita y Ruben, quienes han acompañado con su amor cada uno de los momentos importantes de mi vida y han redoblado sus esfuerzos en esta instancia, ayudándome a diario en el cuidado de mi pequeño Ignacio y protegiendo mi bienestar personal para que pudiera culminar el trabajo de escritura en tiempo y forma. Debo agradecerles además la ayuda económica que me brindaron para poder realizar la impresión de los ejemplares de esta Tesis. Nada de lo que pueda hacer en la vida alcanzará para retribuirles todo lo que ellos me han brindado.

También merece mi eterno agradecimiento Sandro, mi compañero de sueños, de ideales y de proyectos, quien me acompaña día a día y me sostiene cuando las fuerzas flaquean con su dulzura, su paz y su capacidad para poner freno a mis enojos.

Mi chiquitito Ignacio, aunque no lo comprende, ha cedido muchas horas de esparcimiento, paseos y diversión para que su mamá cumpla con este objetivo, así que, para él, razón de mi vida, gracias por cada una de sus sonrisas, que hicieron que el sueño y el cansancio perdieran importancia al tenerlo entre mis brazos.

Mi familia en el sentido más amplio, tíos, primos, sobrinos, ahijados, ha sido siempre un sostén emocional muy grande e importante durante toda mi vida y lo ha mantenido en esta instancia, durante la cual he sentido su interés y su apoyo permanente. Mi amor y mi agradecimiento a todos ellos.

Deseo en este momento recordar a mis amigos, los que están cerca y los que están lejos. Quisiera nombrarlos a todos pero la lista, afortunadamente, es muy larga, por lo tanto voy a decirles gracias a todos por su amistad, sabiendo que cada uno de ellos va a saber que para él va dirigido este párrafo. Los quiero y estoy feliz de que formen parte de mi mundo. En mi corazón permanecen aquellos que ya no están pero que estarían compartiendo mi alegría en este momento. Voy a hacer una excepción al nombrar a Susi Zanello porque debo agradecerle, además, su lectura y corrección del abstract de esta Tesis.

Finalmente, voy a agradecer a Dios por poner a todas estas personas en mi camino, por sostenerme permanentemente y por brindarme mucho más de lo que puedo pedir o necesitar.

Fabiana Limbozzi

29 de Diciembre de 2010

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

RESUMEN

El acuífero freático en la región pampeana representa una fuente importante para el abastecimiento de agua a poblaciones. Un factor limitante de su uso lo constituye la presencia de flúor, cuya ingestión prolongada genera alteraciones en la salud. Su existencia es asignada a procesos de lixiviación de cenizas volcánicas contenidas en los sedimentos loésicos que constituyen los acuíferos. Sin embargo es probable que otros componentes mineralógicos de la zona no saturada (ZNS) jueguen un rol significativo como fuente de aporte de fluoruros.

Este trabajo establece el rol de la ZNS como fuente de flúor y cuantifica y relaciona los contenidos de este elemento en agua subterránea e intersticial, sedimentos, vidrio volcánico y tosca asociados con el acuífero.

Para su realización se implementó el estudio de la ZNS de la cuenca del arroyo Napostá Grande (Buenos Aires, Argentina) mediante el monitoreo de pozos cavados siguiendo la dirección de una línea principal de flujo del agua subterránea. Se obtuvieron muestras de agua de la zona saturada (ZS), determinándose *in situ* diversos parámetros físicoquímicos. Se colectaron muestras de sedimento de la ZNS para la obtención de agua intersticial sobre las que se determinaron humedad gravimétrica, granulometría y mineralogía por difracción de rayos X. Sobre las mismas se realizó tamizado en seco efectuándose análisis químicos en la fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$), sobre la cual también fue determinada el área BET. Adicionalmente se llevó a cabo el análisis químico de muestras de tosca de los mismos sitios de muestreo.

Se evaluaron diversos métodos para la extracción del agua intersticial entre los cuales el de desplazamiento con líquidos inmiscibles resultó el más adecuado.

A partir de la fracción $> 63 \mu\text{m}$ de sedimentos seleccionados se obtuvieron concentrados de vidrio volcánico utilizando soluciones de politungstato de sodio. Sobre los concentrados de vidrio volcánico se efectuaron análisis químicos completos.

Se evaluaron las relaciones entre las concentraciones de ciertos elementos en el material litológico con valores guías. Fue establecida la relación del contenido de elementos entre cada tipo de material litológico analizado.

Se efectuaron ensayos batch para establecer la relación entre la capacidad de liberación de fluoruros y arsénico de sedimentos loésicos, fracciones finas y vidrios volcánicos, en función del tiempo de contacto con el agua.

Mediante análisis del agua de lluvia de la cuenca superior se evaluaron tres posibles fuentes de sus componentes: la corteza terrestre, la superficie oceánica y los procesos antropogénicos.

Se determinaron las concentraciones de elementos mayoritarios, minoritarios, traza y ultratrazas del agua intersticial y del agua subterránea. Se evaluó la presencia de ciertos elementos de interés ambiental y la distribución de las especies presentes en el agua subterránea y se calcularon sus índices de saturación respecto de diversos minerales. Se evaluó la calidad del agua subterránea destinada al consumo del ganado, para consumo humano y con fines de riego.

Se estudió la movilidad de fluoruros y elementos de interés ambiental en ZNS y ZS. Se analizaron las correlaciones establecidas entre el flúor y los demás elementos en las fases sólidas y líquidas.

ABSTRACT

The phreatic aquifer in the Pampean region represents one important source for water supply to the population. A limiting factor for its use constitutes the fluorine presence, whose prolonged ingestion generates health consequences. Its presence is assigned to leaching processes from volcanic ashes, which are contained in the loessic sediments that constitute the aquifer. Nevertheless, it is probable that other mineralogical components of the unsaturated zone (UZ) also play a significative role as fluoride source.

This work establishes the role of the UZ as a fluorine source and quantifies the contents of this element in groundwater, soil solution, sediments, volcanic glass and calcretes associated with the aquifer.

To accomplish its objectives, a study of the Napostá Grande watershed (Buenos Aires, Argentina) unsaturated zone was implemented. Boreholes were monitoring, in the direction of a main groundwater flow line. In those wells, water samples were obtained, determining *in situ* various physical-chemical parameters. To obtain soil solution, UZ sediments were collected. Gravimetric humidity and granulometric composition of sediments were evaluated and their mineral composition was determined by means of X-rays diffractometry. Dry sieving was performed on their samples, chemical analyses over fine fraction ($< 63 \mu\text{m}$) were carried out and BET area was appraised. In addition chemical analysis of shallow calcrete was carried out

Several methods for the extraction of soil solution were evaluated for the study of UZ water among which the displacement with immiscible liquids was revealed like most suitable for the extraction.

Volcanic glass concentrates were obtained from the fraction $> 63 \mu\text{m}$ of selected sediments by means of separation with sodium politungstate solutions. Complete chemical analyses were performed on the volcanic glass concentrates.

The relationships between maximum concentrations of certain elements in the lithologic material and the guiding values were evaluated. The relationship among the element content for each type of analyzed lithologic material was investigated.

A series of batch tests aimed at establishing the relationship between the capacities of liberation of fluorides and arsenic from samples of loessic sediments, fine fractions and volcanic glasses, based on the time of contact with the water was carried out.

Rainwater samples in the upper basin of Napostá Grande watershed were analyzed. In order to determine the origin of its components, three possible sources were evaluated: the terrestrial crust, the oceanic surface and the anthropogenic processes.

Chemical analysis of soil solutions and groundwater samples, determining the concentrations of majority, minority, trace and ultratrace elements were carried out. The presence of certain elements of environmental concern and the distribution trend of the species present in the groundwater of the watershed were evaluated and their saturation indexes with respect to diverse minerals were calculated. The quality of the water aimed for the consumption by cattle and for human consumption and for irrigation was evaluated.

The mobility of fluoride and elements of environmental concern in UZ and SZ was studied. The correlations established among fluorine and other elements in the solid and liquid phases were analyzed.

ÍNDICE TEMÁTICO

TOMO I

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del Estudio	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Materiales y Métodos	2
1.3.1 Tareas de gabinete	2
1.3.1.1 Recopilación bibliográfica	2
1.3.1.2 Procesamiento de datos	2
1.3.2 Tareas de campo	3
1.3.2.1 Localización de sitios de toma de muestras	3
1.3.2.2 Toma de muestras	4
1.3.2.2.1 Tosca	4
1.3.2.2.2 Sedimentos	5
1.3.2.2.3 Agua de zona saturada	6
1.3.2.2.4 Agua de lluvia	7
1.3.3 Tareas de laboratorio	7
1.3.3.1 Análisis químicos de tosca	7
1.3.3.2 Sedimentos	8
1.3.3.2.1 Determinación de humedad	8
1.3.3.2.2 Difractometría de rayos X	8
1.3.3.2.3 Obtención de agua intersticial	9
1.3.3.2.3.1 Información preliminar	9
1.3.3.2.3.2 Selección y desarrollo del método	16
1.3.3.2.4 Granulometría	17
1.3.3.2.4.1 Granulometría por sedimentación	18
1.3.3.2.4.2 Granulometría por tamizado	19
1.3.3.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET. Fracción arcilla	21
1.3.3.2.6 Análisis químicos de sedimentos	21
1.3.3.2.7 Obtención de vidrio volcánico	22
1.3.3.2.8 Ensayos batch en sedimentos	23
1.3.3.3 Análisis de agua de lluvia, agua intersticial y agua de zona saturada	24
1.3.3.4 Presentación y evaluación de resultados	24
1.4 Resumen del capítulo	25
Bibliografía consultada	27

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

2.1 Descripción de la región de influencia	28
2.2 Hidrología de superficie	31
2.2.1 Caracterización del arroyo y su red de drenaje	31
2.2.2 Indicador de Estado cuantitativo: caudal	33
2.2.3 Aspectos hidroquímicos	35
2.3 Caracterización climatológica	37
2.4 Caracterización pedológica	43
2.5 Cobertura del Suelo	49
2.5.1 Vegetación	50
2.5.2 Sistemas productivos	53
2.6 Usos del Suelo	57
2.6.1 Uso del suelo en el partido del Tornquist	58
2.6.2 Uso del suelo en el partido de Bahía Blanca	59
2.7 Caracterización Geomorfológica	62
2.7.1 Dominio Positivo de Ventania	62
2.7.2 Dominio Litoral	64
2.8 Caracterización geológica	66
2.8.1 Estratigrafía	67
2.8.1.1 Basamento cristalino	68
2.8.1.2 Rocas Paleozoicas	68
2.8.1.3 Cobertura sedimentaria	69
2.8.1.3.1 Sedimentos Loésicos	72
2.8.1.3.2 Concreciones calcáreas: "Tosca"	85
2.8.2 Tectónica y estructura	94
2.9 Hidrogeología	95
2.9.1 Estudios previos	95
2.9.2 Caracterización Hidrogeológica	96
2.9.2.1 Basamento cristalino	97
2.9.2.2 Sección Hipoparaniana	99
2.9.2.3 Sección Paraniense	99
2.9.2.4 Sección Epiparaniana – acuífero freático	99
2.9.3 Características Hidráulicas	101
2.9.4 Funcionamiento hidráulico del sistema acuífero	102
2.9.5 Vulnerabilidad del acuífero a la contaminación	103
2.10 Resumen del Capítulo	106
Bibliografía consultada	113

CAPÍTULO 3

EL FLÚOR

3.1 Caracterización del flúor	120
3.2 Efectos sobre la salud	121
3.2.1 Aspectos fisiológicos. Posibles mecanismos biológicos de fluorosis	122
3.2.2 Efectos benéficos sobre la salud dental	128
3.2.3 Efectos adversos sobre la salud humana	131
3.3 Dinámica en aguas subterráneas	134
3.3.1 Estudios de sorción en suelos y en minerales	134
3.3.2 Dinámica en zona saturada	142
3.4 Presencia en aguas subterráneas	155
3.4.1 Áreas afectadas a nivel Mundial	156
3.4.2 Regiones afectadas en Argentina	164
3.4.2.1 Provincia de Buenos Aires	165
3.4.2.2 Provincia de Córdoba	167
3.4.2.3 Otras provincias	170
3.5 Resumen del capítulo	173
Bibliografía consultada	177

TOMO II

CAPÍTULO 4

COMPOSICIÓN DE LA TOSCA Y DE LOS SEDIMENTOS LOÉSSICOS

4.1 Tosca	183
4.1.1 Análisis químicos de tosca	183
4.2 Sedimentos loéssicos	183
4.2.1 Determinación de la humedad gravimétrica	183
4.2.2 Difractometría de rayos X	189
4.2.3 Obtención de agua intersticial	200
4.2.4 Granulometría	202
4.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET	204
4.2.6 Análisis químicos de sedimentos	204
4.2.7 Análisis químicos de vidrio volcánico	214
4.2.8 Relación en contenido de elementos del material litológico	217
4.2.9 Ensayos <i>batch</i> en sedimentos y vidrios volcánicos	220
4.3 Resumen del capítulo	225
Bibliografía consultada	227

CAPÍTULO 5

HIDROQUÍMICA - AGUA DE LLUVIA - ZONA NO SATURADA - ZONA SATURADA

5.1 Agua de lluvia	228
5.1.1 Estudios previos en la cuenca del arroyo Napostá Grande	231
5.1.2 Análisis químicos	234
5.1.3 Clasificación hidroquímica	235
5.2 Agua de zona no saturada (agua intersticial)	238
5.2.1 Estudios previos	238
5.2.2 Análisis químicos	239
5.2.3 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios	245
5.2.4 Incidencia sobre vegetales. Iones minoritarios, traza y ultratrazas	246
5.3 Agua de zona saturada (acuífero freático)	249
5.3.1 Estudios previos	249
5.3.2 Datos obtenidos en campo	250
5.3.3 Análisis químicos	250
5.3.4 Clasificación hidroquímica. Características generales. Iones mayoritarios	258
5.3.5 Especiación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza	262
5.3.5.1 Conceptos teóricos	262
5.3.5.2 Resultados obtenidos	269
5.3.6 Índices de saturación	271
5.3.7 Calidad para consumo ganadero y humano. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas	275
5.3.8 Calidad para riego. Riesgo de salinización y alcalinización. Elementos minoritarios, traza y ultratrazas	279
5.4 Hidroquímica subsuperficial: evolución general de las aguas	283
5.5 Resumen del Capítulo	285
Bibliografía consultada	289

CAPÍTULO 6

MOVILIDAD DE ELEMENTOS EN EL ACUÍFERO LOÉSSICO

6.1 Introducción	291
6.2 Movilidad de elementos en la cuenca del arroyo Napostá Grande	293
6.2.1 Movilidad en la zona no saturada	293
6.2.2 Movilidad en el acuífero freático	302
6.3 Movilidad del ión fluoruro	305
6.4 Resumen del capítulo	306
Bibliografía consultada	308

CAPÍTULO 7

EL FLÚOR EN EL MATERIAL LITOLÓGICO

7.1 Introducción	312
7.2 Presencia de flúor en tosca	312
7.3 Presencia de flúor en sedimentos loésicos	316
7.3.1 Flúor en muestra total de sedimentos loésicos	316
7.3.2 Flúor en la fracción fina de los sedimentos loésicos	321
7.3.3 Flúor en vidrios volcánicos	326
7.4 Resumen del capítulo	327

CAPÍTULO 8

EL FLÚOR EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

8.1 Información preliminar	329
8.2 Presencia de fluoruros en agua de zona no saturada	330
8.2.1 Relación con profundidad y sólidos totales disueltos	331
8.2.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios	332
8.2.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas	333
8.3 Presencia de fluoruros en agua de zona saturada	337
8.3.1 Relación con parámetros medidos en campo	339
8.3.2 Relación con aniones y cationes mayoritarios	343
8.3.3 Relación con elementos minoritarios, traza y ultratrazas	344
8.4 Resumen del capítulo	348
Bibliografía consultada	350

CAPÍTULO 9

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

9.1 Discusión	351
9.1.1 Caracterización del material litológico de la cuenca del arroyo Napostá Grande (Fase sólida)	352
9.1.2. Evaluación de las aguas del sistema hidrogeológico (Fase líquida)	357
9.1.3. Estudios sobre movilidad en zona no saturada y en zona saturada	364
9.1.4. El flúor en el material litológico	367
9.1.5. El flúor en el agua subterránea	372
9.2 Conclusiones	377

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.1 Ubicación de los sitios de toma de muestra y de la estación meteorológica.

Figura 1.2 Esquema de las zonas y subzonas que conforman un perfil de sedimentos desde la superficie hasta el nivel freático.

Figura 1.3 Esquema de la ubicación aproximada en la que fueron colectadas las muestras de sedimentos.

Figura 1.4 Estación Meteorológica ubicada en la cuenca superior del Arroyo Napostá Grande.

Figura 1.5. Equipo utilizado en la centrifugación para la obtención de muestras de agua intersticial.

Figura 1.6. Representación del proceso de sedimentación.

Figura 2.1 Región de influencia del estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.2 Cuencas hidrográficas de la sección occidental del sistema serrano de Ventana y Curamalal.

Figura 2.3 Red jerarquizada de drenaje de los cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.4 Relación entre caudales promedios mensuales del arroyo Napostá Grande y lluvias promedio mensuales en el área de influencia.

Figura 2.5 Concentración de los iones mayoritarios y otras propiedades del agua del arroyo Napostá Grande.

Figura 2.6 Concentración de algunos iones y pH del agua del arroyo Napostá Grande.

Figura 2.7 Precipitación acumulada anual para la Estación Hogar Funke y su línea de tendencia.

Figura 2.8 Unidades cartográficas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.9 *Stipa brachychaeta*.

Figura 2.10 *Centaurea calcitrapa*.

Figura 2.11 *Sarcocornia perennis*.

Figura 2.12 *Allenrolfea patagonica*.

Figura 2.13 *Atriplex undulada*.

Figura 2.14 Porcentaje de los distintos tipos de producción agrícolas y ganaderos desarrollados en la región de Bahía Blanca.

Figura 2.15 Imagen Satelital Landsat y subset del área clasificada.

Figura 2.16 Imagen satelital Landsat, bandas 3, 4,5 seleccionadas para la clasificación de la vegetación.

Figura 2.17 Cobertura de suelo en la región del estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.18 Usos de suelo en los partidos de Bahía Blanca, Coronel Rosales, Tornquist y Villarino.

Figura 2.19 Uso rural del suelo en el partido de Tornquist.

Figura 2.20 Uso del suelo en el área costera de la ciudad de Bahía Blanca.

Figura 2.21 Uso de suelo rural en el Partido de Bahía Blanca.

Figura 2.22 Geología del área de estudio.

Figura 2.23 Distribución de loess y loessoides de acuerdo a diversos autores.

Figura 2.24 Caracterización del parámetro S (suelo) de DRASTIC en la región del estuario de Bahía Blanca.

Figura 3.1 Daños que produce el consumo elevado de fluoruros sobre la salud dental.

Figura 3.2 Principales procesos geoquímicos observados desde las áreas de recarga a las de descarga que tienen lugar en la formación de las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros en el sur de la India.

Figura 3.3 Grado de utilización de agua fluorada natural o artificialmente en todo el mundo.

Figura. 3.4 Distribución geográfica del contenido de flúor en aguas de la segunda napa en la República Argentina.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Figura 5.9 Cationes duros en la Tabla Periódica de los elementos y sus lones para Ciencias de la Tierra.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1 Registros fluviométricos seriados del arroyo Napostá Grande

Tabla 2.2 Contribuciones sobre la hidroquímica del arroyo Napostá Grande.

Tabla 2.3 Promedios mensuales de las variables climáticas registradas en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca.

Tabla 2.4 Evapotranspiración de referencia mensual calculada utilizando datos climáticos registrados en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca.

Tabla 2.5 Descripción general de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.6 Propiedades hidráulicas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.7 Datos físicos y químicos de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.8 Períodos de cultivo de las distintas especies que prevalecen en la región de Bahía Blanca.

Tabla 2.9 Esquema de clasificación geomorfológica regional de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 2.10 Cuadro estratigráfico para la región de Bahía Blanca.

Tabla 2.11 Cuadro Hidroestratigráfico de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 3.1 Valores recomendados para la ingesta diaria de fluoruros.

Tabla 3.2 Concentraciones mediana y máxima de fluoruros en los departamentos de la provincia de La Pampa.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tabla 4.10 Porcentajes de óxidos obtenidos, concentraciones calculadas de sus elementos y porcentajes de carbonatos determinados en fracciones finas (< 63 µm) de sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.11 Concentraciones de elementos mayoritarios en fracciones finas (< 63 µm) de sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

Tabla 4.12 Concentraciones de elementos minoritarios y traza en fracciones finas (< 63 µm) de sedimentos loéssicos de la cuenca del Arroyo Napostá Grande y sus correspondientes parámetros estadísticos.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

TABLA DE CONTENIDOS

1.1 Motivación del Estudio

1.2 Objetivos

1.3 Materiales y Métodos

1.3.1 Tareas de gabinete

1.3.1.1 Recopilación bibliográfica

1.3.1.2 Procesamiento de datos

1.3.2 Tareas de campo

1.3.2.1 Localización de sitios de toma de muestras

1.3.2.2 Toma de muestras

1.3.2.2.1 Tosca

1.3.2.2.2 Sedimentos

1.3.2.2.3 Agua de zona saturada

1.3.2.2.4 Agua de lluvia

1.3.3 Tareas de laboratorio

1.3.3.1 Análisis químicos de la tosca

1.3.3.2 Sedimentos

1.3.3.2.1 Determinación de humedad

1.3.3.2.2 Difractometría de rayos X

1.3.3.2.3 Obtención de agua intersticial

1.3.3.2.3.1 Información preliminar

1.3.3.2.3.2 Selección y desarrollo del método

1.3.3.2.4 Granulometría

1.3.3.2.4.1 Granulometría por sedimentación

1.3.3.2.4.2 Granulometría por tamizado

1.3.3.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET. Fracción arcilla

1.3.3.2.6 Análisis químicos de sedimentos

1.3.3.2.7 Obtención de vidrio volcánico

1.3.3.2.8 Ensayos batch en sedimentos

1.3.3.3 Análisis de agua de lluvia, agua intersticial y agua de zona saturada

1.3.3.4 Presentación y evaluación de resultados

1.4 Resumen del capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.1 Ubicación de los sitios de toma de muestra y de la estación meteorológica.

Figura 1.2 Esquema de las zonas y subzonas que conforman un perfil de sedimentos desde la superficie hasta el nivel freático.

Figura 1.3 Esquema de la ubicación aproximada en la que fueron colectadas las muestras de sedimentos.

Figura 1.4 Estación Meteorológica ubicada en la cuenca superior del Arroyo Napostá Grande.

Figura 1.5 Equipo utilizado en la centrifugación para la obtención de muestras de agua intersticial.

Figura 1.6 Representación del proceso de sedimentación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación del estudio

El acuífero freático en la región pampeana constituye una de las fuentes más importantes para abastecimiento de agua a poblaciones. Un factor limitante de su uso lo constituye la presencia de flúor, cuya ingestión prolongada genera alteraciones en la salud.

En ausencia de causas antropogénicas visibles la presencia de flúor en el agua subterránea puede ser considerada como natural. En la región pampeana su existencia es asignada a procesos de lixiviación de cenizas volcánicas contenidas en los sedimentos que constituyen los acuíferos portadores (Sedimentos Pampeanos, conocidos como "loess"). Sin embargo es probable que otros componentes mineralógicos de la zona no saturada situada por encima de los mismos jueguen también un rol de importancia como fuente de aporte de este elemento, por lo que resulta de interés evaluar su participación en la dinámica del flúor en el agua subsuperficial de este tipo de sedimentos.

Por otra parte, dada la escasa información que se tiene respecto a los sedimentos pampeanos que abundan en nuestra región en ese sentido, deviene importante el estudio de la movilidad a través de la zona no saturada y en el acuífero libre de diversos elementos cuyas fuentes y dinámicas podrían ser coincidentes con las de fluoruros. Revisten particular interés desde el punto de vista ambiental y ecológico aquellos que, en exceso, pueden resultar perjudiciales para la salud, como por ejemplo arsénico, hierro, uranio, aluminio, vanadio y selenio.

Una evaluación global del sistema hidrogeoquímico que regula la calidad del agua subterránea de la región es condición esencial para establecer las pautas de manejo y aprovechamiento de la misma bajo condiciones sustentables en el tiempo.

1.2 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivos establecer el grado de importancia de la zona no saturada como fuente de flúor, cuantificar y relacionar los contenidos de este elemento en el agua subterránea, agua intersticial, sedimentos y tosca asociados con el acuífero, estudiar sus variaciones laterales y en profundidad en relación con la composición del loess y del vidrio volcánico del acuífero y establecer la dinámica de interacción del agua y los minerales que componen el medio poroso.

Paralelamente, se propone realizar estudios preliminares sobre la movilidad a través de la zona no saturada y en la zona saturada de diversos elementos de interés desde el punto de vista ambiental y ecológico y establecer la calidad del agua del acuífero freático puesto que, en exceso, pueden resultar perjudiciales para la salud.

Interesa además establecer, conforme a la regulación nacional e internacional, la calidad del agua del acuífero libre de la región con fines de riego, consumo animal y consumo humano y las características del agua intersticial contenida en los sedimentos

loésicos, considerando la incidencia que su composición tiene sobre los cultivos que se desarrollan en la región pampeana.

1.3 Materiales y Métodos

1.3.1 Tareas de gabinete

1.3.1.1 Recopilación bibliográfica

Dadas las características y la amplitud del tema en estudio, el proceso de recopilación del material bibliográfico ha constituido un elemento relevante para el desarrollo y la interpretación de la información obtenida mediante las tareas de campo y de laboratorio que serán expuestas a continuación.

La bibliografía consultada ha sido incluida al final de cada capítulo, en primera instancia a fines de agilizar la búsqueda del lector y en segundo lugar para que cada uno de los capítulos conlleve toda la información referida al tema que contiene, desde sus propias tablas de contenidos y figuras y las tablas propiamente dichas, hasta el material bibliográfico de soporte.

Como se verá, en el presente Capítulo, la mayor parte de la bibliografía incluida se refiere a la selección y el desarrollo del método de obtención de agua intersticial, que constituye, a criterio de la autora, uno de los aportes más importantes de esta Tesis destinados a investigaciones futuras.

La compilación de la bibliografía sobre la caracterización del área de estudio que constituye el Capítulo 2 ha resultado la más sencilla de obtener y procesar, en tanto se trata de trabajos de alcance local, algunos de los cuales son de factura personal de la autora o han sido gentilmente cedidos por sus propios autores.

El capítulo 3, que incluye la caracterización del flúor, sus efectos sobre la salud, su dinámica en aguas subterráneas y su presencia en las mismas tanto a nivel nacional como internacional, contiene una profusa bibliografía debido al gran interés que este tema concita a nivel mundial. El material a nivel nacional no es tan extenso, en alguna medida debido a que muchos trabajos de investigación son expuestos en tesis, congresos y jornadas o editados en revistas nacionales cuyo acceso resulta más limitado que aquellas de alcance internacional. El capítulo resulta entonces de considerable extensión, sin embargo, la recopilación de este material se considera importante puesto que, además de constituir el soporte para el desarrollo de este trabajo de Tesis, podría resultar de utilidad para futuras investigaciones relacionadas con la misma temática.

Los capítulos subsiguientes, en tanto se dedican a la presentación y evaluación de los resultados obtenidos, han requerido una búsqueda bibliográfica más específica y en gran parte se basan en el material incluido en los capítulos iniciales.

1.3.1.2 Procesamiento de datos

Como se verá en los siguientes apartados, este estudio ha involucrado trabajos de campo y de laboratorio, obteniéndose cuantiosa información numérica. Dicha información será reportada tanto a través de tablas (procesadas con planillas de cálculo),

como de gráficos y figuras que permiten una visualización más sencilla y completa de la información obtenida.

Para representar la variación de un parámetro con respecto a otro se han utilizado diagramas divariantes. Para efectuar la cuantificación de la fuerza de la relación lineal entre dos variables cuantitativas, se implementó el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson pero expresando los resultados a través de la estimación del coeficiente de determinación (R^2), el cual muestra el porcentaje de la variabilidad de los datos que se explica por la asociación entre las dos variables.

Algunos datos han sido presentados en forma de diagramas circulares, mientras que las facies químicas de las aguas analizadas pueden obtenerse a través de los diagramas de Piper – Hill –Langelier, los cuales fueron diseñados mediante el programa AquaChem versión 3.7 (Lukas Calmbach, Waterloo Hydrogeologic, 1997)

Diversas relaciones iónicas han sido también establecidas para ayudar a identificar procesos que tienen lugar en los distintos ambientes de trabajo.

La información que requiere ubicación en el espacio ha sido elaborada a través del Sistema de Información Geográfica ArcGIS 9 –ArcMap Versión 9.1.

La fase de modelación se desarrolló a través de los códigos Visual MINTEQ, (Gustafsson, 2003) y WATEQ4F (Plumer *et al.*, 1976). Ambos programas son de uso libre y se utilizan para el cálculo de los equilibrios químicos que se establecen en aguas naturales, modelan la especiación termodinámica de iones inorgánicos mayoritarios y minoritarios, así como la de complejos en solución, a partir de un análisis de agua dado y de mediciones *in situ* de temperatura, pH y potencial redox. Mediante estos modelos pueden ser determinados los estados de reacción del agua con las fases sólidas y gaseosas, equilibrios de solubilidad, reacciones de sorción y complejación, los cuales pueden sugerir el origen de los constituyentes disueltos y ayudar en la predicción de los impactos químicos resultantes sobre el agua subterránea de presiones tales como la captación, la recarga, el riego o la contaminación inorgánica.

1.3.2 Tareas de campo

1.3.2.1 Localización de sitios de toma de muestras

Se implementó el estudio de diez pozos cavados localizados en la cuenca del Arroyo Napostá Grande, los cuales fueron escogidos siguiendo la dirección de una línea principal de flujo del agua subterránea. La ubicación de las estaciones de toma de muestras puede visualizarse en la figura 1.1, siendo representadas por círculos rojos numerados de I a X. En cada una de ellas se obtuvieron muestras de tosca a nivel de superficie, muestras de sedimentos a distintas profundidades y muestras de agua subterránea (Fig. 1.2).

Como información complementaria se efectuó con posterioridad la toma de muestras de agua del acuífero freático en seis sitios adicionales (Fig. 1.1: círculos verdes XI a XVI).

Adicionalmente fueron colectadas muestras de agua de lluvia en una estación meteorológica instalada en una parcela experimental localizada en la cuenca superior del arroyo (Fig. 1.1: círculo celeste - EM).

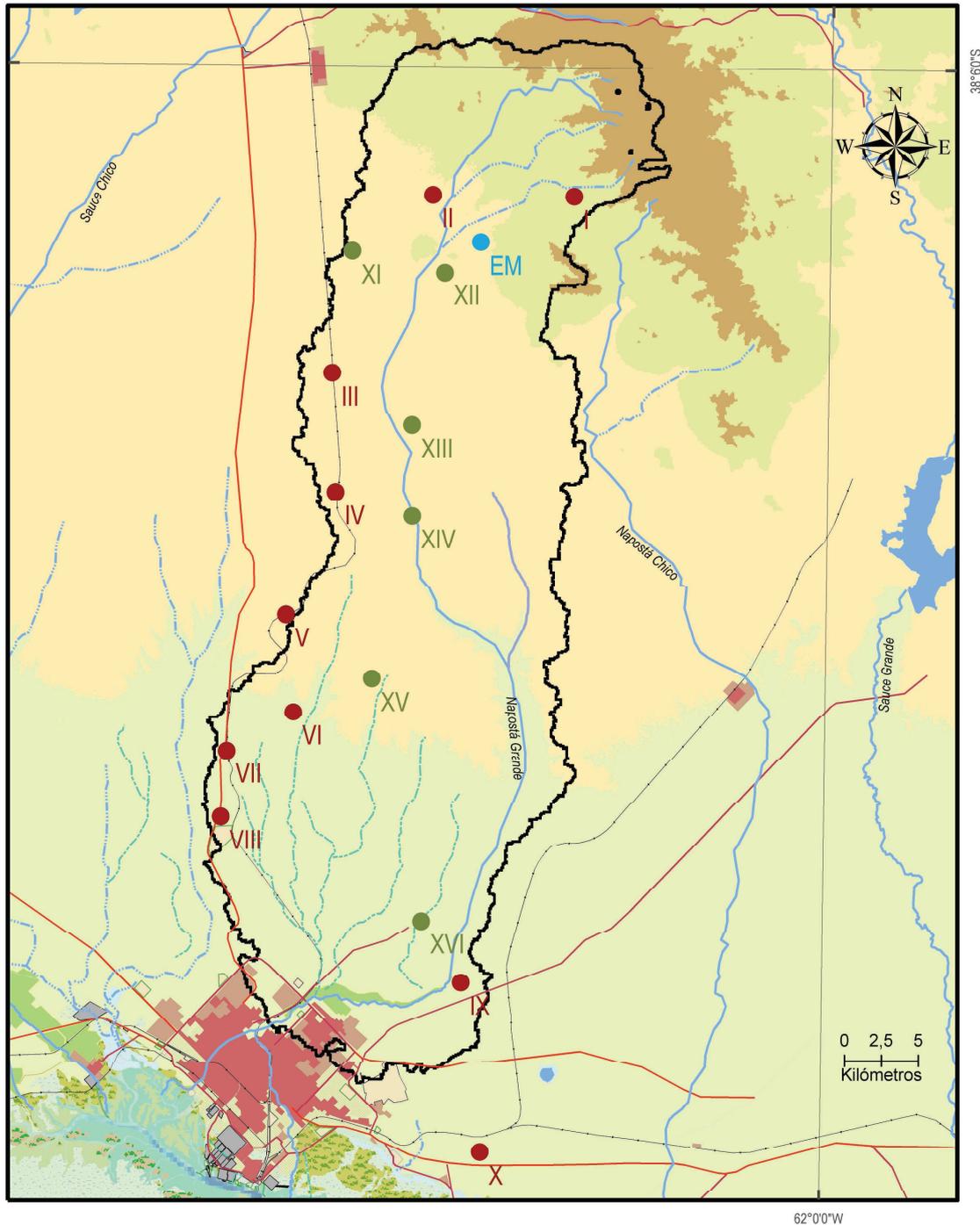


Figura 1.1 Ubicación de los sitios de toma de muestra (I a XVI) y de la estación meteorológica (EM)

1.3.2.2 Toma de muestras

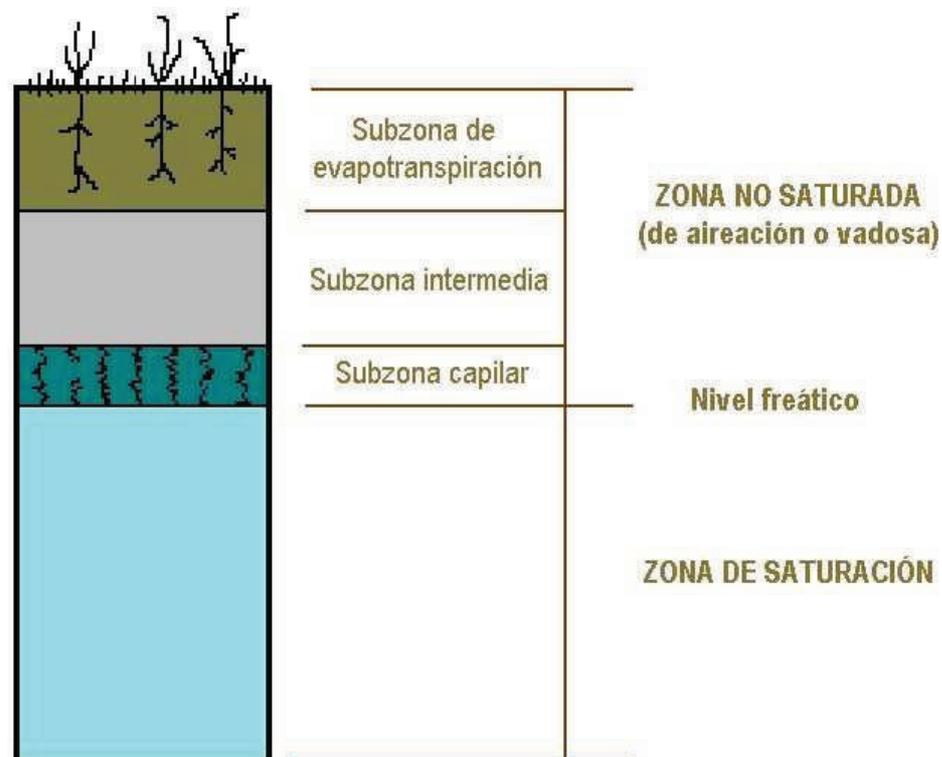
1.3.2.2.1 Tosca

Teniendo en cuenta su posible participación en la dinámica del flúor y otros elementos, se llevó a cabo el relevamiento y análisis químico de muestras de tosca obtenidas de niveles superficiales en las estaciones I a X (Fig. 1). Las mismas fueron recolectadas en forma manual, mediante la utilización de una piqueta geológica.

1.3.2.2 Sedimentos

En las estaciones I a X fueron colectadas muestras de suelo a nivel de superficie y tres muestras subsuperficiales de sedimentos loésicos, que son los que conforman el acuífero de la zona de estudio, a partir de los perfiles de cada pozo cavado, destinadas a su caracterización y análisis químico, así como a la obtención de agua intersticial y a la realización de algunos ensayos de liberación de fluoruros. Para las estaciones I y II en particular se tomaron cuatro y cinco muestras subsuperficiales, respectivamente.

Las muestras de los perfiles subsuperficiales fueron seleccionadas equidistantes entre sí y corresponden a sedimentos de la subzona intermedia de la zona no saturada (Fig. 1.2) desde una profundidad respecto a boca de pozo de aproximadamente cinco metros, dependiendo de la ubicación de la capa de tosca, y hasta cuatro metros por encima del nivel freático de la zona saturada (Fig. 1.3). Los sedimentos fueron extraídos cavando en la pared del pozo hasta una distancia considerada prudencial como para obtener una muestra representativa del perfil en cada sector.



FUENTE: Martín Arnaiz, (1983)

Figura 1.2 Esquema de las zonas y subzonas que conforman un perfil de sedimentos desde la superficie hasta el nivel freático

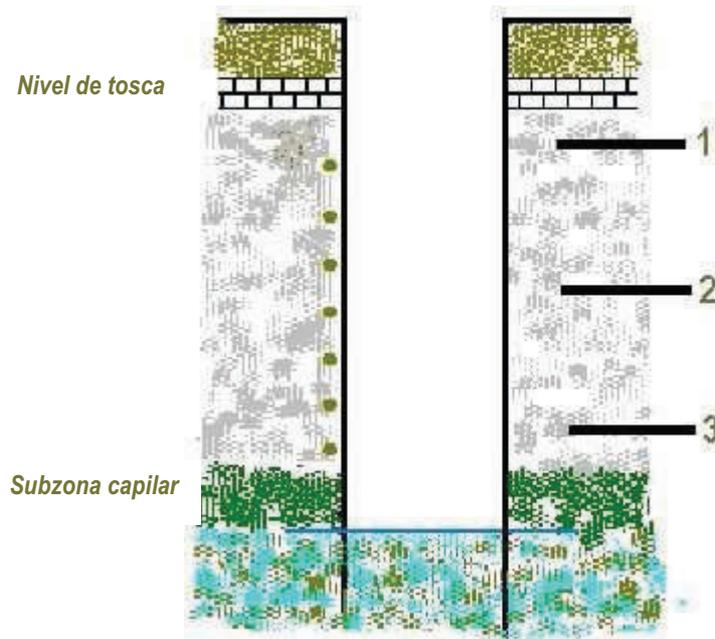


Figura 1.3 Esquema de la ubicación aproximada en la que fueron colectadas las muestras de sedimentos

1.3.2.2.3 Agua de zona saturada

En las estaciones I a XVI fueron obtenidas muestras del agua de la zona saturada destinadas al análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y traza.

Con el fin de la determinación de las concentraciones de manganeso, hierro y aluminio también fueron colectadas alícuotas de cada muestra por separado, las cuales fueron acidificadas a $\text{pH} < 2$ con ácido nítrico.

In situ se determinaron temperatura, pH y conductividad eléctrica con un sensor de campo Horiba U-10.

Para la determinación de Eh se construyó un medidor portátil, transportable al campo para realizar mediciones *in situ*. El mismo está constituido por dos electrodos, uno de los cuales consta de una barra de cobre sumergida en una solución de CuSO_4 y que en su porción inferior presenta un material poroso que permite el contacto electrolítico con la solución a medir. El otro electrodo es de platino (Pt), conductor no reactivo, que entra en contacto con el agua o solución a medir. La medición consiste en la diferencia de los voltajes establecidos en cada electrodo y si la referencia fuese un electrodo de hidrógeno gaseoso, la medición arrojaría, precisamente, el potencial de óxido reducción real de la solución (porque se establece, por convención, que el potencial del electrodo de hidrógeno gaseoso es, precisamente, cero y determina la escala de medición). Como el uso de electrodos de hidrógeno gaseoso es dificultoso y caro, se utilizan electrodos de referencia sólidos y basta corregir el potencial medido mediante el potencial de la referencia. La práctica común es utilizar electrodos de referencia de "plata/cloruro de plata" o de "calomel". El electrodo o dispositivo construido fue referenciado con un electrodo de calomel perteneciente al INIEC (Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión) del Departamento de Ingeniería Química de la UNS, compuesto por un electrodo de mercurio en contacto con una pasta de cloruro mercurioso (calomelanos) en cloruro de potasio acuoso saturado. Las determinaciones *in situ* se realizaron en

recipientes que permitieran el ingreso de los dos electrodos y con el agua circulando constantemente hasta lograr una lectura estable.

1.3.2.2.4 Agua de lluvia

Tres muestras de agua de lluvia fueron colectadas en una parcela experimental localizada en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande. Una foto de la estación meteorológica, instalada hasta el año 2002 en dicha parcela es presentada en la figura 1.4.



Figura 1.4 Estación Meteorológica ubicada en la cuenca superior del Arroyo Napostá Grande

1.3.3 Tareas de laboratorio

1.3.3.1 Análisis químicos de tosca

Los análisis químicos de todas las muestras, tanto de material litológico como de las muestras de agua de las zonas saturada y no saturada, fueron llevados a cabo en distintas series en dos laboratorios diferentes (no simultáneamente) de la república de Canadá: Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS) y ACME Analytical Laboratories Ltd.

Los análisis efectuados a las muestras de tosca incluyen la utilización de fusión LiBO_2 /ICP-ES para la determinación de óxidos, fusión LiBO /ICP-MS y Agua Regia/ICP-MS para elementos traza y fusión/electrodo específico para fluoruros.

1.3.3.2 Sedimentos

Sobre todas las muestras de sedimentos loésicos colectados se determinaron los porcentajes de humedad gravimétrica, mientras que solo en algunas muestras seleccionadas, se llevaron a cabo análisis de su composición mineralógica por difracción de rayos X.

Por otra parte, debido a que no existían referencias bibliográficas respecto a la obtención de agua intersticial en sedimentos pampeanos, se evaluaron las técnicas existentes y se desarrolló un método con este fin.

Como información complementaria, en aquellos sedimentos a partir de los cuales pudo extraerse agua intersticial se llevó a cabo un análisis granulométrico de sus distintas fracciones, tanto por tamizado como por sedimentación y se efectuó la determinación del área superficial de la fracción menor de 63 μm por el método BET (método de Brunauer, Emmet y Teller).

1.3.3.2.1 Determinación de la humedad

El método gravimétrico para la determinación de la humedad consiste en la estimación del peso de agua presente en una muestra dada de sedimento con relación al peso seco:

$$\omega (\%) = \frac{W_w}{W_s} 100$$

Ec. 1.1

Donde W_w y W_s son respectivamente los pesos de agua y de sólidos presentes en el suelo (Lloret Morancho y Suriol Castellví, 2002)

Para realizar esta determinación se procedió a pesar una cápsula de porcelana (W_{tara}), en la cual se colocó posteriormente una muestra representativa de sedimento húmedo para determinar inmediatamente el peso de dicha cápsula junto con el suelo húmedo ($W_{\text{tara+suelo+agua}}$). Después de pesado se colocó el recipiente con la muestra húmeda en estufa a 105°C hasta alcanzar un peso constante. Transcurrido el tiempo pertinente se procedió a pesar la cápsula conteniendo el sedimento seco ($W_{\text{tara+suelo}}$) para luego efectuar el cálculo de la humedad (%) mediante la siguiente expresión:

$$\omega = \frac{W_{\text{tara+suelo+agua}} - W_{\text{tara+suelo}}}{W_{\text{tara+suelo}} - W_{\text{tara}}} 100$$

Ec. 1.2

1.3.3.2.2 Difracción de rayos X

La mineralogía de los sedimentos loésicos pampeanos, cuyo detalle se verá *a posteriori*, ha sido identificada y descrita en diversos trabajos previos. Con el fin de cotejar las características de los sedimentos de la cuenca del arroyo Napostá Grande con la información preexistente, se analizaron por difracción de rayos X diversos perfiles del área de estudio seleccionando particularmente aquellos sedimentos a partir de los cuales pudo extraerse agua intersticial.

Los diagramas de rayos X seleccionados para esta Tesis se obtuvieron mediante difractor Rigaku Geiger Flex, Dmax III-C computadorizado con radiación CuK α (1,5418 Å) y monocromador de grafito a 35kV y 15mA. Todas las muestras se molieron en mortero de ágata, hasta tamaño menor de 200 micrones. Se utilizó un ángulo de barrido entre 3 y 60° de 2 θ y una velocidad de 2°/min.

La identificación de los minerales presentes en las muestras analizadas se realizó en función de la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data).

1.3.3.2.3 Obtención de agua intersticial

1.3.3.2.3.1 Información preliminar

El agua intersticial del suelo es una solución de electrolitos casi en equilibrio, que se encuentra en el suelo en condiciones insaturadas de humedad (Pearson, 1971). Desde comienzos del siglo veinte, en conexión con las investigaciones acerca de la fertilidad y la salinidad de los suelos, diferentes métodos han sido utilizados para la obtención del agua intersticial de los mismos. La dificultad inherente para obtener muestras representativas de la solución intersticial para su análisis es reflejada en la gran cantidad y diversidad de dichos métodos (Menziés y Bell, 1988). Una breve revisión de la bibliografía relacionada será expuesta a continuación.

Parker (1921) llevó a cabo una revisión crítica de los trabajos iniciales sobre los métodos de obtención de muestras de agua intersticial, clasificándolos en los siguientes grupos: (a) métodos que envuelven la extracción con comparativamente grandes cantidades de agua, (b) métodos que permiten obtener la solución intersticial verdadera y (c) métodos que permiten medir la concentración de la solución intersticial directamente en el suelo. Respecto al primer grupo, se consideraba que contaba con muchas ventajas y hasta entonces era ampliamente usado, sin embargo, la adición de una gran cantidad de agua altera el equilibrio en el suelo. Esto indudablemente tiene un efecto solvente y puede causar la precipitación de algo del material en solución debido a la alteración en la naturaleza del solvente. La cantidad de sales obtenidas depende de diversos factores como el contenido de CO₂ del agua, el tiempo de extracción y la relación de suelo-agua en el material extractado. No obstante, resultados obtenidos por diversos investigadores indican que la extracción en proporción suelo-agua 1:5 daría una medida aproximada del contenido de sales en el agua intersticial. Respecto a los métodos propuestos para obtener la solución intersticial verdadera del suelo, Parker cita diversos trabajos que involucran el uso de presiones hidráulicas de distinta magnitud. Estos métodos poseen un valor limitado ya que son aplicables solo a suelos finamente texturados, con altos contenidos de humedad y requieren la utilización de equipos complicados. La aplicación de altas presiones podría alterar el equilibrio físico- químico del suelo y en consecuencia no podría asegurarse que la solución intersticial obtenida del suelo sea verdadera. Diversos métodos que involucran centrifugación y succión (Parker, 1921 y *op.cit.*) pueden proveer la solución verdadera, sin embargo esos métodos solamente son aplicables a suelos con altos contenidos de humedad y son obtenidas pequeñas cantidades de agua. De acuerdo a Parker, el primero en utilizar el método de desplazamiento fue Schloesing (1866, *op.cit.*) valiéndose de agua coloreada con carmín. Posteriores investigaciones citadas involucran el uso de agua, alcohol etílico, parafina y la combinación de métodos

de desplazamiento y presión. Finalmente se hace mención a numerosos métodos que han sido sugeridos para determinar la concentración del agua intersticial directamente en el suelo, entre los cuales se incluyen la medición de la conductividad eléctrica, que no provee un gran valor de investigación, y el método del punto de congelación (descenso crioscópico). Parker presenta un estudio de los métodos de desplazamiento y de punto de congelación, comparándolos a su vez con los métodos de extracción mediante agua. Los resultados obtenidos parecen probar que el método de desplazamiento provee la solución intersticial verdadera del suelo. Este método puede ser usado en todas las clases de suelo y en un amplio rango de contenido de humedad. Entre las ventajas que presenta se encuentran: respecto de los métodos que involucran el uso de presión, que no requiere la utilización de equipos especiales y respecto de la extracción con agua (dilución), que da una medida más apropiada del material en solución. Entre las desventajas puede citarse que requiere mayor cantidad de tiempo y de trabajo y una mayor cantidad de muestra de suelo. Otros resultados y conclusiones expuestos indican que la composición del agua intersticial obtenida no es influenciada por el líquido de desplazamiento utilizado, que sucesivas porciones de solución desplazada poseen el mismo contenido de sales y el mismo descenso crioscópico y que la concentración de la solución desplazada es inversamente proporcional al contenido de humedad del suelo. El método de desplazamiento conduce aproximadamente a la misma concentración de nitratos y sales totales que la extracción con agua en proporción 1:5, mientras que el método que evalúa el punto de congelación no proporciona resultados satisfactorios en suelos con contenidos normales de humedad.

De acuerdo a Pearson (1971), subsecuentemente al trabajo de Parker (1921) el énfasis fue ligeramente desplazado desde el análisis de la solución del suelo en si misma hacia la obtención de una aproximación a su composición a través de medidas experimentales hechas con extractos. En vista de la extrema complejidad del sistema suelo-solución, no es sorprendente que los intentos para relacionar la composición del agua intersticial con aquella de los extractos no fuera enteramente satisfactoria. Los electrolitos en solución son extraídos y están en equilibrio con numerosos constituyentes del suelo, incluyendo sales solubles, libres, sales adsorbidas, compuestos precipitados e iones intercambiables. La dilución afecta las cantidades disueltas de cada uno de esos constituyentes en forma diferente, dependiendo de las reacciones de intercambio iónico, precipitación y disolución. El efecto neto de esas reacciones en los sistemas naturales de suelos no puede ser estimado satisfactoriamente. De acuerdo a su revisión y al momento de su publicación, Pearson (1971) sostenía que no había sido ideado ningún método basado en el análisis de extractos que fuera efectivo para la completa caracterización de la solución intersticial de suelos y que, hasta entonces, diversos procedimientos para la obtención de agua intersticial habían sido propuestos de tanto en tanto. Por otra parte, en esta misma contribución, Pearson enumera una serie de investigaciones posteriores a la llevada a cabo por Parker, las cuales evidencian la validez de los métodos de desplazamiento para la obtención de agua intersticial.

De hecho, Eaton y Sokoloff (1935) compararon las concentraciones de iones mayoritarios en las soluciones intersticiales de diversos suelos, obtenidas tanto por desplazamiento según la técnica de Burd y Martin (1923, *op. cit.*) como a partir de extractos acuosos 1:5. Los resultados obtenidos indican, entre otras conclusiones, que la proporción y la cantidad de sodio (usualmente también magnesio y potasio)

representadas en los extractos acuosos de suelo son mayores que aquellas encontradas en las soluciones desplazadas, mientras que la proporción (y a veces la cantidad absoluta) de calcio es menor en los extractos que en las soluciones desplazadas. La explicación más satisfactoria que sugieren para este fenómeno es que cuando la relación agua-suelo aumenta tiene lugar una reacción de intercambio catiónico, en la cual el calcio ingresa al complejo absorbente y el sodio (a veces Mg y K) es liberado. En cuanto a los aniones, el bicarbonato representado por los extractos 1:5 es mayor que en las soluciones desplazadas y el sulfato también tiene una tendencia a aumentar con la dilución. Ciertos suelos dan mayores cantidades absolutas de cloruros por desplazamiento que por extractos, esto es atribuido al agua ligada al suelo, agua que no actúa como un solvente de cloruro y no es liberada durante el desplazamiento.

Poco tiempo después, Richards (1941) efectuó una breve revisión de los métodos clasificándolos bajo los siguientes encabezados:

1. Desplazamiento. El agua intersticial puede ser removida y reemplazada por un fluido el cual es obligado a moverse entre los espacios porosos del suelo. Comúnmente se utilizan líquidos pero el desplazamiento también puede ser producido por un gas si el suelo es saturado. Este método fue extensivamente usado y se obtuvo buena evidencia de su confiabilidad, si bien el rango de texturas y contenidos de humedad del suelo sobre el cual puede ser utilizado se considera definitivamente limitado.
2. Compactación. Los líquidos pueden ser removidos de un medio poroso si el espacio de los poros puede ser suficientemente reducido por compactación. Para disminuir el contenido de humedad se requieren elevadas presiones, las cuales pueden provocar modificaciones en la solubilidad, razón por la que este método ha sido sujeto a serias críticas.
3. Centrifugación. El agua puede ser obligada a moverse a través y fuera del suelo por centrifugación, siendo este un procedimiento comúnmente utilizado para secar suelos en condiciones estándar. Sin embargo, hasta el momento de esta revisión, no había sido desarrollado ningún procedimiento satisfactorio para la obtención de aguas intersticial por este principio.
4. Adsorción molecular. La extracción del agua intersticial de superficies alisadas de suelo ("*slick spot soils*") se efectúa por contacto con rollos de papel de filtro seco, transfiriendo la solución desde el suelo al papel por compactación en un cilindro con pistones móviles. Este método es apropiado para suplementar los métodos de compactación o centrifugación cuando los contenidos de humedad del suelo son demasiado bajos como para satisfacer las condiciones de flujo a presión atmosférica.
5. Succión. La remoción de agua del suelo por succión es un procedimiento común que se logra conectando la fase líquida de agua en el suelo con agua líquida a menor presión. El mecanismo para mantener esta diferencia de presión entre el agua extraída y el agua en el suelo consiste en la utilización de una pared de cerámica porosa u otra membrana, la cual, cuando está húmeda, es fácilmente permeable al agua pero no al aire. Este método posibilita la extracción de la humedad del suelo hasta que la presión negativa en el agua del mismo es aproximadamente una atmósfera. Esta limitación surge del hecho de que, sin ciertas precauciones, no es posible mediante equipos comunes, reducir la presión

del líquido por debajo de la presión de vapor acuoso. Las cápsulas de cerámica porosa han sido muy utilizadas para extraer agua intersticial, sin embargo la adsorción de iones por el material de las celdas de cerámica u otros materiales de membrana debe ser considerada siempre que el método sea utilizado.

De acuerdo al autor, la limitación de la presión en el método de succión puede ser evitada incrementando la presión del gas en el aire del suelo, para lo cual presenta en esta publicación resultados preliminares de un sistema de extracción que combina la utilización de una membrana de celofán con la aplicación de gas a presiones mayores de una atmósfera. En un trabajo posterior (Reitemeier y Richards, 1944) se describen subsecuentes modificaciones y resultados experimentales obtenidos con este método y se efectúa una comparación con un método de desplazamiento desarrollado en la década del '20 que utiliza tiocianato de potasio (Burd y Martin, 1923 *op. cit.* en Reitemeier y Richards, 1944). Excepto por algunas discrepancias de variable importancia, los dos métodos proveen sustancialmente la misma agua intersticial (soluciones idénticas). El método presión-membrana opera satisfactoriamente en suelos con amplios rangos de contenido de humedad, salinidad, textura y estructura. No obstante las soluciones diluidas usualmente son más susceptibles a los efectos de membrana y presión que a las concentraciones y los iones divalentes son más influenciados que los monovalentes, mientras que el fosfato es seriamente afectado. Este procedimiento extrae efectivamente el agua de suelos de textura fina.

Davies y Davies (1963) describen la utilización de un método de centrifugación simple para obtener pequeñas muestras de agua intersticial en suelos clasificados como francos y franco limosos y con contenidos de humedad variables entre 30 y 47%. Las muestras fueron centrifugadas al menos 60 minutos a una velocidad de 3000 rpm, dando una fuerza centrífuga relativa al centro de gravedad de 1200g.

Por otra parte, el estudio de la composición de las soluciones intersticiales en sedimentos modernos puede proveer la comprensión de los principios que gobiernan la diagénesis de los minerales de arcilla, para lo cual es esencial conocer dónde se encuentran los iones, a fin de definir los cambios químicos que tienen lugar. Así, por ejemplo, el potasio puede encontrarse en tres sitios principales: en el agua intersticial, incluyendo sales solubles, en los sitios de intercambio y como iones fijos en posiciones estructurales; la distribución del ión entre esos sitios es una función de la cinética de reacción y de las técnicas analíticas. En base a este principio, Parashiva Murthy y Ferrell (1972) evaluaron en sedimentos de estuarios las variaciones en la distribución aparente de los iones K, Na, Ca y Mg y sus proporciones en solución comparando el método de extracción con agua con el método de aplicación de presión. Para la obtención del agua intersticial por compresión utilizaron un equipo en el cual alcanzaron una presión de 100 psi con gas nitrógeno a una temperatura de 28°C en campo y posteriormente a 23°C en laboratorio en distintas muestras tanto refrigeradas como no refrigeradas durante el transporte. El método de extracción con agua consistió en la adición de agua destilada a los sedimentos húmedos en relaciones de peso 1:2, 1:5 y 1:10 de sedimento a agua, agitación de las suspensiones durante seis horas y posterior centrifugación a 8000 rpm por 10 minutos. Los resultados obtenidos indican que el almacenamiento de las muestras, especialmente en las refrigeradas, produce cambios irreversibles en la composición de las soluciones intersticiales, siendo observadas las mayores diferencias

para potasio. Las proporciones de los elementos son afectadas seriamente, y se reportan aumentos de hasta 51 y 60% en Mg/Ca y Na/K respectivamente. La compresión produce un agua intersticial enriquecida en sus constituyentes iónicos dependiendo de las características de los sedimentos y los iones, posiblemente debido a la disolución de las superficies expuestas de los sedimentos sometidos a abrasión. La composición química del agua obtenida es similar a aquellas de las muestras extraídas con relaciones entre 1:5 y 1:10. En la extracción con agua, la disminución de la relación sedimento-agua genera un aumento en la concentración de un catión dado en el agua extraída, efecto atribuido a la remoción de iones de las partículas de sedimento por exceso de solvente. Los iones monovalentes aumentan, mientras que Ca y Mg permanecen casi constantes. La solución resulta en una disminución de la relación Ca/K.

Devine *et al.* (1973) considerando que las fuerzas químicas potenciales entre las soluciones internas y externas (miscelares-absorbidas e intermiscelares- no absorbidas) que rodean a las partículas de minerales de arcilla en los procedimientos de extracción con agua sufren perturbaciones en la distribución de sus iones sugirieron la utilización de un método para distinguir entre ambos tipos de soluciones, el cual envuelve múltiples extracciones secuenciales con proporciones variables de sedimento/agua y la extrapolación de las actividades iónicas al contenido de agua *in situ*. Este trabajo examina las bases teóricas para la implementación de dicho método, describiendo la naturaleza de las soluciones intersticiales y el efecto de la variación en la relación sedimento-agua que afecta la química del agua intersticial, a causa de los efectos de dilución y de selectividad catiónica. En intercambiadores cargados negativamente (arcillas), la relación de la suma de las actividades de los cationes en la solución interna respecto a la suma de actividades catiónicas en la solución externa siempre es mayor que uno. Con la dilución, esta relación aumenta, lo que es conocido como efecto de dilución. El efecto de la selectividad catiónica establece que la dilución favorece iones polivalentes sobre el intercambiador, de modo que aumenta la adsorción de iones divalentes y disminuye la de iones monovalentes. El principal factor que afecta el comportamiento de un ión dado parece ser su energía de hidratación. Los efectos de las variaciones de temperatura a causa de la inducción de fijación de iones y de los cambios de la presión sobre sedimentos marinos también son evaluados.

Investigaciones llevadas a cabo por Mubarak y Olsen (1976) combinan el principio implicado en las técnicas de desplazamiento inmisible con la conveniencia de la centrifugación. La metodología aplicada consiste en el agregado de un exceso de tetracloruro de carbono (CCl₄) a pequeñas muestras de suelo seco-húmedo con agitación para generar la mezcla y posterior centrifugación. Debido a que el CCl₄ es inmisible con el agua y posee una mayor densidad ($d=1,6 \text{ mg.L}^{-1}$) el agua intersticial es desplazada, alcanzando la superficie donde puede ser removida para su análisis. En los ensayos realizados por estos autores, se utilizaron 10 g de muestra y se seleccionaron diversos períodos de tiempo de centrifugación a 48.300 g. Se utilizaron dos suelos de diferente textura, cada uno de los cuales inicialmente tenía un contenido de humedad del 25%. Incluso de los suelos relativamente secos, fue extraída por esta técnica cerca de la mitad de la humedad, siendo del porcentaje removido en 2 horas de 50 y 52 % desde un suelo arcilloso y de un suelo franco arenoso fino respectivamente. El suelo arcilloso estaba compuesto de 43% de arcilla, 30% de limo y 27% de arena, mientras que el franco arenoso estaba compuesto por 17% de arcilla, 18% de limo y 65% de arena. Por otra

parte, respecto al tiempo de centrifugación implementado fue casi tan efectivo para dos horas como para tres horas. Por razones no completamente comprendidas no toda el agua intersticial es desplazada.

Paralelamente, estudios para determinar la efectividad de esta técnica como una función del contenido de humedad de suelo demostraron que la misma remueve el agua intersticial más fácilmente de las muestras más húmedas. No obstante los ensayos efectuados también prueban que la técnica remueve un apreciable porcentaje de humedad incluso de muestras relativamente secas, reportándose desplazamientos de solución en muestras con contenidos superiores al 15% de humedad.

Esta técnica no es afectada por diversas limitaciones presentes en aquellas que han sido implementadas hasta su desarrollo, entre las cuales se incluyen: la alteración por los efectos de dilución, las variaciones en la composición por modificaciones en el equilibrio debidas a la aplicación de vacío o de presión, los efectos de adsorción y de desorción en las técnicas que emplean papel, membranas, filtros de cerámica o vidrio alterado y las limitaciones impuestas por el contenido de humedad. La confiabilidad de la técnica propuesta fue probada por la extracción de Ba^{2+} de muestras testigo de $BaSO_4$ permitiendo determinar que el CCl_4 no altera el equilibrio prevalente y consecuentemente permite la remoción de una muestra representativa de la solución de equilibrio.

Elkhatib *et al.* (1986) evaluaron los parámetros experimentales que pueden alterar la cantidad y la composición química de la solución intersticial al utilizar el método de centrifugación y líquidos inmiscibles. Estos autores propusieron un método que combina el desplazamiento con benzoilacetato de etilo (BAE) en vez de CCl_4 , considerando que éste tiene un alto grado de toxicidad cuando es inhalado, ingerido o adsorbido a través de la piel. No obstante, si bien el benzoilacetato de etilo no es tóxico y es fácilmente disponible, es más costoso que el CCl_4 . El estudio de la influencia de la fuerza centrífuga relativa determinó que el incremento desde $4,8 \cdot 10^5$ hasta $49,4 \cdot 10^5$ $m \cdot s^{-2}$ duplica aproximadamente el volumen de la solución desplazada, de modo que es conveniente la utilización de fuerzas elevadas ya que se requiere menos cantidad de muestra de suelo. La variación de la fuerza centrífuga no afecta la composición de la solución intersticial obtenida. La proporción suelo:BAE utilizada por los autores fue de 120g:20 mL. El tiempo de centrifugación fue evaluado para los dos valores extremos de las fuerzas centrífugas relativas cotejadas, determinándose que para $49,4 \cdot 10^5$ $m \cdot s^{-2}$ son suficientes 0,5 horas de centrifugación, si bien pueden utilizarse menores fuerzas centrífugas durante más tiempo. En dos suelos evaluados, muestras con contenidos de humedad de 275 y 293 $g \cdot Kg^{-1}$ permitieron una recuperación de 48 y 52 % de los mismos, mientras que duplicando los contenidos de humedad el porcentaje de recuperación fue del 75 y del 80% respectivamente. La comparación con el método de Mubarak y Olsen (1976) indica que, con excepción del ión aluminio, las composiciones de las soluciones intersticiales desplazadas son muy similares.

Para evaluar la influencia sobre la composición de la solución intersticial tanto de la preparación de la muestra como de la técnica de extracción, Menzies y Bell (1988) obtuvieron agua intersticial por desplazamiento con líquido inmiscible y a través de drenaje por centrifugación de muestras superficiales y de subsuelo abarcando un amplio rango de propiedades químicas y físicas. Las extracciones fueron efectuadas sobre muestras húmedas en su estado de humedad de campo y en muestras secadas con aire y posteriormente rehumedecidas. En el procedimiento de drenaje centrifugo utilizaron

muestras de 250 g las cuales fueron sometidas a fuerzas relativas centrífugas de 700g por un período de una hora. Para la evaluación del método por desplazamiento inmiscible implementaron el método de Mubarak y Olsen (1976) modificado de acuerdo a su disponibilidad de equipos, utilizando fluoro carbono tricloro trifluoro etano (Freon TF) y centrifugando a 34800g por 30 minutos. Las soluciones intersticiales fueron filtradas en filtros Micropore 0,22 μm pero los primeros 2 mL fueron descartados para evitar posibles cambios en la composición de la solución a través de la liberación de constituyentes solubles del filtro y/o adsorción sobre el mismo. Respecto a la eficiencia de la extracción, en todos los casos, el método de desplazamiento fue apto para extraer más agua intersticial por unidad de masa de suelo que el método de drenaje, alcanzando eficiencias de entre 43 y 76 % en el primer caso, contra 14 a 63% en el segundo. La eficiencia de la extracción también mostró una relación categórica con la textura del suelo, con menores eficiencias obtenidas en suelos finamente texturados, donde la mayor parte del agua del suelo se encuentra contenida en poros no afectados por las fuerzas involucradas en la extracción. En lo que se refiere a la composición de la solución, tanto el silicio como los aniones y cationes mayoritarios extraídos por los dos métodos no son significativamente diferentes, al igual que el pH (con alguna excepción). Sin embargo los niveles de Al, Fe y Mn varían considerablemente entre ambas metodologías. En el caso de las muestras rehidratadas se considera que las soluciones alcanzaron una condición de equilibrio después de un día de incubación, con una composición similar a aquella de las muestras en su estado de humedad de campo. Puede inferirse que ambos métodos proveen la solución intersticial inalterada. Los resultados de los análisis obtenidos por desplazamiento en un rango de contenido de humedad variable, luego de un período para alcanzar el equilibrio de dieciséis días, muestran un incremento en sus concentraciones iónicas a medida que el contenido de humedad disminuye, siendo comparado con los valores esperados si la concentración de la capacidad de campo fuera el único mecanismo operante.

Para proveer información adicional sobre la influencia de los procedimientos de recolección sobre la química de la solución intersticial Winger *et al.* (1998) midieron las concentraciones de aniones y cationes en agua intersticial, filtrada y no filtrada, aislada de cuatro sedimentos, usando tres procedimientos diferentes: diálisis, centrifugación y vacío. Los métodos evaluados producen soluciones intersticiales de químicas similares, si bien, de acuerdo a los autores, la extracción por vacío provee ciertas ventajas sobre los otros métodos, tales como la facilidad de extracción, los volúmenes de agua aislada y el menor tiempo requerido tanto para la preparación como para la determinación de múltiples muestras. Solamente fueron encontradas diferencias menores en las características químicas y las concentraciones de cationes y aniones entre los diferentes métodos de colección, siendo las diferencias específicas de los sedimentos. Un aporte importante lo representa la determinación de que la filtración del agua intersticial obtenida no reduce apreciablemente las concentraciones de cationes mayoritarios pero, sin embargo, las concentraciones de los metales traza, tales como Cu y Pb, son marcadamente disminuidas.

Finalmente, en un artículo que resume los resultados de una revisión sustentada por un consorcio de diversas organizaciones internacionales denominado "Clay Club", Sacchi *et al* (2001), presentan algunos ejemplos de técnicas fiables de extracción, entre las cuales, además de las ya citadas en los trabajos precedentes, se suman la destilación

al vacío, la destilación azeotrópica y una técnica que no involucra la extracción física de la solución intersticial sino que está basada en el equilibrio establecido entre el agua en la muestra de roca y una sustancia dada de composición y cantidad conocidas. Los procesos físicos que ocurren durante la extracción de agua en rocas arcillosas a través de los distintos mecanismos implementados, así como sus principales efectos en la composición isotópica y química de la solución intersticial obtenida y las posibles correcciones en el intento por reconstruir su composición original son claramente enumerados. Si bien por razones de extensión no se desarrollará su contenido en profundidad, los conceptos y la información incluidos en dicho artículo han sido utilizados parcialmente como material de referencia para el desarrollo del método implementado en el presente trabajo de tesis.

1.3.3.2.3.2 Selección y desarrollo del método

Investigaciones previas llevadas a cabo por el equipo de trabajo de la Cátedra de Hidrogeología de la Universidad Nacional del Sur en una parcela experimental ubicada en la cuenca superior ("EM" en figura 1.1) demostraron que la utilización de cápsulas de succión para extracción de agua intersticial no resulta satisfactoria para un estudio detallado de la zona no saturada puesto que la toma de muestras del agua intersticial, si bien permite la evaluación de variaciones temporales, se encuentra limitada a los primeros noventa centímetros de profundidad del terreno y a sectores acotados de la cuenca acorde a la disponibilidad de parcelas similares. Esta limitación podría ser subsanada por la instalación de lisímetros en varios niveles en las paredes de diversos pozos cavados (Zilberbrand y Gvirtzman, 1996), sin embargo los costos de instalación y mantenimiento de esta metodología representaron oportunamente un factor restrictivo para su implementación.

El método de compactación, no pudo ser estudiado debido a la falta de disponibilidad de los equipos necesarios para su ejecución. Las pruebas realizadas para evaluar la eficacia de la centrifugación simple en la obtención del agua intersticial demostraron que esta metodología no es aplicable en el tipo de terrenos de la región estudiada, ya que efectuando ensayos preliminares en distintos tiempos y a distintas velocidades se obtuvieron resultados negativos. Por otra parte, diversos ensayos realizados para evaluar los métodos de dilución en proporciones 1:2, 1:6 y 1:10 (datos no mostrados) no arrojaron buenos resultados puesto que aumentaron en forma marcada las concentraciones iónicas razonablemente esperadas en el agua intersticial obtenida.

Se desarrolló entonces un método para la obtención del agua intersticial basado en la técnica de Mubarak y Olsen (1976), consistente en el desplazamiento mediante líquidos inmiscibles. Si bien no existen referencias bibliográficas respecto de su utilización en sedimentos similares a los pampeanos, este método se reveló como el más adecuado para el estudio hidroquímico detallado de las aguas intersticiales de las fracciones de terreno analizadas.

Tetracloruro de carbono fue agregado a las muestras de sedimento colectadas en proporción 1,6 L: 2 Kg sometiendo posteriormente a las mezclas a centrifugación durante 90 minutos a 3500 rpm en una centrífuga IEC Modelo K (Fuerza 4275 x G- Damon Corp., International Equipment Company Division, Needham Heights, MA) (Fig. 1.5) El

desplazamiento fue llevado a cabo en sucesivas extracciones para cada una de las muestras. Debido a la toxicidad del CCl_4 , su manipulación fue realizada bajo campana.

Considerando las conclusiones a las que arribaron Winger *et al.* (1998), las soluciones intersticiales obtenidas no fueron filtradas para evitar disminuciones en las concentraciones de los metales traza, así como para descartar, de acuerdo a las observaciones efectuadas por Mubarak y Olsen (1976), la posible contaminación a través de la liberación de componentes solubles del filtro y/o la adsorción de constituyentes propios de dichas soluciones sobre el mismo.

De esta forma, sobre un total de treinta y nueve muestras de sedimentos colectadas según se señaló en el apartado 1.4.2.2.1, fueron obtenidas trece muestras de agua intersticial en volúmenes iguales o superiores a 30 mL, mientras que en otras siete muestras se obtuvieron volúmenes menores a 20 mL. Sobre las trece primeras muestras se efectuaron análisis químicos completos para establecer las concentraciones de fluoruros presentes en la zona no saturada así como los tenores de elementos traza y ultratrazas y demás iones relacionados con la dinámica de este elemento en el agua subterránea. No pudo obtenerse agua intersticial en ninguna de las muestras de suelo a nivel superficial verificándose la descomposición de materia orgánica en contacto con el CCl_4 .



Figura 1.5 Equipo utilizado en la centrifugación para la obtención de muestras de agua intersticial

1.3.3.2.4 Granulometría

Análisis granulométricos fueron llevados a cabo sobre trece muestras de sedimentos en correspondencia con aquellos en los cuales pudo ser obtenida agua

intersticial, con el fin de obtener la distribución de tamaño de las partículas que componen el loess.

La obtención de las curvas granulométricas derivadas de estos análisis puede separarse en dos ensayos, los cuales implican, respectivamente, la utilización de técnicas de sedimentación y de tamizado.

Se presenta a continuación, incluyendo comentarios y adaptaciones referidas al trabajo realizado en laboratorio, una descripción de los principios en los cuales se basa la metodología utilizada, la cual ha sido obtenida de Lloret Morancho y Suriol Castellví (2002).

Se utilizarán los límites propuestos por la clasificación USDA (Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo y del Departamento de Agricultura de EEUU) debido a que en los suelos derivados de loess, las partículas de limo se comportan como tales hasta 50 μm .

1.3.3.2.4.1 Granulometría por sedimentación

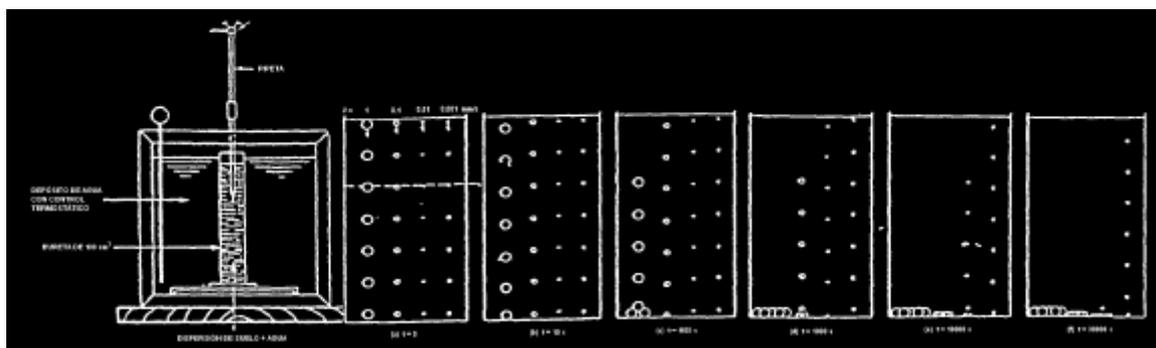
El método de la sedimentación se utiliza en el análisis granulométrico de la fracción del suelo que pasa por el tamiz de abertura más pequeña (230 de la serie ASTM E 11-70) debido a que el tamizado en seco para tamaños más finos no da resultados confiables.

Utiliza como punto de partida la ley de Stokes, la cual establece que la velocidad de caída (v) de una esfera de diámetro (D) de un material con peso específico (γ_s) sumergida en el seno de un fluido de peso específico (γ_w) y viscosidad dinámica (η) es:

$$v = \frac{\gamma_s - \gamma_w}{18\eta} D^2$$

Ec. 1.3

La viscosidad dinámica del agua a 20 °C es de 0,001 Pa.seg. La idea básica del ensayo se muestra en la figura 1.6.



FUENTE: Lloret Morancho y Suriol Castellví (2002)

Figura 1.6 Representación del proceso de sedimentación

Considérese una columna de suspensión, inicialmente homogénea, de suelo en agua. Iniciado el proceso de sedimentación, la velocidad de caída de las partículas será función de su diámetro (según establece la ley de Stokes). A una profundidad (z), y

después de un tiempo (t) de iniciado el proceso de sedimentación, ya no existirán partículas que tengan un diámetro superior al correspondiente a las partículas cuya velocidad de caída sea (z/t). De esta forma puede decirse que el diámetro de las partículas que se encuentran en el tiempo (t) a una profundidad (z) será como máximo de:

$$D = \sqrt{\frac{18\eta z}{(\gamma_s - \gamma_w)t}} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Por otra parte, la cantidad de partículas de tamaño menor a (D) será la misma que existía inicialmente a esa profundidad, dado que en el proceso de caída todas las partículas de tamaño menor a (D) que van pasando por la profundidad (z) son repuestas por las que van cayendo desde alturas superiores. El porcentaje, en peso, de partículas de diámetro inferior a (D) respecto al total $N(\% \phi \leq D)$ puede encontrarse como la relación entre el peso (concentración, $C(z,t)$) de las partículas en la profundidad (z) al cabo de un tiempo (t) y el peso (concentración, $C(z,t=0)$) de las partículas que existían en el momento inicial en ese punto.

$$N(\% \phi \leq D) = \frac{C(z,t)}{C(z,0)} 100 \quad \text{Ec. 1.5}$$

La forma de obtener la concentración de partículas a una determinada profundidad y tiempo, consiste en la extracción de una muestra de la suspensión en ese punto mediante una pipeta y luego, tras evaporar el agua en estufa, obtener el peso de las partículas sólidas extraídas con la pipeta.

El peso de partículas de suelo ($W_{s(D)p}$) de tamaño inferior a D (se puede calcular a través de la ecuación 1.4 que existía en el volumen extraído con la pipeta V_p será:

$$W_{s(D)p} = (W_{\text{arena+suelo}} - W_{\text{arena}}) - \left(C_d V_d \frac{V_p}{V_t} \right) \quad \text{Ec. 1.6}$$

El peso inicial (total) (W_{sp}) de partículas de suelo que existía en el volumen V_p será:

$$W_{sp} = \left(\frac{W_s}{V_t} - \frac{C_d V_d}{V_t} \right) V_p \quad \text{Ec. 1.7}$$

Por tanto, el porcentaje de partículas de diámetro menor a (D) respecto al total inicial (que ha pasado por el tamiz N° 200) será:

$$N(\% \phi \leq D) = \frac{W_{s(D)p}}{W_{sp}} 100 \quad \text{Ec. 1.8}$$

A partir de esta última ecuación es inmediato completar la distribución granulométrica obtenida por tamizado multiplicando $N(\% \phi \leq D)$ por el % de partículas de suelo que pasan por el tamiz N° 230.

1.3.3.2.4.2 Granulometría por tamizado

El ensayo consiste en separar los diferentes tamaños de partículas que hay en una muestra haciendo pasar dicha muestra por una serie de tamices ordenados según tamaño de abertura decreciente.

La serie de tamices que se utiliza usualmente es la de las normas ASTM. El número de tamices utilizados dependerá del tamaño máximo de las partículas. El tamiz de abertura más pequeña utilizado es el N° 230 de la serie ASTM. Si la cantidad de partículas finas es importante (más del 10 % del material pasa por el tamiz N° 10), es aconsejable facilitar su paso por el tamiz N° 230 con la ayuda de agua. El agua no sólo facilita el paso de las partículas por el tamiz sino que además desprende las partículas finas adheridas a otras mayores. El procedimiento concreto de ensayo depende en gran medida de la cantidad de finos (partículas que pasan por el tamiz N° 230) del suelo.

Los resultados de los análisis por tamizado se representan como el porcentaje (en peso) de partículas que pasan por un determinado tamiz sobre el peso inicial total de suelo. Gráficamente se representan en abscisas los tamaños de las aberturas de cada tamiz y en ordenadas el porcentaje de suelo que pasa por cada uno de ellos. La escala correspondiente al tamaño de grano es logarítmica, a fin de que pueda apreciarse la distribución de tamaños en las partículas más finas.

Para conocer el porcentaje de partículas que pasan por el tamiz N° 230 ($N_{(\% \phi \leq \#200)}$) se toma un peso determinado de aproximadamente 300 g (W_A) de sedimento, se tamiza a través de un tamiz N° 10 situado sobre un tamiz N° 230. La fracción retenida entre ambos tamices se mezcla con dispersante y se lava sobre el tamiz N° 230. Durante el lavado hay que procurar no perder sedimento excepto las partículas finas que pasan con el agua a través de la malla del tamiz. El proceso de lavado se prolonga hasta que el agua que atraviesa el tamiz sea incolora. El suelo lavado (retenido en los tamices N° 230 y N° 10) se coloca en un recipiente procurando que no queden partículas sólidas en el tamiz. Esta operación se realiza con la ayuda de agua. El recipiente con la suspensión de suelo resultante del lavado se deja en reposo durante el tiempo suficiente para que decanten las partículas (que el agua de la suspensión se vuelva transparente). Después se elimina tanta agua como se pueda (sin verter partículas sólidas) y se coloca el recipiente con el residuo en la estufa para su secado. Posteriormente, una vez transcurrido un mínimo de 24 horas se obtiene el peso seco (W_{nl}). El porcentaje de partículas que pasan por el tamiz N° 230 es:

$$N_{(\% \phi \leq \#200)} = \frac{W_A - W_{nl}}{W_A} 100 \quad \text{Ec.1.9}$$

Posteriormente, se toman unos 100 g (W_B) de sedimento retenido tras el lavado de finos y se colocan en la parte superior de una columna compuesta por la serie de tamices a utilizar (en este trabajo: N° 80-N° 120-N° 170-N° 230 y fondo). La columna de tamices se coloca para su agitación durante 15 minutos en un vibrador automático (siendo utilizado a los fines de esta Tesis un equipo Fritsch Laborgerätebau). Se obtiene el peso (W_i) que ha quedado retenido en cada tamiz de abertura de tamaño D_i . En principio, la suma de los pesos debería ser igual al peso total W_B y no tendría que pasar suelo a través del tamiz N° 230. Se obtiene por acumulación la cantidad de suelo que pasa por cada tamiz:

$$W_{(\phi \leq D_1)} = W_B - \sum_{D_j \geq D_1} W_j \quad \text{Ec. 1.10}$$

Para obtener los porcentajes que pasan, sobre el sedimento completo habrá que introducir en la ecuación 1.11 el porcentaje de finos calculado en la ecuación 1.3:

$$N_{(\% \phi \leq D_1)} = N_{(\% \phi \leq \#200)} + \frac{W_{(\phi \leq D_1)}}{W_B} (100 - N_{(\% \phi \leq \#200)}) \quad \text{Ec. 1.11}$$

A partir de la expresión (1.3) puede dibujarse la curva granulométrica que se completará con los resultados del ensayo de sedimentación.

Dos consideraciones deben tenerse en cuenta particularmente para este trabajo: la primera es que debido a que las muestras no fueron disgregadas con HCl previamente a la separación quedaron retenidos residuos de tosca, los cuales fueron separados luego del tamizado para realizar los cálculos correspondientes y la segunda es que, a fin de evitar la contaminación química, no fue agregado dispersante a la fracción fina.

1.3.3.2.5 Fracción Fina. Determinación de Área BET. Fracción arcilla.

A partir de muestras secas correspondientes a los sedimentos desde los cuales pudieron extraerse muestras de agua intersticial se separó la fracción fina ($< 63 \mu\text{m}$) mediante tamizado durante 15 minutos y amplitud 7-8 con un equipo Standard Test-Sieve Fritsch Laborgerätebau.

En dichas muestras de fracciones finas se determinó el área superficial por el método BET mediante la técnica de adsorción de N_2 a 77 K.

Para realizar la determinación fue utilizado un analizador de área superficial y tamaño de poros Quantachrome Nova 1200e. Previamente a la determinación las muestras fueron sometidas a desgasificado en vacío durante una hora a temperatura de ambiente. Los ensayos fueron realizados en la Planta Piloto de Ingeniería Química de Bahía Blanca (PLAPIQUI).

Además, a partir de dos muestras secas de sedimentos completos correspondientes a la estación V (Napostá) a 15 y 36 m.b.b.p respectivamente, se obtuvieron muestras de la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) destinadas a su análisis químico. Para ello se utilizaron 6 g de sedimento por muestra, a los cuales se le agregaron 300 mL de agua bidestilada y una solución de dispersante hexametáfosfato de sodio para lograr una concentración del 2% trabajando con agitación magnética. Las muestras fueron centrifugadas durante 3 minutos a 750 rpm, separando el sobrenadante que contiene la fracción menor de $2 \mu\text{m}$. Se efectuaron dos lavados sucesivos sobre el precipitado con 25 mL de agua bidestilada más el dispersante en forma proporcional, recuperando los sobrenadantes obtenidos, los cuales se sumaron al obtenido durante la primera centrifugación, filtrándose posteriormente en papel de filtro y secándose en estufa a temperatura inferior a 60°C .

1.3.3.2.6 Análisis químicos de sedimentos

Los análisis efectuados a las muestras de sedimentos, al igual que en el caso de las muestras de tosca, y en ambos laboratorios analíticos, la determinación del porcentaje de óxidos ha sido llevada a cabo por fusión LiBO_2 /ICP-ES, las concentraciones de los elementos traza fueron determinadas por fusión LiBO_2 /ICP-MS y Agua Regia/ICP-MS mientras que la técnica de Fusión/electrodo específico fue la metodología aplicada para la cuantificación de fluoruros.

Particularmente en el caso de los sedimentos, fueron realizados análisis en muestras representativas de los niveles en los cuales pudo ser extraída agua intersticial. Así, se obtuvieron porcentajes de óxidos, de carbono total y de azufre total, concentraciones de elementos mayoritarios, incluyendo fluoruros, así como niveles de elementos minoritarios y traza en un total de trece muestras correspondientes a siete estaciones de trabajo a distintas profundidades respecto de boca de pozo.

Un total de cinco muestras, correspondientes dos de ellas a la estación III (Tres Picos) y tres a la estación VIII (Izaguirre) fueron analizadas en Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS) mientras que ocho muestras, correspondiendo una a cada uno de los sitios I, V y VI (Dupuy, Napostá y San Pedro, respectivamente), dos al sitio IX (Los Mirasoles) y tres a la estación X (Grünbein) fueron examinadas en ACME Analytical Laboratories Ltd. (Figura 4.1). Debe señalarse que la heterogeneidad en los laboratorios actuantes genera tanto algunas diferencias en los límites de detección como la ausencia de algunas determinaciones.

1.3.3.2.7 Obtención de vidrio volcánico

A partir de fracciones seleccionadas de sedimentos de distintos sectores de la cuenca, se llevó a cabo la obtención de concentrados de vidrio volcánico, con el objeto de cuantificar los niveles de flúor contenidos por los mismos.

Los sedimentos seleccionados, de entre todas las muestras en las cuales había sido extraída agua intersticial, fueron aquellos en los cuales se observaron las mayores proporciones de vidrio volcánico mediante examen con microscopio petrográfico en distintas fracciones granulométricas previamente sometidas a fijación con Bálsamo de Canadá y acetona.

Así, fueron obtenidos seis concentrados de vidrios ácidos a partir de sedimentos de las estaciones III (Tres Picos, 18 m), VI (San Pedro, 12m), VIII (Izaguirre, 10,5 m), IX (Los Mirasoles, 20 m) y X (Grünbein, 3 y 15 m respectivamente). Los vidrios volcánicos, constituyentes habituales de las cenizas volcánicas, pueden, al igual que éstas, ser considerados ácidos cuando poseen un porcentaje de SiO_2 mayor de 62%, mientras que se denominan básicos cuando dicho porcentaje es menor del 54% (Florez y Parra, 2005).

El procedimiento consistió en varios pasos, incluyendo básicamente, la separación de magnetita, el lavado con ultrasonido en un medio dispersante y el fraccionamiento físico densimétrico mediante soluciones de politungstato de sodio (PTS).

Con este fin, cada muestra fue sometida a dispersión mediante ultrasonido cuatro veces durante 5 minutos por vez con agua destilada para asegurar que el material fino adherido a las partículas de mayor tamaño fuera desprendido. Posteriormente fue secada en estufa a 105°C hasta peso constante y a continuación fue pulverizada suavemente en

mortero y tamizada con el equipo Standard Test-Sieve Fritsch Laborgerätebau para obtener la fracción mayor de 63 μm (tamiz ASTM 230). En la muestra correspondiente a la estación X, obtenida a una profundidad de 3 m.b.b.p, previamente a esta secuencia se eliminó la interferencia debida al contenido de carbonatos mediante agregado de solución diluida de HCl. Una vez obtenida la fracción indicada, se disgregó totalmente la muestra y se procedió a la separación de magnetita manualmente mediante el uso de un imán. El material sin magnetita fue sometido a dispersión con hexametáfosfato de sodio mediante ultrasonido. Consecutivamente se procedió a la separación de los minerales pesados por agregado de solución de politungstato de sodio (Sometu - Sherman Oaks, CA, Estados Unidos) con una densidad de 2,80 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Durante este proceso el material pesado descendió al fondo de los recipientes contenedores mientras que la fracción conteniendo los minerales livianos y el vidrio volcánico permaneció suspendida en la parte superior del líquido. El líquido de separación con esta última fracción fue separado y filtrado con papel de filtro (Schleicher & Schuell Ref. No. 300109, Alemania). Sobre la fracción fina retenida se repitió la operación de separación con el politungstato a $\delta=2,80 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ durante tres o cuatro veces hasta asegurar la ausencia de los minerales pesados en el material sobrenadante. Sobre el material retenido durante la última filtración se agregó una solución de politungstato de sodio a una densidad de 2,40 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ con la finalidad de separar los minerales livianos más los vidrios básicos de los vidrios ácidos. Con un procedimiento similar al realizado previamente, se obtuvieron así en el sobrenadante los vidrios ácidos correspondientes a cada muestra mientras que en el fondo del recipiente se depositó la mezcla de los minerales livianos y los vidrios básicos. Esta mezcla, proveniente de varias extracciones sucesivas, fue procesada en un separador magnético isodinámico Frantz y mesa vibratoria con el objeto de separar los minerales livianos de los vidrios básicos. En el caso de los sedimentos tratados la obtención de vidrios básicos arrojó resultados negativos por lo que los pasos posteriores de este procedimiento fueron destinados exclusivamente al acondicionamiento de las muestras obtenidas de vidrios ácidos. Los mismos fueron lavados sucesivamente mediante ultrasonido con solución dispersante de hexametáfosfato de sodio y agua destilada hasta lograr un grado de limpieza considerado adecuado de acuerdo a la observación en microscopio petrográfico.

Sobre los concentrados de vidrio volcánico se efectuaron análisis químicos que incluyen la determinación del contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza.

1.3.3.2.8 Ensayos batch en sedimentos y vidrios volcánicos

Sobre muestras de ciertos sedimentos loésicos completos o de sus fracciones finas ($< 63 \mu\text{m}$) y de algunos de los concentrados de vidrios volcánicos obtenidos se implementaron tres series independientes de ensayos batch para evaluar el efecto del tiempo de contacto sobre su capacidad de liberación de flúor. En el caso de las fracciones finas y los vidrios volcánicos se incluyó también la liberación de arsénico.

En la primera serie se llevaron a cabo, no simultáneamente, ensayos en dos perfiles de suelo, constituidos cada uno por cuatro muestras de sedimentos. Estos perfiles correspondieron a la estación III (Tres Picos) con sedimentos extraídos en el nivel superficial y a 4, 11 y 18 metros de profundidad respecto de la boca de pozo y sobre

cuatro muestras de la estación V (Napostá) en muestras obtenidas a nivel superficial y a 3, 15 y 36 m.b.b.p.

Los ensayos se llevaron a cabo sobre aproximadamente 15 gramos de muestra seca pesados a la cuarta cifra decimal con el agregado de 30 mL de agua bidestilada, siendo mantenidos en refrigerador (4°C) y en reposo. Se retiraron a partir de las 24 horas de contacto y hasta 19 días después un total de 8 muestras por sedimento evaluado en el caso de la estación V (Napostá), separando en cada ocasión alícuotas de 2 mL por muestra y reemplazando por la misma cantidad con agua bidestilada con el fin de mantener el volumen inicial constante. En la estación III (Tres Picos) se obtuvieron muestras a los 3, 4, 5 y 6 días de contacto, manteniendo la misma modalidad que en el caso anterior. El análisis del contenido de flúor presente en dichas alícuotas fue efectuado mediante electrodo específico en el laboratorio de Toxicología y Química Legal de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Experimentos preliminares (datos no mostrados) no arrojaron diferencias entre muestras duplicadas, razón por la cual en este caso, para simplificar el manejo de las mismas, fueron utilizadas muestras únicas.

La segunda serie de ensayos consistió en un experimento en condiciones análogas al previamente descrito, excepto porque en el mismo período se tomaron 9 muestras por cada sedimento evaluado. En este caso se evaluó el efecto del tiempo de contacto sobre la liberación de flúor en dos muestras correspondientes a la estación I (Dupuy) con sedimentos extraídos en el nivel superficial y a 13,3 metros de profundidad respecto de la boca de pozo y sobre dos muestras de la estación VII (La Vitícola) a 12 y 19 m.b.b.p y dos de la estación IX (Los Mirasoles), estas últimas a 12 y 20 m.b.b.p.

En el tercer ensayo, realizado sobre fracción fina y vidrios volcánicos se trabajó en ambos casos con muestras secas correspondientes a las estaciones III (Tres Picos) a 18 m.b.b.p, VIII (Izaguirre) a 10,5 m.b.b.p y X (Grünbein) a 15 m.b.b.p. Se partió de aproximadamente 3 gramos de muestra pesados a la quinta cifra decimal y 30 mL de agua destilada y se trabajó con agitación suave y con pH controlado. Se separaron en total nueve alícuotas por muestra en un período entre 24 horas hasta 17 días de contacto, procediéndose en cada ocasión a la centrifugación y separación de 3 mL de sobrenadante por muestra, destinado a la cuantificación de las concentraciones de fluoruros y de arsénico total. El análisis del contenido de flúor fue llevado a cabo mediante electrodo específico en el laboratorio de Química Biológica de la UNS mientras que el contenido de arsénico total fue determinado por ICP en el Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) dependiente del Centro Regional de Zonas Áridas y Semiáridas (CERZOS -CONICET-UNS).

1.3.3.3 Análisis de agua de lluvia, agua intersticial y agua de zona saturada

El análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y traza fue realizado a través de ICP-MS en todas las muestras de agua, tanto aquellas obtenidas en campo, ya sea agua de zona de saturación y muestras de agua de lluvia, como aquellas obtenidas en laboratorio, esto es agua intersticial. Las determinaciones de fluoruros en todos los casos fueron efectuadas con electrodo específico para este ión. El contenido de aluminio, hierro y manganeso en las muestras de zona saturada fue determinado en el LANAQUI (Departamento de Agronomía de la Universidad Nacional del Sur).

1.3.3.4 Presentación y evaluación de resultados

Debido a que la presencia de los elementos en el ambiente estudiado varía dentro de un amplio rango, resulta de utilidad unificar límites respecto de su concentración en los diversos medios evaluados.

A tal fin, y para estandarizar la presentación de los resultados obtenidos, han sido considerados como constituyentes mayoritarios aquellos elementos presentes en concentraciones por encima de 5 mg.L^{-1} (5 ppm), como constituyentes minoritarios aquellos cuyas concentraciones oscilan entre $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ y 5 mg.L^{-1} (10 ppb y 5 ppm), como constituyentes traza los elementos presentes en concentraciones menores de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ (10 ppb) y como ultratrazas los elementos cuyas concentraciones resultaron inferiores a 1ppb.

En ocasiones es considerado útil el uso de los valores de las medias y medianas de sus concentraciones (Langmuir *et al.*, 2005), de modo que las mismas también han sido incluidas en las tablas correspondientes.

1.4 Resumen del capítulo

Se ha implementado el estudio de la zona no saturada de la cuenca del arroyo Napostá Grande a través del relevamiento de dieciséis pozos cavados ubicados en distintos sectores de la cuenca siguiendo la dirección de una línea principal de flujo del agua subterránea.

En cada uno de los pozos seleccionados fueron obtenidas muestras del agua de la zona saturada destinadas al análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y traza y para la determinación de concentraciones de hierro y aluminio. *In situ* se determinaron algunos parámetros físico químicos incluido Eh.

Por otra parte en diez de los pozos monitoreados fueron colectadas muestras de suelo a nivel de superficie y de sedimentos de la zona no saturada distribuidas en forma aproximadamente equidistante desde una profundidad de cinco metros y hasta cuatro metros por encima de la zona saturada, destinadas a la descripción del perfil litológico y la obtención de agua intersticial. Sobre las mismas se determinaron los porcentajes de humedad gravimétrica y se llevaron a cabo análisis preliminares de su composición mineralógica por difracción de rayos X.

Teniendo en cuenta su posible participación en la dinámica del flúor se llevó a cabo el relevamiento y análisis litológico de muestras de tosca obtenidas de niveles superficiales en todos los sitios de muestreo de sedimentos.

A fin de implementar el estudio hidroquímico detallado del agua de la zona no saturada fueron evaluados diversos métodos para la extracción del agua intersticial a partir de muestras de terreno: el método de dilución, el de centrifugación y el de desplazamiento con líquidos inmiscibles. Los ensayos realizados por centrifugación demostraron que no son aplicables en el tipo de terrenos de la región estudiada, mientras que los ensayos realizados por dilución no arrojaron buenos resultados puesto que aumentaron notablemente las concentraciones iónicas del agua obtenida. Se desarrolló entonces un método de desplazamiento por líquidos inmiscibles, el cual, si bien no existen referencias bibliográficas respecto de su utilización en sedimentos similares a los pampeanos, se reveló como el más adecuado para la extracción en las fracciones de

terreno analizadas. El mismo consiste en el agregado de tetracloruro de carbono a las muestras de sedimento colectadas en proporción 1,6 L: 2 Kg sometiendo posteriormente a las mezclas a centrifugación durante 90 minutos a 3500 rpm.

De esta forma, sobre un total de 30 muestras de sedimentos colectadas, fueron obtenidas 13 muestras de agua intersticial sobre las cuales se efectuaron análisis para establecer los niveles de flúor presentes en el agua de la zona no saturada y las concentraciones de los iones disueltos en ella relacionados con la dinámica de este elemento.

Paralelamente al trabajo realizado sobre zona no saturada, fueron colectadas y analizadas muestras de agua de lluvia en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande a fin de evaluar la evolución geoquímica del agua subterránea desde su miembro inicial, agua de lluvia, hasta su incorporación a la zona saturada y la caracterización de las especies iónicas presentes en agua intersticial y en agua freática.

En las muestras de sedimentos de los cuales pudo extraerse agua intersticial se efectuaron análisis litológicos de contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza.

Con el objeto de obtener el contenido de flúor en distintas fracciones granulométricas del sedimento, se realizó tamizado en seco sobre diversas muestras de la zona no saturada procediéndose a efectuar los análisis químicos correspondientes. Mediante la observación con microscopio petrográfico se estudió la mineralogía de dichas fracciones para evaluar la presencia de minerales portadores de ambos elementos.

A partir de fracciones seleccionadas de sedimentos de distintos sectores de la cuenca, se llevó a cabo la obtención de concentrados de vidrio volcánico, con el objeto de cuantificar los niveles de flúor contenidos por los mismos. El concentrado se efectuó a partir de la fracción mayor de 63 μm mediante lavado con ultrasonido en un medio dispersante y separación de fracciones de composición ácida mediante soluciones de politungstato de sodio de densidad variable. Sobre los concentrados de vidrio volcánico se efectuaron análisis litológicos que incluyen la determinación del contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza.

Muestras seleccionadas conteniendo vidrio volcánico fueron secadas y tamizadas a través de una malla de 63 μm . La fracción < 63 μm fue utilizada para la determinación del área BET.

Sobre ciertas muestras de sedimentos completos y de concentrados de vidrio volcánico obtenidos se implementó una serie de ensayos batch para obtener la relación entre la composición mineralógica de los distintos niveles de terreno analizados y su capacidad de liberación de flúor a lo largo del tiempo.

La fase de modelación se ha desarrollado a través de los códigos Visual MINTEQ, (J.P. Gustafsson, 2003) y WATEQ4F (Plumer *et al.*, 1976).

Bibliografía consultada

- Bedlvy, D. y Arcidiácono de Durán, E. (1978) Introducción a la determinación de minerales por difracción de rayos X. Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología. Serie Didáctica N° 2
- Davies, B.E. y R.I. Davies (1963) A simple centrifugation method for obtaining small samples of soil solution. *Nature* Vol.198 No. 4876: 216-217
- Devine, S.B., R.E. Ferrel Jr. y G.K. Billings (1973) The significance of ion exchange to interstitial solutions in clayey sediments. *Chemical Geology* 12: 219-228
- Eaton, F.M. y V.P. Sokoloff (1935) Adsorbed sodium in soils as affected by the soil-water ratio. *Soil Science* 40 (3) 237-247
- Elkhatib, E.A., O.L. Bennett, V.C. Baligar y R.J. Wright (1986) Centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. *Soil Science Society of America Journal* 50: 297-299
- Florez, M.M.T y L.N. Parra (2005) Fragmentos de matriz y vidrios volcánicos precursores de los materiales no cristalinos. <http://gaia.udea.edu.co/~mtflorez/publicaciones/documentos/FF-VV-Art-22-3.doc>
- Gustafsson, J.P. (2003). *Visual MINTEQ, version 2.14*, Department of Land and Water Resources Engineering, KTH (2003) Stockholm, Sweden.
- Martín Arnaiz, M. (1983). Componentes primarios del ciclo hidrológico. En Custodio E. y M.R. Llamas (editores) *Hidrología Subterránea, 2ª Edición, Tomo I, Sección 6: 280 a 350*, Ediciones Omega SA, Barcelona (España)
- Menzies, N.W. y L.C. Bell (1988) Evaluation of the influence of sample preparation and extraction technique on soil composition. *Australian Journal of Soil Research* 26: 451-464
- Mubarak, A. y R.A. Olsen (1976) Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation. *Soil Science Society of America Journal* 40: 329-331
- Parashiva Murthy, A.S. y R.E. Ferrell, Jr. (1972) Comparative chemical composition of sediment interstitial waters. *Clays and Clay Minerals* 20: 317-321
- Parker, F.W. (1921) Methods of studying the concentration and composition of the soil solution. *Soil Science* 12: 209-232
- Pearson, R.W. (1971) Introduction to Symposium- The soil solution. *Soil Science Society of America Proceedings* 35: 417-420
- Reitemeier, R.F. y L.A. Richards (1944) Reliability of the pressure-membrane method for extraction of soil solution. *Soil Science* 57: 119-135
- Richards, L. (1941) A pressure-membrane extraction apparatus for soil solution. *Soil Science* 51: 377-386
- Sacchi E., J.-L. Michelot, H. Pitsch, P. Lalieux y J.-F. Aranyossy (2001) Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterization: Methods, processes, and current understanding. *Hidrogeology Journal* 9: 17-33
- Lloret Morancho, A. y J. Suriol Castellví (2002) *Mecánica del Suelo – Prácticas de laboratorio*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona.
- Plumer, L.N., B.F Jones. y A. Truesdale (1976) WATEQ4F - A Fortran IV version of WATEQ, a Computer Program for Calculating Chemical Equilibrium of Natural Waters. U.S.G.S. *Techniques of Water-Res. Invest.* 76, 70 pp
- Winger, P. V., P. J. Lasier y B. P. Jackson (1998) The influence of extraction procedure on ion concentrations in sediment pore water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 35 (1) 8-13
- Zilberbrand, M. y H. Gvirtzman (1996) Monitoring of water flow and solute transport through the unsaturated zone using a large-diameter borehole. *Ground Water* 34 (1) 57-65

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

TABLA DE CONTENIDOS

- 2.1 Descripción de la región de influencia**
- 2.2 Hidrología de superficie**
 - 2.2.1 Caracterización del arroyo y su red de drenaje
 - 2.2.2 Indicador de Estado cuantitativo: caudal
 - 2.2.3 Aspectos hidroquímicos
- 2.3 Caracterización climatológica**
- 2.4 Caracterización pedológica**
- 2.5 Cobertura del Suelo**
 - 2.5.1 Vegetación
 - 2.5.2 Sistemas productivos
- 2.6 Usos del Suelo**
 - 2.6.1 Uso del suelo en el partido del Tornquist
 - 2.6.2 Uso del suelo en el partido de Bahía Blanca
- 2.7 Caracterización Geomorfológica**
 - 2.7.1 Dominio Positivo de Ventania
 - 2.7.2 Dominio Litoral
- 2.8 Caracterización geológica**
 - 2.8.1 Estratigrafía
 - 2.8.1.1 Basamento cristalino
 - 2.8.1.2 Rocas Paleozoicas
 - 2.8.1.3 Cobertura sedimentaria
 - 2.8.1.3.1 Sedimentos Loésicos
 - 2.8.1.3.2 Concreciones calcáreas: “*Tosca*”
 - 2.8.2 Tectónica y estructura
- 2.9 Hidrogeología**
 - 2.9.1 Estudios previos
 - 2.9.2 Caracterización Hidrogeológica
 - 2.9.2.1 Basamento cristalino
 - 2.9.2.2 Sección Hipoparaniana
 - 2.9.2.3 Sección Paranaiana
 - 2.9.2.4 Sección Epiparaniana – acuífero freático
 - 2.9.3 Características Hidráulicas
 - 2.9.4 Funcionamiento hidráulico del sistema acuífero
 - 2.9.5 Vulnerabilidad del acuífero a la contaminación
- 2.10 Resumen del Capítulo**
- Bibliografía consultada**

TABLA DE FIGURAS

Figura 2.1 Región de influencia del estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.2 Cuencas hidrográficas de la sección occidental del sistema serrano de Ventana y Curamalal.

Figura 2.3 Red jerarquizada de drenaje de los cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.4 Relación entre caudales promedios mensuales del arroyo Napostá Grande y lluvias promedio mensuales en el área de influencia.

Figura 2.5 Concentración de los iones mayoritarios y otras propiedades del agua del arroyo Napostá Grande.

Figura 2.6 Concentración de algunos iones y pH del agua del arroyo Napostá Grande.

Figura 2.7 Precipitación acumulada anual para la Estación Hogar Funke y su línea de tendencia.

Figura 2.8 Unidades cartográficas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.9 *Stipa brachychaeta*.

Figura 2.10 *Centaurea calcitrapa*.

Figura 2.11 *Sarcocornia perennis*.

Figura 2.12 *Allenrolfea patagonica*.

Figura 2.13 *Atriplex undulada*.

Figura 2.14 Porcentaje de los distintos tipos de producción agrícolas y ganaderos desarrollados en la región de Bahía Blanca.

Figura 2.15 Imagen Satelital Landsat y subset del área clasificada.

Figura 2.16 Imagen satelital Landsat, bandas 3, 4,5 seleccionadas para la clasificación de la vegetación.

Figura 2.17 Cobertura de suelo en la región del estuario de Bahía Blanca.

Figura 2.18 Usos de suelo en los partidos de Bahía Blanca, Coronel Rosales, Tornquist y Villarino.

Figura 2.19 Uso rural del suelo en el partido de Tornquist.

Figura 2.20 Uso del suelo en el área costera de la ciudad de Bahía Blanca.

Figura 2.21 Uso de suelo rural en el Partido de Bahía Blanca.

Figura 2.22 Geología del área de estudio.

Figura 2.23 Distribución de loess y loessoides de acuerdo a diversos autores.

Figura 2.24 Caracterización del parámetro S (suelo) de DRASTIC en la región del estuario de Bahía Blanca.

TABLAS

Tabla 2.1 Registros fluviométricos seriadados del arroyo Napostá Grande.

Tabla 2.2 Contribuciones sobre la hidroquímica del arroyo Napostá Grande.

Tabla 2.3 Promedios mensuales de las variables climáticas registradas en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca.

Tabla 2.4 Evapotranspiración de referencia mensual calculada utilizando datos climáticos registrados en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca.

Tabla 2.5 Descripción general de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.6 Propiedades hidráulicas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.7 Datos físicos y químicos de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2.8 Períodos de cultivo de las distintas especies que prevalecen en la región de Bahía Blanca.

Tabla 2.9 Esquema de clasificación geomorfológica regional de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

Tabla 2.10 Cuadro estratigráfico para la región de Bahía Blanca.

Tabla 2.11 Cuadro Hidroestratigráfico de la cuenca del Arroyo Napostá Grande.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO

2.1 Descripción de la región de influencia:

El Arroyo Napostá Grande forma parte de la región de influencia del estuario de Bahía Blanca, cuyo dominio continental comprende el sector sudeste de la provincia de La Pampa y una parte del sudoeste de la provincia de Buenos Aires (Cammarata, 1982). Esta región actúa como la unidad territorial que colecta las aguas superficiales del partido de Bahía Blanca y parte de los partidos de Tornquist, Saavedra, Coronel Rosales y Villarino (Fig.2.1).

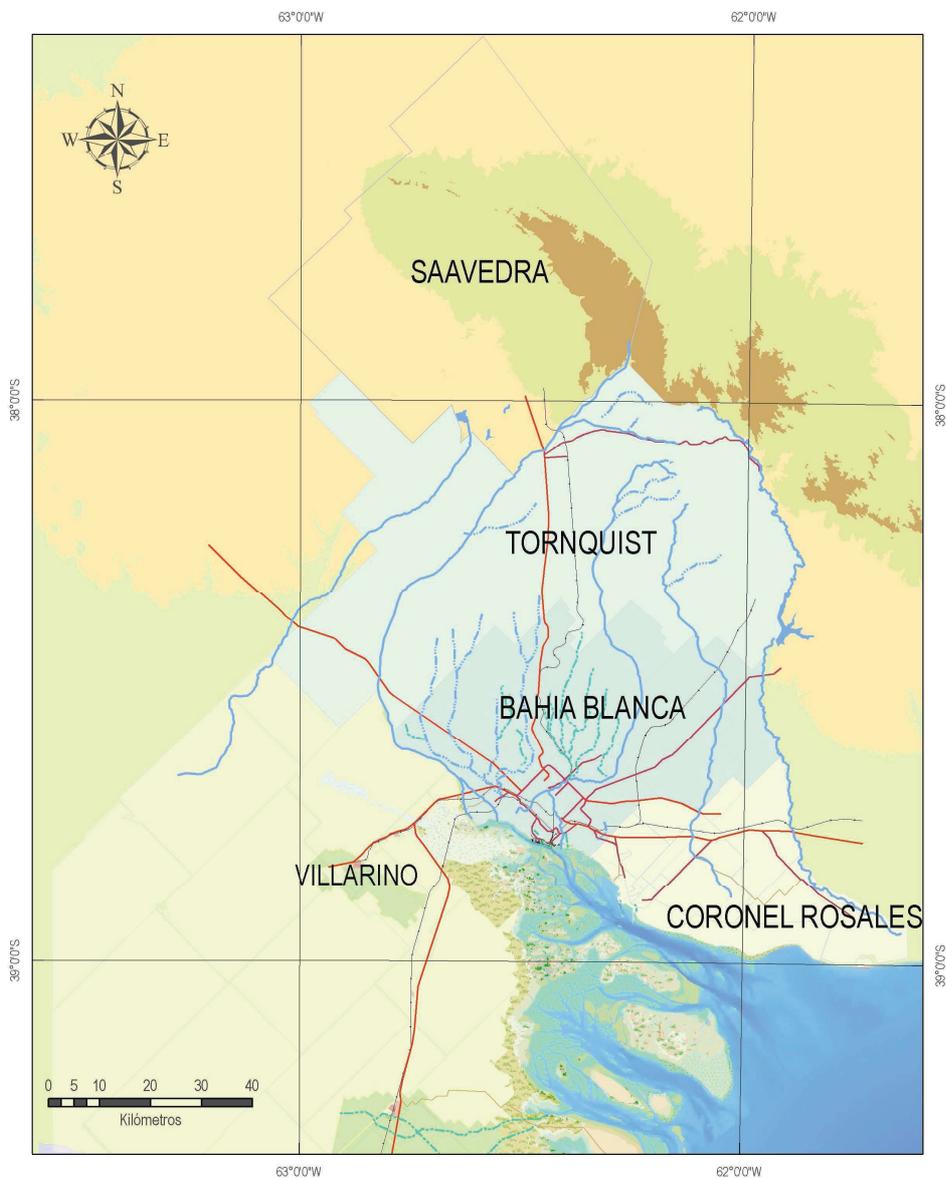


Figura 2.1 Región de influencia del estuario de Bahía Blanca

La región de influencia del estuario de Bahía Blanca tiene una superficie de 7.900 km² (Melo *et al.*, 2003), se emplaza en la llanura pampeana, posee características endorreicas y tiene un desarrollo latitudinal, con un estrangulamiento en su zona central debido a la presencia del Salitral de la Vidriera (Fig. 2.2).

Los límites de la llanura pampeana al sur y al sudoeste se encuentran definidos por el Río Colorado. El límite oeste se caracteriza por una sucesión de depresiones con lagunas y salinas alternadas. Las más importantes lagunas son la Colorada Grande, la Colorada Chica, la Blanca Grande, la Callaqué y el Salitral Negro. Esas unidades están distribuidas de norte a sur y algunas se encuentran alineadas confluyendo en la depresión formada por la laguna Chasicó y el salitral llamado Salinas Chicas.

El eje Chasicó – Salinas Chicas determina un área de transición morfológica entre norte y sur caracterizada por la presencia de pequeños cauces, a excepción del río Colorado en el límite sur. Otra transición se observa en la presencia de las formaciones lagunares y salinas, las cuales no son observadas en el sector este, mientras que en el oeste son lo suficientemente grandes como para ser explotadas industrialmente.

En el límite norte la llanura pampeana está delineada por el sistema serrano de Ventana y Curamalal, el cual posee 175 Km de largo y 50 Km de ancho y se encuentra localizado en el sudoeste de la provincia de Buenos Aires a lo largo de un eje NO-SE.

En este conjunto se distinguen dos cordones, las sierras orientales y las occidentales, separados por los valles longitudinales de los arroyos Sauce Corto y Sauce Grande. La sección oriental corresponde a las sierras de Pillahuincó y las Tunas, mientras que la sección occidental es la más destacada, estando integrada por las sierras de la Ventana, Puán, Curamalal y Bravard. Los puntos culminantes de todo el sistema lo constituyen el cerro de La Ventana con 1.136 m y el cerro Tres Picos con 1.243 m ambos en las sierras de la Ventana (Melo *et al.*, 2003).

El drenaje de las sierras se encuentra constituido por seis cuencas principales las cuales se conforman a través de los cursos que desembocan en la laguna Chasicó (partido de Villarino), en el estuario de Bahía Blanca, en la laguna de Unamuno (partido de Coronel Rosales), en el océano Atlántico, en las Encadenadas del Oeste (partido de Guaminí) y en el río Salado.

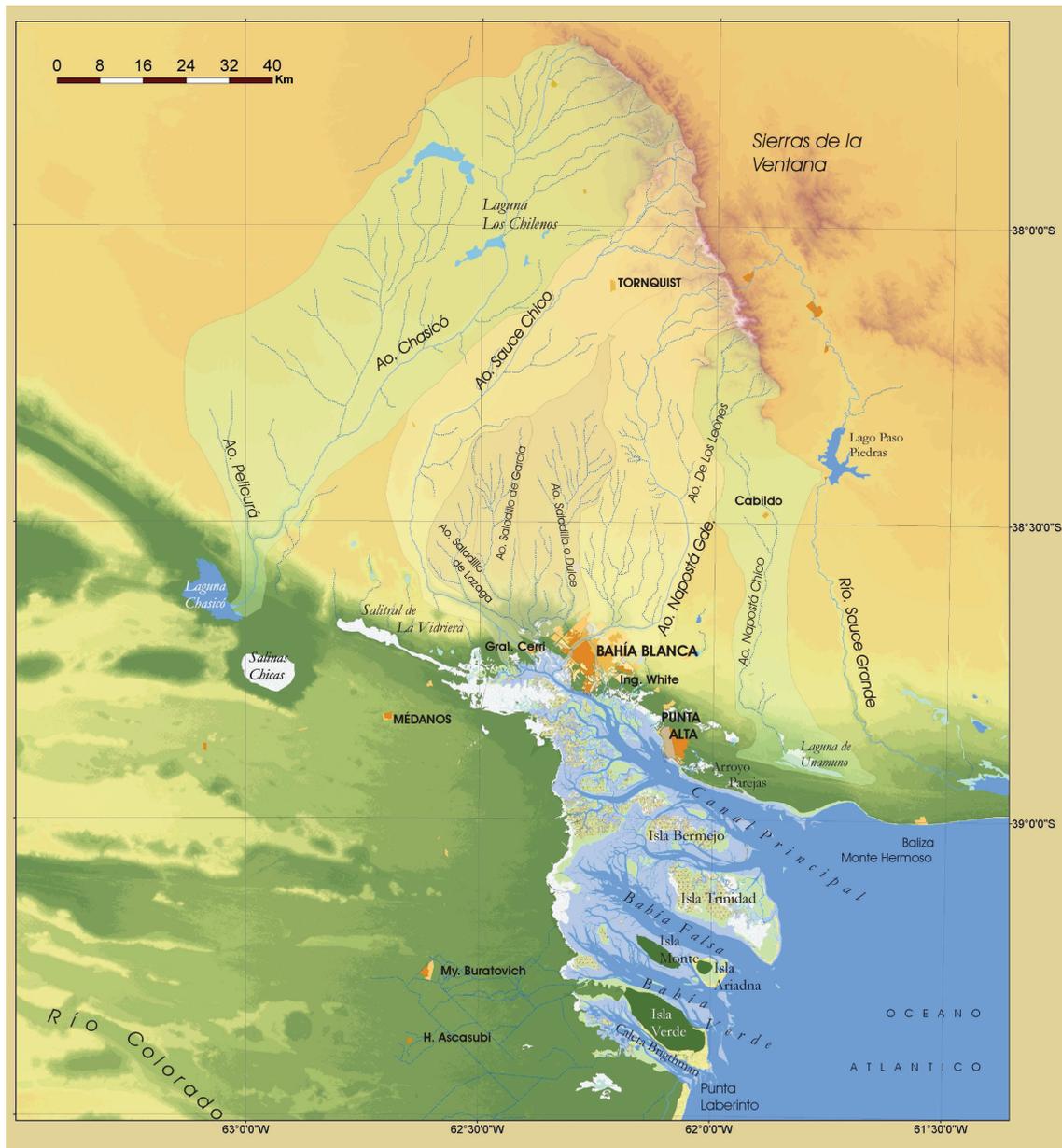
Particularmente en el flanco oeste de la sección occidental de las Sierras de la Ventana el drenaje se divide en tres secciones: en el sector norte se encuentra una serie de cursos provenientes de las sierras que conforman la laguna de Los Chilenos, la cual una vez rebasada da origen al arroyo Chasicó, alimentando la laguna homónima; en el sector del centro se hallan las cuencas del río Sauce Chico y del arroyo Napostá Grande las cuales determinan principalmente los drenajes hacia el estuario de Bahía Blanca y al sur se localiza la cuenca del arroyo Napostá Chico el cual desemboca en la laguna Unamuno (Melo, 2004).

La cuencas hidrográficas que drenan hacia el estuario de Bahía Blanca están localizadas entre las latitudes 37°51'S y 38°47'S y entre las longitudes 61°57'O y 62°43'O o bien en UTM, coordenadas zona 20S, entre paralelos 5811000 m S y 5705000 m S, y entre meridianos 525000 m W y 592000 m W y posee un área total de 3.915 Km² (Oliveira *et al.*, 2008).

Esta región está caracterizada por dos sectores distintos de drenaje, uno con cursos solamente temporarios y otro con cursos perennes e intermitentes. Los cursos perennes fluyen durante todo el año, los intermitentes se secan durante la estación

menos húmeda y los temporarios dependen de las precipitaciones para su reactivación (Marini, 2002).

Respecto a los cursos temporarios, si bien pueden localizarse en toda la región de influencia del estuario, en el sector sur tienen un dominio exclusivo del drenaje. Se extienden en dos áreas diferenciadas, una que se desarrolla sobre el partido de Coronel Rosales y otra sobre el partido de Villarino. La totalidad de los aportes naturales hacia el estuario que se originan en estos partidos son temporarios



FUENTE: Dr. Walter Melo (IADO)

Figura 2.2 Cuencas hidrográficas de la sección occidental del sistema serrano de Ventana y Curamalal

El sector de contribuciones intermitentes y perennes cubre el lado sudoeste del Sistema de Sierra de la Ventana, hacia el lado norte del estuario entre el río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande, los cuales son los únicos cursos permanentes de

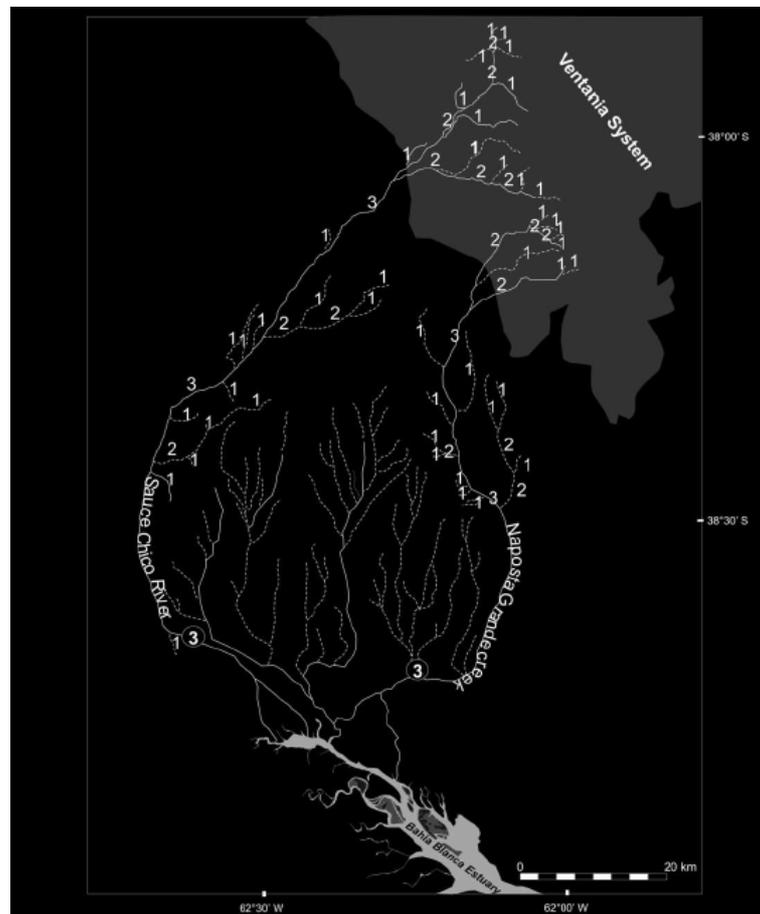
contribución al estuario de Bahía Blanca (García y García, 1964) y forman una red de drenaje jerarquizado de tercer orden (Strahler, 1952).

2.2 Hidrología de superficie

2.2.1 Caracterización del arroyo y su red de drenaje

La cuenca del arroyo Napostá Grande posee un área de 1.237 km², siendo la extensión de su curso principal de 105 Km.

El arroyo nace en el cerro homónimo y fluye con un leve rumbo Este-Oeste convergiendo hacia el Sur luego de recorrer una corta distancia desde su origen. En el sector medio su cauce adquiere un pronunciado trayecto semicircular para luego tornar abruptamente en dirección hacia el estuario. Un detalle de la red jerarquizada de drenaje del arroyo puede ser observado en la figura 2.3.



FUENTE: Carbone *et al.*, 2008

Figura 2.3 Red jerarquizada de drenaje de los cursos perennes que desembocan en el Estuario de Bahía Blanca

De acuerdo a las características del medio físico y el diseño y funcionalidad de su red de drenaje, Carrica (1998) divide la superficie de la cuenca en tres sectores denominados cuenca superior, media e inferior.

La cuenca superior se desarrolla desde las cabeceras del arroyo hacia el sur hasta las últimas estribaciones serranas correspondientes al Cordón de Curamalal, cubriendo un área de 195,37 Km². En este sector el arroyo recibe como afluentes principales al arroyo del Águila o La Tigra y al arroyo El Zanjón, ambos de régimen intermitente. Como único colector, el arroyo Napostá Grande escurre a través de un pequeño desfiladero entre los cerros del Águila y Aguilucho, en el punto denominado "cierre de la cuenca superior" (cota 240 m.s.n.m).

La red de drenaje se presenta bien integrada sobre el sistema serrano pero no en el piedemonte donde los cursos pierden definición por infiltración en los materiales coluviales y aluviales modernos. Su diseño es radial en los cursos de primer orden y dendrítico en los de segundo orden (Carrica, 1998).

La cuenca media abarca desde el citado punto de cierre de la cuenca superior hasta el paraje denominado Puente Canesa, ubicado aproximadamente diez kilómetros al norte de Bahía Blanca (cota 83 m.s.n.m). En esta unidad el arroyo recibe a su único tributario permanente: el arroyo De Los Leones. El aporte de este afluente es considerado poco significativo y representa alrededor de 0,03 m³.s⁻¹.

La red de drenaje se halla menos integrada que en la cuenca superior y posee diseño dendrítico en los escurrimientos de primer orden y paralelo en los de segundo orden.

En este sector durante períodos lluviosos es frecuente la presencia de cuerpos lagunares lénticos no integrados a la red de drenaje, los cuales pueden perdurar hasta meses en épocas invernales, mientras que en verano desaparecen rápidamente por efecto de la evaporación. La presencia de estos cuerpos corrobora la relativamente baja permeabilidad de los sedimentos loésicos, la cual retarda la infiltración profunda de agua hacia la zona saturada.

La cuenca inferior se extiende desde el paraje Puente Canesa hasta la desembocadura en el estuario. En este tramo el arroyo actúa como conductor de caudales alóctonos ya que no recibe aportes significativos. De acuerdo a Carrica (1998) solo merecen mencionarse algunos escurrimientos intermitentes cuyo origen es la descarga difusa de agua subterránea en una zona deprimida ubicada al sudeste de la Estación La Vitícola. El sistema es funcional en los meses invernales y lluviosos, mientras que en verano la tasa de evapotranspiración parece superar la descarga subterránea.

En el área urbana de la ciudad de Bahía Blanca el arroyo ha sido canalizado y durante una parte de su curso se encuentra entubado, lo cual le permite escurrir con un caudal de 40 m³.s⁻¹. Diez kilómetros antes de su desembocadura, el arroyo se bifurca en el curso principal y el arroyo Maldonado. Este arroyo mantuvo un curso difuso hasta mediados del siglo XX, cuando fue canalizado para poder transportar 260 m³.s⁻¹ y ser utilizado como derivador en eventos de precipitaciones intensas. De esta forma, ambos arroyos pueden drenar 300 m³.s⁻¹ de agua del área urbana y conjuntamente demarcan el antiguo cono aluvial del arroyo Napostá Grande (Melo, 2004).

2.2.2 Indicador de Estado cuantitativo: caudal

Los parámetros hidrográficos del arroyo han sido determinados en distintas épocas y en diversos tramos de su recorrido, de modo que existe una variada pero a su vez escasa cantidad de series temporales de registros fluviométricos. Un resumen de la información existente se presenta en la tabla 2.1.

El análisis de los promedios diarios de caudales para la parte superior de la cuenca obtenida entre 1936 y 1944 por la Dirección General de Agua y Energía Eléctrica (DGAyEE, 1950) en la estación de Cerro del Águila, muestra que el arroyo posee un régimen permanente en la cuenca alta, con un módulo promedio anual de $0,425 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Sus parámetros hidrográficos, medidos también por la DGAyE, determinaron caudales máximos y mínimos de 220 y $0,061 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. No obstante, en eventos excepcionales se han alcanzado módulos más elevados, como el registrado el 17 de marzo de 1933, con un caudal de $550 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Luciani, 1998).

Posteriores series discontinuas de registros permanentes de caudal colectados por el mismo organismo corresponden a la estación Puente Canesa (1963-1968 y 1989-1991) y a la estación Cerro del Águila (1988-1990) (Carrica, 1998). Datos más recientes han sido colectados por un equipo de trabajo de la Universidad Nacional del Sur y el Instituto Argentino de Oceanografía (Freije y Asteasuain, UNS-IADO) en una zona cercana a la desembocadura del cauce. Los datos corresponden al período que abarca desde diciembre de 1997 a julio de 2002 y fueron determinados mensualmente, razón por la cual poseen grandes divergencias con los otros valores reportados. Finalmente, en el marco del proyecto ECOMANAGE (Limbozzi y Marcovecchio, IADO) desde fines de 2005 y hasta la fecha, los módulos de caudal han sido medidos continuamente en un sector cercano a la desembocadura del arroyo.

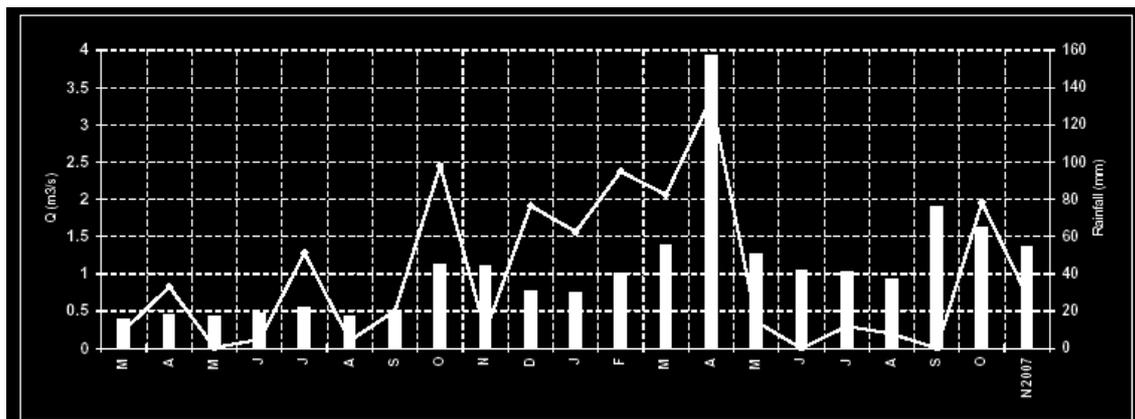
Tabla 2.1 Registros fluviométricos seriados del arroyo Napostá Grande

Fuente	Sitio de medición	Lat - Long	Período de medición	Caudal medio $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Caudal mínimo $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Caudal máximo $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Dirección General de Agua y Energía Eléctrica	Cerro del Águila	- 38.20771	1936-1944	0,425	0,06	220,0
		- 62.11302	1988-1990	0,333	0,06	4,6
	Puente Canesa	- 38.59059	1963-1968	0,904	0,10	2,5
		- 62.08764	1989-1991	0,967	0,73	1,9
R.H. Freije y R. Asteasuain (UNS-IADO)	Saladero	- 38.76995 - 62.23323	1997-2002	3,030	0,72	13,5
F. Limbozzi y J. Marcovecchio (IADO-ECOMANAGE)	Saladero	- 38.76995 - 62.23323	2005-2009	1,010	0,20	167,1

Un análisis llevado a cabo por Carbone *et al.* (2008) durante el período 2006-2007 en base a la información colectada por el equipo de trabajo del proyecto ECOMANAGE del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-ECOMANAGE en Tabla 2.1) reporta un caudal medio de $1,05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, con el valor más alto registrado en otoño, con un pico de $167,10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en el mes de abril de 2007 y un mínimo de $0,30 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en agosto de 2006. Durante el año 2006 los caudales promedio mensuales presentaron sus valores máximos en primavera, en los meses de octubre y noviembre, con 1,12 y $1,10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. Los valores más bajos fueron registrados durante el mes de marzo, con

un caudal promedio de $0,38 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Respecto al año 2007 el valor máximo fue observado durante el otoño, con un promedio de $3,91 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en el mes de abril, mientras que un valor mínimo de $0,73 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ fue registrado durante el mes de enero. La relación entre las precipitaciones y los caudales mensuales promedio muestra una buena correlación entre ambos parámetros en la serie analizada (Figura 2.4). En el año 2006 los caudales promedios máximos coinciden con las precipitaciones promedio más altas registradas durante octubre ($1,12 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y $99,9 \text{ mm}$ respectivamente; por otra parte, las condiciones de humedad en suelo de la cuenca favorecen que el caudal posea también un valor más alto para el mes de noviembre ($1,02 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Se observa también una coincidencia entre el incremento de las lluvias y de los caudales en el mes de julio ($0,54 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y 51 mm). Durante 2007 las precipitaciones alcanzaron un máximo de 132 mm en el mes de abril, lo cual resultó en un significativo aumento del promedio mensual ($3,91 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Para poder conocer la respuesta de estas cuencas a las precipitaciones se calculó el tiempo de concentración, también denominado tiempo de respuesta o de equilibrio. LLamas (1993) lo define como el tiempo requerido para que durante un aguacero uniforme se alcance el estado estacionario; es decir, el tiempo necesario para que todo el sistema (toda la cuenca) contribuya eficazmente a la generación de flujo en el desagüe. El tiempo de concentración del arroyo Napostá Grande calculado para esta serie fue de 7 horas y 17 minutos.



FUENTE: Carbone *et al.* (2008)

Figura 2.4 Relación entre caudales promedios mensuales del arroyo Napostá Grande y lluvias promedio mensuales en el área de influencia

En un trabajo más reciente (Carbone *et al.*, 2010) con el objeto de analizar el comportamiento del caudal del arroyo se trazaron diferentes curvas de variación del mismo para el período 2005-2009 en aquellos casos en los que las crecidas habían sido producto de un solo aguacero y que no evidenciaban lluvias precedentes inmediatas. Así se pudo determinar que el tiempo de ascenso promedio es de 3 días y que la finalización del escurrimiento directo (curva de descenso) demora un término medio de 8 días. La duración del escurrimiento de aguas subterráneas (curva de agotamiento) para aforos de hasta $3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ llega a extenderse por más de 7 días para esta cuenca hidrográfica.

2.2.3 Aspectos hidroquímicos

Diversos estudios han sido llevados a cabo sobre la calidad química de las aguas del arroyo Napostá Grande. Una recopilación de los más recientes, obtenidos desde 1992 hasta la fecha, ha sido reportada por Leitão *et al.* (2007). Un resumen de las fuentes de información, los períodos de mediciones y las determinaciones efectuadas en cada caso son presentadas en la tabla 2.2.

La información colectada es muy diferente, algunos lugares han sido monitoreados mensualmente desde fines de los años 90 teniendo más de setenta análisis mientras otros lugares presentan resultados de solamente una muestra. Por otra parte la información disponible difiere para cada parámetro, siendo posible encontrar parámetros que fueron analizados en más de doscientas muestras diferentes, como es el caso de la conductividad eléctrica o los nutrientes y otros solo en ocho o nueve muestras, como es el caso de las concentraciones de hierro, arsénico o fluoruros.

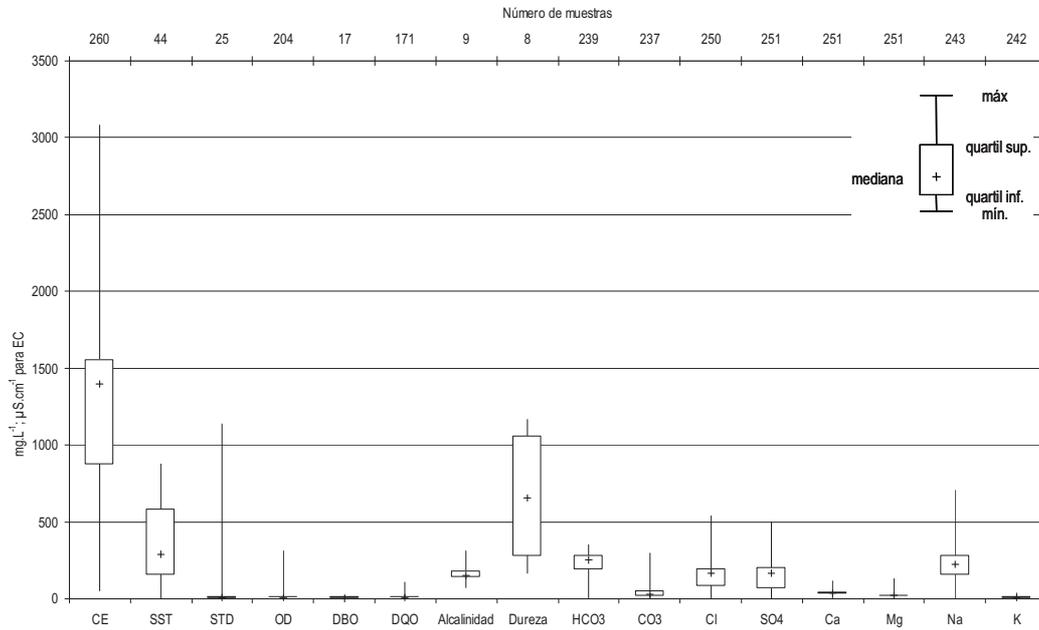
Tabla 2.2 Contribuciones sobre la hidroquímica del arroyo Napostá Grande

Fuente	Período de medición	Determinaciones efectuadas
C. López y O. Bisiuk (AGOSBA-Autoridad el Agua)	1993-1994 1999-2000	BOD, COD, DO, F-Coli, N-TK, NH ₄ ⁺ , P-tot
F. Limbozzi (Química Ambiental -UNS)	1992-1994	pH, CE, OD, STD, HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , Si
R.H. Freije y R. Asteasuain (Química Ambiental -UNS Química Marina -IADO)	1997-2006	pH, CE, OD, STD, HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , Si, DQO, MOP, Clorofila, Feopigmentos
F. Limbozzi, J. Marcovecchio (IADO) y T. Leitão (LNEC)	2005-2006	pH, CE, OD, STD, HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³⁻ , Si, Fe, As, F

FUENTE: Leitão *et al.* (2007)

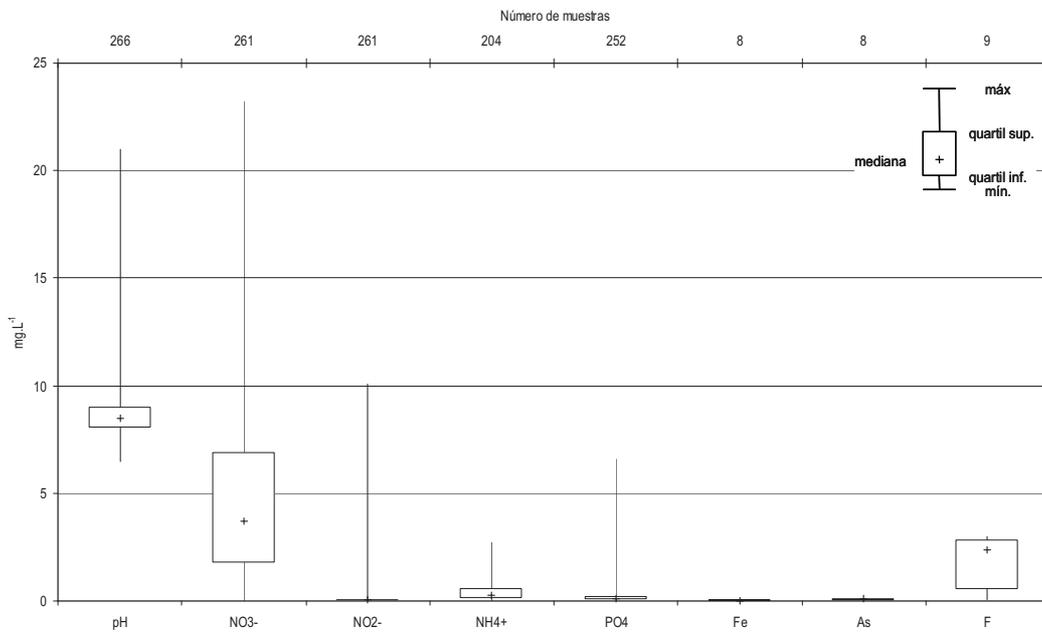
Con respecto a las características principales de la calidad del agua, los rangos de concentración de los iones mayoritarios, así como de los valores obtenidos para otras determinaciones como conductividad eléctrica (CE), sólidos solubles totales (SST), oxígeno disuelto (OD), demandas química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO), alcalinidad y dureza, pueden ser visualizados en la figura 2.5. Por otra parte, en la figura 2.6 pueden observarse los rangos de variación del pH y de las concentraciones de los nutrientes (nitrito, nitrato, amonio y fosfato) y de hierro, arsénico y fluoruros.

Es posible observar que la conductividad eléctrica principalmente oscila entre 800 y 1.600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con un valor de mediana de aproximadamente 1.400 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La distribución espacial de esos valores a lo largo de la cuenca indica que una tendencia a incrementar aguas abajo en el sentido de flujo del cauce (datos no mostrados).



FUENTE: Leitão *et al.* (2007)

Figura 2.5 Concentración de los iones mayoritarios y otras propiedades del agua del arroyo Napostá Grande



FUENTE: Leitão *et al.* (2007)

Figura 2.6 Concentración de algunos iones y pH del agua del arroyo Napostá Grande

El contenido de iones mayoritarios en el agua muestra considerables cambios a lo largo de la cuenca y por lo tanto es posible encontrar diferentes facies. El agua muestra un alto contenido de sólidos suspendidos en muchos análisis y también dureza. La mayoría de las aguas son alcalinas y la concentración de nitrógeno, en todas sus formas principales, es baja. Los tenores de arsénico y fluoruro, en cambio, son algo elevados, si bien las muestras analizadas son escasas. La mediana de arsénico es de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$ y la de fluoruros es $2,38 \text{ mg.L}^{-1}$, siendo los valores guía propuestos por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2010) $0,01$ y $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Estos valores sugieren que, en caso de ser utilizada con fines de consumo, la calidad del agua superficial debería ser evaluada respecto a la presencia de estos elementos.

2.3 Caracterización climatológica

Por sus características climáticas, el Suroeste bonaerense está comprendido en la franja planetaria de climas templados con veranos e inviernos bien marcados y primaveras y otoños moderados. A lo largo de esta faja climática se presentan variaciones espaciales en las temperaturas y en las precipitaciones. Ellas guardan relación con la continentalidad, exposición a los flujos de aire dominantes, orientación de la costa y corrientes oceánicas (Campo *et al.*, 2008).

Las grandes masas de aire que irrumpen en la región surgen de los centros de acción del hemisferio Sur: el anticiclón semipermanente del Atlántico Sur y el anticiclón semipermanente del Pacífico Sur. Estas masas están formadas por: Aire Antártico, que se genera en la región cubierta de hielo y nieve; es fría, seca y estable; Aire Polar continental, cuyo origen es la región continental subpolar; es fría y seca; Aire Polar marítimo, proviene de la zona subpolar; es fría y húmeda; Aire Tropical continental, se genera en la zona continental subtropical de altas presiones; es cálida y seca y Aire Tropical marítimo, proveniente de los anticiclones subtropicales, sobre los océanos; es cálida y húmeda (Ramos y Campo, 2008). El avance o penetración de las masas de aire no reviste límites precisos pero genera, en relación con la cordillera de los Andes y la baja térmica del Noroeste, la "diagonal árida argentina". Este nombre identifica la franja de escasas lluvias que atraviesa en forma sesgada el continente, desde el Norte de Perú hasta la costa patagónica sobre el océano Atlántico (Bruniard, 1982).

La influencia e intensidad de estas masas de aire varían según las estaciones del año, con un desplazamiento de todo el sistema hacia el Norte en la estación invernal y hacia el Sur en la estival. En verano las masas Tropicales continentales se ven restringidas al interior del continente que se encuentra muy caliente y ocasionan sequía y pérdida de energía por enfriamiento nocturno. Por otra parte, las masas de aire Tropicales marítimas, ingresan al sur de la provincia de Buenos Aires en sentido Norte Sur. Si bien a estas latitudes ya han perdido gran parte de sus propiedades iniciales igualmente son generadoras de lluvias y de las típicas tormentas de verano que se producen en la región. En invierno la zona de las Altas Presiones Subtropicales se desplaza hacia latitudes más bajas y, a su vez, el sistema de las Bajas Presiones Subpolares hace sentir más su influencia en la Patagonia acompañando el avance de los frentes fríos hasta la región Chaco Pampeana. Las masas de aire Polares continentales aumentan su extensión en el invierno y el aire frío es muy estable debido al enfriamiento de la Patagonia.

En la región Pampeana y en particular en el sur de la provincia de Buenos Aires se destaca la influencia de aire frío y húmedo que en general proviene de desprendimientos celulares de las Altas Presiones del Pacífico Sur. Los mismos se ubican en el Océano Atlántico frente a las costas bonaerenses de acuerdo a su trayectoria de ingreso al continente con sentido Oeste - Este. Por su giro retrógrado trae a la región Pampeana aire procedente del mar generando varios días de mal tiempo lluvioso y ventoso. Las masas de aire Tropicales continentales intensifican en invierno su área de dominio, mientras que las Tropicales marítimas se desplazan hacia el norte y no se hacen sentir en el territorio argentino (Ramos y Campo, 2008).

Si bien sobre el clima de la región las condiciones de sitio tienen fuerte influencia, ha sido advertida una importante correlación con fenómenos globales, tal es el caso de El Niño/Oscilación Sur (ENOS). Se ha observado que durante la ocurrencia de períodos húmedos se han producido eventos Niño así como también se han dado eventos Niña mientras se desarrollaban condiciones de sequía (Campo *et al.*, 2008).

Esta circulación de masas de aire define, entonces, al clima del sudoeste como un tipo transicional entre el cálido y húmedo clima del este de la provincia de Buenos Aires y el clima frío y seco que predomina en la Patagonia (Bróndolo *et al.*, 1994). El clima del sector este es también transicional graduando hacia un subtipo húmedo hacia Bahía Blanca.

Las temperaturas medias anuales a lo largo de esta faja climática están comprendidas entre 14 °C y 20 °C, con registros que frecuentemente llegan a valores extremos durante la estación cálida. En cuanto a las precipitaciones medias, de acuerdo al período 1970-2008, ha sido determinado que varían entre 841,1 mm al este y 380 mm al oeste (Campo *et al.*, 2008).

Luque y colaboradores (1972) llevaron a cabo un análisis de las precipitaciones y tormentas máximas ocurridas durante 25 años, en el período 1944-1969, en la cuenca del arroyo Napostá Grande. Determinaron entonces que en esta cuenca pueden presentarse precipitaciones máximas unitarias para 24 horas superiores a 120 mm, alcanzando un valor máximo excepcional superior a 180 mm en 48 horas. Por otra parte, asumiendo áreas globales de la cuenca y valores probables de precipitaciones máximas medias para diferentes intervalos de duración, constataron que, por ejemplo, para 24 horas de duración de la tormenta es posible esperar alrededor de 50 mm en 40.000 ha, para 48 horas y en 2.000 ha puede esperarse 84 mm. El denominado máximo "maximorum" en 24 horas para Bahía Blanca fue registrado entre el 7 y el 8 de abril de 1944 con 128 mm de precipitación.

Campo y de Steffens (2000) reportaron precipitaciones medias de 448 mm en el partido de Villarino y 614 mm en la ciudad de Bahía Blanca

Más recientemente, Ramos y Campo (2008) efectuaron un análisis estadístico estándar de los datos colectados en una estación meteorológica situada en la ciudad de Punta Alta, a unos 30 Km al sudeste de Bahía Blanca, durante seis años, entre 2000 y 2005, de acuerdo a tres elementos climáticos: presión, temperatura y precipitación. El período considerado presentó una presión media de 1.013,8 hPa. Los años 2000, 2001 y 2004 tuvieron medias anuales por encima de dicho valor. La temperatura máxima diaria media fue de 16,9 °C y los años 2000, 2001 y 2004 presentaron valores más bajos que su media. Con respecto a la precipitación el año más lluvioso fue el 2001, con 698,4 mm mientras que el más seco fue el año 2003, con 382,2 mm en todo el período. No

consideraron al año 2000 debido a que no poseían datos pluviométricos completos. Simultáneamente analizaron los estados de tiempo y las condiciones atmosféricas reinantes en el Suroeste bonaerense observando un predominio de tiempos ciclónicos muy cálidos, especialmente en verano y primavera. Los tiempos ciclónicos cálidos estuvieron presentes especialmente en las temporadas otoñales y primaverales. Los tiempos anticiclónicos templados dominaron en la estación invernal. Por otra parte, los estados de tiempo muy fríos y ciclónicos fríos estuvieron totalmente ausentes

Por su parte, Oliveira *et al.* (2008) recopilaron para el período Marzo 2000–Febrero 2008 una base de datos climáticos colectados en la estación meteorológica del Aeródromo de Bahía Blanca (38°44'S - 62°10'O). Dichos datos fueron obtenidos a través sitio http://meteo.infospace.ru/wcarch/html/e_day_stn.sht?stn=4911

Los datos de precipitaciones para la misma estación meteorológica fueron obtenidos en el sitio http://www.tutiempo.net/clima/Bahia_Blanca_Aerodrome/877500.htm

Los valores promedio mensuales de las variables climáticas reportadas por estos autores son presentados, con ligeras modificaciones en la tabla 2.3.

En el mismo trabajo, Oliveira y colaboradores, estimaron la evapotranspiración de referencia mediante el método FAO Penman-Monteith (Allen *et al.*, 1998) utilizando los datos climáticos registrados en la estación meteorológica del Aeródromo de Bahía Blanca. Los resultados obtenidos son presentados en la tabla.2.4. De acuerdo a estos cálculos, como es previsible, los valores más altos ocurren en diciembre y enero mientras que los más bajos ocurren usualmente en junio y julio.

Delgado *et al.* (2009) llevaron a cabo un análisis temporal y espacial de las precipitaciones en el Sistema Serrano de Ventania utilizando los registros de ocho estaciones meteorológicas de la zona. De acuerdo a la disponibilidad de datos establecieron la comparación entre dos períodos: antes y después de la década de 1970 realizando un análisis de la tendencia y dinámica de la precipitación media mensual y determinando la precipitación anual y su comportamiento para ambos períodos. Determinaron que la precipitación máxima anual en el período posterior a 1970 se aproxima a 1.400 mm anuales, superando los 1.600 mm anuales en períodos muy lluviosos, como ser el año 2001. Establecieron además que la distribución espacio – temporal de las precipitaciones en el Sistema Serrano de Ventania expresa una línea de tendencia negativa, indicando un impacto sobre las actividades humanas y los ecosistemas regionales, debido a la disminución del agua disponible. Señalaron, por otra parte, que la merma en cuanto a disponibilidad del recurso hídrico genera un déficit en la recarga temporal de acuíferos. Un gráfico obtenido del trabajo citado mostrando la precipitación acumulada anual para la estación Hogar Funke (una de las estaciones meteorológicas analizadas) y su línea de tendencia en el período posterior a 1970 es presentado en la figura 2.7.

Tabla 2.3 Promedios mensuales de las variables climáticas registradas en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca

FECHA	TEMPERATURA		HUMEDAD RELATIVA		PRESIÓN ATM.	VELOCIDAD DEL VIENTO	NUBOSIDAD
	DIARIA MÁXIMA [°c]	DIARIA MÍNIMA [°C]	DIARIA MÁXIMA [%]	DIARIA MÍNIMA [%]	DIARIA [hPa]	DIARIA [Km.h ⁻¹]	DIARIA [%]
2000-03	23,3	14,2	77,5	50,2	1003,4	26,2	56
2000-04	19,9	9,7	88,0	54,5	1006,5	23,3	61
2000-05	14,7	7,0	91,6	67,5	1008,5	23,7	43
2000-06	13,0	4,9	90,6	68,7	1004,4	23,8	40
2000-07	10,6	2,4	87,3	64,2	1007,9	27,1	41
2000-08	12,9	3,1	84,6	55,5	1007,2	27,9	48
2000-09	14,8	5,3	85,7	54,9	1007,5	28,7	47
2000-10	17,5	8,6	84,6	56,7	1006,9	26,6	46
2000-11	22,3	10,6	75,3	40,1	1002,3	28,6	57
2000-12	27,4	14,9	60,6	23,1	999,2	31,9	67
2001-01	29,4	16,9	68,8	29,9	1000,0	32,7	49
2001-02	29,3	17,6	72,0	35,7	999,7	29,7	68
2001-03	24,5	15,0	82,9	50,3	1004,7	24,9	59
2001-04	18,6	9,4	87,2	57,0	1005,8	22,6	57
2001-05	14,4	7,3	90,3	70,3	1007,3	20,7	38
2001-06	12,9	4,6	90,1	64,5	1008,8	25,3	50
2001-07	10,9	3,0	85,8	62,8	1006,5	27,0	36
2001-08	14,7	6,9	86,0	62,9	1007,6	22,1	47
2001-09	15,2	6,2	85,1	59,2	1010,3	25,1	47
2001-10	19,3	11,1	92,4	69,0	1006,5	25,7	34
2001-11	22,9	11,8	82,5	43,8	1002,8	25,4	64
2001-12	26,6	14,7	72,2	40,5	1002,5	30,9	62
2002-01	27,5	15,9	81,2	41,7	1002,2	30,4	45
2002-02	26,7	14,8	77,0	40,2	1003,5	26,5	67
2002-03	23,1	12,8	80,0	44,9	1002,9	21,9	51
2002-04	18,3	9,3	84,3	56,8	1004,7	24,7	62
2002-05	15,6	7,3	88,6	67,0	1004,5	24,1	44
2002-06	11,2	1,5	83,4	59,8	1008,5	24,3	57
2002-07	11,8	2,8	86,3	63,1	1008,8	22,0	46
2002-08	13,0	6,0	84,9	61,7	1004,6	24,9	29
2002-09	16,1	6,5	85,4	57,1	1006,5	20,3	46
2002-10	20,8	10,8	83,6	52,4	1001,6	24,9	50
2002-11	22,9	12,5	82,3	48,0	1000,9	25,2	52
2002-12	26,8	15,3	78,5	44,7	1002,0	29,5	51
2003-01	29,6	17,0	72,5	34,5	998,9	28,6	65
2003-02	26,8	15,7	75,6	40,3	999,7	28,3	69
2003-03	26,3	14,3	76,8	44,4	1004,4	26,5	60
2003-04	17,9	8,9	86,4	59,2	1008,3	17,7	43
2003-05	16,5	7,1	86,0	56,4	1006,4	23,2	53
2003-06	13,7	5,3	83,0	56,6	1005,5	24,9	42
2003-07	12,5	2,3	80,7	53,8	1008,0	21,3	57
2003-08	13,3	3,3	80,8	53,4	1011,1	20,2	58
2003-09	17,3	6,9	76,1	46,3	1007,7	21,7	43
2003-10	21,0	10,7	79,9	50,3	1003,6	23,1	53
2003-11	23,8	13,3	72,9	39,6	1001,0	22,1	64
2003-12	26,1	14,4	63,0	27,0	999,2	23,7	63
2004-01	29,6	17,5	66,7	32,3	1002,2	23,3	53
2004-02	25,5	14,8	77,3	43,2	1005,7	19,9	44

FUENTE: Oliveira et al. (2008)

Tabla 2.3 (cont). Promedios mensuales de las variables climáticas registradas en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca

FECHA	TEMPERATURA		HUMEDAD RELATIVA		PRESIÓN ATM.	VELOCIDAD DEL VIENTO	NUBOSIDAD
	DIARIA MÁXIMA [°c]	DIARIA MÍNIMA [°C]	DIARIA MÁXIMA [%]	DIARIA MÍNIMA [%]	DIARIA [hPa]	DIARIA [Km.h ⁻¹]	DIARIA [%]
2004-03	26,5	16,5	74,3	42,6	1003,7	21,2	33
2004-04	19,3	11,2	82,7	57,8	1004,0	18,7	36
2004-05	13,8	4,5	84,6	48,4	1013,6	15,9	49
2004-06	14,0	6,0	84,3	46,6	1004,9	22,1	56
2004-07	13,0	5,2	82,5	55,1	1007,2	20,6	56
2004-08	14,0	5,7	87,4	57,2	1009,7	17,2	59
2004-09	18,6	7,9	74,0	34,4	1006,7	20,7	69
2004-10	19,6	9,6	84,1	45,9	1003,6	22,4	60
2004-11	23,3	13,2	83,0	43,1	1004,5	18,7	59
2004-12	27,2	17,1	78,4	37,8	1001,3	21,9	69
2005-01	28,5	18,2	66,5	28,4	1000,4	23,6	80
2005-02	27,9	18,3	80,8	43,8	1004,4	16,6	65
2005-03	25,6	15,0	75,9	33,5	1003,6	18,0	80
2005-04	20,8	9,3	77,3	32,2	1006,3	18,3	81
2005-05	17,1	7,5	75,4	39,7	1002,4	18,9	65
2005-06	12,5	5,6	86,1	58,0	1006,9	17,7	50
2005-07	12,8	4,3	87,9	58,1	1009,5	17,7	54
2005-08	13,7	6,1	85,2	48,2	1007,9	20,5	49
2005-09	17,4	6,9	84,3	39,4	1011,0	17,2	68
2005-10	20,7	9,8	71,9	29,8	1006,4	18,6	68
2005-11	25,5	14,8	66,2	27,8	1001,5	19,9	72
2005-12	25,5	15,0	73,0	28,1	995,8	19,1	68
2006-01	28,4	18,0	66,9	27,1	1001,6	20,3	79
2006-02	27,9	18,4	77,7	38,0	1002,3	21,5	71
2006-03	24,7	14,0	76,4	35,2	1003,1	22,3	78
2006-04	22,2	12,5	79,0	37,3	1004,8	22,0	73
2006-05	16,0	6,2	82,0	44,7	1011,3	19,4	60
2006-06	13,1	4,9	85,3	51,9	1006,9	19,8	52
2006-07	14,2	6,2	81,0	48,2	1005,0	22,4	58
2006-08	15,3	4,9	78,6	38,8	1006,6	18,3	66
2006-09	18,8	7,5	69,0	29,4	1006,5	19,0	71
2006-10	20,8	11,3	80,2	40,0	1003,8	22,4	68
2006-11	24,8	13,7	62,1	25,9	1003,4	24,3	80
2006-12	28,8	18,6	65,6	26,6	999,5	26,9	75
2007-01	29,2	18,8	71,3	32,1	1001,0	28,9	76
2007-02	27,4	16,4	82,2	43,4	1001,3	26,2	67
2007-03	24,1	14,9	86,1	50,3	1003,6	28,1	70
2007-04	21,8	11,3	84,8	48,1	1004,7	22,0	81
2007-05	14,0	5,1	86,8	50,6	1009,0	23,8	68
2007-06	14,0	2,0	80,7	40,5	1005,0	21,4	79
2007-07	11,6	1,0	77,5	42,0	1006,5	20,2	78
2007-08	13,3	2,8	83,4	46,5	1011,3	21,3	65
2007-09	18,0	9,4	84,1	50,8	1008,2	26,7	63
2007-10	21,6	12,0	82,3	46,7	1003,3	23,6	68
2007-11	23,1	12,0	74,6	39,1	1001,5	26,3	76
2007-12	28,9	16,5	68,7	33,1	1000,7	24,9	81
2008-01	29,6	19,5	72,7	41,6	1001,9	25,7	70
2008-02	28,8	18,8	80,5	45,8	1002,6	24,0	71

FUENTE: Oliveira et al. (2008)

Tabla 2.4. Evapotranspiración de referencia mensual (mm.mes^{-1}) calculada utilizando datos climáticos registrados en la estación del Aeródromo de Bahía Blanca

AÑO	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Total
2000			155,8	123,8	85,1	80,0	79,1	94,5	96,1	99,7	148,1	237,3	
2001	237,3	201,5	149,3	112,4	80,2	87,1	83,9	95,7	87,3	73,6	130,4	181,9	1520,6
2002	176,9	161,2	147,8	119,2	94,2	89,9	86,2	85,7	91,2	117,7	122,0	161,2	1453,3
2003	207,9	166,7	183,8	98,3	116,8	96,6	103,1	103,7	116,1	125,1	140,3	190,2	1648,5
2004	194,9	135,4	166,8	108,0	105,5	116,1	105,1	99,4	141,2	121,2	118,2	154,2	1566,1
2005	201,5	130,2	181,4	167,0	148,6	94,3	99,3	106,5	121,6	148,4	162,7	153,9	1715,4
2006	189,1	160,2	185,0	171,1	130,1	104,0	123,3	131,0	150,8	140,9	190,2	219,0	1894,9
2007	220,0	158,1	155,5	151,8	117,8	130,6	120,4	115,2	126,3	135,9	153,6	195,9	1781,3
2008	189,2	163,5											
PROMEDIO	202,1	159,6	165,7	131,5	109,8	99,8	100,1	104,0	116,3	120,3	145,7	186,7	1654,3

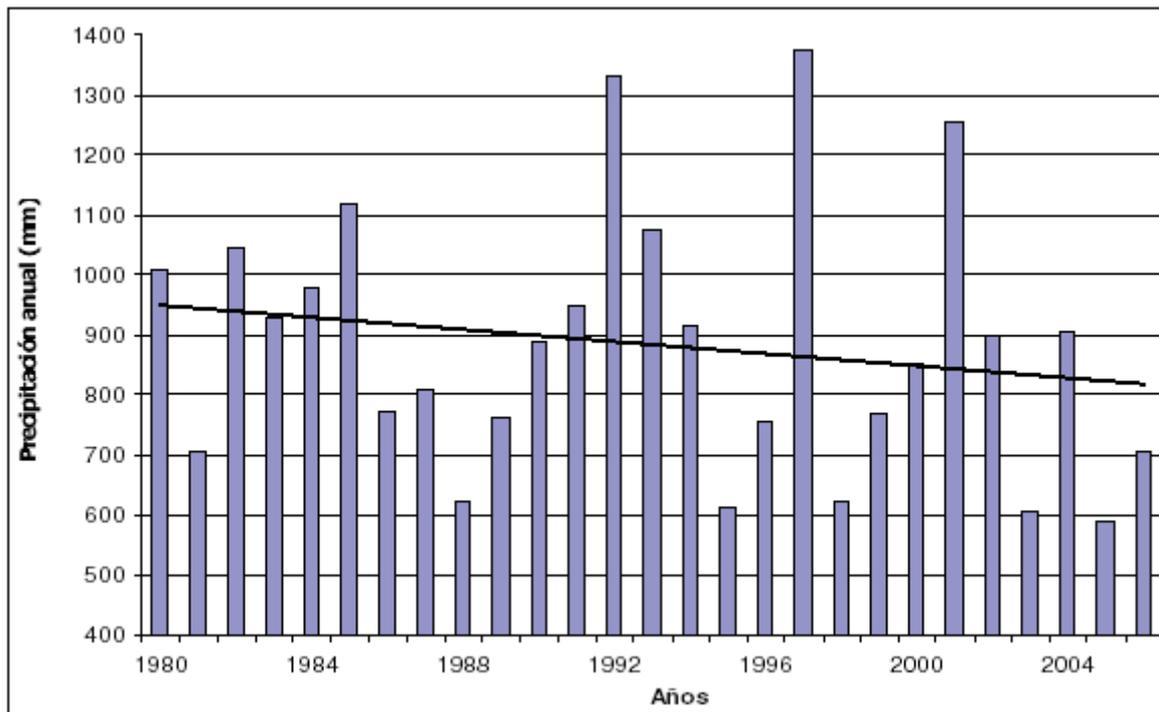
FUENTE: Delgado *et al.* (2009)

Figura 2.7 Precipitación acumulada anual para la estación Hogar Funke y su línea de tendencia

Respecto a las ciudades, la modificación más importante del clima por efecto de la urbanización es la aparición de temperaturas más elevadas en la parte central de las mismas dando lugar a un núcleo más cálido o *isla de calor* que decrece hacia la periferia. Experiencias realizadas en la ciudad de Bahía Blanca han mostrado que en invierno la ciudad origina una isla de calor con pequeños gradientes de temperatura (1°C) mientras que, por el contrario, en verano genera una "isla fría" con un núcleo más fresco (-3°C); presentando, por otra parte, variaciones espaciales importantes en otoño y primavera. La humedad relativa tanto en condiciones diurnas como nocturnas es menor en la zona urbana que en la periférica, sin variaciones espaciales significativas, si bien los valores del día son más bajos. Por otra parte Bahía Blanca se caracteriza por ser ventosa con flujo predominante de los sectores Norte y Noroeste y velocidades medias de 24 Km.h^{-1} . La rugosidad urbana, la canalización de los vientos y la influencia de la isla de calor

modifican la velocidad y la dirección del viento, con una notable aceleración de flujo en torno de los edificios (Capelli de Steffens *et al.*, 2006).

Debido a sus características climáticas la región de estudio ha sido definida como de transiciones diversas ya que las menores precipitaciones a lo largo del eje NE-SO articulan con las características de los suelos, siendo agentes esenciales para su formación (Casagrande y Conti, 1980 en Melo, 2004), demostrando también que la naturaleza transicional de esta zona no es solamente climática. Por otra parte, en términos de vegetación convergen tres provincias geográficas: Espinal, del Monte y Pampeana, siendo la última la de mayor predominio (Bróndolo *et al.*, 1994)

En la actualidad los efectos de esta transición climática son reflejados en la producción anual de las cosechas la cual decrece hacia el oeste, cuando largos inviernos secos son perjudiciales para la vegetación herbácea. Por otra parte, altos niveles de humedad durante el corto verano han permitido una forestación xerófila compuesta por especies caracterizadas por raíces suficientemente profundas como para establecerse. Esta situación es favorecida por la presencia de suelos arenosos que facilitan la penetración del agua, la cual es concentrada en topografías donde las especies arbóreas se encuentran agrupadas. Hacia el Este, cerca del área de Bahía Blanca, el régimen más balanceado de lluvias favorece la cobertura vegetal discontinua de vegetación xerófila, con raíces lateralmente desarrolladas (Bruniard, 1997). En esta localidad, la humedad del suelo se agota desde fines de octubre hasta Diciembre (83,36 mm) y desde entonces hasta marzo hay un déficit de 199,03 mm (Campos *et al.*, 2000).

2.4 Caracterización pedológica

La morfología que domina el sector de la provincia de Buenos Aires en la cual se inserta el área de estudio es el borde de la estepa, pradera o tierras de pastura pampeanas (Bruniard, 1997).

Peña Zubiate y Maldonado Piñedo (1980) llevaron a cabo la caracterización de los suelos de la región, basados a su vez en la "Soil Taxonomy" del Departamento de Agricultura de Estados Unidos, encontrando el desarrollo de Molisoles, Entisoles y Aridisoles, siendo los Molisoles los predominantes.

Estos suelos a su vez están subdivididos en planicie calcárea, sierras y valles y planicie arenosa. El área que ocupan está limitada por las isoyetas de 500 mm al oeste y de 700 mm al este, poseen buen contenido de materia orgánica, textura franco arenosa, estructura en bloque y fertilidad apropiada. Muchos de ellos presentan a cierta profundidad una capa de calcreta ("tosca"), lo cual, en algunos casos, puede ser útil para evitar la pérdida de humedad del suelo por percolación. Otros suelos también presentan una constitución arenosa pero sin niveles de tosca en su perfil y con una mayor permeabilidad. Algunos suelos se han desarrollado a partir de sedimentos limo-arenosos sobre un sustrato calcáreo; la mayoría de ellos presenta un grado de erosión moderado.

La humedad de la región está demarcada por las isoyetas de 700 mm, las cuales se asocian a suelos Brown Chernozem (subgrupos Aridic Boroll) y sostienen la vegetación de la pradera. Hacia el oeste, la escasez progresiva de humedad y la predominancia de suelos arenosos origina las formaciones fitogeográficas que circundan

las tierras de pastura pampeanas y determinan la transición o ecotonos hacia áreas semidesérticas (Araoz, 1975), dando origen a la Provincia Espinal (Cabrera, 1958).

Recientemente, Oliveira y colaboradores (2008) realizaron la descripción pedológica de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca basados en el Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires de la República Argentina (INTA-CIRN, 1989).

El Mapa está subdividido en hojas cartográficas regionales de las cuales, para describir el área de estudio, fue utilizada la hoja IGM 3963 correspondiente a la región de Bahía Blanca (38° S a 40° S y 61°30' O a 64°30'O).

El Mapa expone el inventario de los suelos de la totalidad de la provincia de Buenos Aires delimitando las Unidades y Subunidades geomorfológicas y mostrando la distribución geográfica de las unidades cartográficas y de los dominios edáficos distinguidos en el territorio provincial.

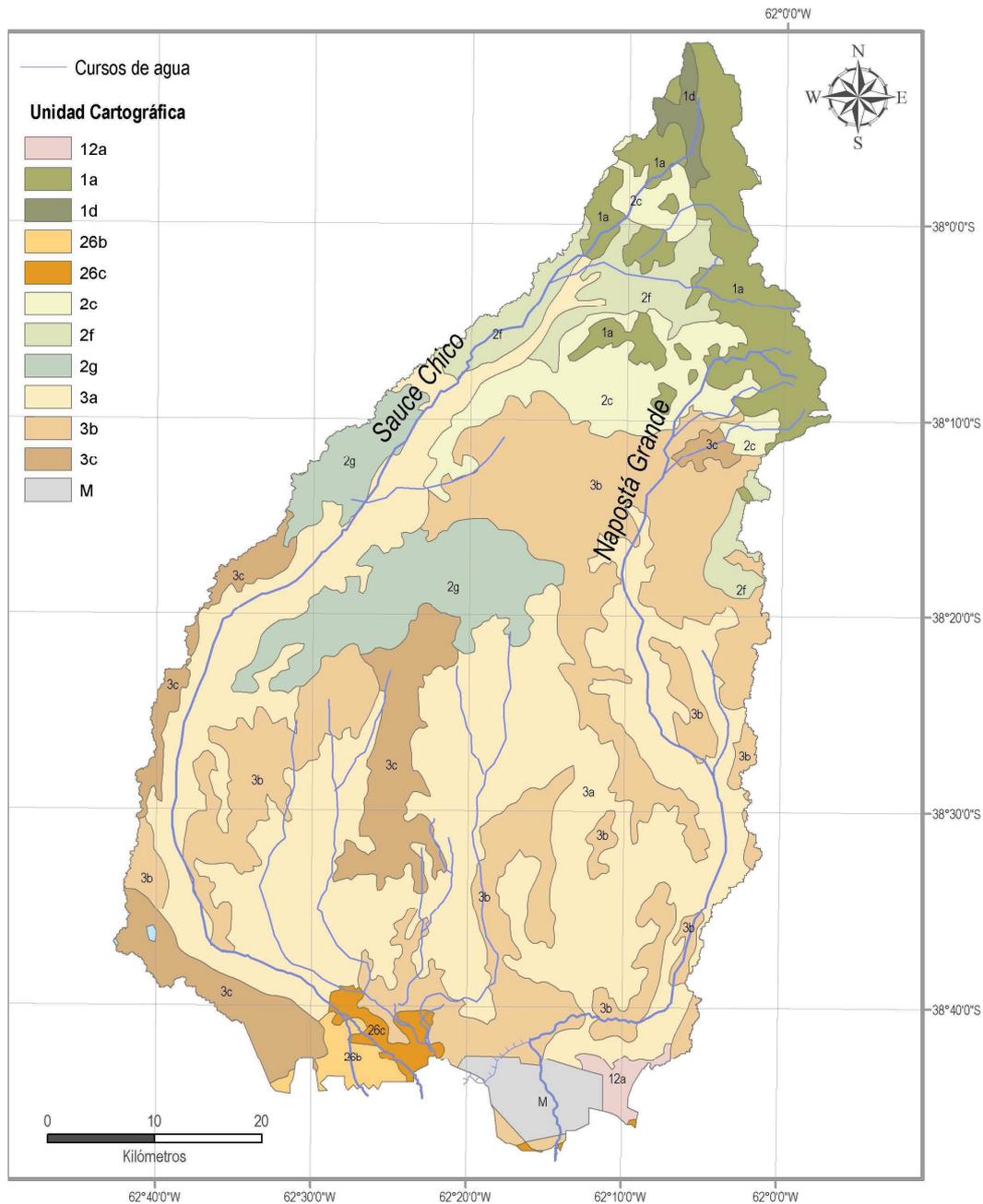
Los dominios edáficos son definidos como regiones donde predominan determinados subgrupos de suelos (generalmente dos y excepcionalmente uno o tres) y coinciden, en algunos casos, con subunidades geomorfológicas y en otros, son subdivisiones de ellas. Las Unidades cartográficas de suelos son subdivisiones del dominio edáfico y están integradas por una o más poblaciones de suelos vinculadas geográficamente en un determinado paisaje. Comprenden consociaciones, asociaciones o complejos de subgrupos de suelos y sus fases.

El mapa de suelos presenta para cada uno de los dominios edáficos la descripción de las unidades cartográficas, indicando los suelos que las integran y principales limitaciones para su uso (tales como drenaje deficiente, susceptibilidad a la erosión eólica o hídrica, alcalinidad sódica, salinidad, profundidad, pedregosidad y rocosidad) y señalando, en forma esquemática, la posición que ocupa cada suelo en el paisaje. Exhibe, además, las características morfológicas de las unidades taxonómicas (perfiles representativos de todos los subgrupos de suelos reconocidos dentro de cada dominio) según su representatividad. La descripción de los perfiles está acompañada por los datos analíticos físico químicos correspondientes.

De acuerdo con el tipo de unidad cartográfica de que se trate, se mencionan el o los suelos que integran dicha unidad (hasta un máximo de tres). El ordenamiento de los suelos señala la importancia superficial relativa de cada uno de ellos en la unidad cartográfica. Si se señala un solo suelo, se trata de una consociación, entendiéndose que aquel ocupa más del 85% de la superficie de la unidad. Si se nombran dos suelos, al primero se le asigna aproximadamente el 60% de la superficie y al segundo el 40%. Cuando se mencionan tres suelos, al primero se le asigna el 50%, al segundo el 30% y al tercero el 20%.

En el área de estudio, a cada una de las unidades cartográficas presentes le han sido asignadas las características de sus respectivas unidades taxonómicas dominantes. Los suelos que predominan en la región son principalmente Haplustoles, Argiustoles y Argiudoles típicos.

El mapa de las unidades cartográficas de los suelos obtenidas en el citado reporte es presentado, modificado por razones idiomáticas, en la figura 2.8. Una descripción general de esos suelos es encontrada en la tabla 2.5. Las propiedades hidráulicas de los suelos determinadas en el mismo trabajo son presentadas en la tabla 2.6.



Fuente: Oliveira *et al.* (2008)

Figura 2.8 Unidades cartográficas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca

A excepción de los correspondientes al sector serrano, los suelos dominantes en la cuenca del arroyo Napostá Grande se han desarrollado sobre sedimentos recientes por acción primordialmente eólica bajo un régimen de humedad de transición entre údico y ústico según la clasificación de 1976 de van Wambeke y Scoppa (en Carrica, 1998).

Si bien la presencia de suelos evolucionados y en desarrollo en el área señalan una predominancia de los procesos pedogenéticos sobre los morfogenéticos (Cappannini *et al.*, 1974 en Carrica, 1998), su formación ha sido controlada por la geomorfología preexistente, observándose una marcada correspondencia entre las unidades geomorfológicas y los órdenes de los suelos identificados. De esta forma, el 90 % de los

suelos descriptos pertenecen al Orden de los Molisoles, suborden Udoles y Ustoles, y se desarrollan sobre el dominio geomorfológico del Positivo de Ventania y el 10 % restante al Orden de los Aridisoles, Suborden Ortides, ubicados en el Dominio Litoral. El alcance de dichos dominios geomorfológicos será descripto en el inciso 2.7.

Tabla 2.5 Descripción general de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca

DOMINIO EDAFICO	UNIDAD CARTOGRAFICA	UNIDAD TAXONOMICA	%	ORDEN GRAN GRUPO / SUBGRUPO	FAMILIA TEXTURAL	FASE	LIMITACIONES USO DE SUELO		
1	1a	Rock	60				Profundidad		
		M ₁₈ li3	40	Hapludol lítico	franca fina		Rocosidad		
	1d	M ₁₇ tc3i	50	Argiudol típico	franca fina	inclinada	Susceptibilidad a la erosión hídrica		
		M ₁₈ tc4i	50	Hapludol típico	franca gruesa	inclinada			
	2c	M ₁₇ tc3i	50	Argiudol típico	franca fina	inclinada	Profundidad		
		M ₁₇ tc3si	30	Argiudol típico		somera inclinada	Susceptibilidad a la erosión hídrica		
		M ₁₈ pa	20	Hapludol petrocálcico					
		M ₁₇ tc3	50	Argiudol típico	franca fina		Profundidad		
	2	2f	M ₁₇ tc	30	Argiudol típico			Pedregosidad	
			M ₁₈ pa	20	Hapludol petrocálcico				
M ₁₇ tc3			50	Argiudol típico	franca fina				
2g		M ₁₇ tc3s	30	Argiudol típico		somera	Profundidad		
		M ₁₇ tc3s'	20	Argiudol típico		muy somera			
2p		M ₁₇ tc3s'	60	Argiudol típico	franca fina	muy somera	Profundidad		
	E ₂₅ tc	40	Udipsament típico			Erosión hídrica			
3	3a	M ₂₄ tc2	50	Haplustol típico	franca fina		Profundidad		
		M ₂₄ eni	30	Haplustol éntico		inclinada	Erosión hídrica		
		M ₂₄ li	20	Haplustol lítico					
	3b	M ₂₄ tc2s'	50	Haplustol típico	franca fina	muy somera	Profundidad		
		M ₂₁ tc3s'	30	Argiustol típico		muy somera			
	3c	M ₂₄ tc	20	Haplustol típico			Profundidad		
		M ₂₁ tc3s	60	Argiustol típico	franca fina	somera			
		M ₂₄ li	40	Haplustol lítico					
		4a	M ₂₄ en4	50	Haplustol éntico	franca gruesa			Susceptibilidad a la erosión hídrica
			M ₂₄ ens	30	Haplustol éntico			somera	Profundidad
E ₂₃ us	20		Torripsament ústico						
4	4b	M ₂₄ en4	50	Haplustol éntico	franca gruesa		Profundidad - Baja capacidad de retención de humedad		
		E ₂₆ tc3s	30	Ustipsament típico		somera	Susceptibilidad a la erosión hídrica		
		E ₂₆ tc	20	Ustipsament típico					
	4c	E ₂₆ tc	50	Ustipsament típico			Baja capacidad de retención de humedad		
		E ₂₃ us	30	Torripsament ústico			Susceptibilidad a la erosión hídrica		
		E ₂₂ tc	20	Cuarzipsament típico					
12	12a	M ₂₁ tc2	50	Argiustol típico	franca fina		Profundidad		
		M ₂₁ tc3s	30	Argiustol típico		somera	Drenaje pobre		
		F ₂₆ tc	20	Natrustalf típico					
26	26a	E ₁₃ ac3	>85%	Ustifluvent ácuico	franca fina		Drenaje pobre - Salinidad		
	26b	E ₁₃ ac3	60	Ustifluvent ácuico	franca fina		Salinidad - Alcalinidad sódica a prof > 50 cm - Drenaje pobre		
		F ₂₈ tc	40	Natrustalf típico					
	26c	A ₁ ah4	60	Salortid acuólico	franca gruesa		Alcalinidad sódica a prof < 50 cm		
		M ₂₅ tc	40	Natrustol típico			Drenaje pobre		
27	27a	E ₂₅ tc	50	Udipsament típico			Baja capacidad de retención de humedad - Erosión eólica		
		E ₂₂ tc	30	Cuarzipsament típico			Baja capacidad de retención de humedad - Erosión eólica		
		M ₁₈ en	20	Hapludol éntico					
	27c	M ₂₄ en4	60	Haplustol éntico	franca gruesa		Baja capacidad de retención de humedad - Erosión eólica		
		E ₂₆ tc	40	Ustipsament típico					
M	Misceláneas								

FUENTE: Oliveira *et al.* (2008)

Los suelos del sistema serrano se describen como someros; se hallan limitados en profundidad por las rocas paleozoicas, las cuales se encuentran aflorantes o cubiertas por un manto delgado de loess. Están caracterizados por un desarrollo incipiente, con un solo horizonte A en contacto con la roca y ocupan principalmente las pendientes. Son clasificados como Hapludoles líticos y poseen textura franco arenosa a franco arcillosa; son suelos no salinos, bien drenados y sin alcalinidad. En la cuenca del Arroyo Napostá son representados por la Unidad Cartográfica 1a.

Cuando el espesor de estos suelos supera los 50 cm alcanzan a desarrollarse Argiudoles o Haplustoles típicos de fase inclinada, siendo susceptibles a la erosión hídrica (1d); sin embargo, si bien estos suelos se desarrollan en el sector serrano, no se encuentran en la cuenca en estudio.

En el piedemonte se presentan Argiudoles típicos y Hapludoles petrocálcicos (representados por la Unidad Cartográfica 2c). Los primeros se desarrollan en zonas de pendientes mientras que los segundos se ubican en las partes más altas, donde la tosca subaflora (Carrica, 1998).

Los Argiudoles típicos poseen espesor variable, son bien drenados, se caracterizan por una textura franca fina y buen contenido de materia orgánica y son susceptibles a la erosión hídrica.

Carrica (1998) determinó para Argiudoles típicos valores de infiltración básica de 16 y 22 mm.h⁻¹, mientras que ensayos efectuados en el piedemonte de los cerros del Águila y Loma de Zorro, en la cuenca alta, para Hapludoles líticos obtuvo valores de 73 y 190 mm.h⁻¹. En el caso de los Hapludoles considera que el elevado contenido de materia orgánica y su textura franca los hacen estables a la erosión a pesar de que ocupan terrenos con pendientes superiores a 15%. Sostiene, además, que los altos valores de infiltración básica concuerdan con las zonas preferenciales de recarga de los niveles acuíferos.

En la mayor parte de las cuencas media y baja del arroyo Napostá Grande se desarrolla el dominio edáfico 3, coincidente con el Nivel de Planación General. El mayor porcentaje de este dominio está representado por las Unidades Cartográficas 3a y 3b, mientras que la Unidad 3c abarca solo un pequeño área en la porción inferior de la cuenca alta.

La unidad 3a consiste en suelos Haplustoles típicos, de textura fina, ubicados en las zonas de valles, Haplustoles líticos en los interfluvios (Carrica, 1998) y Haplustoles énticos en zonas de pendientes.

La unidad 3b, constituida por Haplustoles y Argiustoles típicos muy someros, se encuentra en las zonas más elevadas del NPG, en las áreas donde la tosca se halla a escasa profundidad. En los planos con tosca más profunda se desarrollan suelos Haplustoles típicos. El escaso espesor de estos suelos y la presencia de tosca constituyen el principal limitante para su uso agrícola puesto que no pueden desarrollarse las raíces, tienen escasa retención de humedad y son susceptibles a la erosión eólica. En estos sectores improductivos se mantiene la vegetación natural de la región.

Los ensayos de infiltración reportados por Carrica (1998) no acusaron valores legibles en zonas de interfluvio, posiciones de loma donde suelen aflorar mantos de tosca y en los que predomina el escurrimiento superficial. En cambio, en sectores de valle en los cuales se desarrollan Haplustoles típicos con espesores cercanos al metro, con buena provisión de materia orgánica y textura arenosa se obtuvieron valores de 180

mm.h⁻¹. Estos valores conciden con la ausencia de vías de escurrimiento superficial y con la caracterización de los valles como zonas de recarga local del acuífero.

En la cuenca baja, en la zona de planicies de inundación del arroyo, al noreste de la ciudad de Bahía Blanca, se desarrollan suelos correspondientes a la Unidad Cartográfica 12a, conformada por Argiustoles típicos y Natrustalf típicos.

En zonas más cercanas a la costa, sobre la plataforma de abrasión también se desarrollan los Natrustoles típicos, asociados a los Salortides acuólicos, conformando la Unidad Cartográfica 26c. Son suelos que presentan drenaje pobre, son salinos y alcalinos y poseen textura franco arenosa. Los ensayos de infiltración básica llevados a cabo en esta zona mostraron valores del orden de 8 mm.h⁻¹ (Carrica, 1998)

Tabla 2.6 Propiedades hidráulicas de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca

Dominio Edáfico	Suelo	Porosidad	Capacidad de campo	Punto de marchitez permanente	Material del horizonte superior (excluido Ap)	Conductividad hidráulica saturada (mm.d ⁻¹)
1	M18li3	0,56	0,28	0,17	10- franco arcilloso	637
	M17tc2	0,47	0,37	0,23	10- franco arcilloso	20
	M18pa3	0,61	0,55	0,31	10- franco arcilloso	410
	M8tc2	0,51	0,40	0,26	10- franco arcilloso	15
	M24en3s	0,40	0,15	0,08	2-arenoso franco	2521
	M17ac3	0,44	0,29	0,17	10- franco arcilloso	77
	M17tc3	0,48	0,33	0,18	6-franco	101
	M28en4	0,40	0,25	0,13	6-franco	327
	M21tc3	0,45	0,28	0,13	6-franco	107
	F5tc3s	0,47	0,33	0,20	6-franco	46
	M1ax2	0,46	0,35	0,20	10- franco arcilloso	24
2	E13mo2	0,45	0,20	0,10	5-arcilloso	113
	M24en4	0,42	0,18	0,09	7-franco arenoso	1749
	E25c	0,37	0,11	0,07	1-arenoso	3703
	M25tc4	0,33	0,33	0,17	6-franco	6
	M18tc4	0,47	0,27	0,20	10- franco arcilloso	42
	M24tc2	0,49	0,38	0,24	10- franco arcilloso	38
	M24li3	0,53	0,39	0,22	10- franco arcilloso	385
	M21tc3s	0,49	0,34	0,19	6-franco	151
	M24en3i	0,44	0,29	0,16	8-franco arcillo arenoso	92
	M21tc2s'	0,50	0,37	0,22	8-franco arcillo arenoso	60
	M17tc3	0,48	0,33	0,18	6-franco	101
3	M18tc2	0,43	0,24	0,11	10- franco arcilloso	203
	M18en4i	0,39	0,25	0,13	6-franco	339
	M24en4	0,43	0,21	0,12	7-franco arenoso	1244
	E23us	0,39	0,12	0,07	1-arenoso	5712
	E26ts	0,41	0,17	0,10	7-franco arenoso	2000
4	E26tc	0,39	0,13	0,06	7-franco arenoso	2509
	E22tc	0,35	0,08	0,04	1-arenoso	3932
	M21tc2	0,45	0,29	0,16	6-franco	167
	F28tc3	0,41	0,21	0,13	7-franco arenoso	442
12	E13ac3	0,49	0,36	0,17	9- franco arcillo-limoso	30
	F28tc3	0,48	0,34	0,17	11-franco limoso	50
	A11ah4	0,45	0,26	0,15	7-franco arenoso	226
	M25tc4	0,46	0,33	0,18	6-franco	39
26	E25c	0,37	0,12	0,06	2-arenoso franco	2201
	E22tc	0,44	0,08	0,03	1-arenoso	4267
	M18en4	0,42	0,21	0,11	8-franco arcillo arenoso	506
	E23tc	0,40	0,14	0,07	2-arenoso franco	1908
	M24ai4	0,45	0,25	0,14	7-franco arenoso	310
	M24en4	0,41	0,19	0,10	7-franco arenoso	1112
	E26tc	0,38	0,15	0,09	7-franco arenoso	2454

FUENTE: Oliveira *et al.* (2008)

Leitão *et al.* (2006) recopilaron la información disponible en el Mapa de Suelos de Buenos Aires sobre datos físicos y químicos de las unidades taxonómicas de la zona a partir de diversos perfiles de suelo. Dicha información se presenta en la tabla 2.7.

Tabla 2.7 Datos físicos y químicos de los suelos de la zona de cursos perennes que desembocan en el estuario de Bahía Blanca

Unidad Taxonómica	Horizonte	Espesor [cm]	C org [%]	N total [%]	Relación C/N	Arcilla (< 2 µm)	Limo (2-50 µm)	Arena (50-2000 µm)	Hum Equiv (%)	Sat agua [%]	CEC _{soil} (T) [meq/100g]
M _{18i} 3	A1	27	2,53	0,273	9	29,0	29,2	40,9	24,7	61	39,5
	Ap	13	4,52	0,434	10	24,6	39,2	36,2	nd	nd	27,4
	A12	18	3,7	0,387	10	25,5	38,7	35,8	nd	nd	29,0
M ₁₇ tc3	B1	8	1,23	0,146	8	28,4	40,7	30,9	nd	nd	25,3
	B2t	26	0,71	0,105	7	31,5	32,9	35,6	nd	nd	26,0
	B3	38	0,25	0,000	0	24,3	36,4	39,3	nd	nd	18,5
	C	37	0,11	0,000	0	18,7	37,7	43,6	nd	nd	15,8
M ₂₁ tc3s	A1	14	2,04	0,141	14	21,3	36,2	42,5	22,6	48	19,7
	B1	9	2,03	0,223	9	24,4	35,4	40,5	24,2	53	24,0
	B21t	20	1,31	0,197	7	29,9	37,8	33,2	28,5	53	27,7
	B22t	15	0,47	0,058	8	26,3	31,5	42,7	27,1	49	26,1
M ₂₄ tc2	Ap	18	2,77	0,29	10	35,1	38,4	26,5	25,5	58	33,2
	B21	19	1,44	0,16	9	39,6	35,2	25,2	26,7	62	30,2
	B22	22	0,44	0,09	5	40,1	27,1	32,8	28,9	63	34,3
	B3	25	0,00	0,000	0	33,0	35,0	32,0	26,0	64	28,6
M ₂₁ tc2	A1	27	2,14	0,182	12	26,0	30,1	43,9	19,3	49	17,7
	B2t	26	0,72	0,098	7	31,2	23,8	45,0	23,1	54	22,3
	B3	25	0,25	0,000	0	21,1	29,5	49,4	16,4	47	17,9
	C	29	0,00	0,000	0	15,7	39,0	43,6	15,4	44	16,5
E ₁₃ ac3	I	31	2,09	0,23	9	27,5	58,1	13,8	42,5	79	nd
	II	25	0,31	0,04	8	23,9	59,1	16,8	37,7	85	nd
	III	56	0,00	0,000	0	26,0	61,0	9,8	47,3	86	nd
A ₁₁ ah4	I	26	1,35	0,127	11	15,2	28,7	56,1	20,3	40	19,9
	II	21	0,3	0,044	7	21,2	23,3	55,2	20,9	36	20,8
	III	33	0,29	0,045	6	24,0	22,4	46,0	24,6	43	18,3
E ₂₅ tc	Ap	30	0,59	0,06	10	7,9	6,8	85,3	11,9	27	4,3
	AC	44	0,36	0,053	7	8,2	12,0	79,8	9,1	24	4,0
	C	80	0,00	0,000	0	4,9	7,7	87,4	1,9	21	2,7
M ₂₄ en4	A1	34	0,95	0,083	11	14,2	18,9	67,0	14,4	0	14,1
	AC	24	0,49	0,054	9	12,4	21,1	66,6	14,3	0	12,7
	C	58	0,22	0,000	0	11,8	17,3	70,9	11,7	0	10,4
E ₂₆ tc	A	50	0,43	0,05	9	13,6	8,0	77,9	8,0	33	12,5
	C	72	0,00	0,000	0	11,1	6,0	82,9	6,3	24	8,8

FUENTE: INTA-CIRN (1989) en Leitão *et al.* (2006)

2.5 Cobertura del Suelo

La cobertura del suelo juega un rol significativo tanto en la vulnerabilidad de los acuíferos, en los paisajes agrícolas y en la susceptibilidad a la erosión, así como en el impacto que produce la aplicación de agroquímicos sobre la porosidad, textura y contenido de materia orgánica de los suelos. Desde el punto de vista hidrogeológico, el conocimiento de la cobertura de suelo es importante para definir la máxima profundidad del suelo que está sujeta a evapotranspiración (Oliveira *et al.*, 2008)

2.5.1 Vegetación

Desde el punto de vista fitogeográfico, la cuenca se halla incluida en la Región Neotropical, Dominio Chaqueño, Provincia Pampeana, Distrito Pampeano Austral. El tipo de vegetación natural es una estepa gramínea, representada por el pastizal (Frangi & Bottino 1995 en Gaspari y Bruno, 2003). Se han reconocido veinticuatro comunidades vegetales, incluyendo varios endemismos.

En la zona de las lomadas suaves se presenta un tipo de vegetación esteparia constituida por hierbas perennes xerófilas, entre las que predominan varias especies del género *Stipa*, como *S. brachychaeta*, *S. dusenii* y *S. trichotoma*. Entre sus matas prosperan plantas invasoras como *Centaurea calcitrapa* (Abre puño), *Cirsium vulgare* (Cardo negro), *Cynara cardunculus* (Cardo de Castilla), *Medicago hispida* y *Trifolium repens*. También conforman esta asociación especies como *Convolvulus arvensis*, *Heliotropium amplexicaule*, *Asclepias mellodora* y *Salpichroa organifolia*. La vegetación en los cursos permanentes y temporarios, desde sus nacientes hasta la confluencia (torrentes y manantiales), es higrófila; está representada por *Senecio bonariensis*, *Juncus microcephalus*, *Scirpus riparius*, *Cortadera dioica*, *Blechnum chilense*, *Melica macra*, *Glyceria multiflora*, *Polypogon elegantus* y *Paspalum quadrifarium*. Entre las hierbas que conforman el pastizal en las sierras, se encuentran *Discaria longispina*, *Eupatorium commersoni*, *Baccharis articulata*, *Baccharis crispa* y *Senecio ventanensis*. En las laderas altas predominan las gramíneas como *Melica brasiliana*, *Stipa pampeana* y *Phalaris angusta*, que se presentan en manchones aislados debido a los numerosos y extensos afloramientos rocosos presentes. En las laderas bajas las gramíneas se asocian con *Piptochaetium* sp. La vegetación de las cimas de los cerros es muy pobre, de porte bajo y con pocos representantes, entre ellos *Plantago bismarckii* y algunos líquenes como *Usnea hiceronymi*. La vegetación arbustiva de esta zona la conforman las especies *Grindelia buphtalmoides* y *Berberis ruscifolia*. La vegetación nativa ha sido completamente modificada como consecuencia de la explotación agropecuaria. Debido a estas actividades se introdujeron especies que se implantan en sitios de pastizal y de altura (*Triticum secale*, *Triticum hordeum*, *Trifolium repens*, *Lolium perenne*, *Dactylis glomerata* y *Festuca alta*). La distribución de las especies arbóreas es escasa y está localizada en cascados de estancias, representada como cortinas y montes (de reparo, de abrigo y ribereños). Las especies aclimatadas de coníferas son *Pinus halepensis*, *Pinus radiata*, *Cedrus deodara*, *Cedrus atlántica*, *Cupressus lusitánica* y *Juniperus communis*. Entre las especies latifoliadas se encuentran *Robinia pseudoacacia*, *Salix* sp., *Ulmus pumila*, *Populus alba*, *Populus nigra*, *Eucalyptus viminalis* y *Celtis australis*. (Gaspari y Bruno, 2003). No se encuentran especies arbóreas indígenas formando masas de importancia, sólo se reducen a bosquecillos de chañar (*Geoffroea decorticans*) asociados con Molle (*Schinus molle*) y Piquillín (*Condalia lineata*).

Figura 2.9 *Stipa brachychaeta*Figura 2.10 *Centaurea calcitrapa*

En la zona de llanura, en los sectores agrícolamente improductivos debido a la presencia de tosca, se encuentra vegetación arbustiva xerófila. Las especies presentes son *Prosopis flexuosa* DC (algarrobo), chañar, piquillín, *Prosopis caldenia* (caldén), *Discaria longispina* (brusquilla), *Prosopis striata* (barba de chivo) y *Larrea divaricata* (jarilla), además de las malezas naturales *Kochia scoparia* (alfalfa criolla), *Carduus acanthoides* (cardo), *Salsola Kali v. tragus* (cardo ruso), *Paspalum quadrifolium* (paja colorada) y *Stipa neesiana* (paja vizcachera). En la zona litoral la vegetación es arbustiva halófila (Carrica, 1998).

Nebbia y Zalba (2007) realizaron la clasificación y el mapeo de las unidades de vegetación presentes en la franja costera de Bahía Blanca, donde identificaron ocho tipos de ambientes naturales: cangrejales, charcos temporarios, zonas intermareales ocupadas por marismas de *Sarcocornia perennis* o espartillares de *Spartina alterniflora*, arbustales bajos de *Allenrolfea patagonica*, arbustales bajos de *Atriplex undulata*, arbustales altos de *Cyclolepis genistoides* y pastizales. En el mismo reporte compararon los valores obtenidos con datos provenientes de estudios fitosociológicos desarrollados en el área entre 1949 y 1950 observando que la composición y estructura de las comunidades se

mantuvo relativamente constante, excepto en el caso del porcentaje de especies exóticas, donde se observa que los valores actuales son superiores en el caso de los tres ambientes de arbustal, lo que podría deberse a efectos de actividades humanas.

Por otra parte, la caracterización de las especies identificadas en esta zona puede hallarse en Celsi y Monserrat (2005) quienes describen como hábitat para *Sarcocornia perennis* (*Salicornia* ambigua, nombre vulgar "jume") el intermareal de zonas de marismas, en tanto que el otro "jume", *Allenrolfea patagonica*, ocupa las partes altas del intermareal arcilloso y *Atriplex undulata* ("zampa crespa") se encuentra conformando matorrales halófilos en las costas de las marismas. Por otra parte, sostienen que *Cyclolepis genistoides* ("matorro negro", "palo azul") es una especie característica de los bordes de las salinas y ríos salados y que se encuentra únicamente desde Bahía Blanca hacia el sur.



Figura 2.11 *Sarcocornia perennis*



Figura 2.12 *Allenrolfea patagonica*



Figura 2.13 *Atriplex undulata*

2.5.2 Sistemas productivos

Respecto a las zonas fértiles, la cobertura del suelo está íntimamente relacionada con el uso del mismo y con la aplicación de los diversos sistemas productivos acorde a las épocas del año. Así, un mismo sector puede tener una cobertura de tipo agrícola en determinadas épocas y en otras mantener el suelo desnudo o preparado para la ganadería.

El Instituto de Tecnología Agropecuaria (INTA-EEAB, 2002) refiere que los sistemas predominantes en el partido de Tornquist son ganadero agrícolas siendo la principal actividad la de ciclo completo y en menor grado la invernada y la cría. El trigo es el principal cultivo, luego le sigue la avena y en menor medida la cebada cervecera. Los cultivos de verano son de escasa significación sobresaliendo el girasol y el sorgo forrajero. En alimentación animal, se utilizan los verdeos invernales y las pasturas perennes coasociadas, con base alfalfa.

La ganadería es el pilar del sistema productivo. La producción es principalmente bovina (invernada - recría - tambo) básicamente sobre pasturas cultivadas plurianuales y verdeos, en rotación con cultivos de cosecha adaptados climáticamente y a las limitaciones del suelo. La fase ganadera comprende cuatro o más años de pasturas cultivadas plurianuales. Cuando éstas se degradan, se inicia la fase agrícola de uno a tres años de cultivos de cosecha. Este tipo de producción se destina a tierras con moderadas a severas limitaciones que restringen la elección de los cultivos y requieren la aplicación de prácticas especiales de conservación y manejo para mantener su nivel productivo.

De acuerdo con el organismo citado, en la zona agroecológica de Bahía Blanca, en términos generales, la aptitud de los suelos del área ha sido definida como ganadero agrícola, siempre en rotación. El sistema de producción actual es mixto, basado en una ganadería vacuna que se orienta desde la cría a invernada, según las zonas.

En cuanto a la agricultura, el trigo es el principal recurso del área. Durante la última década la actividad se expandió a causa de factores económicos y climáticos provocando, en muchos casos, el uso de los suelos por encima de su aptitud productiva y en detrimento de su potencial para la producción, siendo el nitrógeno y el fósforo los nutrientes críticos. En ese sentido, en los últimos años ha sido detectado por el INTA-EEAB (2002) un incremento del uso de nutrientes. Al respecto, Leitão *et al.* (2007) han reportado un contenido elevado de nitratos en el agua subterránea de la cuenca alta del Napostá Grande posiblemente como resultado de prácticas agrícolas deficientes. Andrade *et al.* (2005) han estudiado el efecto del manejo agrícola intensivo en la contaminación del suelo, evaluando la concentración de pesticidas organoclorados y organofosforados y de metales pesados en los suelos de la región. Estas autoras determinaron que los contenidos de pesticidas organoclorados y organofosforados son mayores en los suelos dedicados a la horticultura intensiva que en los que se cultiva trigo, soja y girasol. Sin embargo, el contenido de metales pesados es mayor en estos últimos debido a la mayor dosis de fertilización y depende más de los manejos agrícolas que de la naturaleza del material de partida, superando los niveles indicados en la bibliografía para suelos desarrollados sobre iguales materiales de partida.

La aptitud de los suelos se clasifica con respecto a tipos específicos de utilización, dado que cada sistema productivo tiene sus propias exigencias como por ejemplo de profundidad del suelo, de drenaje, disponibilidad de humedad, etcétera.

Hacia el noroeste se encuentran suelos de aptitud ganadero agrícola con tierras aptas para producción de pasturas que permiten ciclos cortos de cultivo de cosecha y suelos con aptitud ganadera en el sudeste con tierras aptas para la producción de pasturas o implantadas, con receptividad de una unidad ganadera entre 5 y 10 has.

Los sistemas productivos preponderantes de la zona son mixtos, ganaderos agrícolas, con producción de carne sobre la base de la actividad ciclo completo y cría y en menor escala la invernada y el tambo. La actividad ovina se encuentra en franco retroceso y su presencia, aunque escasa, es justificada para el consumo familiar. Los principales cultivos son el trigo y girasol y en menor escala la cebada cervecera.

Diagramas presentando el porcentaje correspondiente a los sistemas productivos en la región de Bahía Blanca pueden observarse en la figura 2.14.

La variación del tipo de cobertura del suelo en función de los cultivos en las distintas épocas del año puede visualizarse en la tabla 2.8, donde se presenta un diagrama de los períodos de siembra y cosecha de cada especie. La información presentada fue obtenida por cortesía del Ingeniero Agrónomo Jorge Lusto, del Departamento de Agronomía de la Universidad Nacional del Sur de Bahía Blanca.

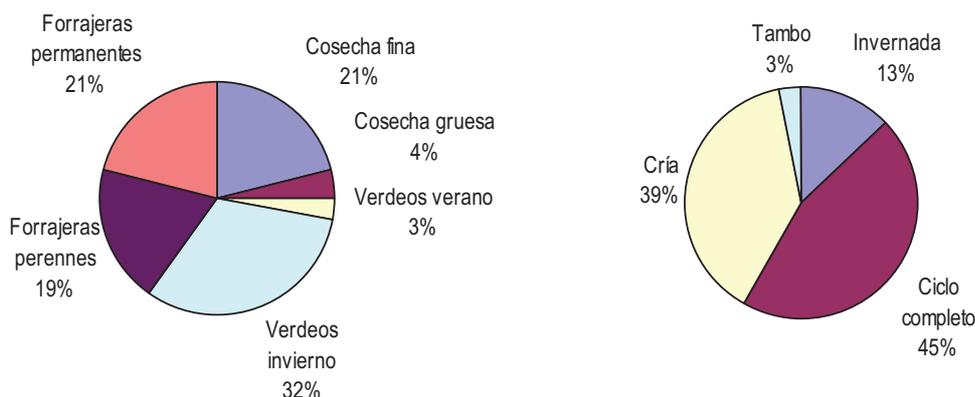
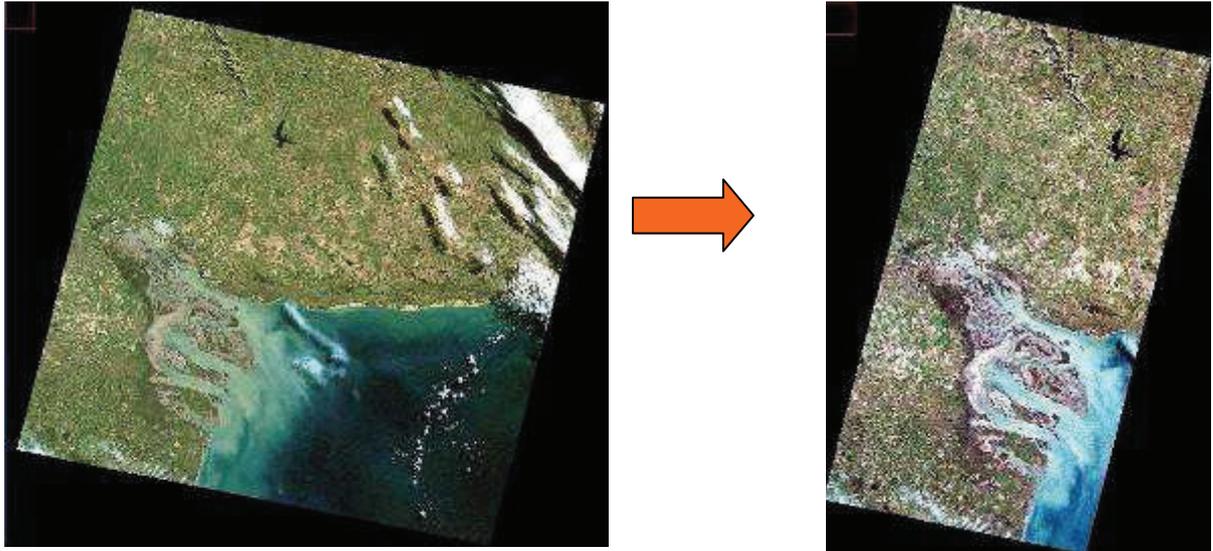


Figura 2.14 Porcentaje de los distintos tipos de producción agrícolas y ganaderos desarrollados en la región de Bahía Blanca

Tabla 2.8 Periodos de cultivo de las distintas especies que prevalecen en la región de Bahía Blanca

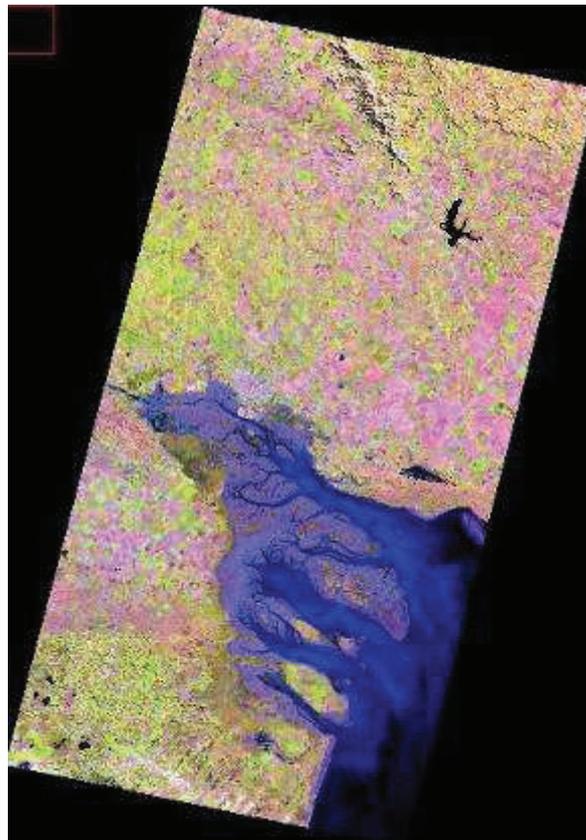
Cultivo	Siembra óptima	Cosecha
Trigo	mediados de mayo a fines de junio	fin de diciembre a mediados de enero
Avena	mediados de mayo a fines de junio	diciembre
Cebada forrajera	mediados de mayo a fines de junio	diciembre-enero
Cebada cervecera	junio	diciembre
Centeno	junio	diciembre-enero
Maiz	mediados de octubre-noviembre	marzo a mayo
Sorgo granífero	noviembre-diciembre	marzo a mayo
Girasol	mediados octubre-noviembre	marzo-abril
Soja	fin de octubre a diciembre	marzo a mayo
Verdeos invierno	Siembra	Aprovechamiento
Avena/cebada forrajera	mediados de febrero-marzo	hasta octubre
Verdeos Verano	Siembra	Aprovechamiento
Maiz forrajero	octubre a diciembre	hasta mayo
Mijo/moha	Variable de acuerdo a características de cada cultivo	

Leitão *et al.* (2006) elaboraron una clasificación supervisada de la cobertura del suelo de la región en estudio utilizando una imagen satelital Landsat del día 18 de Abril de 2004, la cual fue obtenida por personal del Instituto Argentino de Oceanografía de Bahía Blanca. Para la clasificación de la vegetación seleccionaron un subset correspondiente al área circundante al Estuario de Bahía Blanca (Fig. 2.15) y utilizaron una imagen de bandas 3, 4,5, (Fig. 2.16).



Fuente: IADO en Leitão *et al.* (2006)

Figura 2.15 Imagen Satelital Landsat y subset del área clasificada



FUENTE: Leitão *et al.* (2006)

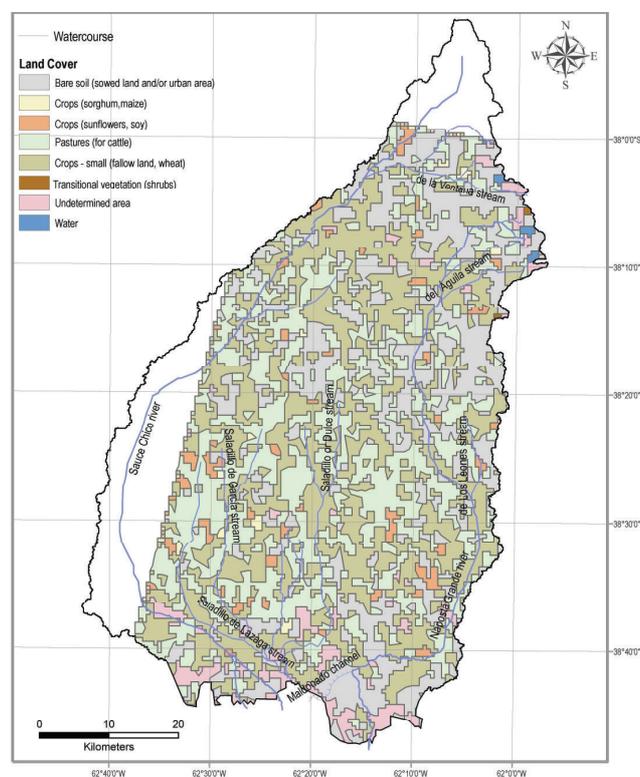
Figura 2.16 Imagen satelital Landsat, bandas 3, 4,5 seleccionadas para la clasificación de la vegetación

Esta imagen fue seleccionada por ser la más reciente al momento del estudio y la que mejor representaba las características del verano, estación durante la cual fue observada el área para efectuar la clasificación supervisada de la cobertura de suelo (Marzo 2006). Esta concordancia es muy importante debido a que tanto el uso del suelo

como la cobertura del mismo, los cuales están estrictamente relacionados a las actividades agrícola-ganaderas, varían según se ha visto, de acuerdo a la estación del año (tipos de cultivos y preparación de la tierra para la agricultura y la ganadería).

Para la clasificación supervisada, fueron seleccionadas clases específicas conforme a las características más representativas de cada una de ellas. Las clases seleccionadas fueron: Suelo desnudo (tierra sembrada y/o área urbana), Cosechas pequeñas (barbecho, trigo), Cosechas (sorgo, maíz), Cosechas (girasol, soja), Pasturas (para ganado), Marismas (*Spartina alt*, *Sarcocornia per*), Planicies de arena-bancos de arena-playas, Planicies de marea, Vegetación transicional (shrubs), agua, agua (agua + sedimentos).

Los resultados obtenidos por Leitão *et al.* (2006) y reproducidos en Oliveira *et al.* (2008) son presentados en la figura 2.17.



Fuente: Leitão *et al.* (2006)

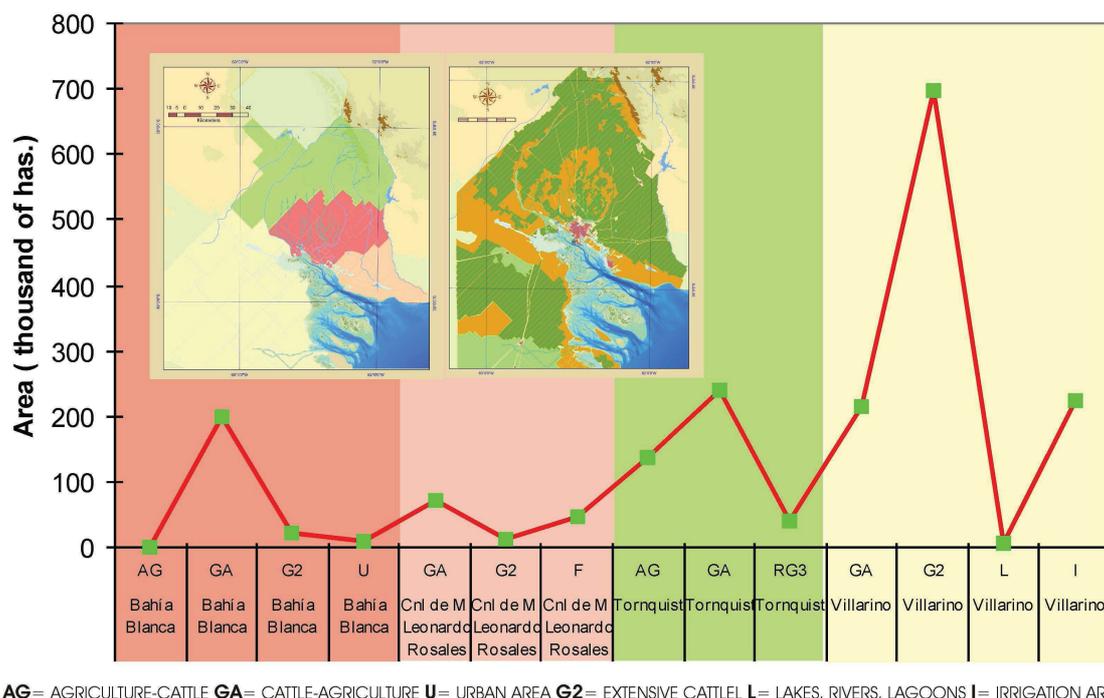
Figura 2.17 Cobertura de suelo en la región del estuario de Bahía Blanca

2.6 Usos del Suelo

Las actividades humanas ejercen una cierta presión sobre parte del entorno natural que causa un cambio de sus componentes y/o de su estado total, generando un impacto ambiental. Las presiones existentes en sistemas costeros o estuariales como el del área de estudio, pueden ser divididas en cuatro grupos: (i) contaminación, comprendiendo descargas urbanas, industriales, agrícolas y de acuicultura; (ii) alteración del régimen hidrológico, incluyendo abstracción de agua, regulación de flujo y actividades de restauración; (iii) cambios de la morfología, incluyendo recuperación de tierra e infraestructuras; y (iv) la biología y sus usos, que incluyen toda la clase de explotación de

recursos, cambios de la biodiversidad y el esparcimiento (Mateus y Campuzano, 2008). En este sentido entonces, resulta significativo conocer cuáles son las actividades que se desarrollan en el área de estudio, de modo que es conveniente evaluar los aspectos vinculados con el uso del suelo de la zona de influencia tanto desde el punto de vista rural como con respecto al uso urbano e industrial.

Cada uno de los partidos del la región del estuario de Bahía Blanca posee un diferente uso de suelo, de acuerdo a su localización y a sus condiciones ambientales. En la figura 2.18 se muestra el área ocupada en cada uno de los partidos por los diversos usos de sus suelos. A continuación se presenta una somera descripción de lo referido específicamente a los partidos de Tornquist y Bahía Blanca puesto que son aquellos en los que se encuentra inserta la cuenca del arroyo Napostá Grande.



AG= AGRICULTURE-CATTLE GA= CATTLE-AGRICULTURE U= URBAN AREA G2= EXTENSIVE CATTLE L= LAKES, RIVERS, LAGOONS I= IRRIGATION AREA

FUENTE: Melo y Limbozzi (2008)

Figura 2.18 Usos de suelo en los partidos de Bahía Blanca, Coronel Rosales, Tornquist y Villarino

2.6.1 Uso del suelo en el partido de Tornquist

El partido de Tornquist se extiende desde el sector norte del área de estudio y hacia el oeste del sistema de Sierra de la Ventana, ocupando 420.500 hectáreas. El distrito tiene 10.742 habitantes y su principal centro urbano es su capital, Tornquist, con 6.066 habitantes, seguida por las poblaciones de Sierra de la Ventana con 1.514 habitantes y Saldungaray, con 1.292 habitantes. Todas estas poblaciones se encuentran fuera de la cuenca del arroyo Napostá Grande.

La actividad industrial es limitada a una papelera, sobre la margen del río Sauce Chico, cerca de la ciudad de Tornquist. En este partido tienen lugar diversas actividades turísticas y al aire libre; sin embargo, tales actividades tienen su mayor desarrollo en el sector este, fuera del área de estudio. Entonces, en el sector ocupado por la cuenca del

arroyo Napostá Grande, puede considerarse que el uso de suelo está esencialmente dedicado a las actividades rurales.

El paisaje del sector este de las sierras es un ambiente de piedemonte atravesado por una serie de arroyos regionales. En el margen sur tiene lugar un área de discontinuidad topográfica la cual es producto de una secuencia de cárcavas que dan origen a los arroyos intermitentes Saladillo de García, Lazaga y Dulce. Esas condiciones ambientales restringen el uso del suelo.

En las zonas noreste y sur del partido, justamente en las riberas del arroyo, las pendientes abruptas son más aptas para el desarrollo de la ganadería que para la explotación agrícola (Fig. 2.19). En las áreas media y norte la región es plana y uniforme y la principal actividad es la agricultura. En consecuencia, el área total dedicado a la actividad agrícola-ganadera (AG) es de 140.000 ha, el área ganadero- agrícola (GA) es de 230.000 ha y el área ganadera (G) es de 50.000 ha aproximadamente.

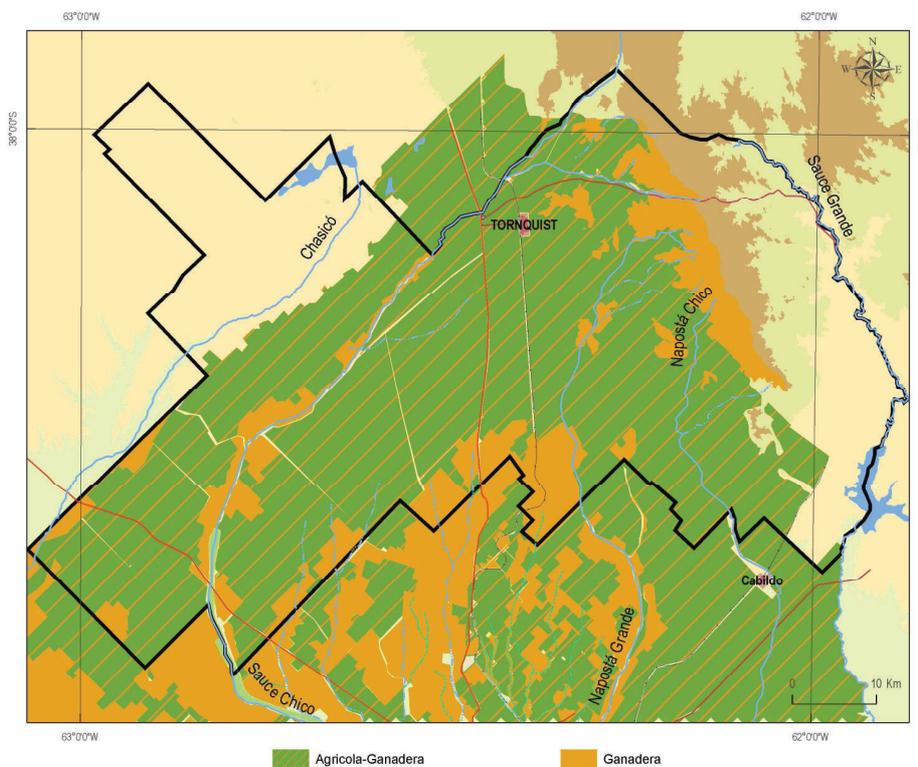


Figura 2.19 Uso rural del suelo en el partido de Tornquist

2.6.2 Uso del suelo en el partido de Bahía Blanca

El partido de Bahía Blanca, con una superficie de 228.000 hectáreas, se encuentra ubicado en el sector norte del canal principal del estuario de Bahía Blanca y tiene una población total de 301.572 habitantes, siendo la capital del partido y el principal centro urbano, la ciudad de Bahía Blanca, la cual concentra 92,3 % de su población con 262.879 habitantes. La localidad de Ingeniero White representa un 3,7 % con 10.486 habitantes, General Cerri tiene 2,9 % con 8.716 habitantes, en tanto que la población de Cabildo constituye el 0,7 % con 2.244 habitantes. Las localidades de Ingeniero White y

General Cerri son consideradas dentro de la periferia de Bahía Blanca mientras que Cabildo es la única localidad del partido que tiene carácter rural.

De todos los partidos que ocupa la región del influencia del estuario de Bahía Blanca, el partido homónimo presenta la mayor diversidad de uso del suelo con 14.146 ha de superficie ocupada por diversas industrias, servicios y un puerto.

El polo industrial y petroquímico localizado en esta zona ocupa un área de 3.000 m² aproximadamente y alberga las siguientes compañías: Petroquímica Bahía Blanca (PBB) y Polisor con diversas plantas de craqueo de etileno (LHCI y LHCII) y producción de polietileno expandido (EPE) y de baja y alta densidad (LDPE y HDPE), Solvay- Indupa con plantas de producción de policloruro de vinilo (PVC), cloro-soda y cloruro de vinilo monómero (CVM), Air Liquide, Mega y Profétil, una refinería de la compañía Petrobras y las plantas de almacenamiento de combustibles de las compañías Shell, Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF) y Transportadora Gas del Sur (TGS) (Fig. 2.20). Existe un muelle especializado para el despacho de cereales perteneciente a la compañía Oleaginosa Moreno y otro embarcadero destinado al manejo de material inflamable localizado en Puerto Galván, cuya ubicación tiene el propósito de aislar las cargas peligrosas del resto de las actividades portuarias. Entre ambos muelles se encuentra ubicada una plataforma petroquímica flotante propiedad de la empresa Polisor.

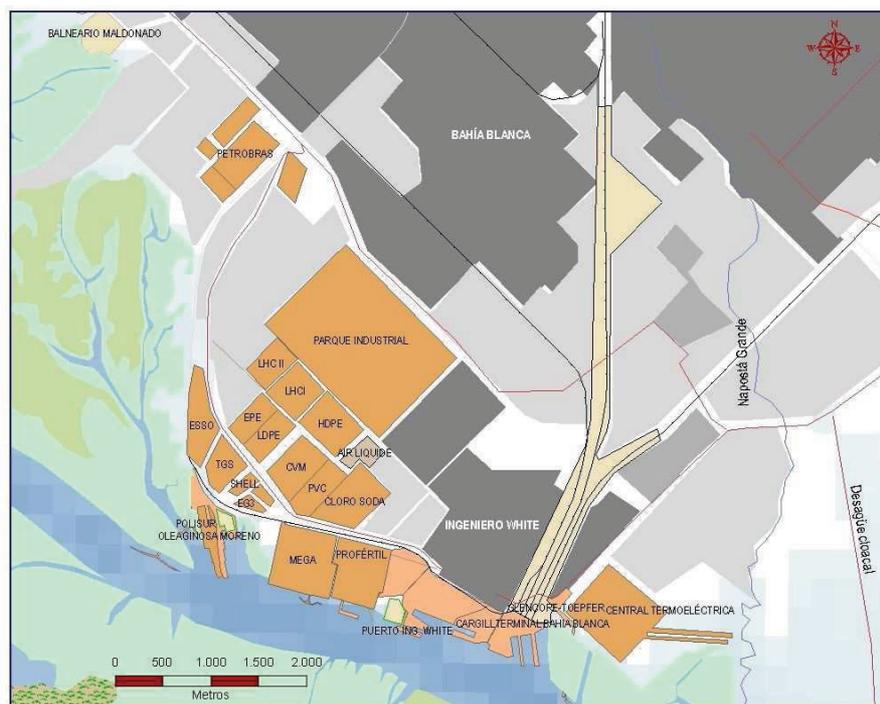


Figura 2.20 Uso del suelo en el área costera de la ciudad de Bahía Blanca

En el puerto de Ingeniero White, de acuerdo al tipo de productos operados, pueden ser diferenciadas dos áreas. La primera está destinada a la carga de cereales, con estaciones especializadas administradas respectivamente por las compañías Platestiba, Terminal Bahía Blanca y Cargill. La otra área está destinada al almacenamiento de mercadería en general. En el puerto también existe un muelle

destinado al amarre de los botes pesqueros y a embarcaciones utilizadas para servicios portuarios. Finalmente, en la zona más al sur del puerto, la Terminal Glencore –Toepfer también administra la carga de cereales y la recepción y transporte de fuel oil destinado a la planta termoeléctrica Luis Piedrabuena, ubicada adyacente a la localidad de Ingeniero White.

El uso rural es determinado por las condiciones topográficas del área (Fig. 2.21). Desde el centro y hacia el oeste del partido, fluyen múltiples cauces a través en esa dirección, mientras que en el mismo sentido las precipitaciones medias decrecen. En consecuencia, se encuentra favorecido un sistema en el cual la ganadería extensiva (G) es predominante, totalizando un área de 30.000 ha. Hacia el este, la ganadería es complementada con la agricultura (GA) siendo el sistema mixto el uso rural dominante en el partido, con 190.000 ha, mientras que el remanente sistema mixto agrícola-ganadero (AG) no es significativo.

Mientras que en las cuencas media y baja del río Sauce Chico existe un importante desarrollo de la actividad hortícola con un total de 75 establecimientos y 45 productores dedicados a dicha actividad (Albaladejo *et al.*, 2000) en la cuenca del arroyo Napostá Grande el área destinada para la misma es menor de 800 ha y en la actualidad hay solo dos productores hortícolas, localizados en la periferia de la ciudad de Bahía Blanca, en los sectores llamados Paraje Los Mirasoles y Aldea Romana, respectivamente.

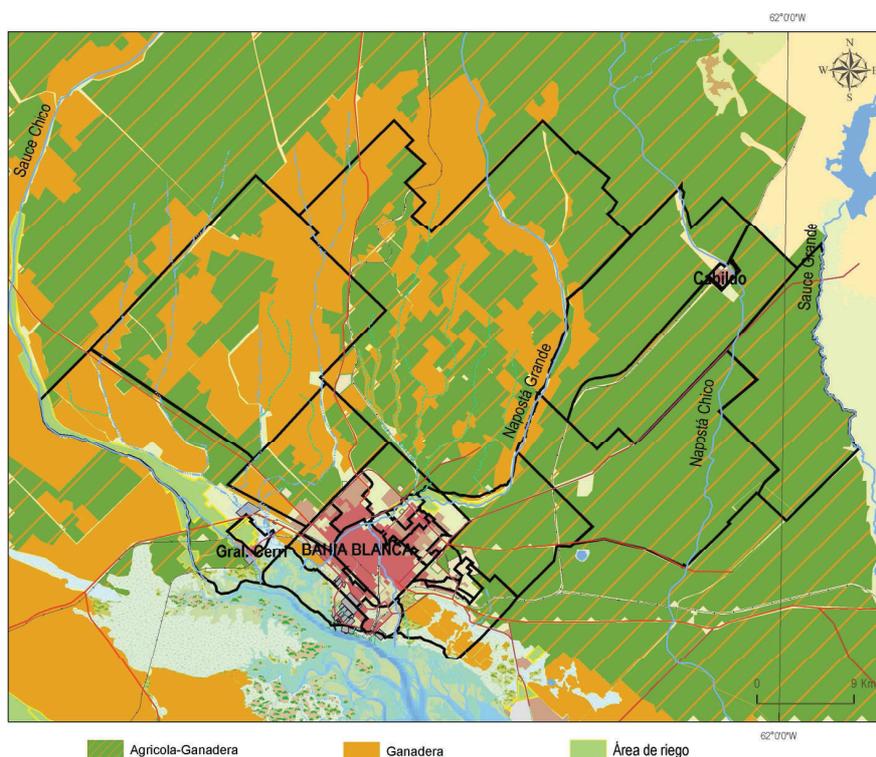


Figura 2.21 Uso de suelo rural en el Partido de Bahía Blanca

2.7 Caracterización Geomorfológica

La cuenca del arroyo Napostá Grande, área de estudio de la presente Tesis, se halla ubicada dentro de dos Dominios Geomorfológicos: el sector llamado Dominio Positivo de Ventania, descrito por González Uriarte (1984), el cual ocupa la totalidad del partido de Bahía Blanca, la porción oeste del partido de Tornquist y un pequeño sector del área serrano del partido de Saavedra y el Dominio Litoral (Carrica, 1998), definido para la zona de desembocadura del cauce. La línea demarcatoria entre ambos dominios está dada por un área en pendiente, denominada escarpa frontal, producto de antiguas acciones erosivas marinas (Tabla 2.9).

2.7.1 Dominio Positivo de Ventania

Dentro del dominio Positivo de Ventania pueden diferenciarse dos unidades principales: el Sistema Serrano y el Nivel de Planación General. Los controles estructurales presentes en la primera de ellas permiten diferenciar a su vez dos unidades subordinadas: Serranías y Cerros y los Valles Intermontanos.

Las Serranías y Cerros están representados por los mencionados encadenamientos de los cordones de Ventana y Curamalal. El diseño de la red de drenaje es dendrítico (De Pedraza Gilsanz, 1996), con sistemas de diaclasas que ejercen un buen control sobre el mismo confiriéndole una clara angularidad y fuertes pendientes que favorecen la escorrentía superficial generando vías de escurrimiento de carácter torrencial (Carrica, 1998).

Entre los cordones serranos se hallan los Valles Intermontanos dentro de los cuales se destacan los valles fluviales, de vertiente, de clásica de sección en V adaptados acorde a la fracturación de las rocas. En estas unidades las pendientes oscilan entre el 8 y el 12%, confiriéndole a los cauces un régimen torrencial intermitente de alta energía. En el piedemonte los cursos en general pierden definición al quedar enmascarados por depósitos coluviales y normalmente desaparecen por infiltración sin formar conos aluviales definidos.

Como consecuencia de la pérdida de energía de la corriente en el piedemonte, el Napostá Grande forma un amplio valle con abundantes depósitos psefíticos de cuarcitas distribuidos en una configuración entrecruzada (tipo "*braided*") con desarrollo de barras longitudinales y transversales exentas de vegetación y un régimen torrencial e intermitente. Aguas abajo, las menores pendientes del cauce generan un diseño del curso de transición con alternancia de tramos rectilíneos y meandrosos encajonados, con barrancas de hasta 5 metros de altura dentro de un amplio valle. En este sector el arroyo conserva su régimen torrencial pero su curso es de carácter permanente (Carrica, 1998)

El Nivel de Planación General, por su parte, representa un 94 % de la cuenca del arroyo Napostá Grande. Esta unidad es considerada una llanura de acuerdo a su altitud y un sediplano de acuerdo a su génesis (González Uriarte, 1984). Se extiende desde los 300-350 msnm en el piedemonte, hasta los 70-80 msnm en el frente de escarpa que limita su extensión por el sur. Presenta una suave pendiente regional hacia el sur, la cual resulta máxima en el sector pedemontano.

Este nivel está conformado por sedimentos loésicos de la Formación La Norma, o "Sedimentos Pampeanos", cubiertos por depósitos eólicos modernos y material

parental de los suelos actuales. Se encuentra solamente disectado por acciones erosivas a lo largo de las vías de drenaje que lo surcan y por algunas depresiones cerradas sin desagüe que alojan temporalmente lagunas reducidas y poco profundas. Estas últimas, probablemente son producto de la solubilización de los niveles calcáreos, fenómeno denominado "pseudokarst".

El techo del "loess pampeano" constituye una superficie de erosión antigua, ondulada con respecto a la actual, presentándose aflorante en posiciones de loma y más profundo en los bajos topográficos. Debido a su amplia distribución areal puede ser considerado como un horizonte guía (González Uriarte, 1984), ya que fosiliza una topografía preexistente y su separación de los depósitos superficiales modernos se produce mediante una discordancia erosiva asociada a un hiato. Las líneas de ruptura de pendiente marcan el comienzo de áreas que conectan este nivel con los inferiores más modernos.

El desarrollo de los suelos está limitado a la presencia de tosca en el subsuelo, estando ausentes donde ésta aflora y presentando espesores cercanos al metro en los bajos topográficos.

Con sentido morfológico, esta gran unidad designada como Nivel de Planación General puede ser subdividida, de acuerdo al eólico superficial, el relieve local y el comportamiento de conjunto del drenaje, en el área de piedemonte y la llanura propiamente dicha, que en este sector tomaría la denominación de Llanura Subventánica (González Uriarte, 1984).

El piedemonte es en realidad una faja transicional que conecta el pie de sierra con la llanura y constituye el sector de recarga preferencial de los acuíferos de la región. Se caracteriza por la presencia de gradientes mayores, procesos coluviales atemperados progresivamente, presencia de laminaciones, eventualmente perfiles de suelos enterrados, un mayor espesor del eólico superficial y, en consecuencia, una muy baja disección del drenaje con frecuente pérdida de los cursos por infiltración. El límite que separa esta área de la Llanura Subventánica, es una suave gradación difícil de precisar.

La Llanura Subventánica se extiende hacia el sur con suave pendiente regional, entre 0,5 y 1% y contiene a los denominados valles fluviales extraserranos y a la escarpa frontal que delimita el dominio del Nivel en esa dirección. Dentro de esta unidad es posible distinguir dos sectores en base al comportamiento de los escurrimientos superficiales: un sector con drenajes integrados de densidad moderada, diseño radial en los cursos de primer orden y dendrítico en los de segundo y aún paralelos en algunos casos y un sector de drenajes no integrados constituido por las depresiones cerradas o bajos topográficos.

En su recorrido a lo largo de la Llanura Subventánica, el Napostá Grande presenta valles más amplios donde es posible distinguir dos niveles de erosión principales bien marcados por líneas netas de rupturas de pendiente. El primero de ellos, denominado nivel superior, delimita al valle principal del arroyo y es producto de la erosión originalmente fluvial sobre los sedimentos loésicos pampeanos, dando como resultado la formación de cornisas de diseño digitado con distinto grado de evolución. Es común la presencia de pequeñas cárcavas producto de la erosión retrocedente de vías de escurrimiento superficial, solamente funcionales después de intensas lluvias, que pierden definición por infiltración en la planicie del valle. Dentro de ésta última, se puede

reconocer un albardón longitudinal arenoso cubierto por suelos bien desarrollados aptos para la agricultura (Carrica, 1998).

El segundo nivel de erosión, o nivel inferior, funcionalmente más activo que el anterior, es provocado por la erosión fluvial del arroyo sobre los sedimentos modernos que rellenan el valle, formando barrancas de 3 a 6 m de altura con respecto a la vaguada. Estos abarrancamientos delimitan y en gran medida acompañan al curso actual del arroyo, el cual se presenta divagante adquiriendo una configuración de meandros que se convierte paulatinamente en rectilínea en el segmento meridional de la cuenca media.

El arroyo no presenta un tramo senil y la profundización de su cauce actual dentro de la planicie del valle señala una clara evidencia del rejuvenecimiento del paisaje, asociado probablemente al comportamiento reciente de la estructura profunda de la cuenca.

Gran parte de la cuenca media se presenta cubierta por un manto eólico reciente, compuesto de arena fina a mediana con o sin transporte actual, equivalente al "Médano invasor" de Tapia (Tapia, 1937)

Su distribución superficial da origen en ciertos sectores a la formación de cadenas de médanos fijos, móviles o semi-móviles, sin alineación marcada y con espesor variable desde uno o dos metros hasta más de quince metros, como se observa por ejemplo en la zona del Puente Canesa. Desde el punto de vista hidrogeológico la importancia de estas geoformas radica en que constituyen zonas de recarga local del acuífero freático, especialmente dentro del valle del arroyo.

Hacia los 50 msnm tiene lugar la escarpa frontal, la cual atraviesa el sector NE de la ciudad de Bahía Blanca con un alineamiento NO-SE provocando importantes desniveles respecto al Nivel de Planación General. Esta discontinuidad topográfica presenta pendientes medias del 5%, está cubierta por depósitos modernos formados por coalescencia de conos aluviales y coluviales y se encuentra disectada por vías de escurrimiento superficial que se accionan solamente durante eventos de lluvias torrenciales.

Al superar la escarpa frontal se marca el comienzo de los conos aluviales, los cuales presentan una pendiente del orden de 7,3 ‰ (Melo, 2004). El arroyo pierde su carácter encajonado formando llanuras más amplias, frecuentemente afectadas por inundaciones durante eventos de crecidas. La construcción en Bahía Blanca de un partidor de caudal del Arroyo Napostá Grande en el Parque de Mayo y del Canal Maldonado ha contribuido a mermar notablemente este fenómeno aguas abajo de su sitio de emplazamiento.

2.7.2.- Dominio Litoral

Denominada por González Uriarte (1984) "Subdominio de la Orla Litoral" y por Carrica (1998) "Dominio Litoral", esta faja que acompaña a la línea de ribera actual posee una amplitud variable pero, en general, no supera los 40 kilómetros. Está integrada por planicies restringidas vinculadas a la acción marina y acumulaciones de tipo coluvial y aluvial en relación con paleocauces.

Dos tipos de unidades geomórfológicas son reconocidas: las antiguas o paleoniveles marinos y las de funcionalidad actual. Las primeras son formas elaboradas principalmente por la acción del mar y están representadas por una plataforma de

abrasión cuya superficie se encuentra parcialmente cubierta por cordones litorales y antiguas playas (Fidalgo, 1983).

La plataforma de abrasión es una zona de erosión marina, labrada por las últimas ingresiones del Holoceno sobre los sedimentos loésicos plio-pleistocénicos. Su escasa pendiente topográfica y espesor de la zona de aireación influyen en la dinámica de las aguas subterráneas de la capa freática marcando un neto predominio de los movimientos verticales de evapotranspiración, evaporación directa e infiltración sobre el escurrimiento lateral (Bonorino y Sala, 1983).

Los cordones litorales están constituidos por pequeñas lomadas, de 1 a 2 metros de altura sobre la topografía circundante, compuestas por limos y arenas con abundante contenido de bivalvos marinos. Las playas son remanentes aislados ubicados entre los cordones litorales y la antigua línea de costa, y han sido elaboradas por el mar en su retroceso al nivel actual.

Los conos aluviales tienen origen fluvial mientras que los coluviales son producto del movimiento en masa de material sobre pendientes favorables para su desplazamiento y se distribuyen al pie de la escarpa frontal. Los primeros son más antiguos y amplios en cuanto a extensión, están relacionados con cauces actuales o con paleocauces y ocasionalmente se encuentran enmascarados por un manto eólico.

Las unidades geomórficas de funcionamiento actual se encuentran en gran medida enmascaradas por las acciones antrópicas desarrolladas en la zona. Entre ellas se pueden distinguir las llanuras aluviales y los rellenos de marea.

Las primeras están formadas por coalescencia de conos aluviales que dan como resultado un área con escasa pendiente que es cubierta durante los desbordes del arroyo generándose inundaciones de carácter mantiforme de gran extensión.

El relleno de mareas es equivalente al "slikke" (planicie de inundación diaria de las mareas de acuerdo a González Uriarte, 1984), al "schorre" (planicie de inundación esporádica, de acuerdo a la misma autora) y a los canales de marea y consiste en sedimentos limo arcillosos correspondientes a la Formación Maldonado. Estos sedimentos se hallan cubiertos en la zona de inundación esporádica por una débil capa eólica que ayuda a la implantación de un monte halófilo bajo que en algunos lugares alcanza alta densidad.

El "slikke" está surcado por canales de mareas funcionales, sin vegetación y rellenos por sedimentos fangosos actuales.

Tabla 2.9 Esquema de clasificación geomorfológica regional de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

DOMINIOS	UNIDADES	UNIDADES SUBORDINADAS	TIPOS MORFOLÓGICOS
DOMINIO DEL POSITIVO DE VENTANIA	SISTEMA SERRANO	Serranías y Cerros	Valles de vertiente
		Valles Intermontanos	
	NIVEL DE PLANACIÓN GENERAL	Área de piedemonte	Valles fluviales extraserranos
		Llanura Subventánica	Escarpa frontal
DOMINIO LITORAL	PALEONIVELES MARINOS		Cordones litorales y playa
			Plataforma de abrasión
	UNIDADES DE FUNCIONAMIENTO ACTUAL		Llanuras aluviales
			Relleno de mareas
		Canales de marea	

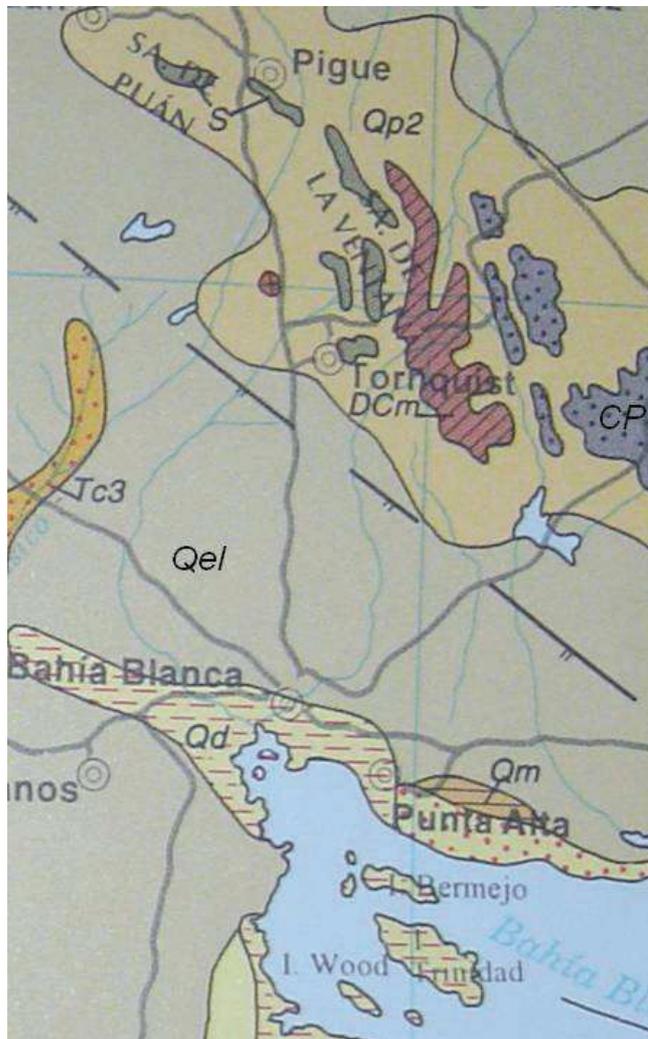
Fuente: Carrica, 1998

2.8 Caracterización geológica

La caracterización geológica y geofísica de la región ha sido sujeta a varios estudios globales previos que conciernen a las principales regiones morfoestructurales de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires y de la Cuenca del Colorado (Zambrano, 1980, Bonorino, 1988, Albouy, 1994, Carrica, 1998)

En modo muy simple, el área de estudio se halla incluida en su mayor parte en el sector noroeste de la cuenca cretácica de Colorado cuyo límite norte lo constituye la provincia geológica de Ventania, correspondiéndole a esta última el ambiente serrano. La cuenca del Colorado ha sido definida como un "tafro" (Zambrano, 1980) y está caracterizada por un basamento fallado en bloques el cual ha afectado en parte al sustrato del Paleozoico. Desde la era Terciaria no ocurrieron fallamientos significativos y los sedimentos de cobertura fueron depositados con pendientes suaves hacia el centro de la cuenca en una estructura de sineclisa (Zambrano, 1980).

La figura 2.22 muestra la geología del área de estudio (SEGEMAR, 1997)



S: Silúrico, grupo Ventana
 DCM: Devónico-Carbonífero marino, parte del grupo Ventana
 CP Carbonífero-Pérmico, grupo Pillahuincó
 Tc3: Mioceno, formación Chasicó
 Qp2: Pleistoceno
 Qel: Loess, Holoceno
 Qm: Cuaternario marino ("Querandinense", 6.000 años)
 Qd: Cuaternario, deltaico

Fuente: SEGEMAR (1997)
 Cortesía Dr. Daniel Gregori
 Cátedra Geología Argentina- UNS

Figura 2.22. Geología del área de estudio

2.8.1 Estratigrafía

La composición geológica en el sistema de Ventania corresponde a rocas casi exclusivamente paleozoicas y solamente en su pie Occidental se conocen afloramientos graníticos correspondientes al Precámbrico, mientras que en la zona serrana se encuentran unos pocos conglomerados miocénicos (Harrington, 1947).

A excepción de los afloramientos de rocas cuarcíticas paleozoicas el resto del área de estudio está totalmente cubierta por sedimentos del Terciario Superior y Cuaternario que enmascaran totalmente la geología del subsuelo (Carrica, 1998).

La tabla 2.10 presenta un sumario de las formaciones litoestratigráficas que ocurren en el área de estudio.

Tabla 2.10 Cuadro estratigráfico para la región de Bahía Blanca

EDAD	PROF [m]	FORMACIÓN
CUATERNARIO PLIOCENO	200	PAMPA CHASICÓ/BELÉN
MIOCENO	600	BARRANCA FINAL
OLIGOCENO	850	ELVIRA OMBUCTA
EOCENO	950	PEDRO LURO
PALEOCENO		
MAASTRICHTIANO		
SENONIANO TURONIANO	1300 1500	COLORADO SUPERIOR INFERIOR
	1700	FORTÍN
TRIÁSICO A PRECÁMBRICO		BASAMENTO

Fuente: Zambrano (1980) y Bonorino (1988)

2.8.1.1 Basamento cristalino

Está integrado por un complejo ígneo-metamórfico de edad Precámbrica-Paleozoica inferior. No existen afloramientos en el área de estudio. Algunos sondeos sísmicos señalan su presencia con velocidades superiores a los 6 Km.s⁻¹ a profundidades entre 1.430 y 1.920 m en el subsuelo de los alrededores de Bahía Blanca (Bonorino, 1988).

2.8.1.2 Rocas Paleozoicas

Están constituidas por las rocas cuarcíticas de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires y se presentan en todo el subsuelo de la cuenca del arroyo Napostá Grande. Sus afloramientos se encuentran representados por el Grupo Curamalal con las Formaciones Mascota y Trocadero, del Silúrico superior - Devónico inferior y el Grupo Ventana con las Formaciones Napostá y Providencia del Silurico superior - Devónico inferior.

El Grupo Curamalal está compuesto por ortocuarcitas con deformación cataclástica que afloran en forma de cerros aislados dentro de la llanura circundante en el sector sudoeste de la cuenca superior. Comprende los cerros Filoso, Loma de Zorro, Águila, Aguilucho y Sombra de Toro.

El Grupo Ventana conforma un cordón continuo de cerros con eje de rumbo NO – SE, el que constituye el límite NE de la cuenca y en el cual se ubican las cabeceras de la red de drenaje. En cuanto a su litología este grupo está compuesto por areniscas ortocuarcíticas compactas de grano fino de colores claros a rojizos. Sus afloramientos componen, entre otros, los cerros Tres Picos, Napostá y Fundación Funke.

Ambos grupos presentan desarrollo de pliegues mesoscópicos flexionales, presencia de espejos de fricción en los planos de estratificación y sistemas de diaclasas de cizalla y de fracturación por erosión, a veces importante.

En el subsuelo de la cuenca la presencia de rocas paleozoicas ha sido confirmada a través de perforaciones y mediante información geofísica a profundidades muy variadas a causa de la tectónica y de las acciones erosivas a las que han sido sometidas. Los ensayos realizados en el ámbito de la cuenca superior las ubican a una profundidad máxima de 200 metros, mientras que a 8 Km al norte de Bahía Blanca aun a 1.730 mbbp (metros bajo boca de pozo) de profundidad no se detecta su presencia. En cambio, aproximadamente 5 Km al oeste del centro de Bahía Blanca se han detectado cuarcitas a 724 mbbp de profundidad en posición correspondiente a un alto estructural (Carrica, 1998).

2.8.1.3 Cobertura sedimentaria

La cobertura sedimentaria se encuentra constituida por sedimentos cenomesozoicos cuyo espesor máximo atravesado corresponde a la zona norte de Bahía Blanca, a 1730 mbbp, como se citó en la sección anterior. Interesan particularmente para este estudio las formaciones del Terciario alto y el Cuaternario puesto que constituyen el acuífero libre de la región.

La columna estratigráfica sedimentaria comienza con la Formación Fortín de probable edad poscenoniana, reconocida como los sedimentos más antiguos. Está compuesta por areniscas cuarzosas y lutitas depositadas en un ambiente de llanura aluvial madura, presentan velocidades sísmicas superiores a $4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ y en el área de Bahía Blanca su profundidad se situaría por debajo de los 1.500 mbbp en zonas en que el basamento se profundiza más allá de esa cota.

Sobre una superficie de erosión labrada en el techo de la Formación Fortín, se depositaron areniscas gruesas y conglomerádicas, a veces tobáceas, acumuladas en un ambiente de llanura aluvial correspondientes a la Formación Colorado, de edad Cretácico Superior. Niveles muy compactos alcanzados en Bahía Blanca a partir de los 800 mbbp corresponderían a esta formación.

En el área de Puerto Belgrano, en discordancia erosiva sobre la formación anterior, se apoyan sedimentitas correspondientes a la Formación Pedro Luro de edad Cretácico Superior (Maastriechtiana) (Bonorino, 1988). Se trata de los depósitos marinos más antiguos, compuestos por lutitas y arcillitas grises calcáreas y calizas arcillosas y arenosas acumuladas en un ambiente de aguas tranquilas y condiciones reductoras.

Algunas perforaciones profundas del área de Bahía Blanca han detectado a esta formación entre los 642 y 764 mbnm.

Suprayacen a los sedimentos anteriores depósitos de areniscas rojizas y arcillas yesíferas y tobas intercaladas depositadas principalmente en un ambiente de llanura aluvial, cuyo aporte detrítico proviene principalmente de las formaciones paleozoicas de las Sierras Australes y que corresponden a la Formación Ombucta del Eoceno-Oligoceno. Varias perforaciones profundas realizadas en la zona de Bahía Blanca, donde principalmente se apoya sobre la Formación Colorado, la han atravesado total o parcialmente, ubicándose su techo entre los 406 y 500 mbnm y potencias de alrededor de 500 metros (Bonorino, 1988).

El techo de la formación Ombucta es transicional a la Formación Barranca Final, reconocida en la región como "Mioceno Verde". Se trata de arcillas y arcillitas arenosas verdosas a veces yesíferas depositadas en un ambiente de plataforma. Registros de perforaciones realizadas en el ámbito de la cuenca detectan su techo a profundidades entre 130 mbnm en la zona de García del Río, en la cuenca media y 200 mbnm en Bahía Blanca y su piso a 470 mbnm en el área de Bahía Blanca con potencias entre 200 y 300 metros, determinándose una clara inclinación y aumento de espesor hacia el sudoeste.

El techo de Barranca Final pasa de modo transicional a la Formación Chasicó del Mioceno Superior, la cual está constituida por limos arenosos y/o arcillosos pardo-rojizos, calcáreos y yesíferos, con intercalaciones de arenas y gravas amarillentas acumuladas en un ambiente de llanura aluvial madura. Sus espesores en la región alcanzan los 200 metros.

El paso desde esta formación hacia los denominados genéricamente "Sedimentos Pampeanos" (Fidalgo, *et. al.*, 1975) también es transicional, encontrándose estos últimos ampliamente distribuidos en toda la cuenca ya sea aflorando o muy cercanos a la superficie. Su importancia hidrogeológica radica en alojar al acuífero libre de la región.

Estos sedimentos reciben distinta denominación formacional según su área de afloramiento y los autores consultados. En piedemonte serrano están definidos como Formación La Norma (De Francesco, 1992a) mientras que en el ámbito de la cuenca inferior del arroyo Napostá Grande han sido denominados indistintamente como Formación Pampiano o Formación La Toma.

En el sector pedemontano la Formación La Norma se apoya sobre las rocas paleozoicas o bien sobre sus productos de meteorización, debido al acuñaamiento de las formaciones infrayacentes hacia el positivo de las Sierras Australes. En ese ámbito se han detectado espesores de hasta 130 m (De Francesco, 1992a), si bien considerando la información geofísica obtenida en la región podría alcanzar los 200 metros (Bonorino *et al.*, 1987)

Estas formaciones están integradas por sedimentos loésicos compuestos principalmente por limolitas de origen eólico, castaño rojizas, macizas y cementadas por carbonato de calcio. En la zona del piedemonte y en los términos superiores son frecuentes las intercalaciones de psefitas y arenas fluviales y es característico que la secuencia esté rematada por un manto de tosca de espesor variable, entre 0,20 m y más de 3 metros. A nivel regional los niveles de tosca presentan una amplia extensión pero localmente existen discontinuidades debido a fenómenos de erosión. La edad de los sedimentos pampeanos se estima en Mioceno tardío para la sección inferior a Plioceno alto para la superior (De Francesco, 1992a).

En el sector pedemontano, descripciones de los perfiles litológicos efectuadas en dos pozos de agua cavados ubicados en la Estancia Napostá Grande, ponen de manifiesto la presencia, a profundidades 5 ó 6 metros bajo boca de pozo, de un paquete de psefitas sin base expuesta con abundantes bloques de cuarcitas de hasta 50 cm de eje mayor englobados en una matriz arenosa y que alojan al acuífero libre. La potencia observable del estrato es de unos 3,5 metros y de acuerdo a la litología descrita podría, corresponder a la Formación Las Malvinas (De Francesco, 1992a) de edad Pleistoceno inferior a medio.

El estrato anterior se encuentra cubierto por un conjunto de limos arenosos, algo arcillosos, castaño claro a rojizos, friables, asignados a la Formación Saavedra (De Francesco, 1992a) de edad Holoceno. Hacia el sur, los espesores de esta formación disminuyen limitándose a bajos topográficos y valles, mientras que en posición de loma afloran los niveles de tosca de la Formación La Norma.

Algunos depósitos psefíticos mantiformes sectorizados entre el arroyo Napostá Grande y el arroyo del Águila, originados por movimientos en masa no encauzados que suprayacen a la Formación La Norma, han sido descritos e identificados como Formación del Águila (De Francesco, 1992b) de edad Pleistoceno Superior.

La Formación Agua Blanca, Pleistoceno Superior - Holoceno (De Francesco, 1992a) se encuentra estrictamente representada dentro de los valles más antiguos, formando los abarrancamientos actuales del arroyo que le confieren el carácter encajonado.

El miembro inferior de la formación se apoya en discordancia de erosión sobre los sedimentos pampeanos y está compuesto por psefitas, gravas cuarcíticas con intercalaciones de lentes sabulíticas y arenosos de origen fluvial. El miembro superior consiste en un conjunto de sedimentos areno-limosos a limosos de color castaño con tonalidades amarillentas y gris verdosas friables, con presencia de carbonato de calcio como finas capas, depositados en un ambiente fluvial de baja energía o de laguna. En perfiles de las barrancas del arroyo a la altura de la estación García del Río y la Estancia La Carrindanga, se han hallado gastrópodos correspondientes a una malacofauna dulciacuícola identificados como *Lymnaea viatrix* (D'Orbigny) y *Scolodonta semperi* (Döering). Gran parte de la superficie de la cuenca está cubierta por un manto eólico reciente compuesto por arena fina a mediana con o sin transporte actual que da lugar en ciertos sectores a la formación de cadenas de médanos sin orientación marcada que le confieren al paisaje una topografía ondulada.

En la zona costera, desde la cota 5 msnm hasta el fondo del estuario de Bahía Blanca, los sedimentos loésicos pampeanos se hallan cubiertos por un estrato de limos arcillosos típicos de áreas costeras, formados en ambiente de albuferas y marismas que han sido denominados Formación Maldonado (Fidalgo, 1983) del Pleistoceno Superior. Su espesor en los sectores próximos al canal principal alcanza los 15 a 20 metros acunándose hacia el continente hasta prácticamente desaparecer a unos 4 a 5 Km de la costa. En las áreas modificadas antrópicamente se observan rellenos artificiales, entre 1 y 4 m de espesor, compuestos por una mezcla de arena y limo con fragmentos de tosca (sedimentos pampeanos) y arenas de refulado provenientes del dragado del estuario.

Desde el punto de vista geomorfológico, esta zona costera constituye una plataforma de abrasión marina elaborada sobre sedimentos plio-pleistocénicos por las últimas ingresiones del Holoceno (Sala *et al.*, 1985). Dicha área actualmente se vincula

con una zona costera llana, de escasa pendiente, 2 a 3 por mil, elevada unos 4 m sobre el nivel del mar.

Hidrológicamente esta zona costera carece de una red de drenaje superficial claramente definida a excepción de los dos principales cauces que desaguan en el estuario, como se ha visto, el Napostá Grande y el Sauce Chico.

Estas características y la escasa profundidad del nivel freático generan frecuentes anegamientos en los sectores que todavía conservan sus condiciones naturales. A fin de drenar el área se ha construido una red de zanjas de poca profundidad.

Los sedimentos de la Formación Maldonado, yacen en discordancia erosiva sobre los limos loessoides del subsuelo, o sus productos de erosión, y afloran o están cubiertos por una delgada capa de suelo vegetal. Hacia el norte se acuñan sobre los depósitos pampeanos y hacia el sur continúan por debajo del nivel del mar, registrándose espesores de hasta 15 m. Esta unidad constituye una típica facies granodecreciente, con arenas oscuras en la base, que pasan gradualmente a limos arenosos, limos arcillosos y arcillas limosas. Corresponden a depósitos de albuferas y marismas costeros conocidos vulgarmente como “cangrejales” (Fidalgo, 1983). En cuanto a su mineralogía, los términos más finos están compuestos por una asociación de arcillas expandibles del grupo de las esmectitas donde predominan interestratificados de montmorillonita-illita y aparecen illita y clorita subordinadas. Como minerales no arcillosos se observa cuarzo, feldespato y calcita. En las arenas predominan minerales alterados, plagioclasas, cuarzo, litoclastos volcánicos y magnetita y aparecen en escasa cantidad augita, hipersteno, apatito, vidrio volcánico y fitolitos.

Las restantes formaciones cuaternarias que completan el cuadro estratigráfico de la región son de restringida distribución y escasa potencia, por lo que, desde el punto de vista hidrogeológico, no presentan un interés considerable.

2.8.1.3.1 Sedimentos Loésicos

Dentro de la cobertura sedimentaria del área de estudio, adquiere fundamental importancia para esta Tesis el conocimiento de los Sedimentos Pampeanos, en tanto que, como se ha descrito previamente, son aquellos que alojan al acuífero libre de la región. En ellos ocurren los principales procesos geoquímicos que, junto con los que se producen en la tosca en la etapa de infiltración del agua de lluvia, controlan la hidrodinámica del agua subterránea y le imprimen a la misma sus características químicas. Por esta razón se dará a continuación un tratado extenso a su origen, distribución y caracterización general.

Los “sedimentos loésicos” también denominados “Sedimentos Pampeanos” o simplemente “loess”, comprenden un conjunto de sedimentos formados durante el Cuaternario, constituidos por partículas mayoritariamente limosas, de apariencia uniforme, de color pardo, depositados en gran parte de las pampas argentinas e incluidos dentro del concepto global de Formación Pampeana propuesto por Florentino Ameghino (Ameghino, 1885, traducción y adaptación del Dr. A.P. Calmels).

La diversidad de opiniones es grande en cuanto al origen de la formación pampeana, no obstante, la discusión de la edad de esta formación ha sido, según Burckhardt, quizás más agitada todavía (Burckhardt, 2005, traducción y adaptación del Dr. A.P. Calmels). De acuerdo a este autor, algunos sabios de fines del siglo XIX,

“principalmente Burmeister y Steinmann, ubican a la formación pampeana en el Cuaternario (Pleistoceno), otros, por el contrario, entre los cuales podemos mencionar a Cope y Ameghino, tienen la convicción que esta formación debe ubicarse en el Plioceno. Döering e Ihering han admitido que la formación pampeana es en parte pliocena, en parte diluviana; por así decirlo, ellos han combinado las ideas opuestas de Burmeister, Steinmann y Ameghino. Santiago Roth, finalmente, llegó a la conclusión que la formación pampeana representa pisos muy diferentes desde el Eoceno hasta el Cuaternario”.

Estos materiales fueron designados como “loess” por primera vez en 1866 por dos investigadores de origen suizo Heusser y Claraz, dada la similitud que presentaban con los loess europeos del Alto Rhin y como “loess pampeano” por varios científicos europeos (Bodenbender, 1890; Döering, 1907).

La historia del loess tiene dos comienzos, uno antiguo y otro comparativamente reciente. Los antiguos chinos eran bien concientes del loess y de sus marcadas propiedades; ellos observaron el Río Amarillo con su enorme carga suspendida de material loésico y notaron las características verticales y la naturaleza cementada del material. La “Tierra Amarilla” (*Hwuang tu*) era importante y, de hecho, el amarillo se convirtió en el color Imperial, sin embargo no hay registros de una ciencia antigua desarrollada por los chinos para su estudio. El comienzo reciente, por su parte, tiene lugar en Heidelberg, Alemania, alrededor de 1830, cuando Kart Caesar von Leonhard llamó “Löss” al material que observó en el banco del río Neckar, considerando que era lo suficientemente interesante y ditintivo para merecer un nombre. Coincidentemente en esa época, Charles Lyell, quien estaba escribiendo uno de los trabajos seminales en las ciencias de la Tierra, “*The Principles of Geology*”, en su viaje de luna de miel por el Rhin, se encontró von Leonhard, quién le mostró el loess, y quedó tan impresionado que incluyó una sección en el volumen 3 de los *Principles*, cuyo suceso y amplia distribución significaron que las noticias del loess se difundieran por todo el mundo (Smalley y Rogers, 1996). El término “loess” tiene, entonces, equivalentes en la mayoría de los idiomas de los países con extensiones importantes de estos sedimentos designándose como Löss, Loess, Лёсс, Leuss y Huang-tu en alemán, inglés, ruso, francés y chino respectivamente (Liu Tung Sheng *et al.*, 1985 en Quintana Crespo, 2005)

De acuerdo a Pye (1995) el loess puede ser definido simplemente como un sedimento clástico terrestre, compuesto predominantemente por partículas tamaño limo, el cual es formado esencialmente por la acumulación de polvo transportado por el viento. Hay tres requerimientos fundamentales para su formación: una fuente sostenida de viento, energía adecuada del viento para transportar el polvo y un sitio de acumulación adecuado. Muchas acumulaciones son modificadas localmente en algún grado por procesos simultáneos o post deposicionales, sin embargo, según este autor, para calificar de loess un depósito de polvo no es necesario un proceso de “loessificación”. Usualmente se utilizan los términos “loess primario” y “loess secundario” para describir los sedimentos depositados por el viento y los redepositados, respectivamente; no obstante Pye sostiene que resulta más adecuado describir al material retrabajado y redepositado no como originado por un proceso eólico sino como derivado de procesos aluviales o coluviales.

Además de los términos “primario” y “secundario”, para diferenciar características peculiares de estos sedimentos se emplea la expresión “limos loésicos, loessoides o loessiformes” para describir a los sedimentos conformados sobre la base de un loess,

removidos y redepositados por procesos hídricos (fluviales, glaciales, etc.) así como el término “paleosuelos” para representar la edafización realizada sobre el loess en ciclos húmedos cuaternarios, mientras que se definen como “toscas” a formaciones de capas limosas con cementación carbonática o silíceas (Quintana Crespo, 2005).

Son identificados distintos tipos de loess formados durante el Cuaternario: periglacial, perimontano y peridesértico y su diferenciación está principalmente basada en las supuestas áreas de origen. Muchos de los procesos de formación son pedogénicos en naturaleza y están controlados en una considerable extensión por factores climáticos, de modo que ciertas propiedades de estas deposiciones pueden ser interpretadas como indicadores de las condiciones y los cambios climáticos del pasado (Kemp, 2001).

Los ciclos climáticos cuaternarios alternaron épocas de gran crecimiento de los glaciares, seguidos de importantes retrocesos. En las primeras, la acción de los glaciares produjo una gran cantidad de partículas separadas de las rocas subyacentes, trituradas y transformadas en material suelto, que posteriormente al ocurrir el retroceso del glaciar asociado a épocas más cálidas, quedaron expuestas a la erosión fluvial y eólica. Estas grandes planicies fluvio-glaciales constituyen una fuente importante de material eólico. Otro efecto importante de las glaciaciones es la disminución en el nivel del mar, con la consecuente regresión marina y la formación de planicies que sirven de fuente de material suelto para la formación de loess (Quintana Crespo, 2005).

En China, en cambio, la distribución del loess se encuentra asociada a los desiertos (Liu Tungsheng *et al.*, 1985 en Quintana Crespo, 2005), la intensa acción de los agentes atmosféricos vinculada a la escasez de cobertura vegetal, resulta en la producción y remoción constante de material particulado transportado por el viento.

La cobertura geográfica de los depósitos de loess se extiende a través de vastas áreas de Asia Central, China, Norteamérica, Sudamérica, Europa, norte de África y Nueva Zelanda y la base bibliográfica asociada es inmensa (Kemp, 2001).

Los mayores depósitos en Sudamérica se extienden desde aproximadamente 23°S hasta 40°S, al sur del continente, en la llanura pampeana y chaqueña y en los ambientes montañosos del noroeste argentino (Sayago, 1997; Zárate, 2003). La presencia de loess también ha sido confirmada en Paraguay, Brasil, Uruguay y Bolivia (Zárate, 2003). Estos depósitos junto al de Nueva Zelanda conforman los únicos loess del hemisferio sur (Fedoroff, 1998).

De acuerdo a Frenguelli (1957), los sedimentos pampeanos poseen similitudes estratigráficas y estructurales con el loess europeo, particularmente con el loess de la región superior del Rin; sin embargo Fedoroff (1998) sostiene que el pampeano difiere largamente de los loess de Eurasia y de la cuenca del Mississippi, si bien tiene algunas características comunes, como las acumulaciones de carbonato de calcio y sílica, con el loess del oeste de Estados Unidos. Por otra parte, el estudio de las composiciones isotópicas de Nd y Sr en muestras de loess de Argentina, de Europa y de la isla de Spitsbergen (del archipiélago de Svalbard, Noruega) claramente distingue al loess argentino de otros depósitos de loess (Gallet *et al.*, 1998)

Numerosos trabajos acerca del origen y las características del loess pampeano han sido publicados desde mediados del siglo XIX hasta la actualidad, desde las descripciones de D'Orbigny en 1842, de Darwin en 1846 durante su viaje a Sudamérica y de Bravard en 1857, pasando por el trabajo considerado como una contribución seminal para las bases de siguientes estudios: “La Naturaleza y Origen del Loess Argentino”

presentado por Teruggi en 1957. Una recopilación de la bibliografía ha sido extensamente presentada tanto por Sayago (1997), Sayago *et al.* (2001) como por Zárate (2003) y Quintana Crespo (2005).

Frenguelli (1955) efectuó una diferenciación de los loess de las pampas argentinas, desde el punto de vista genético, separándolos en “limos” y “loess”, reservando este último nombre para los depósitos de acumulación eólica sobre superficies secas y considerando como limos a los sedimentos de cauces y de cuencas, cuya sedimentación se efectuó con el concurso de las aguas de ríos, lagos y pantanos (en Quintana Crespo, 2005).

En cuanto a la distribución del loess en territorio argentino Teruggi (1957) fue quien presentó la primera ilustración sobre la misma confeccionando un mapa que durante varias décadas constituyó el único documento cartográfico regional. En el mismo incluye tanto al loess como a los sedimentos loessoides (equivalentes a loess retrabajado, depósitos tipo loess o “loess secundario”), a veces interbebidos con sedimentos fluviales o pantanosos, siendo los segundos, aquellos de mayor abundancia (Sayago, 1997; Sayago *et al.*, 2001, Zárate, 2006). De acuerdo a Iriondo (2002) este mapa representaría solo un bosquejo de la distribución del material loésico, en tanto no es producto de un examen técnico que envuelva trabajo de campo, la descripción de límites, el patrón de cobertura territorial de los sedimentos, etc.

De acuerdo a Iriondo (1990a, 1997) el loess del Pleistoceno tardío/Holoceno temprano, se extiende a lo largo de una faja en el norte y parte del sur de la región pampeana así como en grandes áreas en el oeste del Chaco argentino mientras que el resto de la región descrita por Teruggi se encuentra cubierta por arenas eólicas o depósitos aluviales. Iriondo y Kröhling (1995) describen un Sistema Eólico Pampeano dentro del cual distinguen a la Faja Periférica Loésica del denominado Mar de Arena Pampeano, que representa a la zona de deposición de arenas eólicas.

La Faja Periférica Loésica, con un largo estimado de 1.800 km. y un ancho medio de 250 a 300 Km, está compuesta por limos y arcillas transportados por los vientos en formas de nubes de polvo, los cuales fueron retenidos en las zonas peridesérticas por la vegetación herbácea dando origen a las capas de loess. Posee espesores típicos de 7 a 10 m y está conformada por limos pardos, friables, difíciles de identificar respecto a los sedimentos loésicos de origen fluvial definidos por Frenguelli (1925).

El Mar de Arena Pampeano incluiría centro y sudoeste de la provincia de Buenos Aires, norte de La Pampa, sur de Córdoba, la provincia de San Luis y parte de Mendoza y de San Juan cubriendo una superficie de 200.000 Km². En la zona este y norte suprayace a limos endurecidos del Pleistoceno medio y posee un espesor de pocos metros mientras que hacia el oeste no se define puesto que cubre formaciones arenosas muy similares. Está constituido por arena fina a limosa, proveniente de los campos de hielo y transportada por los vientos, y posee niveles de arcilla compuestos principalmente por illitas.

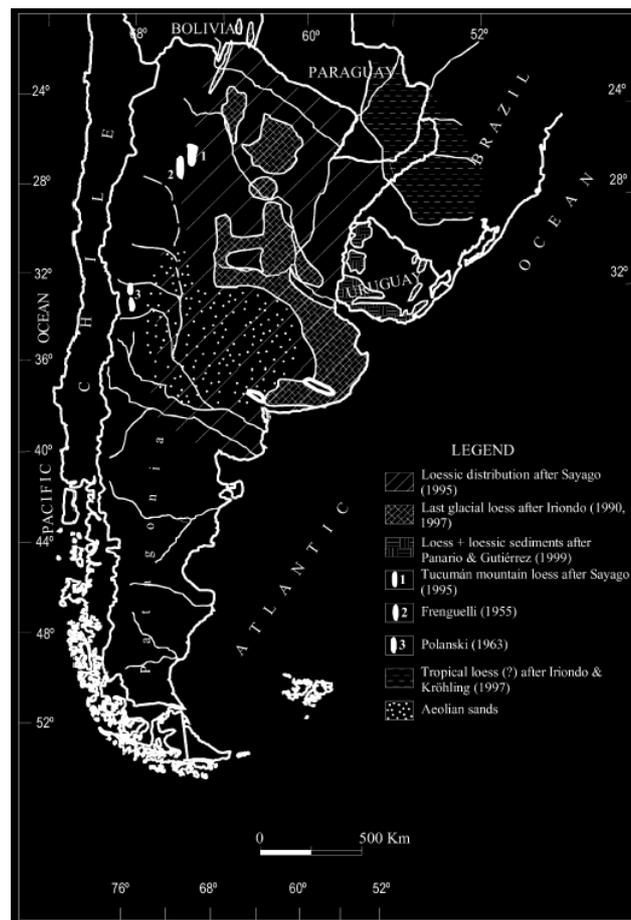
Por otra parte, de acuerdo a Iriondo (1997), una fina capa de loess fue depositada regionalmente durante el Holoceno, cubriendo el loess de la última Glaciación y los sedimentos aluviales al norte de los 34° de Latitud Sur.

En la Patagonia no hay presencia de loess, aunque se han localizado arenas eólicas, mientras que en Tierra del Fuego existen depósitos eólicos relativamente

delgados (10 a 120 cm de espesor) interpretados como loess depositado durante el Pleistoceno tardío (Zárate, 2003).

Sayago (1995) establece, con ligeras modificaciones, una distribución similar a aquella presentada por Teruggi, y a su vez considera una diferenciación entre el loess denominado neotropical, que se extiende hacia el norte de los 30° de latitud Sur, con el loess pampeano, considerado generalmente como el típico loess argentino.

Una figura con la distribución de los sedimentos loésicos y loessoides de acuerdo a los reportes de numerosos autores puede ser encontrada en Zárate (2003) y se reproduce aquí a fin de mejorar la comprensión del tema (Fig. 2.23).



FUENTE: Zárate (2003)

Figura 2.23 Distribución de loess y loessoides de acuerdo a diversos autores. El loess del Holoceno tardío representado por Iriondo (1997) no es incluido. (1) Sayago (1995), (2) Frenguelli (1955), (3) Polanski, 1963

Respecto a la génesis del loess, ya Burckhardt (*op. cit.*) en su trabajo de fines de siglo XIX sobre la formación pampeana de Buenos Aires y Santa Fe, presenta un compendio de todos los trabajos publicados hasta entonces y, en base a ellos señala: “Podemos distinguir dos grupos de sabios: el primero, representado por d’Orbigny, Darwin, Döering y, a lo que parece, también por von Ihering, admiten que la formación pampeana es un *depósito marino*; el segundo, mucho más numeroso, se ha pronunciado a favor de un *origen terrestre*. Entre estos últimos geólogos, tenemos un primer subgrupo que admite un solo principio; aquí mencionaremos a Bravard, el partidario del origen

eólico del terreno pampeano, y Burmeister, según el cual ese terreno habría sido formado sobre todo por la acción de las aguas, por inundaciones y grandes chaparrones repetidos. Un segundo subgrupo de sabios ha combinado, por así decirlo, de Bravard y de Burmeister; citemos aquí a Ameghino, que invoca la acción conjunta del viento, del agua y de las fuerzas subterráneas (hundimientos); y Roth, según el cual la formación pampeana habría sido formada por la acción combinada del viento, del agua y de la vegetación” y luego agrega: “Las líneas siguientes demostrarán también que un solo principio no es suficiente para esta explicación. Por el contrario, cuanto más se estudie en detalle las diferentes capas pampeanas, tanto más se llegará a la conclusión que ellas han sido formadas de diferentes maneras”

Desde comienzos del siglo veinte, el norte de la Patagonia comenzó a ser reconocido como una fuente potencial de estos sedimentos. Teruggi (1957) fue el primero en proveer una explicación de las fuentes y mecanismo de transporte y deposición del loess (Zárate, 2003).

Más recientemente, como resultado del registro de numerosos dominios loésicos y loessoides a través de la región, los cuales envuelven, a su vez, diversos mecanismos de transporte y áreas de origen distintas de las tradicionales (Zárate, 2003), se ha establecido un escenario más complejo, generando interpretaciones disímiles.

Muchos investigadores consideran al loess solo como el producto de la actividad glacial, sin embargo, observaciones a través de toda Sudamérica han demostrado que tanto el loess como los sedimentos loessoides pueden haber sido formados durante períodos geológicos en los cuales la glaciación estuvo ausente. Los depósitos de loess pueden derivar de la acción volcánica, de procesos de meteorización y como un resultado de la actividad pedogenética. La producción de limo, independientemente del proceso geológico, puede resultar en la formación de loess bajo condiciones climáticas favorables (Iriondo, 1999).

En las llanuras argentinas, la recurrente presencia de potentes secuencias de paleosuelos alternantes con capas loésicas ha modificado el concepto aceptado originalmente entre depositación loésica y períodos glaciales (Sayago, 1997)

Los estudios presentados por Frenguelli en 1955 sobre los loess y limos parten de la base de una acumulación en la región pampeana de partículas limosas constituidas por silicatos solubles (feldespatoideos, coloides silíceos, etc.) derivados de la alteración hidrolítica de rocas volcánicas y tobáceas del este y noroeste argentino. Dicha alteración habría ocurrido “*in situ*” bajo condiciones de profunda disgregación física de las rocas y elevado grado de disociación hidrolítica de las aguas meteóricas bajo un régimen subdesértico. Desde las regiones de origen estos materiales habrían sido transportados por vía eólica, junto con partículas limosas y arenosas de cuarzo, silicatos insolubles y proporciones variables de cenizas volcánicas. Los sedimentos eólicos de tipo médano serían consecuencia de un arrastre directo, en cambio las partículas limosas conjuntamente con las cenizas volcánicas habrían alcanzado las corrientes aéreas superiores, para caer luego en forma de lluvias de polvos meteóricos (Quintana Crespo, 2005).

Por su parte, Teruggi (1957) adjudica la zona de origen del loess de la provincia de Buenos Aires a los amplios valles patagónicos y zonas cordilleranas del sur del territorio, donde hay una predominancia absoluta de andesitas, basaltos, tufas ácidas y

riolitas, cuyas litologías sustentarían el gran contenido de minerales volcánicos presentes en las muestras analizadas.

Tricart en 1973 comprobó la contemporaneidad en el desarrollo de cubetas de deflación sobre el sustrato loésico durante la regresión marina glacial y atribuyó la dinámica eólica a vientos provenientes del Sudoeste originados por los cambios en la circulación atmosférica producidos por el emplazamiento de la cordillera patagónica (Sayago, 1997).

Zarate y Blasi (1991) consideran al volcanismo explosivo como el proceso que da origen a la formación de los sedimentos loésicos del sudoeste bonaerense. Reconocen dos medios de provisión del material, uno directo mediante lluvia de cenizas volcánicas y otro indirecto, a través de tormentas de polvo generadas por deflación (denudación) de vientos del sudoeste sobre la planicie aluvial del Río Colorado. Los mecanismos de transporte sugeridos para los sedimentos loésicos y las cenizas volcánicas son similares.

Bloom (1992, en Quintana Crespo, 2005) calculó un volumen de 34.000 a 45.000 kilómetros cúbicos para los loess pampeanos argentinos, estimando un espesor promedio de 30 a 40 metros y un período de deposición de 2.500.000 años. En forma muy general este autor estima que los materiales han provenido de la región Andina situada entre 25° y 35° de latitud sur (alrededor de 1.100 kilómetros de longitud), a partir de una zona elevada, de 200 kilómetros de ancho. De esta forma se presentaría un área de origen de 220.000 kilómetros cuadrados, los cuales han sido denudados 150 metros en los últimos 2.500.000 años a una velocidad de denudación de 6 cm cada 1000 años. Bloom coincide en considerar que la mayor parte de las rocas de origen del loess fueron meteorizadas durante un primer proceso de transporte fluvial, eólico y glacial, dentro de la misma zona andina y antes de ser exportados a las Pampas por vientos del oeste de gran altitud.

De acuerdo a Iriondo (1997) los cambios climáticos ocurridos en Sudamérica durante el Cuaternario provocaron la deflación y sedimentación de grandes masas de limo, formando loess y loessoides de extensión regional en varias áreas del continente, identificándose cinco tipos de transporte y sedimentación de limos eólicos: el tipo pampeano, el tipo chaqueño, los originados en anticiclones subtropicales, los originados en vientos alisios y los loessoides volcánicos. En el primer caso, vientos derivados del campo de hielo de la Cordillera patagónica transportaron limo y arena muy fina en dirección noreste, formando un gran mar de arena y una faja de loess detrás; en el segundo caso se considera que durante el Último Máximo Glacial, arroyos y cauces temporarios transportaron limos originados por procesos nivales en la Cordillera hacia las tierras bajas de Bolivia y noroeste de Argentina siendo los sedimentos transportados por vientos secos del norte, generando loess en el oeste del Chaco y valles aledaños. Respecto a los originados en anticiclones subtropicales se considera que durante el Holoceno superior un centro anticiclónico estacional produjo condiciones climáticas semiáridas y vientos secos en la llanura argentina y regiones vecinas, erodando el loess pleistoceno y sedimentando una delgada carpeta de loess de aproximadamente 1.600.000 km² de extensión y varios campos de arena. Los dos últimos tipos de transporte no tienen incidencia sobre territorio argentino, en tanto los vientos alisios tuvieron su efecto depositando un manto de arena y loess en los llanos del Orinoco y

finalmente los sedimentos loessoides, compuestos por ceniza volcánica alterada, cubrieron el Valle Interandino en el Norte de Ecuador.

Las lluvias de cenizas también constituyen una fuente del loess sudamericano. Se calcula que alrededor de un 10% de los loess del Pleistoceno Superior / Holoceno fueron depositados de esa manera. Las alteraciones de esas cenizas generan reacciones con la formación de capas cementadas de extensión variable (tosca) (Quintana Crespo, 2005).

Döering (1907) en la Formación Pampeana de Córdoba reconoció dos especies principales de cenizas volcánicas en loess, de las cuales una se designa por α ceniza ácida o silícica, y la otra por β ceniza básica; la primera se compone de polisilicatos ácidos, generalmente de naturaleza traquítica o andesítica; la segunda de subsilicatos básicos, generalmente de naturaleza basáltica. La ceniza α es blanca, contiene poco hierro y está, en general, formada principalmente de fragmentos aciculares (agujas) de sustancia feldespática, mientras que la ceniza β es verde y generalmente muy ferruginosa.

Por su parte, y en base a la explosiva actividad volcánica que tuvo lugar en la cordillera durante el Cuaternario, Tricart (1969) llegó a considerar a los sedimentos loésicos no como verdaderos loess, sino como eolocineritas.

Gallet *et al.* (1998) sostienen que los patrones de las tierras raras (REE) y diversos resultados isotópicos claramente indican una contribución significativa de los Andes volcánicos jóvenes a los depósitos de loess pampeano mientras que sedimentos antiguos multi reciclados y bien mezclados son las principales fuentes de otros depósitos.

Acorde a los estudios realizados en muestras de la Formación Pampeana por Eric (Eric, 1986 en Cantú, 1992), el origen de los materiales que constituyen los sedimentos loésicos en toda la zona de deposición probablemente pueda sustentarse por la combinación de las teorías exógena y endógena. La mineralogía de esta formación, en la zona de deposición eólica periserrana, refleja la litología del basamento cristalino de las Sierras Pampeanas (cuarzo, feldespatos, biotita, epidoto, turmalina, etc.) combinada con vidrio volcánico en porcentajes del 11 al 30% como elemento exógeno.

Existe una coincidencia generalizada en señalar al medio de transporte eólico para todos los depósitos loésicos del mundo, quienes se encuentran en áreas peridesérticas o periglaciales, vinculadas con el lugar de procedencia de los materiales a través de zonas intermedias compuestas por sedimentos de granulometría decreciente entre los tamaños arena y limo (Swineford y Frye, 1955 en Quintana Crespo, 2005).

Frenquelli (1955) para el loess argentino sostiene que los materiales son transportados por vía eólica, desde las regiones de origen a través de las corrientes inferiores, que se complementan con las corrientes superiores. A estas últimas -de mayor alcance e importancia que las primeras- se les asigna el transporte de las cenizas volcánicas hasta su sedimentación en la llanura pampeana. De acuerdo a este autor, las partículas limosas del loess habrían alcanzado las capas aéreas superiores para caer luego en forma de lluvia de polvos meteóricos. Este proceso puede haber sucedido tanto en épocas de lluvias o bien en épocas secas del Cuaternario, enturbiando el aire y recubriendo el suelo de finas capas de polvo. Los polvos atmosféricos en determinadas condiciones meteóricas condensan y se aglutinan hasta que adquieren suficiente peso y volumen y caen.

Con respecto al clima reinante durante la formación del loess, se coincide en el establecimiento de condiciones de baja pluviosidad con temperaturas elevadas como es

el caso de los loess pampeanos o con temperaturas muy bajas como las reinantes en el norte de Europa durante los períodos glaciales (Bowen, 1980 en Quintana Crespo, 2005).

En un estudio de las características sedimentológicas de los materiales eólicos parentales del suelo en la cuenca del río Sauce Grande, Bidart (1996) concluye que la ausencia de gravas y de estructuras sedimentarias típicas de ambientes deposicionales acuosos, el percentil menor a uno en las dunas de arena, las distribuciones unimodales en el tamaño de grano y el pequeño segmento ascendente superficial en los gráficos de probabilidad logarítmicos sugieren un origen eólico de los materiales parentales del suelo, siendo los principales procesos deposicionales la saltación eólica y la suspensión. Los sedimentos eólicos de esta cuenca, se formaron en un ambiente de energías de viento mayores y más fluctuantes que aquellas que existieron durante la formación del loess típico y como resultado tienen distribuciones de tamaño de grano más amplias y más heterogéneas que las distribuciones típicas del loess del hemisferio norte. Sus características texturales son muy similares a aquellas de los depósitos loésicos de otras áreas de la provincia de Buenos Aires. Los promedios de los contenidos de arena, limo y arcilla son 44%, 26% y 24% respectivamente; siendo el máximo contenido de arena (mayormente arena muy fina) de 78,8%. Los análisis granulométricos muestran que los perfiles más gruesos en la cuenca alta están compuestos principalmente de limo y arena, con moderadas a pequeñas cantidades de arcilla. Hacia la cuenca media disminuye el contenido de limo e incrementa el de arcilla mientras que en la cuenca baja los sedimentos tienen más arena y ligeramente menos arcilla que en la cuenca media. La gran mayoría de los sedimentos han sido clasificados como loess arenoso, seguido por arenas arcillo limosas y en muy pocos casos como loess arcilloso, loess típico y arcillas limo-arenosas.

Las distribuciones de tamaño de grano y los parámetros estadísticos de algunos materiales de las cuencas alta y media sugieren que fueron depositados en dos episodios eólicos relacionados a los períodos secos del Pleistoceno tardío y el Holoceno tardío registrados en el sur de la provincia de Buenos Aires. Los perfiles con capas de calcreta a profundidades por debajo de un metro en las cuencas media y baja presentan tamaños de grano descendentes. Este comportamiento es opuesto a los perfiles en la cuenca alta probablemente debido al mayor contenido de arcilla en el horizonte calcáreo más profundo, lo cual no debe ser interpretado como cambios en las condiciones sedimentarias. Todos los parámetros analizados sugieren un sistemático aumento del tamaño máximo de las partículas hacia la cuenca baja, lo cual puede ser explicado como un incremento de la energía ambiental en ese sentido, si bien es posible que reflejen la influencia de las dunas de arena costeras cuando el viento proviene del sur y del suroeste.

Blanco y Sánchez (1992) estudiaron los parámetros de suelos desarrollados en sedimentos eólicos loésicos de la llanura subventánica occidental bonaerense a fin de desarrollar conclusiones acerca del origen de los materiales parentales de estos suelos, su ambiente de depósito y retransporte y sus mecanismos de selección. La diversidad de las propiedades de textura les permitió descartar la sedimentación loésica uniforme en tiempo y espacio. Concluyeron que los sedimentos loésicos son de textura heterogénea y se vinculan a un transporte eólico y a una sedimentación mantiforme con posterior removilización episódica que empobrece la selección. Por otra parte, determinaron que estos sedimentos loésicos difieren de los europeos y norteamericanos en una

importante proporción de arena, especialmente arena muy fina. Uno de los perfiles examinados, ubicado en la zona de la localidad de Tres Picos, en la Cuenca Media, presentó un tamaño medio en la subclase arena media, que no es frecuente en el área de estudio. La mayor variabilidad fue observada en la distribución por tamaño de partículas interpedónicas, asumiéndose que los materiales parentales eran diferentes espacialmente aunque homogéneos en la secuencia vertical de los distintos perfiles estudiados. Se descartó la presencia de discontinuidades litológicas menores dentro de la secuencia de horizontes con excepción de la determinada por la capa de tosca. Los autores sostienen que los rasgos relativamente más vigorosos de la topografía en el sector medio contribuyen localmente al aporte y la removilización de partículas sedimentarias. Los fragmentos líticos que complican el sedimento eólico en la zona serrana son considerados de naturaleza coluvial subordinada al proceso de depósito eólico, mientras que la presencia de clastos de cuarzo en las proximidades de los contrafuertes serranos no les permitió descartar el aporte coluvial o la participación de algún desborde fluvial, si bien el perfil examinado en esa zona no presentaba características de suelos aluviales.

Para el sector sudoccidental de las Sierras Australes y en base a los análisis efectuados sobre treinta y dos muestras de sedimentos loésicos Carrica (1998) reporta un predominio de la fracción arenosa (63%), seguida por el limo (30,5%) y la arcilla (6,5%).

La composición mineralógica de los diversos depósitos de loess del mundo se encuentra relacionada con el lugar de procedencia de los materiales transportados eólicamente y de la coexistencia de procesos eólicos con otros tales como los volcánicos, capaces de aportar grandes cantidades de partículas sólidas a la atmósfera.

Frenguelli (1955) estableció una importante diferencia desde el punto de vista mineralógico entre los loess europeos y los argentinos, ya que los primeros presentan una mineralogía predominante de elementos detríticos (cuarzo, feldespato y minerales accesorios en partículas sumamente finas) procedentes de un largo e intenso proceso de trituración mecánica, mientras que en el loess pampeano predominan materiales derivados de un intenso proceso de descomposición hidrolítica (silicatos solubles, etc.) y abundantes partículas de cenizas volcánicas constituidas por vidrios con estriaciones, burbujas e inclusiones gaseosas. Los silicatos solubles representan según dicho autor al menos un 30%, siendo solubles en HCl y han sido considerados por Döering de naturaleza zeolítica y por otros autores como simples sustancias hidratadas derivadas de la hidrólisis de feldespatos, piroxenos, hornblenda, micas y vidrios volcánicos (Quintana Crespo, 2005).

Teruggi (1957) adjudica un origen volcánico a la mayoría de los minerales que conforman los loess de la Provincia de Buenos Aires. Las plagioclasas son consideradas derivadas de rocas volcánicas y piroclásticas y representan entre 20 y 65 % de la fracción arena con menores proporciones en los limos, el cuarzo es asumido de origen ígneo, representando entre 2 y 30 % de la fracción arena, disminuyendo en los limos pero manteniendo la relación de magnitud con las plagioclasas, al igual que los feldespatos potásicos, los cuales serían provenientes de riolitas y vulcanitas ácidas y se encuentran en escasa proporción en todas las fracciones. Los anfíboles se consideran derivados de cenizas volcánicas. La presencia de vidrio volcánico aumenta en las fracciones más

finas, mientras que en las arenas oscila entre 1 y 25 % en los limos oscilaría entre 15 y 75 % en forma inversamente proporcional a su granulometría.

González Bonorino (1965) presentó un estudio mineralógico detallado de las formaciones Pampeano (Pleistoceno) y Pospampeano (Holoceno) en el área de la ciudad de Buenos Aires y alrededores. En el mismo estableció que la Formación Pampeano está esencialmente compuesta de limos arcillosos y arenosos con arcillas limosas subordinadas y arenas y que los sedimentos son mayormente loésicos en las dos terceras partes superiores y predominantemente fluviales en el tercio inferior. Reconoce en la fracción limo-arenosa la presencia de cuarzo, plagiocasa (An 43-57%), feldespatos alcalinos, hornblenda, piroxenos (augita e hipersteno), micas, circón, apatita, granate, minerales opacos y clastos líticos de rocas volcánicas y abundantes trizas de vidrio volcánico. El origen de la plagioclasa está relacionado al vulcanismo básico del Terciario del norte de la Patagonia mientras que el origen de los cristales de feldespato alcalino, mayormente argilizado, se remonta a los volcanismos ácidos del Mesozoico inferior también extensamente representados en el norte de la Patagonia. Los constituyentes líticos, los cuales están profundamente argilizados, consisten de fragmentos basálticos (Terciario) así como de volcanismos ácidos a subalcalinos (tal vez del Triásico). El cuarzo, relativamente escaso en partes de la formación Pampeano, deriva principalmente del basamento cristalino. Los vitroclastos están esencialmente inalterados y son relacionados con el vulcanismo del Pleistoceno de los Andes. Los minerales pesados, de origen volcánico, son comparativamente escasos de acuerdo a este autor. Puesto que la formación Pampeano es demasiado homogénea verticalmente y demasiado heterogénea lateralmente para una subdivisión litológica, González Bonorino sostiene que una subdivisión estratigráfica de la formación puede ser hecha solamente sobre una base mineralógica. Así, una línea "montmorillonita-cuarzo" fue identificada en el área de Buenos Aires, dividiendo la formación en una sección superior caracterizada por altas relaciones illita/ (montmorillonita + caolinita) y plagioclasa/cuarzo y una sección inferior en la cual esas relaciones tienen un valor mucho menor. La sección loésica superior, aquella que comprende aproximadamente dos tercios de la formación, contiene un miembro intermedio de aproximadamente 6 metros de espesor caracterizado por abundantes trizas de vidrio volcánico. El cambio de la asociación illita-plagioclasa a la asociación montmorillonita-cuarzo está generalmente bien definido, si bien en numerosas localidades fueron detectadas recurrencias, especialmente cerca de la costa. Esta diferente composición de arcillas es explicada por la disímil procedencia de los materiales. De acuerdo al autor, al depositarse aproximadamente un tercio del Pampeano se produjo un desplazamiento del drenaje, a causa de la facturación del basamento. Previamente a dicha fracturación, el área estaba cruzada por un drenaje procedente del escudo brasileño caracterizado por la asociación cuarzo montmorillonita, estableciéndose posteriormente el drenaje pampeano (asociación plagioclasa illita). La fracturación fue aparentemente simultánea con las erupciones volcánicas en el oeste, como lo indica una capa piroclástica coincidente con la línea montmorillonita-cuarzo en numerosas localidades. Los sedimentos por encima de esta capa son relativamente libres de material piroclástico. El origen de la asociación illita-plagioclasa sería fundamentalmente la alteración del feldespato y las rocas ácidas y mesosilícicas de las formaciones del Precámbrico a terciarias ubicadas al sudoeste (Patagonia), oeste (Andes) y noroeste (Sierras Pampeanas). La fuente inmediata de los constituyentes epiclásticos fueron, sin

embargo, los depósitos fluvioarenosos del Terciario superior bordeando la Pampa al sur, sudoeste y oeste, y gran parte hoy destruidos por el viento y la acción fluvial. La procedencia es considerada el principal factor en la distribución de los minerales de arcilla en los sedimentos Cuaternarios de la Pampa.

En un estudio sobre la mineralogía de la fracción arcilla en los suelos del sudoeste de la provincia de Buenos Aires, Pierini *et al.* (1987) concluyeron que las mismas se caracterizan por un bajo grado de cristalinidad perteneciendo probablemente al tipo 2:1 que incluyen los grupos smectita e illita. Debido a la presencia de materiales amorfos les resultó imposible obtener espectros de rayos X bien definidos de las fracciones arcillosas, no obstante según los autores, todo parece indicar que se trata de una arcilla tipo montmorillonítico asociada a veces con una menor cantidad de illita.

Con respecto a los minerales de arcilla, Sayago (1995) en cambio sostiene que la illita es el mineral dominante en muchas secuencias de loess Pleistoceno-Holocenas. Según este autor, las smectitas y la kaolinita son componentes menores, excepto en material retrabajado adscrito al Plioceno y Pleistoceno Temprano.

De acuerdo a Camilión (1993), la illita detrítica es el mineral de arcilla predominante de la arcilla del loess vitroclástico, con cantidades menores de minerales de montmorillonita y de caolinita. La illita, con un bajo contenido de K, corresponde a un componente altamente illítico de illita-esmectita. En paleosuelos su índice de cristalinidad disminuye y hay intercapas más expandibles, como en el loess chino.

Más recientemente, Blanco, *et al.* (2003) efectuaron una reconstrucción de la evolución geo-pedogenética en suelos de la zona del paraje Puente Canesa, en la cuenca del arroyo Napostá Grande. Del análisis micromorfológico en el suelo de la planicie de interfluvios, surge que la composición mineral es homogénea en todo el perfil e incluye granos detríticos de cuarzo, feldespatos alcalinos, silicofitolitos, plagioclasas (andesina y labradorita), vidrio volcánico incoloro predominante y escaso pardo, fragmentos rocosos de origen volcánico, hornblenda verde, augita, hipersteno y epidoto. Los granos se presentan en general frescos y escasamente alterados con excepción del feldespato potásico. Su forma, redondeada y subredondeada acusa el efecto del transporte eólico en suspensión y saltación por los vientos predominantes de dirección S-SW, desde su fuente de aporte en la Patagonia Andina y extra-Andina. La mineralogía de la fracción arena corrobora el origen volcánico de los sedimentos loésicos. De acuerdo a la mineralogía de las fracciones arcilla en tres secuencias de horizontes, una en la planicie de interfluvio, otra en la ladera del valle y otra en la terraza aluvial del arroyo, la illita y los interestratificados illita/esmectita son los minerales arcillosos dominantes en todas las secuencias, reconociéndose clorita heredada de material parental en algunos horizontes. Solo se identifican transformaciones sin neoformación en la tendencia evolutiva. Por ende, la mineralogía de las arcillas del suelo se interpreta como una propiedad heredada del material parental. En la fracción limo se reconocen illita e illita/esmectita asociada a silicatos primarios como minerales accesorios.

El vidrio volcánico es considerado como proveniente de la erosión eólica de depósitos piroclásticos y de las explosiones volcánicas intermitentes durante el Cuaternario y concentrado por la actividad eólica. Se encuentra formado por partículas aciculares, incoloras, con estructuras fluidales. Estos vidrios son ácidos y sin alteración

en la fracción arena, apareciendo arcillas montmorilloníticas como subproducto de alteración a medida que disminuye el tamaño de grano (Quintana Crespo, 2005).

Karlsson (Karlsson, 1993 en Quintana Crespo, 2005) realizó determinaciones sobre la fracción de 100 a 60 micrones, de muestras de sedimentos loésicos de dos regiones geográficas: Zonas serranas-periserranas y Llanura Pampeana. Surge de estos datos una variación muy importante en las cantidades de minerales presentes en cada zona. En las zonas serranas y periserranas el vidrio volcánico representa un 4% del total, con un valor máximo de 13,2% en una sola muestra, llegando a ser inexistente en la mayoría de las otras. En las muestras correspondientes a la llanura pampeana se obtiene un valor promedio de 17% para el vidrio volcánico, con un máximo de 38,7% y un mínimo de 14,3%.

La caracterización del vidrio volcánico en cuanto a su capacidad de meteorización ha generado numerosas controversias, mientras algunos autores lo utilizan como índice de alteración, considerándolo en consecuencia como fácilmente alterable, otros lo utilizan como índice de homogeneidad, considerando a ese vidrio y en las condiciones de esos suelos, como relativamente estable (Morrás, 1984; Teruggi e Imbellone, 1984). En estudios sobre vidrios basálticos, Gislason y Eugster (1987) demostraron que estos disuelven 1,5 a 2,5 veces más rápido que la plagioclasa y el olivino, sin embargo más recientemente, Crovisier *et al.* (2003) demostraron en experimentos de lixiviación en laboratorio, que la velocidad de alteración de vidrios basálticos disminuye muy rápidamente con el progreso de la reacción, de modo que la caída en la cinética de disolución puede alcanzar varios órdenes de magnitud en las etapas avanzadas del progreso de la reacción. Con respecto al efecto del fluoruro sobre las velocidades de disolución de vidrios naturales, Wolff-Boenisch *et al.* (2004) concluyeron que las velocidades de disolución de los vidrios con composiciones variables entre basálticas y riolíticas son fuertemente afectadas por la presencia de fluoruro acuoso en condiciones entre ácidas y neutras. En contraste, no hallaron efectos del fluoruro que promuevan la disolución a $\text{pH} > 7,5$.

Si bien los sedimentos loésicos superficiales en general se consideran mineralógicamente homogéneos, existen evidencias mineralógicas y geoquímicas que sugieren que en la Región Pampeana Norte podrían reconocerse diferentes composiciones en relación con aportes de distinta procedencia. En este sentido, Morrás (2003) analizó la información mineralógica de un gran número de muestras representativas de horizontes profundos de suelos desarrollados en sedimentos loésicos, seleccionando cuatro parámetros: índice cuarzo/feldespatos+vidrio, % de pesados totales, % de piroxenos y % de micas sobre la base de las variaciones cuantitativas observadas y de su valor como indicadores sedimentológicos. Resultados derivados del análisis de la fracción arena contribuyen a poner en relieve el origen múltiple de los materiales y sugieren una gran complejidad de los procesos vinculados con el transporte y la depositación de los sedimentos loésicos.

Los sedimentos loésicos presentan elevados porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 como consecuencia de su mineralogía en la que predominan los silicatos tales como el cuarzo, feldespatos, micas y las cenizas volcánicas.

Así como ocurre con el tamaño de grano de las partículas y la composición mineralógica, la composición química puede variar dentro de la masa de loess, tanto

vertical como horizontalmente y ser modificado por procesos de meteorización o edafogenéticos.

Los procesos de meteorización influyen en la concentración de algunos compuestos químicos tales como el Fe_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , MgO y SiO_2 y en la disminución de otros como el CaO y Na_2O (Liu Tungsheng, 1985).

Los carbonatos de calcio constituyen un compuesto químico de gran importancia en loess, habiendo sido distinguido sobre la base de su génesis en primarios y secundarios.

En nuestro país Frenguelli (1955) utilizó el carbonato de calcio, como uno de los criterios para diferenciar los loess de los limos pampeanos, fijando valores inferiores al 1% de carbonato de calcio primario en los limos y entre 3 a 10% en los loess y distinguiendo las concreciones calcáreas de origen secundario, denominadas “tosquillas” (loesskindeln, poupées du loess, calcarelli) de acuerdo a su morfología según se trate de uno u otro sedimento.

Según Teruggi (1957) en el loess pampeano los porcentajes de carbonato de calcio primario oscilan en el 8% de promedio, muy inferior al loess norteamericano (15 a 20%) o al alemán (25 a 30%).

2.8.1.3.2 Concreciones calcáreas: “Tosca”

Los horizontes cálcicos son comunes en climas áridos y semi-áridos, tanto en suelos calcáreos como en no calcáreos. Estos horizontes afectan las propiedades agrícolas de los suelos y pueden también ser indicadores paleoecológicos (Watson, 1989 en Jacks y Sharma, 1995).

En la literatura mundial las concreciones calcáreas son a menudo referidas como *calcretas*, si bien pueden mencionarse como *caliche* o con denominaciones locales, como lo son los términos *kankar*, en la India o *tosca* en Argentina. Las calcretas son costras gruesas de carbonato de origen pedogénico, desarrolladas en la superficie del suelo o cerca de la misma. Ellas resultan de la acumulación neta y relativa de calcio en suelos bajo climas áridos y semiáridos con una marcada estación seca. La génesis de las calcretas está gobernada por estaciones húmedas y secas alternantes que producen las condiciones geoquímicas de un desequilibrio termodinámico para los silicatos primarios, los cuales son entonces reemplazados por carbonato de calcio (Chiquet *et al.*, 2000 y *op.cit.*).

Gile y colaboradores (Gile *et al.*, 1966 en Treadwell-Steitz y McFadden, 2000) en un ahora clásico estudio, propusieron una secuencia evolutiva tiempo-dependiente para el carbonato pedogénico de cuatro etapas. Los espesos horizontes cálcicos típicamente se forman en suelos arídicos a causa del pequeño volumen de agua disponible para lixiviar y redistribuir la calcita y el gran influjo de polvo calcáreo. En suelos cálcicos de gravas tanto como el 60 % a 70% de todo el carbonato pedogénico, mucho del cual es externamente derivado, se acumula como costra sobre los clastos gruesos. Típicamente la cobertura se forma sobre los fondos de los clastos, progresivamente engrosa con el tiempo y finalmente cubre los clastos completos. En estados avanzados del desarrollo del suelo cálcico, etapas III y IV, el carbonato llena los espacios porosos casi completamente.

La bibliografía es extensa, de modo que se muestran aquí algunos ejemplos de investigaciones llevadas a cabo en distintos lugares del mundo, acerca de las propiedades de las concreciones calcáreas y su capacidad para reflejar los cambios ambientales en diversos escenarios. *A posteriori*, se presenta una revisión simplificada de la bibliografía referida a la presencia de tosca en nuestra región.

Wang *et al.* (1993) propusieron un modelo dinámico de la formación de calcretas, considerando las características básicas que tienen implicancias significativas en su génesis. Así, ellos plantearon cuatro premisas: 1) las calcretas se forman típicamente en regiones semiáridas, donde el clima es caracterizado por estaciones secas y húmedas alternadas; 2) el reemplazo pseudomórfico de las rocas parentales subyacentes de cualquier tipo, incluyendo rocas silicatadas sin o con poco calcio, implica importar un gran volumen de carbonato de calcio y simultáneamente la remoción de una enorme cantidad de silicatos. Si se pensara que el carbonato de calcio es acumulado a través de la lixiviación inadecuada en zonas semi áridas, cómo serían los silicatos parentales, siendo generalmente menos solubles que los carbonatos de calcio, lixiviados hacia fuera? Entonces, cualquier modelo que solo considera la acumulación de carbonato sin tener en cuenta la remoción de silicatos pierde una mitad crucial del problema geoquímico; 3) Hacia la parte inferior de los perfiles de las calcretas, los minerales del silicato son reemplazados por attalugita (u otro mineral de magnesio) la cual es parcialmente reemplazada por calcita. Hacia el tope, la calcita reemplazante se encuentra adyacente a los relictos de granos parentales; 4) la sílice precipitada amorfa puede encontrarse adyacente a granos de cuarzo parcialmente disueltos, a pesar de la aparente contradicción implicada por la alta solubilidad de la primera y la baja solubilidad de este último mineral.

Con estas consideraciones, propusieron un modelo dinámico de formación de calcretas que resuelve los problemas enunciados arriba. En el modelo el proceso es conducido por la alternancia de estaciones secas y húmedas, el mecanismo de división química gobernado por la evaporación juega un rol crucial y el principal problema geoquímico involucrado es el de abastecimiento y precipitación de carbonato de calcio mientras se produce la disolución y remoción de silicatos. Para ver cómo el modelo trabaja los autores consideran el reemplazo de cuarcita por calcreta. Se asume que el agua subterránea (o el agua intersticial circulante) trae disueltos Ca, Mg y $\text{SiO}_2(\text{ac})$. En una estación seca, la evaporación del agua concentra todos los solutos en el agua intersticial en el frente de sequía. Calcita y sepiolita comienzan a precipitar. Si el agua subterránea contiene suficiente Mg^{2+} , la precipitación de sepiolita depleta $\text{SiO}_2(\text{ac})$ en el agua intersticial mientras que el Mg continúa siendo concentrado en tanto la evaporación procede. Eventualmente la concentración de $\text{SiO}_2(\text{ac})$ es tan baja que el cuarzo comienza a disolverse. La sílice disuelta contribuye a formar más sepiolita. En la siguiente estación húmeda, el agua de lluvia que infiltra disuelve sepiolita rápidamente, removiendo masivamente la sílice del sistema. El efecto neto del ciclo climático de un año es que un poco de sílice es evacuada y algo de carbonato de calcio se acumula. Después de miles de ciclos climáticos anuales se forma una calcreta. Debido a que solamente un volumen de la roca parental es removido, su textura y estructura son preservadas durante la calcretización. En el desplazamiento pseudomórfico la velocidad de disolución del material reemplazado y la de desarrollo del reemplazante son diferentes a escala estacional pero son similares al cabo de un año.

Según Jacks y Sharma (1995), mientras hay numerosas investigaciones sobre la micromorfología y estudios de la geoquímica local de horizontes cálcicos, pocos han estudiado la morfología y en particular la geoquímica en relación a un paisaje catena (secuencia de suelos de aproximadamente igual edad). Estos autores estudiaron en un distrito al sur de la India las propiedades mineralógicas de horizontes cálcicos en relación a su ambiente físico, como la posición en el perfil de suelo y el terreno. Los agregados cálcicos en esta región reciben el nombre de *kankar* y ocurren en forma preferencial en depresiones del terreno. Su estudio se hizo en conexión con los de agua subterránea de modo que pudieron obtener la relación entre la composición de la misma y las características del material carbonatado. Así encontraron que la distribución de la composición en el terreno indica una precipitación secuencial de calcita, dolomita y fluorita desde el agua del suelo y el agua subterránea, a medida que el agua fluye ladera abajo, hacia aguas de descarga. El tipo de suelo y las condiciones de flujo de agua subterránea tienen efectos pronunciados sobre la geoquímica y la mineralogía de los horizontes cálcicos en los sitios que estudiaron. Los carbonatos con un alto % de $MgCO_3$ en sitios ladera abajo son generalmente más ricos en flúor. El contenido de manganeso aumenta por debajo del nivel de fluctuación de la freática, esto indica que esta es similar a aquella que ocurría durante la formación del carbonato. Por otra parte determinaron que existen intercalaciones negras en los horizontes petrocálcicos con elevadas concentraciones de Mn, Si, Al y K y sus características podrían indicar períodos de mayor humedad de suelo e iluviación de arcillas en el pasado antiguo. Carbonatos cálcicos con bajo contenido de Mg cubren a los carbonatos dolomíticos en los valles, una explicación es que la erosión ha movido suelo y calcita de bajo Mg desde posiciones cuesta arriba.

Becze-Deák *et al.* (1997) estudiaron las acumulaciones a pequeña escala de $CaCO_3$ secundario en diversos sitios de paleosuelos loésicos a través del "belt" de loess europeo ya que estos carbonatos pueden ser utilizados como indicadores de cambios ambientales. Con este fin utilizaron raíces calcificadas, hiporecubrimientos de $CaCO_3$, calcitas en agujas-fibras, recubrimiento de calcita pulverulenta, lombrices, bioesferolitas y calcitas pseudomorfas sobre yeso. Según los autores, muchos estudios han sido enfocados en observaciones micro morfológicas pero muy raramente se establece un nexo entre el origen y su distribución. Así ellos proponen que la presencia o ausencia individual de esas acumulaciones a través de niveles pedoestratigráficos y a través de (paleo) topografía deberían ser registradas en todas las escalas de observación.

Shariatmadari y Mermut (1999) sostienen que en ausencia de óxidos de Fe y Al el $CaCO_3$ es considerado el mineral más efectivo para fijar fósforo en suelo y que la presencia de este mineral induce la precipitación de fosfato de calcio con la consecuente disminución de la disponibilidad de P en los suelos calcáreos.

Treadwell-Steitz y McFadden (2000) sugieren que el espesor de las costras de carbonatos es fuertemente controlado por el tamaño de los clastos. Los clastos grandes tienen significativamente costras más espesas que los clastos de menor diámetro a causa de la naturaleza del flujo insaturado en los macroporos. La arena y los clastos tamaño gravilla no tienen recubrimiento debido a que esos granos de la matriz promueven el flujo capilar de soluciones no saturadas y previenen la precipitación de carbonato. En suelos donde los macroporos se encuentran rellenos con polvo translocado, una reducción en la conductividad hidráulica cambia las condiciones microambientales de modo que la cobertura puede precipitar en la parte superior de los

clastos. De este modo, los suelos con escasa matriz o que tienen poca o ninguna acumulación de finos, raramente alcanzarán la morfología de la etapa III definida por Gile, según se ha explicado previamente. Las coberturas completas se presentarán donde la conductividad hidráulica es reducida por la presencia de abundante material fino. Los clastos de caliza contienen las costras más espesas. Esto es especialmente cierto para suelos que contienen calizas, donde las superficies de los cantos rodados son efectivamente corroídas y disueltas por la solución del suelo. El estudio demuestra que las aguas del suelo pueden permanecer insaturadas respecto al CaCO_3 a través del perfil del suelo completo. Las aguas intersticiales (“*soil solution*”) agresivas disuelven la parte superior de la superficie de caliza de los cantos rodados y esas soluciones precipitan sobre el lecho de los mismos.

Van der Hoven y Quade (2002) validaron el uso de isótopos de Sr como un trazador para las fuentes de Ca en carbonatos pedogénicos desarrollados en ambientes áridos. La técnica demostró ser una herramienta eficaz para evaluar las variaciones espaciales y temporales de la formación de carbonato pedogénico en un sistema complicado por múltiples potenciales fuentes de calcio.

Alonso *et al.* (2004) en un estudio macro y micromorfológico de acumulaciones carbonatadas pleistocénicas en paleosoles, formadas sobre terrazas fluviales, han determinado que la sola presencia de acumulaciones de carbonato en esos suelos es suficiente para diagnosticar su carácter de paleosol y consideran que esta diagnosis es aplicable a otros suelos. Por otra parte, los carbonatos de esos suelos representan una fase altamente activa involucrando transformaciones intensas tales como la recristalización, el reemplazo de granos de silicatos y la disolución y precipitación de carbonatos secundarios, procesos que devienen más intensos con la edad de los suelos. La diversidad y complejidad de los procesos reflejan los cambios climáticos que esos suelos han soportado, tendiendo hacia períodos más cálidos y presumiblemente más secos. Las formas de apariencia, distribución y asociación con otros procesos implican que en ciertos períodos, las aguas vadasas deben haber generado carbonatos disueltos que facilitaron la precipitación de carbonatos pedogénicos.

En cuanto a la presencia de concreciones calcáreas en nuestro país, Döering (1907) refiriéndose a la ceniza blanca silícica presente en la Formación Pampeana de Córdoba estableció que “el producto de su descomposición o caolinización es generalmente de color claro, blanco amarillento y, en presencia de un contenido más considerable de augita o de otros minerales, silicatos o sulfatos de calcio, se llega muy frecuentemente a que, por el efecto de la descomposición crónica, el estrato se transforma, a causa de la infiltración de carbonato de calcio en una masa más o menos coherente de tierra aglomerada o endurecida, llamada *tosca*; se observa, en este caso, una verdadera escala progresiva de endurecimiento, desde la tierra apenas aglomerada, friable entre los dedos, con 1 % o más de carbonato, hasta la *tosca* dura que contiene 60 % o más de carbonato de calcio”

En la misma obra, Döering señala: “En los estratos tanto eólicos como lacustres de la cercanía, se nota frecuentemente la separación del yeso en masas que rellenan las cavidades de antiguas plantas y raíces; he observado este mismo fenómeno en las barrancas del río Desaguadero, y su gran semejanza con ciertas concreciones de *tosca* (*Loesskindl*) hacen suponer que estas masas concrecionarias de *tosca* de la formación

pampeana y otras, no son todas, forzosamente, infiltraciones directas de bicarbonato de calcio, como en las estalactitas; sino que muchas de ellas pueden tener su origen en una metamorfosis de concreciones de yeso, debido a la acción sobre el sulfato de calcio de los carbonatos alcalinos que se forman en la descomposición crónica de los silicatos y su transformación en arcilla. El mismo trabajo químico se efectuó indudablemente en los estratos mismos de ceniza volcánica, ricos en sulfato de calcio y su aglomeración en masas más o menos compactas de marga *toba* o *tosca*.”

Burckhardt (*op. cit.*) en su estudio de la formación pampeana, entre Buenos Aires y Rosario (Santa Fe) reconoce dos tipos de loess, el loess amarillo, que forma la primera capa que se encuentra por debajo de la cobertura de humus y el loess pardo y señala: “allí donde hemos observado el loess amarillo, no contiene ni margas verdosas (capas lacustres de Ameghino) ni bancos extensos de caliza. Se encuentran en él solamente concreciones calcáreas denominadas *tosca*, equivalente a la palabra alemana *Loesskindl*. Estas *toscas* tienen una forma enteramente característica; son más o menos globulosas u ovals, poco ramificadas y, en general, bastante pequeñas”. El Sr. R. Lehmann-Nitsche, en la misma obra, introduce una nota de traductor, en la que manifiesta que Roth, un científico contemporáneo de Burckhardt (Roth, 1888) explica bien que se nombran en Argentina *toscas* no solamente las concreciones aisladas, sino también las grandes rocas calcáreas mismas. Además señala que Cevallos en su *Estudio geológico de la provincia de Buenos Aires*, Anales de la Sociedad Científica Argentina, II, 1876, página 313, menciona: *conglomerados resistentes y compactos que el vulgo conoce por toscas*”. A fin de explicar la significación vasta y general que el término “tosca” tiene en Argentina, señala además Lehmann-Nitsche: “Según mis investigaciones, esa palabra significa, en general, tanto capa dura o compacta de tierra o todo lo que ofrece cierta resistencia al pico o a la pala en las excavaciones. Entonces, se comprende con nuestra palabra *tosca* las concreciones aisladas y los bancos calcáreos compactos; en el sur de la provincia de Buenos Aires se designa *tosca* aun la capa geológica del loess pardo, bastante compacta según la comunicación personal del señor Roth. En los anuncios de los diarios se ofrece en venta a menudo un *campo* especialmente bueno por estar *sin toska*”.

Burckhardt, establece también que: “Ameghino tiene el mérito de haber dado una explicación satisfactoria del modo de formación de las *toscas* y bancos calcáreos de la formación pampeana. Él admitió que una parte ha sido formada por la infiltración de las aguas, posteriores al depósito del loess, y que otra parte debe su origen a una precipitación química de carbonato de calcio. Ameghino creyó en fin que los bancos más extensos de carbonato de calcio (el señor Roth cita por ejemplo un banco calcáreo que se extiende desde Azul hasta Bahía Blanca, que contiene, según él, muchas conchillas de *Planorbis* y otros moluscos de agua dulce) se han formado en el fondo de pequeños lagos”.

Con la finalidad de saber si se puede admitir una parte de estos carbonatos como de agua dulce, Burckhardt envía a un profesor de Zurich, J. Früh, algunas muestras del carbonato. A lo que el profesor le responde: “Vuestra muestra no me parece ser una formación lacustre, sino que, contrariamente, corresponde a una *formación terrestre primaria*. Si me permito expresar mis ideas sobre el origen de dicho carbonato respondiendo a vuestro deseo, sólo puedo emitir una opinión con todas las precauciones. Con toda probabilidad, era primariamente loess; debajo existían capas impermeables; si

después hubo infiltración de CaCO_3 proveniente de arriba (por consecuencia de chaparrones, inundaciones, etc.) se habría formado un banco calcáreo por encima de las capas impermeables. No es imposible, pues, que las inundaciones fluviales hayan producido carbonatos por infiltración, pero no creo que ellos hayan sido formados en lagos de agua dulce como los de la molasa”.

Basándose sobre los datos enumerados precedentemente y, sobre todo, en la comunicación del señor Früh, Burckhardt concluye: “debemos admitir que las *toscas* y bancos calcáreos del loess pardo han sido formados después del depósito de este último por una infiltración posterior de agua cargada de carbonato de calcio”.

A pesar del tiempo transcurrido desde estas referencias acerca de la presencia de tosca, Pazos y Mestelan (2002) aseveran que no existe acuerdo sobre la génesis y la edad de la tosca. De acuerdo a estas autoras, al menos dos teorías se adjudican su génesis. Una, que retomaremos en detalle posteriormente, sostenida por Buschiazzo a fines de los años '80, sugiere que el carbonato de calcio se acumula a través de la percolación descendente de aguas bicarbonatadas, la otra sugiere diferentes ciclos de sedimentación y formación de suelos. Según esta última la decalcificación del loess formó un horizonte cálcico inicialmente blando que absorbe los materiales previos del suelo. Subsecuentes procesos erosivos afectaron las capas blandas y el horizonte cálcico en exposición se endureció. De acuerdo a las autoras, ninguna de las dos teorías es recíprocamente exclusiva y dada la extensión en superficie de la tosca, es muy probable que ambas teorías sean verdad. La posibilidad del enriquecimiento del carbonato de calcio a través de la deposición eólica, aún debe ser explorada.

Pazos y Mestelan sostienen, además, que no es fácil dar una caracterización promedio de la capa de tosca debido a su alta variabilidad en cuanto a contenido de carbonato de calcio, dureza, morfología y profundidad. Con respecto a la macromorfología, la estructura de este horizonte varía con la profundidad y también de sitio a sitio. La tosca puede ser masiva, en capas (estratificada) o laminar, con moderada a muy alta dificultad para la excavación. Materiales de suelo no calcáreos intercalados en una matriz calcárea son comunes al menos en los 20 a 50 cm superiores de la capa de tosca. Estos materiales tienen forma de lente y son muy fuertemente resistentes a la ruptura, y de acuerdo a observaciones micromorfológicas su dureza no parece estar relacionada con cementación silíceo sino más bien a un empaquetamiento muy denso. Los subhorizontes de tosca de materiales no calcáreos en matriz calcárea cambian en profundidad a masivos o a estratos de materiales con mayor contenido de carbonato de calcio, incrementándose la dificultad para la excavación. Las autoras reportan que dos estudios publicados a principios de los años '90 ejemplifican la alta variabilidad del contenido de carbonato de calcio en la capa de tosca, siendo para uno de ellos, el contenido promedio en los dos subhorizontes superiores de 32% (7,5 a 52,4%) y en el otro de 31,2% (15,6 a 39,4%). Por otra parte, la dureza de la tosca es raramente descripta. Muy frecuentemente, cuando esta capa consiste en agregados no calcáreos lenticulares fuertes a muy fuertes incluidos en una matriz calcárea, la matriz calcárea se “*apaga*” en agua mientras que los materiales no calcáreos sufren solamente alguna ruptura a lo largo de las caras naturales. La tosca meteorizada puede ser muy friable, con estructura en bloque muy fina y fuerte evidencia de procesos modernos tales como la iluviación de arcillas y la disolución y recristalización de carbonato de calcio. También pueden observarse comúnmente raíces a través de la matriz de tosca o matas densas

cubriendo la superficie de la tosca cuando ésta no puede ser penetrada. Los conceptos de dureza y de endurecimiento, de acuerdo a estas autoras, son preferidos en vez de cementación cuando se describe la parte superior de la tosca, debido a que la tosca más resistiva no necesariamente se corresponde con el más alto contenido de carbonato de calcio sino más bien con la compacticidad de los no calcáreos remanentes de los sedimentos pampeanos.

De acuerdo a Sánchez (Sánchez, 1948 en Quintana Crespo, 2005) existen diversos mecanismos de cementación posdeposicional. De acuerdo a este autor, el agua de lluvia, rica en CO₂, que se infiltra en el suelo provoca la solubilización del carbonato de calcio disperso en el mismo. Se forman así bicarbonatos de calcio que no son estables y existen solo en solución acuosa en presencia de cierta cantidad de ácido carbónico libre. Estos carbonatos pueden precipitar cuando la concentración de ácido disminuye, lo cual puede ocurrir por calentamiento y evaporación de agua o cambio en los contenidos de CO₂ en el aire en contacto con el agua. Por otra parte, los horizontes edafológicos en clima semiárido de estepa, presentan debajo del horizonte A, un horizonte iluvial (B) donde se acumulan carbonatos. El agua de lluvia, que se infiltra, disuelve los carbonatos de Ca y Mg llevándolos a una profundidad de 3 a 5 m. desde la superficie hasta el "horizonte muerto" denominado así debido a su humedad constante durante todo el año,. Al finalizar las épocas de lluvias se reemplaza la corriente descendente por una ascendente durante la cual el agua sube por capilaridad. En el límite inferior del horizonte edafológico hay una marcada disminución del tamaño de poros capilares, produciéndose evaporación de agua y precipitación de carbonatos en forma de concreciones calcáreas. En épocas de intensa evaporación y ausencia de horizontes edáficos, llegan hasta la superficie tanto los carbonatos como otras sales precipitando en forma de costras. En loess se acepta entre un 2 a un 7% de carbonatos formados por este proceso. Además, cuando las aguas enriquecidas en CO₂ encuentran en su carrera descendente capas con porcentajes elevados de minerales constituidos por sílice amorfa o débilmente cristalizada, ya sean cenizas volcánicas o bien subproductos de alteración de silicatos, los atacan fuertemente generando compuestos químicos de tipo silicatos y aluminatos hidratados. Estos cementantes irreversibles producen un gran endurecimiento de la masa de suelo. Los bancos de tosca así generados se diferencian según su mayor contenido de carbonatos o silicatos. El autor diferencia toscas blandas y toscas duras o moras, determinando experimentalmente la mayor importancia de la cementación silíceo sobre la carbonática en la resistencia al desgaste del material.

Por su parte, Frenguelli (1955) al describir las modificaciones postdeposicionales que actuaron sobre el loess pampeano (las cuales incluyen decalcificación producida por alteración meteórica; oxidación de sustancias orgánicas; disolución y concentración de sales solubles a las filtraciones meteóricas) distingue entre la concentración del carbonato en capas calcáreas y las concreciones aisladas. Considera que las capas fueron producidas por ascenso capilar de soluciones calcáreas desde el subsuelo, con posterior concreción en presencia del oxígeno del aire mediante procesos edáficos, por cementación ligada a antiguas capas freáticas situadas sobre capas poco permeables y lechos de tobas y cretas lacustres o fluvioalustres en los cuales el carbonato de calcio cementa las partículas limosas, simultáneamente con fósiles típicos de los ambientes de deposición. Las concreciones aisladas, "*tosquillas*" o "*muñequitas de tosca*", se originaron en cambio por concreción del carbonato de calcio que las aguas meteóricas de filtración,

conteniendo oxígeno y anhídrido carbónico, quitan a la parte superior del depósito, saturándose y abandonando parte de su carga alrededor de determinados centros de atracción, antes de llegar al nivel freático.

González Bonorino (1965) señala que junto con los nódulos manganésicos, la tosca es la formación epigénica más común de los sedimentos pampeanos y se forma por un fenómeno de cementación del loess que reemplaza a la matriz y parcialmente a los clastos más grandes. El carbonato de calcio, de acuerdo al autor, provendría de la precipitación de soluciones del agua freática.

Hayase y Dristas (1970) distinguen en la tosca dos tipos de texturas: una de tipo coloforme, situada en la parte superior, cuyo crecimiento operó desde abajo hacia arriba y otra de textura masiva que ocupa la parte inferior del manto de tosca que creció posteriormente, donde el carbonato de calcio cristalizó gradualmente hacia abajo.

Dristas y Frisicale (1978), basados en datos de campo y síntesis de carbonatos en laboratorio, sugieren que la precipitación carbonática de la tosca ocurriría por el aumento de la concentración del cloruro de sodio en el agua del subsuelo, por capilaridad y evaporación.

Buschiazzo (1986) realizó un estudio en base a la interpretación de características macro y geomorfológicas de perfiles con tosca pertenecientes a tres áreas climáticas diferentes del sudeste de la región Pampeana, una de las cuales corresponde a la zona de Bahía Blanca. En esta área, Buschiazzo describe la distribución de la tosca en una zona plana (que ocupa un 55% del total del área estudiada), una zona ondulada y una planicie aluvial. Para la zona plana y para las partes altas del relieve de la zona ondulada describe costras muy endurecidas, más ricas en calcáreo, más evolucionadas (mayormente laminares) y más superficiales (a veces aflorantes) y espesas (más de 250 cm) que en las depresiones y la planicie aluvial, desapareciendo entre algunos de estos sectores. Adjudica esta forma de distribución a la ocurrencia de fenómenos de erosión por agua en las zonas más altas y acumulación de los materiales más finos en las bajas. Por otra parte, el autor describe la presencia de nódulos calcáreos por encima de la tosca. Los límites entre la tosca y el subyacente son difusos y los contenidos de calcáreo disminuyen en profundidad, sin embargo, esto no puede tomarse como indicio seguro de movimiento descendente del carbonato ya que la disolución del carbonato de calcio por agua freática no saturada puede producir efectos semejantes. En casi todos los perfiles evaluados la estructura tiene una tendencia horizontal (que sería producto de procesos pedogenéticos) interpretada como una inhibición de la infiltración de aguas carbonatadas por capas calcáreas ya endurecidas. Esta estructura es coincidente con el último grado de la serie evolutiva de Gile (Gile *et al.*, 1966, *op cit.*). En la zona de Bahía Blanca, el autor observó delgadas lamelas y formas de disolución del calcáreo (cubetas) en la superficie de la tosca. Ambas formas son producto del movimiento lateral sobre la superficie de la tosca, las primeras son descritas en terrenos inclinados, donde el carbonato de calcio fue precipitado de aguas saturadas mientras que las cubetas de disolución son formadas por aguas no saturadas con bicarbonato de calcio. En general las concreciones de calcáreo en la tosca son homogéneas, no obstante en Bahía Blanca, el autor indica que fueron observadas pequeñas capas concéntricas y alternadamente color blanco y oscuro en ellas, probablemente producto de la acumulación de óxidos de Fe y Mn (debidas a la evolución de un suelo bajo condiciones relativamente húmedas). Estas capas son más diferenciadas en la parte superior y excéntricas hacia abajo,

características descritas por otro autor como resultantes de una acumulación del calcáreo por aguas de infiltración. La mayor profundidad, menor potencia, grado de evolución y contenido de carbonato de calcio de las acumulaciones en los bajos serían producto de una acción hídrica relativamente intensa, que habría erosionado los sedimentos libres del calcáreo suprayacentes a la tosca (y parte de la misma) arrastrando y acumulando en los bajos los sedimentos más finos y lavando el carbonato de calcio de éstos. La existencia de al menos una de las características morfológicas consideradas como indicadores inequívocas de un movimiento descendente del carbonato ("barbas" de calcáreo debajo de cantos rodados, tosca sobre granito o tendencia horizontal de la estructura) en cada uno de los perfiles estudiados, confirman una acumulación del mismo por acción de aguas de infiltración.

A fin de confirmar o rechazar la hipótesis de la génesis por agua de infiltración, Buschiazzo (1988) llevó a cabo dos estudios micromorfológicos con microscopio óptico y electrónico de barrido, determinando en algunos casos la composición elemental con microsonda y la mineralógica por difracción de rayos X en muestras de tosca de las tres regiones evaluadas en el trabajo previamente citado. Se destaca que existen diferencias en la microestructura de sedimentos calcáreos de origen freático y gravitacional. En ambientes vadósicos el agua capilar satura los poros con carbonato de calcio formando cristales idiomórficos de calcita, mayores hacia el centro de los mismos, en tanto que las aguas de infiltración producen variaciones marcadas en el tamaño, grado de cristalización y forma de la calcita, debido probablemente a la mayor fluctuación de la temperatura y a la influencia de la gravedad. Por otra parte se enumeran trabajos en los cuales se concluye que calcanes, cristalarias y nódulos son indicadores de calcretas pedogenéticas formadas por aguas de infiltración. El autor sostiene que los estudios micromorfológicos de la tosca argentina (hasta la fecha de su publicación) son generalmente descriptivos y sostiene que, entre otros autores, Dristas y Frisicale (1978) y Hayase y Dristas (1970) intentan correlacionar algunas características micromorfológicas de toscas bonaerenses sin considerarlas en relación con las macroscópicas. Entre sus resultados, Buschiazzo reporta que en correspondencia a las "barbas" de calcáreo observadas a nivel macroscópico en muestras de tosca superficial de la zona semiárida fueron observadas "microestalactitas" debajo de agregados de carbonato en una matriz de poros gruesos superpuestos a otros más finos, mientras que en poros menores se observaron cristales idiomórficos de calcita. Ambas formas son indicadores de aguas de infiltración. En la zona semiárida, la única donde se evidenció un movimiento lateral del calcáreo en base a características macromorfológicas, se detectaron frecuentemente oídos calcáreos de disposición interna tangencial. Además pudieron observarse oídos calcáreos dispuestos horizontalmente en lamelas superficiales dentro de una matriz calcárea micromicrítica, lo que evidenciaría la acción de aguas con movimiento lateral. En las tres regiones estudiadas, junto a nódulos de calcita más endurecidos y mejor cristalizados se pudo detectar la disposición de cutanes de arcilla, calcita menos cristalizada y microclastos de feldespato (mayormente plagioclasas muy poco meteorizadas) y cuarzo, con orientación netamente vertical, indicios de infiltración acentuada de aguas carbonatadas en meso y macroporos. Pudo observarse también que el tamaño de los cristales de calcita aumenta normalmente hacia abajo en las toscas laminadas, excepto en una muestra de la zona semiárida con altos contenidos de carbonato (más del 90%) que presenta exclusivamente micrita (se señala que la

formación de micrita se debe a procesos pedogenéticos, por aguas de infiltración). El tamaño de los cristales de calcita es diferente según evolucionen en sedimentos formados por aguas freáticas o de infiltración, debido a la acción diferencial de la gravedad y de la temperatura. El tamaño de los cristales de calcita ($< 40 \mu\text{m}$) indicaría un origen "*per descensum*" y la variación de la cristalinidad debería ser concordante con el tamaño de los cristales de calcita. De los resultados obtenidos en este sentido, el autor concluye que en la mayoría de los casos, la tosca posee características que indican una formación por aguas de infiltración.

Iriondo (1994) enumera diversos tipos de precipitados de carbonato de calcio diferenciándolos en: (1) Concreciones edafogénicas botroidales de carbonato impuro de 0,5 a 5 cm. de largo, con distribución vertical, originadas en los períodos húmedos del Cuaternario superior; (2) Precipitados en forma de tabiques horizontales y sub horizontales, con espesores de varios milímetros a centímetros, formados en la faja de oscilación del nivel freático; (3) Concreciones pequeñas redondeadas, muy irregulares de hasta 2 cm de diámetro, formadas en ambientes palustres permanentes y (4) Carbonatos dispersos en el loess en proporciones significativas, de origen atmosférico, formados a partir del calcio proveniente de la alteración de minerales ferromagnésicos y feldespatos.

2.8.2 Tectónica y estructura

El relleno sedimentario de la Cuenca cretácica de Colorado (Tabla 2.10), empezó a conformarse en el eopaleozoico con el depósito de las sedimentitas y en el Pérmico superior con el plegamiento y levantamiento de las rocas paleozoicas que conforman las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. Estas rocas han constituido a través de toda la historia geológica regional un núcleo positivo y, en consecuencia, constituyen la principal área de aporte de los sedimentos continentales de la región.

Durante el Jurásico alto y Cretácico medio se produjo la fracturación y desmembramiento en bloques del basamento hidrogeológico, constituido por el basamento cristalino y las rocas paleozoicas suprayacentes, en posible vinculación con el proceso diastrófico de la apertura del Océano Atlántico y dando como resultado la formación de la cuenca aulacogénica del Colorado (Rolleri, 1975 en Carrica, 1998). Como resultado de este proceso, el basamento adquirió una configuración de bloques fracturados por fallas de tensión de alto ángulo y rumbo predominante este-oeste y noreste-sudeste, conformando una estructura escalonada con rechazos de entre 100 y 300 metros entre bloques sucesivos y de hasta 1.000 m entre grupos de bloques en los alrededores de Bahía Blanca (Bonorino, 1988).

El relleno sedimentario comenzó durante el Mesozoico, mientras la cuenca mantenía una tendencia de subsidencia sin procesos orogénicos identificables, pero con algunas pequeñas reactivaciones de las fallas del zócalo que produjeron una leve inclinación de las capas depositadas.

El período de máxima subsidencia se produjo durante el Mioceno, cuando el mar ocupaba toda la región a excepción del positivo de Ventania, depositando los sedimentos correspondientes a la Formación Barranca Final. La colmatación de la cuenca se produjo a partir del Mioceno tardío a Plioceno mediante depósitos continentales y a partir del Pleistoceno tuvo lugar una serie de transgresiones y regresiones marinas limitadas al ámbito costero y el relleno de los amplios valles fluviales.

Durante el Holoceno Reciente se observó un leve ascenso del área continental puesto de manifiesto tanto por una regresión marina que permitió el afloramiento de las formaciones marinas pleisto-holocénicas como por la profundización del cauce de los arroyos de la zona a causa del descenso de su nivel de base.

2.9 Hidrogeología

2.9.1 Estudios previos

Numerosos estudios han sido llevados a cabo previamente acerca de la hidrogeología del área de estudio (Leitão *et al.*, 2007). Considerando el interés de sus contenidos, se presenta aquí una breve recopilación de los mismos.

El primer trabajo fue hecho por Wichmann (1918) quien efectuó una evaluación geológica e hidrogeológica del área. El autor describe algunas características hidrológicas e hidrogeológicas así como las propiedades físicas y químicas del principal estrato conteniendo agua basado en los pozos de perforación existentes en esa época.

Por su parte, García y de García publicaron en 1964 un completo estudio sobre las fuentes de agua de la región de Bahía Blanca. Su trabajo contiene un análisis de la documentación existente sobre clima, geología, hidrología e hidrogeología, especialmente basado en los pozos profundos perforados por la ex Dirección Nacional de Geología y Minería del área de Bahía Blanca. El mismo autor, García en 1969 presentó una síntesis del estado de conocimientos referido tanto a aguas superficiales como subterránea, explicando la ventaja de su uso simultáneo, los problemas técnicos que pueden surgir de su explotación y la necesidad de un desarrollo más amplio para su aprovechamiento.

En el comienzo de los años setenta, el Comité de Investigaciones de Aguas Subterráneas (C.I.A.S) realizó un inventario hidrogeológico de la provincia de Buenos Aires, basado en un censo de los pozos a escala 1: 50000, con medidas de los niveles piezométricos y las características químicas del acuífero freático. Esta información fue publicada por la Dirección y Manejo de Aguas Subterráneas (DYMAS, 1974) y complementada con un análisis del ambiente hidrogeológico.

A excepción de los trabajos de Sala (1975) y Sala *et al.* (1983,1985) los cuales comprenden temas generales acerca de la hidrogeología, la hidrodinámica y la hidroquímica de la provincia, no hay publicaciones sobre la hidrología del área hasta el año 1988. Carrica y otros autores (1988) realizaron entonces un balance de agua en la cuenca superior del Arroyo Napostá Grande con el propósito de caracterizar la evapotranspiración real del área.

Bonorino en 1988 llevó a cabo un estudio acerca de la hidrogeología del acuífero hidrotermal profundo de Bahía Blanca, basado en nueva información geofísica, geológica e hidrogeológica que permitió actualizar la tectónica y la estratigrafía profunda de la región.

Bonorino (1989) caracterizó la precipitación en la región y explicó los principales factores responsables de su mineralización a lo largo de su trayectoria. El mismo autor (1991) estimó la recarga de agua en el sector serrano y su evolución a lo largo del camino de infiltración. Carrica *et al.* (1992) actualizaron esta teoría basados en más información colectada sobre la química del agua, presentando entonces la evolución

hidroquímica del acuífero freático desde el sector serrano de las Sierras Australes a través de la zona vadosa y el acuífero freático.

Lexow *et al.* (1994) estimaron la vulnerabilidad a la contaminación del acuífero freático de la cuenca alta del Napostá Grande usando los métodos DRASTIC y GOD.

Bonorino *et al.* (1996) analizaron las características isotópicas del agua subterránea en relación con la dinámica del acuífero freático así como algunas cuencas cercanas a la parte occidental de las Sierras Australes.

En 1997, Bonorino y colaboradores analizaron la hidrogeología de las cuencas de Sauce Chico, Napostá Grande, Napostá Chico y Chasicó para determinar y evaluar fuentes complementarias de agua subterránea para cubrir las necesidades de la ciudad de Bahía Blanca y la zona.

En 1998 Carrica desarrolló su Tesis Doctoral acerca de la hidrogeología de la cuenca del Napostá Grande, considerando su temática globalmente.

Bonorino *et al.* (1999) estudiaron el contenido de nitratos en el acuífero, en la zona cercana al área serrana de las Sierras Australes.

En 2001, Bonorino *et al.* llevaron a cabo un análisis hidroquímico del acuífero freático en el sector sudoeste de las Sierras Australes, describiendo los principales procesos hidroquímicos responsables de los cambios existentes en la composición del agua subterránea.

En 2002, Carrica y Lexow han estimado la recarga natural del acuífero en la cuenca alta del Napostá Grande utilizando métodos computarizados y de balance químico del agua. Los mismos autores avanzaron en este trabajo en 2001 y 2005 utilizando gráficos experimentales. Carrica y Robledo (2002) trataron de estimar la recarga utilizando curvas de recesión de los hidrogramas del arroyo.

Finalmente, Carrica *et al.* (2003) analizaron los cambios hidrodinámicos en el acuífero costero de la zona de Ingeniero White y establecieron un modelo conceptual acerca de la hidrogeología incluyendo recarga, descarga al estuario, conexión entre agua superficial y subterránea, así como la influencia del polo industrial y petroquímico, instalados en el área desde comienzos del siglo veinte, en la calidad de las aguas superficiales y subterráneas locales.

2.9.2 Caracterización Hidrogeológica

El modelo hidrogeológico conceptual aplicado a la cuenca del arroyo Napostá Grande, sintetizado en lo sucesivo, ha sido presentado por Carrica (1998) y recopilado por Leitão *et al.* (2007).y Oliveira *et al.* (2008) y se encuentra basado en el esquema litoestratigráfico propuesto por DYMAS (1974) y modificado por Bonorino (1988). La presentación es una versión simplificada de este complejo sistema, con el fin de comprender la estructura básica en la cual se aloja el agua subterránea objeto de estudio. Esta caracterización hidrogeológica está basada en la descripción geológica provista en la sección 1.3.1. Las secciones geológicas y una tabla hidroestratigráfica pueden ser encontradas en la tabla 2.11.

2.9.2.1 Basamento cristalino

El basamento hidrogeológico en el área está compuesto por el basamento cristalino y por los sedimentos paleozoicos que forman el núcleo de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires (Fig. 2.22: S, DCm, CP). Los afloramientos de esas formaciones aparecen solamente en las cuencas alta y media y están representados solamente por cuarcitas y areniscas cuarzosas. Sus profundidades y espesores varían fuertemente de lugar a lugar y se extienden sobre todo el área de estudio. Alrededor de Bahía Blanca fueron detectadas a 722 m de profundidad mientras que 6 kilómetros al norte fueron encontradas a 1.700 m (Bonorino, 1988).

Esta formación es generalmente clasificada como un acuífugo. Se considera que esas rocas no tienen porosidad primaria y por lo tanto no presentan almacenaje o transmisión de agua. No obstante, en algunas áreas los sistemas de pliegues y fracturas pueden producir una porosidad secundaria significativa que juega un rol importante en la circulación del agua generando manantiales, localmente denominados "ojos de agua" y alimentando los ríos en las cabeceras a lo largo de todo el año.

En líneas generales puede considerarse que las rocas paleozoicas que conforman el basamento hidrogeológico de la cuenca no impiden el paso de agua pero si lo retardan o dificultan.

2.9.2.2 Sección Hipoparaniana

Esta sección incluye la formación geológica desde el Cretáceo superior al Oligoceno. Su presencia puede ser registrada solamente en profundidad en la cuenca inferior y en la parte meridional de la cuenca media. Comprende diferentes grupos de formaciones de origen marino y continental, que pueden actuar como acuíferos confinados, acuitardos y acuífugos.

El sistema hidrotermal profundo de Bahía Blanca corresponde a la porción superior de esta sección hidrogeológica, inserto en las formaciones conocidas como Colorado y Ombucta. Este importante acuífero, debido a su complejidad y magnitud, ha sido estudiado por numerosos autores, entre los cuales pueden citarse Wichmann (1918), García y García (1964) y Bonorino (1988).

El área de recarga de este sistema ha sido identificada en el pedemonte, en la vertiente sudoccidental de las Sierras Australes. No obstante, se supone que existe una conexión hidráulica entre el acuífero freático y el flujo regional profundo, siendo la misma responsable de la entrada de excedentes hídricos generados en la cuenca superior como alimentación del flujo regional profundo.

Tabla 2.11 Cuadro Hidroestratigráfico de la cuenca del Arroyo Napostá Grande

Secciones Hidrogeológicas (DYMAS, 1974)		Formaciones Geológicas	Litología	Edad	Propiedades Hidráulicas
Epiparaniana		Bahía Blanca	Limos arenosos	Holoceno	
		La Vitícola	Limos arenosos eólicos		
		Las Escobas	Arenas de playa		
		Saavedra	Limos arenosos		
		Agua Blanca / Luján	Arenas y limos fluviales	Pleistoceno Superior	
		Del Águila	Arenas y limos coluviales		
		Maldonado	Limos arcillosos marinos		Acuífero - Acuícludo
		Las Malvinas	Gravas y arenas	Pleistoceno	Acuífero
		Conglomerados	Conglomerados cementados	Medio-Inferior	
		La Norma / Sedimentos Pampeanos	Limos arenosos - Tosca	Plioceno Superior - Mioceno Superior	Acuífero - Acuíclado
		Chasicó	Arenas, limos y arcillas	Mioceno - Plioceno	Acuíclado - Acuífero
	Conglomerado rojo	Conglomerados cementados	Mioceno Superior		
Paraniana		Barranca Final	Argilitas - Cineritas	Mioceno	Acuícludo
Hipoparaniana	Superior	Ombucta	Arenas, limos y arcillas	Eoceno - Oligoceno	Acuífero - Acuícludo
		Pedro Luro	Limos arcillosos	Paleoceno - Cretáceo Superior	Acuícludo
	Inferior	Colorado	Areniscas, gravas y conglomerados	Cretáceo Superior	Acuífero
		Fortín	Areniscas		Acuífugo
Basamento Hidrogeológico		Grupo Ventana	Providencia Napostá	Devónico Inferior - Silúrico Superior	Acuífugo
		Grupo Curamalal	Trocadero Mascota		Acuífero debido a fracturación
		Basamento Cristalino		Granitoides y metamorfitas	PreCámbrico

Fuente: Carrica (1998)

2.9.2.3 Sección Paraniana

Está representada por una formación sedimentaria miocénica de origen marino que es el resultado de un período de transgresión, conocido como Formación Barranca Final.

Compuesta por pelitas verdosas con intercalaciones arenosas de origen marino, se superpone en discordancia sobre la sección anterior. Este sector es clasificado como un acuicludo con algunas intercalaciones de formaciones acuíferas con alto contenido salino. En el área de Bahía Blanca esta formación aparece entre 200 y 350 m por debajo de la superficie.

2.9.2.4 Sección Epiparaniana – Acuífero freático

En el presente estado del conocimiento este sector es, desde un punto de vista hidrogeológico, el sistema más interesante en términos de continuidad en la transmisión de agua, constituyendo el acuífero freático de esta región (Carrica *et al.*, 2003). Se halla compuesta de una o dos formaciones principales que afloran en el área, dependiendo de la región, y está constituida por un conjunto de sedimentos que se extienden desde el Mioceno-Plioceno hasta la actualidad.

La principal formación hidrogeológica es "La Norma", conocida también como "Sedimentos Pampeanos" (Fidalgo *et al.*, 1975), la cual pertenece al Mioceno Superior-Pleistoceno Inferior (De Francesco, 1992). Forma el límite inferior en el área de estudio y aflora en numerosas partes de la cuenca. Litológicamente está formada por sedimentos loésicos compuestos principalmente por arenas finas y arenas limo-arcillosas cementadas por carbonato de calcio y presenta niveles calcáreos, denominados tosca, que la tipifican. Es un sistema multicapa con niveles acuífero-acuitardo, que es regionalmente considerado con una transmisividad homogénea

En algunos sectores del área costera, desde 5 m sobre el nivel del mar hasta la base del Estuario de Bahía Blanca los sedimentos pampeanos están cubiertos por formaciones de origen marino, arenosas, limosas y arcillosas (desde la base hacia el techo) denominadas "Formación Maldonado" (Fidalgo, 1983), una formación del Pleistoceno superior-Holoceno también conocida como post-pampeano. Su espesor puede alcanzar los 15-20 m y decrece hacia el continente hasta desaparecer a unos 4 o 5 kilómetros de la costa. Esta formación tiene muy bajo gradiente hidráulico y una hidrodinámica en la cual dominan los movimientos verticales.

De acuerdo a la información disponible, el máximo espesor en toda la formación acuífera es de poco menos de 200 metros, disminuyendo hacia la zona serrana (Bonorino *et al.*, 2001). Regionalmente la base del acuífero es difícil de determinar debido a que pueden sucederse diferentes capas sedimentarias. El acuífero está en cerrada conexión hidráulica con el agua superficial del valle por encima debido a los rápidos cambios que tienen lugar en los niveles piezométricos luego de eventos de lluvia así como debido a la baja salinidad de sus aguas.

Carrica (1998) elaboró un mapa de isopiezas y efectuó una exhaustiva descripción de la dinámica del agua subterránea para la cuenca del arroyo Napostá Grande en base a datos del censo hidrogeológico de 1986. De acuerdo a este autor, las observaciones geológicas e hidrogeológicas en las rocas acuíferas que componen los

cordones serranos permiten inferir un comportamiento efluente de sus vías de drenaje, los valles de vertiente. Cercano a las sierras, el acuífero freático presenta un flujo predominante en dirección NE-SO, casi perpendicular al cordón de la Sierra de la Ventana, constituyendo el piedemonte un importante área de recarga subterránea. Allí el agua superficial actúa como influente hacia el acuífero freático, coincidiendo con las interrupciones temporales de los cursos y la presencia de depósitos coluviales.

En el área de llanura la situación se revierte y el agua subterránea alimenta a los ríos en muchas partes de su extensión. El tipo de manto acuífero dominante es radial convergente hacia los cursos y divergente en los interfluvios, presentando perfiles de depresión parabólicos.

En la cuenca alta, en la zona conocida localmente como Hogar Funke, el arroyo presenta un carácter efluente en su margen izquierda y levemente influente sobre la derecha a causa de los elevados gradientes hidráulicos del sector.

Hacia el sur, la presencia de los cerros del Águila y del Aguilucho, que conforman un eje marcando el límite de la cuenca superior, altera la dirección del flujo subterráneo. Si bien el mapa de isopiezas no permite una clara determinación, la dirección es considerada radial divergente respecto de ambos afloramientos.

En la cuenca media e inferior el arroyo y sus afluentes muestran un comportamiento mayormente efluente, si bien pueden variar en tramos cortos en una o en ambas márgenes. Se describe en este tramo un rejuvenecimiento del paisaje y fenómenos de erosión diferencial en su lecho que dan origen a pequeñas cascadas a lo largo de casi todo su recorrido.

En la cuenca media el flujo de agua subterránea es principalmente N-S. En este sector el Napostá Grande recibe como afluente de carácter permanente y comportamiento efluente al arroyo de los Leones, el cual tiene sus nacientes en la misma llanura. La morfología del manto es radial convergente hacia los cursos y divergente en los interfluvios.

La superficie freática presenta perfiles de depresión parabólicos cuando es alojada en sedimentos pampeanos y perfiles hiperbólicos en las zonas de valle donde los sedimentos son modernos y de mayor permeabilidad.

Las divisorias de aguas tanto hacia la cuenca del río Sauce Chico como hacia la cuenca del arroyo Napostá Chico presentan sentidos de flujo y parámetros hidráulicos de sus sedimentos que permiten considerar que las posibles transferencias de agua entre cuencas serían de escasa magnitud.

El flujo subterráneo en la cuenca baja está dividido en tres sectores (Bonorino, 1988) con diferentes direcciones debido al sistema de fallas y a otros fenómenos incidentes. La morfología de la superficie freática es radial y divergente con la concavidad hacia la parte alta del terreno. El primer sector, ubicado en el flanco este-sudeste, desde Puente Canesa hasta Bahía Blanca, presenta un manto irregular, con zonas medanosas de recarga local y bajos topográficos como sectores de descarga.

Dentro de este sector, aproximadamente 12 kilómetros al NE de Bahía Blanca, en la zona denominada Paraje Los Mirasoles, el arroyo cambia en forma abrupta su curso hacia el oeste. Este fenómeno ha sido relacionado con la reactivación de una falla profunda del basamento que con rumbo E-O atraviesa la región (Bonorino, 1988).

El segundo sector, correspondiente al flanco noroeste, se extiende entre la Estación Napostá y la ciudad de Bahía Blanca y se caracteriza por ser una zona

topográficamente deprimida en la cual es frecuente el afloramiento de la superficie freática y la presencia de cursos efímeros durante épocas lluviosas y afloramientos salinos durante el verano cuando el nivel freático se deprime. El manto freático es radial convergente hacia las vías de drenaje con divisorias subterráneas de orden local que separan los aportes recibidos por el arroyo.

El tercer sector lo constituye el área cercana a la desembocadura del arroyo, en inmediaciones de la localidad de Ingeniero White. En esta zona la superficie freática se encuentra muy cercana a la superficie e incluso aflorante en los meses fríos mientras que en verano se encuentra deprimida dejando en superficie el afloramiento salino. Su morfología ha sido modificada antrópicamente (rellenos, refulados, desagües, etc.) observándose tanto sectores de recarga local con formas radiales divergentes como bajos topográficos que actúan como zonas de descarga y presentan mantos convergentes.

Los gradientes hidráulicos son muy diferentes desde la cuenca superior a la cuenca inferior: los valores más altos se encuentran cercanos a las sierras y son de alrededor del 13 por mil, disminuyendo en la cuenca media hacia valores del orden de 2 a 6 por mil, mientras que en el sur alcanzan en algunas partes valores menores al 1 por mil.

2.9.3 Características Hidráulicas

De acuerdo a Carrica (1998), tanto la escasa información empírica disponible sobre pozos de la zona como los cambios geométricos y litológicos del acuífero impiden conferir valores representativos a las características hidráulicas del mismo. Se presentan aquí algunos de los valores existentes para aquellos casos en los cuales ha sido colectada información. La permeabilidad de este sistema es atribuida a la porosidad secundaria originada por macroporos y microfisuras (Oliveira *et al.*, 2008).

Torrente *et al.* (1989) han determinado valores de permeabilidad entre 0,08 y 2 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ y una porosidad efectiva de 12,5 %, basados en resultados de laboratorio de análisis granulométricos y volumétricos en muestras de loess con contenido predominante de limo (60 – 70 %) provenientes del sector serrano. Bonorino *et al.* (2000) determinó para un sector cercano a la localidad de Cabildo valores de transmisividad entre 50 y 200 $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$, K entre 0,5 y 2 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ y rendimiento específico medio de 0,1 con coeficiente de retardo (Albouy *et al.*, 2005). De acuerdo a Rossi (1996) es posible que los valores de permeabilidad en el ambiente serrano sean mayores debido al mayor contenido de arenas en el loess de esa zona. En el sector costero han sido determinadas en la formación Maldonado transmisividades entre 51 y 62 $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ y rendimientos específicos de 0,1 a 0,15 (Bonorino y Sala, 1983). Carrica (1988) usando una metodología que considera las líneas piezométricas determinó para los sedimentos Pampeanos que descargan en el arroyo Napostá Grande transmisividades entre 100 $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ y 330 $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ y conductividades hidráulicas entre 0,3 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ y 5 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$. El mismo autor (Carrica, 1998) estimó para la parte superior de la cuenca media del mismo curso valores de transmisividad de 93 $\text{m}^2\cdot\text{d}^{-1}$ y conductividades hidráulicas de alrededor de 1,2 $\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$, considerando un espesor medio del acuífero local de 75 m.

La base de la sección Epiparaniana, en las cuencas media y baja, está compuesta por arenas y arcillas y deviene más arenosa en dirección sur. Este nivel es un

acuífero surgente o semi-surgente con agua de calidad estable (2 a 5 g.L⁻¹ sólidos disueltos totales) también con recarga en el pedemonte del flanco SO de las Sierras Australes. Algunos pozos tienen surgencia natural con 30 m³.h⁻¹ (agua entre 25 y 34°C). Sus valores de transmisividad oscilan alrededor de 50 m².d⁻¹, con permeabilidades de aproximadamente 2,5 m.d⁻¹ (Oliveira *et al.*, 2008)

2.9.4 Funcionamiento hidráulico del sistema acuífero

Una descripción del funcionamiento hidráulico de la cuenca del Napostá Grande ha sido presentada por Oliveira y colaboradores (2008) basados a su vez en las conclusiones obtenidas por Carrica (1998). Algunas características del mismo se reproducen a continuación.

La cuenca del Napostá Grande, según se ha visto, puede ser dividida en tres sectores, superior, medio e inferior.

La cuenca superior se desarrolla con sentido norte- sur desde las cabeceras del arroyo, ubicada en el cordón de la Ventana, hasta las últimas estribaciones serranas correspondientes a este sistema y al de Curamalal y sus altitudes varían desde aproximadamente 1.243 m (en el cerro Tres Picos) hasta 215 m en el cauce del arroyo en el denominado cierre de la cuenca. Ella comprende las sierras y el sector serrano, donde el basamento cristalino aflora, los depósitos pedemontanos y los valles intermontanos, la zona de mayores altitudes de la llanura sedimentaria que ocurren adyacentes al piedemonte, entre las áreas más elevadas. En esta área, la infiltración en el basamento cristalino es muy baja. En el piedemonte los cursos de agua pierden su definición debido a la infiltración del agua en los materiales coluviales y aluviales modernos. La baja densidad de la red de drenaje en la llanura sedimentaria muestra que esas áreas presentan buenas condiciones para infiltrar el agua. Las planicies sedimentarias son parcialmente drenadas por los cursos de agua pero una considerable cantidad de agua fluye fuera de la cuenca superior a través del flujo subterráneo. Se asume también que existe algún banco de almacenamiento en el acuífero aluvial formado por el agua superficial que puede infiltrar durante las tormentas.

La cuenca media se desarrolla con un gradiente descendente respecto de la cuenca superior y abarca desde el cierre de la cuenca superior hasta el paraje Puente Canesa, ubicado a unos 10 Km al norte de Bahía Blanca en la cota 83 m.s.n.m. (en la Cuenca del Napostá Grande) y el cruce de la Ruta Nac. 35 con el río Sauce Chico. El comportamiento de este sector es fundamentalmente de conducción de los excesos del área generadora. No obstante existe una adición de caudales subterráneos ya que el arroyo presenta un comportamiento efluente

En períodos lluviosos pueden generarse áreas inundadas de pequeña dimensión hidráulicamente separadas del sistema acuífero, debido a la naturaleza limo-arcillosa de su lecho. La presencia de dichas áreas es un indicio de la baja permeabilidad de los sedimentos loésicos y de los niveles de tosca, los cuales dificultan la infiltración y percolación del agua hacia el sistema acuífero.

La cuenca baja se desarrolla desde los límites de la cuenca media hasta el Estuario de Bahía Blanca. En esta parte el arroyo actúa principalmente como conductor de agua generada externamente y no recibe agua adicional desde dentro de la propia cuenca. Solo merecen mencionarse algunos escurrimientos intermitentes producto de

una red de avenamiento pobremente marcada e integrada de diseño predominante paralelo cuyo origen es la descarga difusa de agua subterránea en una zona deprimida ubicada al sudeste de la Estación La Vitícola.

El sistema es solamente funcional durante algunos meses invernales y lluviosos. La mayor parte del tiempo la evaporación y la evapotranspiración son los únicos procesos hidrológicos que consumen casi el total del agua de precipitación. Se estima que la descarga de agua subterránea es pequeña y tiene lugar directamente hacia el estuario.

2.9.5 Vulnerabilidad del acuífero a la contaminación

Según Lobo Ferreira y Cabral (1991) se considera que la definición más útil de vulnerabilidad es una que se refiere a las características intrínsecas del acuífero, las cuales son relativamente estáticas y mayormente no susceptibles al efecto antrópico. Es propuesto entonces que la vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación sea definida de acuerdo con las conclusiones y recomendaciones de la conferencia internacional sobre "Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants", mantenida en 1987 en Holanda, como (Duijvenbooden *et al.*, 1987): "la sensibilidad de la calidad del agua subterránea a una carga de contaminante impuesta, la cual es determinada por las características intrínsecas del acuífero" (Oliveira *et al.*, 2008)

La vulnerabilidad del acuífero puede ser caracterizada como una función de las propiedades físicas del sistema en términos de las condiciones más o menos favorables existentes en el mismo para que una carga de polución contamine el acuífero. Esta aproximación puede ser considerada una parámétrica, en la cual diferentes variables son caracterizadas y unidas para generar un índice cuando se produce una descarga de contaminante en la superficie del suelo (Aller *et al.*, 1987)

Existen diversos métodos de determinación de la vulnerabilidad a la contaminación de un acuífero. Internacionalmente son utilizados los métodos DRASTIC, GOD, SINTACS, EPIK, Ekv y $\Delta hT'$. Salvo EPIK, que es para acuíferos kársticos y $\Delta hT'$, para semiconfinados, el resto fue desarrollado especialmente para acuíferos detríticos libres. En este aspecto sólo GOD contempla tangencialmente el tipo de acuífero en lo referente a su comportamiento hidráulico y grado de consolidación (Auge, 2004). Esencialmente coinciden en la determinación de la vulnerabilidad debido a las características intrínsecas del medio, por lo que algunas metodologías la denominan vulnerabilidad intrínseca. Algunos otros métodos están íntimamente relacionados con el tipo de contaminante y resultan más complejos.

La elección del método para evaluar la vulnerabilidad del agua subterránea en una región depende de varios factores, entre los que se destacan el conocimiento y la difusión de la metodología, la información disponible para su aplicación, el alcance de la evaluación, dependiente del objetivo perseguido y la posibilidad de validación en ámbitos afectados. Para la validación resulta imprescindible el empleo conjunto de los mapas de vulnerabilidad intrínseca con los de riesgo, o vulnerabilidad específica, en los cuales se agregan la carga y el tipo contaminante (Auge, 2004).

La región del estuario de Bahía Blanca, acorde a estos factores, ha sido sujeta a algunas evaluaciones de vulnerabilidad a través de los métodos DRASTIC y GOD (Lexow *et al.*, 1994; Albouy y Bonorino, 1998). El método DRASTIC es un método empírico

desarrollado por Aller *et al.* en 1987 y patrocinado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). Este método busca sistematizar la determinación del potencial de los contaminantes de alcanzar la zona saturada y los factores que toma en cuenta para la determinación de la vulnerabilidad son: profundidad del agua subterránea (Depth), tasa de recarga (Recharge), tipo de acuífero (Aquifer media), tipo de suelo (Soil media), topografía (Topography), Impacto en la zona no saturada (Impact) y conductividad hidráulica (Hydraulic Conductivity). El método de GOD fue desarrollado en 1987 por Foster e Hirata y establece la vulnerabilidad del acuífero como una función de la inaccesibilidad de la zona saturada, desde el punto de vista hidráulico, a la penetración de contaminantes y la capacidad de atenuación de los estratos encima de la zona saturada como resultado de su retención física y la reacción química con los contaminantes (Foster e Hirata, 1991). La vulnerabilidad según el método se calcula como el producto de los siguientes factores: condición de confinamiento del acuífero u ocurrencia del agua subterránea (Groundwater occurrence), grado de consolidación y características del substrato litológico (Overall aquifer class) y profundidad del nivel del agua o techo del acuífero confinado (Depth).

En lo que respecta a la zona de estudio de esta tesis, Lexow y colaboradores (1994), estimaron la vulnerabilidad a la contaminación del acuífero freático en la cuenca superior del arroyo Napostá Grande utilizando los dos métodos descriptos, DRASTIC y GOD.

Según esas determinaciones, la cuenca alta del arroyo presentó valores del índice DRASTIC entre menos de 75 y más de 155 (para una posible escala de 23 a 226), los cuales representan valores bajos a moderados de vulnerabilidad. El método GOD dio resultados entre 0,18 y 0,45 (para un posible rango entre 0,00 y 1,00) lo cual también representa un índice de vulnerabilidad bajo a moderado.

Oliveira *et al.* (2008) llevaron a cabo parte del trabajo para calcular el índice DRASTIC de vulnerabilidad del acuífero en la cuenca del Estuario de Bahía Blanca, caracterizando el parámetro S, correspondiente al suelo, basados en la información disponible en el Mapa de Suelos de la provincia de Buenos Aires (Fig. 2.24). Los resultados preliminares indican para este parámetro, índices de 4 y 7 en la cuenca superior, con el valor más alto predominando en el sector serrano y valores de 4 y 5 en las cuencas media e inferior, con un área pequeña de valor 3 al este de la ciudad de Bahía Blanca (para un posible rango de 1 a 10).

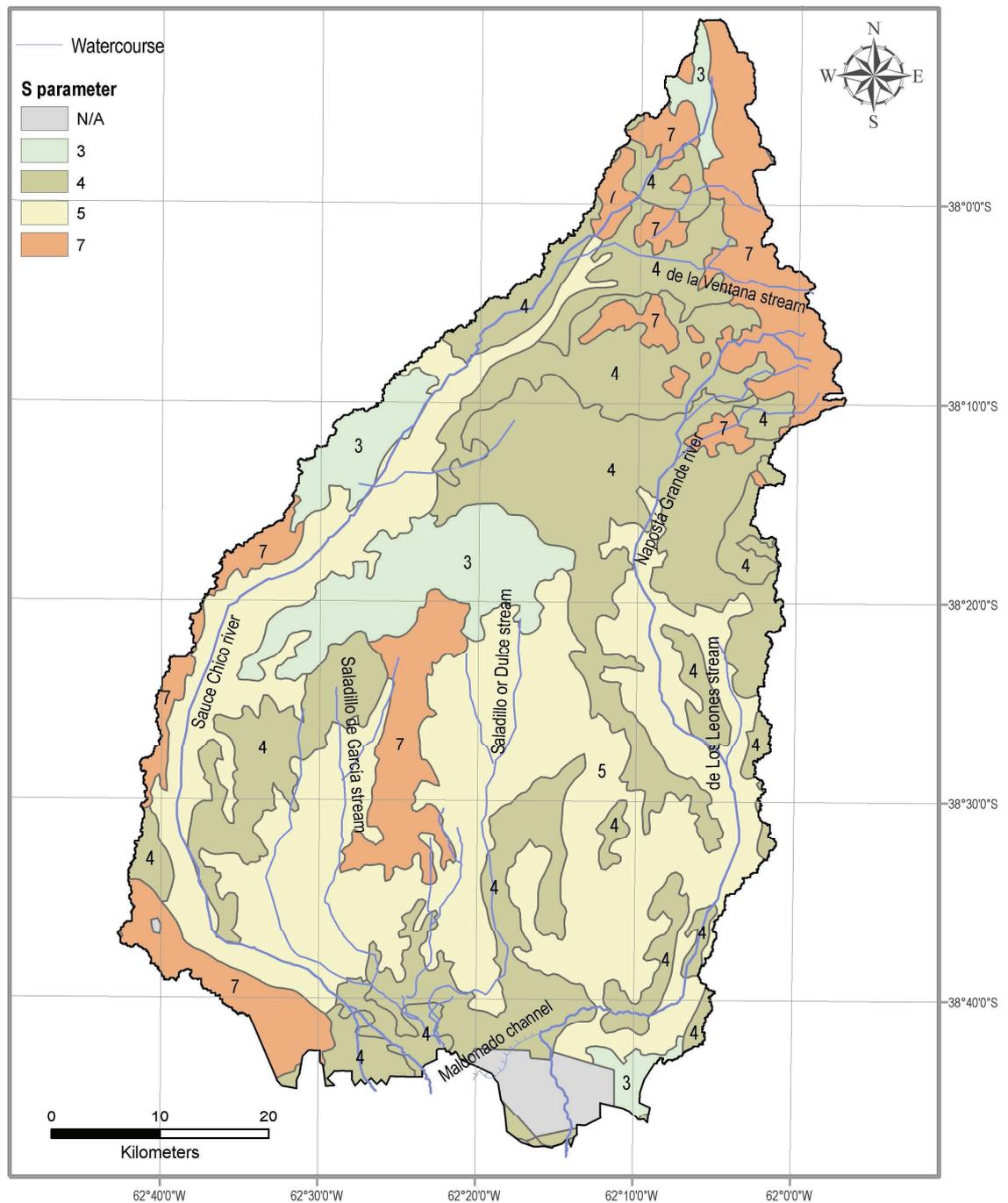


Figura 2.24 Caracterización del parámetro S (suelo) de DRASTIC en la región del estuario de Bahía Blanca

2.10 Resumen del Capítulo

El Arroyo Napostá Grande forma parte de la región de influencia del Estuario de Bahía Blanca, cuyo dominio continental comprende el sector sudeste de la provincia de La Pampa y una parte del sudoeste de la provincia de Buenos Aires. La región de influencia del Estuario de Bahía Blanca tiene una superficie de 7.900 km², se emplaza en la llanura pampeana, posee características endorreicas y tiene un desarrollo latitudinal.

En el límite norte la llanura pampeana está delineada por el sistema serrano de Ventana y Curamalal, en el cual se distinguen dos cordones, las sierras orientales y las occidentales. Particularmente en el flanco oeste de la sección occidental de las Sierras de la Ventana el drenaje se divide en tres secciones: el sector norte con cursos provenientes de las sierras que desembocan en la laguna Chasicó, el sector del centro donde se hallan las cuencas del río Sauce Chico y del arroyo Napostá Grande, las cuales determinan principalmente los drenajes hacia el estuario de Bahía Blanca y el sector sur donde se localiza la cuenca del arroyo Napostá Chico, el cual desemboca en la laguna Unamuno. Esta región está caracterizada por dos sectores distintos de drenaje, uno con cursos solamente temporarios y otro con cursos perennes e intermitentes. El sector de contribuciones intermitentes y perennes cubre el lado sudoeste del Sistema de Sierra de la Ventana, hacia el lado norte del estuario entre el río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande, los cuales son los únicos cursos permanentes de contribución al estuario de Bahía Blanca y forman una red de drenaje jerarquizado de tercer orden.

La cuenca del arroyo Napostá Grande posee un área de 1.237 km², siendo la extensión de su curso principal de 105 Km. El arroyo nace en el cerro homónimo y fluye con un leve rumbo Este-Oeste convergiendo hacia el Sur luego de recorrer una corta distancia desde su origen. En el sector medio su cauce adquiere un pronunciado trayecto semicircular para luego tornar abruptamente en dirección hacia el estuario. De acuerdo a las características del medio físico y el diseño y funcionalidad de su red de drenaje, la superficie de la cuenca se divide en tres sectores denominados cuenca superior, media e inferior. La cuenca superior se desarrolla desde las cabeceras del arroyo hacia el sur hasta las últimas estribaciones serranas correspondientes al Cordón de Curamalal. En este sector el arroyo recibe como afluentes principales al arroyo del Águila o La Tigra y al arroyo El Zanjón, ambos de régimen intermitente, presentando la red de drenaje un diseño radial en los cursos de primer orden y dendrítico en los de segundo orden. La cuenca media abarca desde el citado punto de cierre de la cuenca superior hasta el paraje denominado Puente Canesa.. En esta unidad el arroyo recibe a su único tributario permanente: el arroyo De Los Leones y la red de drenaje posee diseño dendrítico en los escurrimientos de primer orden y paralelo en los de segundo orden. La cuenca inferior se extiende desde el paraje Puente Canesa hasta la desembocadura en el estuario. En este tramo el arroyo actúa como conductor de caudales alóctonos ya que no recibe aportes significativos

En el área urbana de la ciudad de Bahía Blanca el arroyo ha sido canalizado y durante una parte de su curso se encuentra entubado. Diez kilómetros antes de su desembocadura, el arroyo se bifurca en el curso principal y el arroyo Maldonado. Este último mantuvo un curso difuso hasta mediados del siglo XX, cuando fue canalizado para ser utilizado como derivador en eventos de precipitaciones intensas. Los parámetros hidrográficos del arroyo han sido determinados en distintas épocas y en diversos tramos de su recorrido. El análisis de los promedios diarios de caudales para la parte superior de la cuenca obtenida entre 1936 y 1944 muestra que el arroyo posee un régimen permanente en la cuenca alta, con un módulo promedio anual de 0,425 m³ s⁻¹. Los módulos de caudal han sido medidos continuamente en un sector cercano a la desembocadura del arroyo desde fines de 2005 y hasta la fecha. Un análisis para el período 2006-2007 reporta un caudal medio de 1,05 m³.s⁻¹, siendo el tiempo de concentración calculado para esta serie de 7 horas y 17 minutos. Las curvas de variación

para el período 2005-2009 determinan que el tiempo de ascenso promedio es de 3 días y que la finalización del escurrimiento directo (curva de descenso) demora un término medio de 8 días. La duración del escurrimiento de aguas subterráneas (curva de agotamiento) para aforos de hasta $3\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ llega a extenderse por más de 7 días para esta cuenca hidrográfica.

Diversos estudios han sido llevados a cabo sobre la calidad química de las aguas del arroyo Napostá Grande; se expone un resumen de la información recopilada desde comienzo de los años 90 hasta la actualidad. Con respecto a las características principales de la calidad del agua es posible observar que la conductividad eléctrica principalmente oscila entre 800 y $1600\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, con una mediana de $1400\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y una tendencia a incrementar aguas abajo en el sentido de flujo del cauce. El contenido de iones mayoritarios en el agua muestra considerables cambios a lo largo de la cuenca y por lo tanto es posible encontrar diferentes facies. El agua muestra un alto contenido de sólidos suspendidos en muchos análisis y también dureza. La mayoría de las aguas son alcalinas y la concentración de nitrógeno, en todas sus formas principales, es baja. La mediana de arsénico es de $0,09\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de fluoruros es $2,38\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por sus características climáticas, el Suroeste bonaerense está comprendido en la franja planetaria de climas templados con veranos e inviernos bien marcados y primaveras y otoños moderados. A lo largo de esta faja climática se presentan variaciones espaciales en las temperaturas y en las precipitaciones. Ellas guardan relación con la continentalidad, exposición a los flujos de aire dominantes, orientación de la costa y corrientes oceánicas. La circulación de masas de aire define al clima del sudoeste como un tipo transicional entre el cálido y húmedo clima del este de la provincia de Buenos Aires y el clima frío y seco que predomina en la Patagonia. El clima del sector este es también transicional graduando hacia un subtipo húmedo hacia Bahía Blanca. Las temperaturas medias anuales están comprendidas entre $14\ ^\circ\text{C}$ y $20\ ^\circ\text{C}$. Las precipitaciones medias (1970-2008) varían entre $841,1\ \text{mm}$ al este y $380\ \text{mm}$ al oeste. Se presenta una base de datos climáticos colectados para el período 2000-2008 en la ciudad de Bahía Blanca así como los valores estimados para el mismo período de la evapotranspiración de referencia. En el Sistema Serrano de Ventania la precipitación máxima anual en el período posterior a 1970 se aproxima a $1.400\ \text{mm}$ anuales. En cuanto a los vientos, para la zona de Bahía Blanca, el flujo predominante de los sectores Norte y Noroeste, con velocidades medias de $24\ \text{Km}\cdot\text{h}^{-1}$. Debido a sus características climáticas la región de estudio ha sido definida como de transiciones diversas ya que las menores precipitaciones a lo largo del eje NE-SO articulan con las características de los suelos, siendo agentes esenciales para su formación. Por otra parte, en términos de vegetación convergen tres provincias geográficas: Espinal, del Monte y Pampeana, siendo la última la de mayor predominio.

La morfología que domina el sector de la provincia de Buenos Aires en la cual se inserta el área de estudio es el borde de la estepa, pradera o tierras de pastura pampeanas. La caracterización de los suelos de la región exhibe el desarrollo de Molisoles, Entisoles y Aridisoles, siendo los Molisoles los predominantes. La descripción pedológica de la zona de estudio, basada en el Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires, permite clasificar a los suelos del sistema serrano como Hapludoles líticos de textura franco arenosa a franco arcillosa. En el piedemonte se presentan Argiudoles típicos y Hapludoles petrocálcicos. En la mayor parte de las cuencas media y baja del

arroyo Napostá Grande se desarrollan suelos Haplustoles típicos, de textura fina, ubicados en las zonas de valles, Haplustoles líticos en los interfluvios y Haplustoles énticos en zonas de pendientes. En las zonas más elevadas del NPG, en las áreas donde la tosca se halla a escasa profundidad se desarrollan Haplustoles y Argiustoles típicos muy someros. En la zona de planicies de inundación del arroyo se desarrollan suelos Argiustoles típicos y Natrustalf típicos. Sobre la plataforma de abrasión también se desarrollan Natrustoles típicos, asociados a Salortides acuólicos.

Desde el punto de vista fitogeográfico, la cuenca se halla incluida en la Región Neotropical, Dominio Chaqueño, Provincia Pampeana, Distrito Pampeano Austral. El tipo de vegetación natural es una estepa gramínea, representada por el pastizal (Frangi & Bottino 1995 en Gaspari y Bruno, 2003). El tipo de vegetación nativa predominante es la estepa gramínea. Se han reconocido veinticuatro comunidades vegetales, incluyendo varios endemismos. En la zona de las lomadas suaves se presenta un tipo de vegetación esteparia constituida por hierbas perennes xerófilas, entre las que predominan varias especies del género *Stipa*. La vegetación en los cursos permanentes y temporarios es higrófila. En las laderas altas predominan las gramíneas. La vegetación de las cimas de los cerros es muy pobre, de porte bajo y con pocos representantes. La vegetación nativa ha sido completamente modificada como consecuencia de la explotación agropecuaria y la distribución de las especies arbóreas es escasa. No se encuentran especies arbóreas indígenas formando masas de importancia. En la zona de llanura, en sectores agrícolamente improductivos debido a la presencia de tosca, se encuentra vegetación arbustiva xerófila. En la zona litoral la vegetación es arbustiva halófila.

Los sistemas productivos predominantes en el partido de Tornquist son ganadero agrícola siendo la principal actividad la de ciclo completo y en menor grado la invernada y la cría. En la zona agroecológica de Bahía Blanca, la aptitud de los suelos ha sido definida como ganadero agrícola, siempre en rotación. El sistema de producción actual es mixto, basado en una ganadería vacuna que se orienta desde la cría a invernada, según las zonas. Cada uno de los partidos de la región posee un diferente uso de suelo, de acuerdo a su localización y a sus condiciones ambientales. El sector ocupado por la cuenca del arroyo Napostá Grande en el partido de Tornquist está esencialmente dedicado a las actividades rurales. En las áreas media y norte la región es plana y uniforme y la principal actividad es la agricultura, las zonas de pendientes abruptas son aptas para el desarrollo de la ganadería. El partido de Bahía Blanca, presenta la mayor diversidad de uso del suelo ocupada por diversas industrias, servicios y un puerto. El uso rural es determinado por las condiciones topográficas del área, encontrándose favorecido un sistema en el cual la ganadería extensiva es predominante.

La cuenca del arroyo Napostá Grande se halla ubicada dentro de dos Dominios Geomorfológicos: el sector llamado Dominio Positivo de Ventania y el Dominio Litoral. La línea demarcatoria entre ambos dominios está dada por un área en pendiente, denominada escarpa frontal. Dentro del dominio Positivo de Ventania pueden diferenciarse dos unidades principales: el Sistema Serrano y el Nivel de Planación General. En la primera se diferencian a su vez dos unidades subordinadas: Serranías y Cerros y los Valles Intermontanos. El Nivel de Planación General se subdivide en el área de piedemonte y la llanura propiamente dicha, que toma la denominación de Llanura Subventánica. El Dominio Litoral representa una faja que acompaña a la línea de ribera actual con una amplitud variable que no supera los 40 kilómetros.

En modo muy simple, el área de estudio se halla incluida en su mayor parte en el sector noroeste de la cuenca cretácica de Colorado cuyo límite norte lo constituye la provincia geológica de Ventania, correspondiéndole a esta última el ambiente serrano. La cuenca del Colorado ha sido definida como un "tafro" y está caracterizada por un basamento fallado en bloques el cual ha afectado en parte al sustrato del Paleozoico. Desde la era Terciaria no ocurrieron fallamientos significativos y los sedimentos de cobertura fueron depositados con pendientes suaves hacia el centro de la cuenca en una estructura de sineclisa.

La composición geológica en el sistema de Ventania corresponde a rocas casi exclusivamente paleozoicas y solamente en su pie Occidental se conocen afloramientos graníticos correspondientes al Precámbrico, mientras que en la zona serrana se encuentran unos pocos conglomerados miocénicos. A excepción de los afloramientos de rocas cuarcíticas paleozoicas el resto del área de estudio está totalmente cubierta por sedimentos del Terciario Superior y Cuaternario que enmascaran totalmente la geología del subsuelo. Dentro de la cobertura sedimentaria se destacan los denominados genéricamente "Sedimentos Pampeanos" cuya importancia hidrogeológica radica en alojar al acuífero libre de la región.

Los "Sedimentos Pampeanos" ("sedimentos loésicos" o simplemente "loess") comprenden un conjunto de sedimentos formados durante el Cuaternario, constituidos por partículas mayoritariamente limosas, de apariencia uniforme, de color pardo, depositados en gran parte de las pampas argentinas e incluidos dentro del concepto global de formación Pampeana. La diversidad de opiniones es grande en cuanto al origen y la edad de la formación Pampeana. Algunos autores la ubican en el Cuaternario (Pleistoceno) y otros en el Plioceno. Hay tres requerimientos fundamentales para su formación: una fuente sostenida de viento, energía adecuada del viento para transportar el polvo y un sitio de acumulación adecuado. Usualmente se utilizan los términos "loess primario" y "loess secundario" para describir los sedimentos depositados por el viento y los redepositados, respectivamente. Son identificados distintos tipos de loess formados durante el Cuaternario: periglacial, perimontano y peridesértico y su diferenciación está principalmente basada en las supuestas áreas de origen. La cobertura geográfica de los depósitos de loess se extiende a través de vastas áreas de Asia Central, China, Norteamérica, Sudamérica, Europa, norte de África y Nueva Zelanda. Los mayores depósitos en Sudamérica se extienden desde aproximadamente 23°S hasta 40°S, al sur del continente, en la llanura pampeana y chaqueña y en los ambientes montañosos del noroeste argentino. La presencia de loess también ha sido confirmada en Paraguay, Brasil, Uruguay y Bolivia. Respecto a la génesis del loess, muchos investigadores lo consideran solo como el producto de la actividad glacial pero se ha demostrado que tanto el loess como los sedimentos loessoides pueden haber sido formados durante períodos geológicos en los cuales la glaciación estuvo ausente. Los depósitos de loess pueden derivar de la acción volcánica, de procesos de meteorización y como un resultado de la actividad pedogenética. La producción de limo, independientemente del proceso geológico, puede resultar en la formación de loess bajo condiciones climáticas favorables. Existe una coincidencia generalizada en señalar al medio de transporte eólico para todos los depósitos loésicos del mundo, que se encuentran en áreas peridesérticas o periglaciales, vinculadas con el lugar de procedencia de los materiales a través de zonas intermedias compuestas por sedimentos de granulometría decreciente entre los

tamaños arena y limo. Con respecto al clima reinante durante la formación del loess, se coincide en el establecimiento de condiciones de baja pluviosidad con temperaturas elevadas. Numerosos trabajos acerca del origen, distribución y características del loess pampeano han sido publicados desde mediados del siglo XIX hasta la actualidad. Se presenta un resumen de los principales aportes registrados en ese sentido. Respecto a las características sedimentológicas, se reporta un predominio de la fracción arena, particularmente arena muy fina, seguida por limo y arcilla. En cuanto a la composición mineralógica de los diversos depósitos de loess del mundo se encuentra relacionada con el lugar de procedencia de los materiales transportados eólicamente y de la coexistencia de procesos eólicos con otros tales como los volcánicos, capaces de aportar grandes cantidades de partículas sólidas a la atmósfera. En los sedimentos Pampeanos han sido reconocidos cuarzo, plagiocasa, feldespatos alcalinos, hornblenda, piroxenos (augita e hipersteno), micas, circón, apatita, granate, minerales opacos y clastos líticos de rocas volcánicas y abundantes trizas de vidrio volcánico. La illita detrítica es el mineral de arcilla predominante de la arcilla del loess vitroclástico, con cantidades menores de minerales de montmorillonita y de caolinita

Los horizontes cálcicos son comunes en climas áridos y semi-áridos, tanto en suelos calcáreos como en no calcáreos. En la región de estudio, estos horizontes se denominan "tosca". No existe acuerdo sobre la génesis y la edad de la tosca. Algunos autores adjudican su génesis a la acumulación de carbonato de calcio a través de la percolación descendente de aguas bicarbonatadas, otros sugieren diferentes ciclos de sedimentación y formación de suelos, mientras que otra teoría considera que el carbonato de calcio provendría de la precipitación de soluciones del agua freática.

Referido a la tectónica del área de estudio, puede resaltarse que el relleno sedimentario de la Cuenca cretácica de Colorado, empezó a conformarse en el eopaleozoico con el depósito de las sedimentitas y en el Pérmico superior con el plegamiento y levantamiento de las rocas paleozoicas que conforman las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. Durante el Jurásico alto y Cretácico medio se produjo la fracturación y desmembramiento en bloques del basamento hidrogeológico, en posible vinculación con el proceso diastrófico de la apertura del Océano Atlántico. El relleno sedimentario comenzó durante el Mesozoico, con algunas pequeñas reactivaciones de las fallas del zócalo que produjeron una leve inclinación de las capas depositadas. El período de máxima subsidencia se produjo durante el Mioceno, cuando el mar ocupaba toda la región a excepción del positivo de Ventania. Durante el Holoceno reciente se observó un leve ascenso del área continental que permitió el afloramiento de las formaciones marinas pleisto-holocénicas y la profundización del cauce de los arroyos de la zona a causa del descenso de su nivel de base

Respecto a la hidrogeología del área de estudio, han sido llevados a cabo numerosos estudios de los cuales se presenta en este capítulo una breve recopilación. El modelo hidrogeológico conceptual aplicado a la cuenca del arroyo Napostá Grande, está basado en el esquema litoestratigráfico. Se presenta una versión simplificada de este complejo sistema, con el fin de comprender la estructura básica en la cual se aloja el agua subterránea objeto de estudio presentando tres secciones: el Basamento Cristalino, y las secciones Hipoparaniana, Paraniense y Epiparaniana. El basamento hidrogeológico en el área está compuesto por el basamento cristalino y por los sedimentos paleozoicos que forman el núcleo de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. Esta

formación es generalmente clasificada como un acuífugo. Se considera que esas rocas no tienen porosidad primaria y por lo tanto no presentan almacenaje o transmisión de agua. No obstante, en algunas áreas se puede producir una porosidad secundaria significativa. La Sección Hipoparaniana incluye la formación geológica desde el Cretáceo superior al Oligoceno. Su presencia puede ser registrada solamente en profundidad en la cuenca inferior y en la parte meridional de la cuenca media. Comprende diferentes grupos de formaciones de origen marino y continental, que pueden actuar como acuíferos confinados, acuitardos y acuífugos. La sección Paraniense está representada por una formación sedimentaria miocénica de origen marino que es el resultado de un período de transgresión. En discordancia sobre la sección anterior, este sector es clasificado como un acuicludo. La sección Epiparaniana es, desde un punto de vista hidrogeológico, el sistema más interesante en términos de continuidad en la transmisión de agua, constituyendo el acuífero freático de esta región. Se halla compuesta de una o dos formaciones principales que afloran en el área, dependiendo de la región, y está constituida por un conjunto de sedimentos que se extienden desde el Mioceno-Plioceno hasta la actualidad. La principal formación hidrogeológica es "La Norma", conocida también como "Sedimentos Pampeanos", la cual pertenece al Mioceno Superior-Pleistoceno Inferior. Litológicamente está formada por sedimentos loésicos y presenta niveles calcáreos que la tipifican. Es un sistema multicapa con niveles acuífero-acuitardo, que es regionalmente considerado con una transmisividad homogénea. El máximo espesor en toda la formación acuífera es de poco menos de 200 metros. Se presenta una breve descripción de la dinámica del agua subterránea para la cuenca del arroyo Napostá Grande, la cual básicamente indica que las rocas acuífugas que componen los cordones serranos permiten inferir un comportamiento efluente de sus vías de drenaje, constituyendo el piedemonte un importante área de recarga subterránea. Allí el agua superficial actúa como influente hacia el acuífero freático. En el área de llanura la situación se revierte y el agua subterránea alimenta a los ríos en muchas partes de su extensión. En la cuenca media e inferior el arroyo y sus afluentes muestran un comportamiento mayormente efluente, si bien pueden variar en tramos cortos en una o en ambos márgenes. La superficie freática presenta perfiles de depresión parabólicos cuando es alojada en sedimentos pampeanos y perfiles hiperbólicos en las zonas de valle donde los sedimentos son modernos y de mayor permeabilidad. Las posibles transferencias de agua entre cuencas serían de escasa magnitud. El flujo subterráneo en la cuenca baja está dividido en tres sectores con diferentes direcciones debido al sistema de fallas y a otros fenómenos incidentes. Los gradientes hidráulicos son muy diferentes desde la cuenca superior a la cuenca inferior: los valores más altos se encuentran cercanos a las sierras y son de alrededor del 13 por mil, disminuyendo en la cuenca media hacia valores del orden de 2 a 6 por mil, mientras que en el sur alcanzan en algunas partes valores menores al 1 por mil.

Tanto la escasa información empírica disponible sobre pozos de la zona como los cambios geométricos y litológicos del acuífero impiden conferir valores representativos a las características hidráulicas del mismo. La permeabilidad de este sistema es atribuida a la porosidad secundaria originada por macroporos y microfisuras. Se han determinado valores de permeabilidad entre 0,08 y 2 m.d⁻¹ y una porosidad efectiva de 12,5 %, en muestras de loess del sector serrano. Para un sector cercano a la localidad de Cabildo se determinaron valores de transmisividad entre 50 y 200 m².d⁻¹, K entre 0,5 y 2 m.d⁻¹ y

rendimiento específico medio de 0,1. En el sector costero han sido determinadas en la formación Maldonado transmisividades entre 51 y 62 $\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ y rendimientos específicos de 0,1 a 0,15. Para los sedimentos Pampeanos que descargan en el arroyo Napostá Grande se determinaron transmisividades entre 100 $\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ y 330 $\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ y conductividades hidráulicas entre 0.3 $\text{m}.\text{d}^{-1}$ y 5 $\text{m}.\text{d}^{-1}$. Para la parte superior de la cuenca media han sido estimados valores de transmisividad de 93 $\text{m}^2.\text{d}^{-1}$ y conductividades hidráulicas de alrededor de 1,2 $\text{m}.\text{d}^{-1}$, considerando un espesor medio del acuífero local de 75 m. La base de la sección Epiparaniana, en las cuencas media y baja, es un nivel acuífero surgente o semi-surgente y sus valores de transmisividad oscilan alrededor de 50 $\text{m}^2.\text{d}^{-1}$, con permeabilidades de aproximadamente 2,5 $\text{m}.\text{d}^{-1}$.

Respecto al funcionamiento hidráulico del sistema acuífero, la cuenca puede ser dividida en tres sectores: superior, medio e inferior. En la cuenca superior la infiltración en el basamento cristalino es muy baja. En el piedemonte los cursos de agua pierden su definición debido a la infiltración del agua en los materiales coluviales y aluviales modernos. La baja densidad de la red de drenaje en la llanura sedimentaria muestra que esas áreas presentan buenas condiciones para infiltrar el agua. Las planicies sedimentarias son parcialmente drenadas por los cursos de agua pero una considerable cantidad de agua fluye fuera de la cuenca superior a través del flujo subterráneo. Se asume que existe algún banco de almacenamiento en el acuífero aluvial formado por el agua superficial que puede infiltrar durante las tormentas. El comportamiento de la cuenca media es fundamentalmente de conducción de los excesos del área generadora. No obstante existe una adición de caudales subterráneos ya que el arroyo presenta un comportamiento efluente. En períodos lluviosos pueden generarse áreas inundadas de pequeña dimensión hidráulicamente separadas del sistema acuífero, debido a la naturaleza limo-arcillosa de su lecho, cuya presencia es indicio de la baja permeabilidad de los sedimentos loésicos y de los niveles de tosca, que dificultan la infiltración y percolación del agua hacia el acuífero. En la cuenca baja el arroyo actúa como conductor de agua generada externamente y no recibe agua adicional desde dentro de la misma. La mayor parte del tiempo la evaporación y la evapotranspiración son los únicos procesos hidrológicos que consumen casi el total del agua de precipitación. Se estima que la descarga de agua subterránea es pequeña y tiene lugar directamente hacia el estuario.

En lo que concierne a la vulnerabilidad del acuífero a la contaminación, ha sido estimada en la cuenca superior utilizando los métodos DRASTIC y GOD, obteniéndose valores del índice DRASTIC entre menos de 75 y más de 155 los cuales representan valores bajos a moderados de vulnerabilidad. El método GOD dio resultados entre 0,18 y 0,45 confirmando los resultados anteriores. Los resultados preliminares indican para el parámetro S de DRASTIC índices de 4 y 7 en la cuenca superior, con el valor más alto predominando en el sector serrano y valores de 4 y 5 en las cuencas media e inferior, con un área pequeña de valor 3 al este de la ciudad de Bahía Blanca.

Bibliografía consultada

- Albaladejo, C., Lorda, A. y Duvernoy, I. (2000) Proximidad a la ciudad y/o proximidad a los mercados: dos contextos de oportunidades muy diferentes para la pequeña agricultura. El caso de los horticultores del SW bonaerense, Argentina. 16th Symposium of the International Farming Systems Association and 4th Latin American Farming Systems Research and Extension Symposium.
- Albouy, R. (1994) Hidrogeología de la cuenca superior del río Sauce Chico, Sierras Australes, provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.
- Albouy, R.; Bonorino, G. (1998) Vulnerabilidad a la contaminación del acuífero periserrano en la cuenca del Río Sauce Chico provincia de Buenos Aires, Argentina. 4^o Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Montevideo, 16-20 nov.: 741-748
- Allen, R.G.; Pereira, L.S.; Raes, D.; Smith, M. (1998) Crop evapotranspiration – Guidelines for computing crop water requirements. FAO, Irrigation and Drainage Paper, nr. 56
- Aller, L.; Bennet, T.; Lehr, J.H.; Petty, R.J. y Hackett, G. (1987) DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. U.S. EPA Report 600/2-85/018.
- Alonso, P., C. Dorronsoro y J.A. Egido (2004) Carbonatation in palaeosols formed on terraces of the Tormes river basin (Salamanca, Spain). *Geoderma* 118: 261-276
- Ameghino F. (1885) "Informe sobre el Museo Antropológico y Paleontológico de la Universidad Nacional de Córdoba, durante el año 1885". *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba*, Tomo VIII: 347 - 360, Buenos Aires.
- Andrade, M.L., E. Fernández Covelo y M.F. Alonso Vega (2005) Influencia del manejo agrícola intensivo en la contaminación del suelo. *Revista Pilquen – Sección Agronomía – Año VII - N° 7*, 17pp
- Araoz, F. (1975) Pampa Seca, en *El País de los Argentinos*. Centro Editor de America Latina. Tomo 3: 289-312
- Auge, M. (2004) Contenidos- E-Book –Vulnerabilidad de acuíferos-Conceptos y Métodos. *Hidro Red*
- Becze-Deák, J., R. Langohr y E.P. Verrecchia (1997) Small scale secondary CaCO₃ accumulations in selected sections of the European loess belt. Morphological forms and potential for paleoenvironmental reconstruction. *Catena* 76: 221-252
- Bidart, S. (1996) Sedimentological study of aeolian soil parent materials in teh Río Sauce Grande basin, Buenos Aires province, Argentina. *Catena* 27: 191-207
- Blanco, M.del C. y L.F. Sánchez (1992) Parámetros sedimentarios de algunos suelos del Suroeste Pampeano, Argentina. *Turrialba* Vol. 42, N°4, pp.430-437
- Blanco, M.del C., N. Amiotti y J. Aguilar Ruiz (2003) Reconstrucción de la evolución geo-pedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia del suelo* 21 (2) 59-70
- Bodenbender, G. (1890) La cuenca del río Primero en Córdoba. Descripción geológica del valle del río Primero desde la Sierra de Córdoba hasta la Mar Chiquita. *Revista de la Academia Nacional de Ciencias de Córdoba*, XII, 1890, p. 5-54
- Bonorino A., E. Albouy., C. Lexow. y J Carrica (1999) Nitratos en el acuífero de la zona periserrana de las Sierras Australes. *Serie de Correlación Geológica* 13: 231-240. ISSN 1514-4186.
- Bonorino A.G., R. A.Schillizzi y J. Kostadinoff (1987) Investigaciones geológicas y geofísicas en la región de Bahía Blanca. *Actas III Jornadas Pampeanas de Ciencias Naturales* 3:55-64
- Bonorino, A.G. y J.M. Sala (1983) Geohidrología. En Comisión de estudio Suelos White-Cerri. Informe final. MOP de la Provincia de Buenos Aires. La Plata. Unpublished.
- Bonorino, G. (1988) Geohidrología del sistema hidrotermal profundo de la región de Bahía Blanca. Tesis doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.

- Bonorino, G., H. Panarello, J. Carrica y R. Albouy (1996). Isótopos estables y dinámica del acuífero freático de la vertiente occidental de las Sierras Australes.
- Bonorino, G., R. Albouy y J. Carrica (1997) Provisión de agua a Bahía Blanca mediante la extracción de agua subterránea. Primer Congreso Nacional de Hidrogeología, Actas: 77-88. Bahía Blanca
- Bonorino, G., R. Albouy y J. Carrica (2001) Hidroquímica de un acuífero loésico. *Geoacta*, 26, 33-45. ISSN 0326-7237.
- Brøndolo, M., M. Campos, A. S. Zinger, O. del Pozo y A. Lorda (1994) Geografía de Bahía Blanca. Ediciones Encestando. Bahía Blanca, 199 pp.
- Bruniard E. (1997) Los modelos fitoclimáticos, las praderas y el problema de La Pampa. *Iras. Jornadas Nacionales de Geografía Física*. Actas. Pág. 13-46
- Buschiazzo, D.E. (1986) Estudio sobre la tosca. Parte I: Evidencias de un movimiento descendente del carbonato en base a la interpretación de características macro y geomorfológicas. *Ciencia del Suelo* 4 (1) 55-65
- Buschiazzo, D.E. (1988) Estudio sobre la tosca. Parte II: Evidencias de un movimiento descendente del carbonato, características microgeomorfológicas. *Ciencia del Suelo* 6 (1) 44-49
- Burckhardt, C. (2005) La formación pampeana de Buenos Aires y Santa Fe. *Hoja Geobiológica Pampeana Año XVII N°9* (2005), pp 165-202
- Cabrera A. (1958) Fitogeografía, en *La Argentina Suma de Geografía*
- Camilión, M.C. (1993) Clay mineral composition of pampean loess (Argentina). *Quaternary International* 17: 27-31
- Cammarata E. (1982) La bahía Blanca, área de contacto entre ambientes diferenciados. *Atlas Total de la República Argentina N° 7*
- Campo, A. y A.C. de Steffens (2000). Variaciones Ombrotérmicas en el Sur de la provincia de Buenos Aires. Congreso Nacional de Geografía. 61 Semana de la Geografía. Contribuciones Científicas 61-68
- Campo, A., A.C. de Steffens y P.G. Diez (2000) Condiciones climáticas en el Suroeste de la llanura pampeana. Congreso Nacional de Geografía. 61 Semana de la Geografía. Contribuciones Científicas 69-75
- Campo, A.M., M.B. Ramos y P.A. Zapperi (2008) Análisis de las variaciones anuales de precipitación en el suroeste bonaerense, Argentina. (egal2009.easyplanners.info/area07/7085_Campo_Alicia_M_.pdf)
- Capelli de Steffens, A.M, M. C. Piccolo y A.M. Campo de Ferreras (2006) Clima urbano de Bahía Blanca. *Revista Universitaria De Geografía – Vol. 15:183-186*
- Carbone M.E., E. Alberdi, W.D. Melo, F. Limbozzi, G.M.E. Perillo y M.C. Piccolo (2010) Características hidrodinámicas de la cabecera del Estuario de Bahía Blanca. Aplicación del módulo MOHID Water con base SIG. *Tecnologías de la Información Geográfica en el sur argentino, Bahía Blanca* (en prensa).
- Carbone, M. E., F. Limbozzi, E. Alberdi y P. Abalo (2008) Effect of the flowrate variations of Sauce Chico and Napostá Grande rivers over the inner part of Bahia Blanca estuary – Application of the MOHID water modeling system. In: *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America* Neves, R. Baretta J. y Mateous M (Eds) Pag. 489-500. ISBN: 978-972-8469-74-0.
- Carrica, J. (1998) Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur. Unpublished.
- Carrica, J.; Albouy, R.; Bonorino, G. (2003) Modificaciones hidrodinámicas en el acuífero costero del área industrial de Bahía Blanca. III Congreso Argentino de Hidrogeología y I Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrología subterránea. *Memorias* (1): 113-122. ISBN 950-673-395-3.

- Carrica, J, A.G. Bonorino, G. Alvarez y R. Torrente (1988) Evaluación de métodos empíricos para el cálculo de la evapotranspiración real en el ámbito de las Sierras Australes de la Provincia de Buenos Aires. Segundas Jornadas Geológicas Bonaerenses, Bahía Blanca. Actas: 589-598
- Carrica, J.; Lexow, C. (2002) Estimación de la recarga natural al acuífero de la cuenca superior del Arroyo Napostá Grande, Argentina. XXXII IAH & VI ALHSUD Congress Groundwater and Human Developments. Actas: 980-988. Mar del Plata, Argentina, ISBN 987-544-063-9.
- Celsi, C. y A.L. Monserrat (2005) Guía para el reconocimiento de algunas plantas vasculares de las dunas y marismas de la costa atlántica bonaerense. Proyecto Costas Bonaerenses -Fundación de Historia Natural Félix de Azara - Universidad Maimónides. (www.fundacionazara.org.ar)
- Chiquet, A., F. Colin, B. Hamelin, A. Michard y D. Nahon (2000) Chemical mass balance of calcrete genesis on the Toledo granite Spain. *Chemical Geology* 170 19–35
- Crovisier J-L., T. Advocat, y J-L Dussossoy (2003) Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials* 321 91–109
- De Francesco, F.O. (1992) Estratigrafía del cenozoico en el flanco occidental de las sierras de Curamalal. Sierras Australes Bonaerenses. III Jorn. Geológicas Bonaerenses. Actas: 3-12
- De Pedraza Gilsanz J (1996) Geomorfología Principios, Métodos y Aplicaciones. Ed. Rueda, Madrid. ISBN: 84-7207-087-5
- Delgado, M.I., G.E. Senisterra, F.J. Gaspari, A. Rodríguez Vagaría y S. Besteiro (2009) Variación del Régimen Pluviométrico en el Sistema de Serrano del Suroeste Bonaerense, Argentina. *Revista electrónica REDLACH N°1, Año 5, 67-74*
- DGAyEE (1950) Anuario Hidrológico 1945-1946. Dirección General de Agua y Energía Eléctrica. Ministerio de Industria y Comercio de la Nación. Publicación Oficial. Buenos Aires, República Argentina, 237 pp.
- Döering A. (1907) La Formación Pampeana y el hombre fósil: II La Formación Pampeana de Córdoba. *Hoja Geobiológica Pampeana Año XVII (2005), N° 10: 191-203*
- Dristas, J.A. y C. Frisciale (1978) Génesis de las toscas del suroeste de la provincia de Buenos Aires (Parte II). Segunda Reunión Informativa Cuaternario Bonaerense, CIC (Resúmenes)
- Duijvenbooden, W. VAN and Waegeningh, H.G. van (1987) Vulnerability of soil and groundwater to pollutants. Proceedings and Information No. 38 of the International Conference held in the Netherlands, in 1987, TNO Committee on Hydrological Research, Delft, The Netherlands.
- DYMAS (1974) Contribución al mapa hidrogeológico de la provincia de Buenos Aires. Escala 1:500.000. Zonas de Bahía Blanca y Nordpatagónica CFI-PBA. La Plata. Fidalgo, F. (1983) Geología y geomorfología del área White-Cerri y los alrededores de Bahía Blanca. Comisión Estudio Suelos White-Cerri. MOP de la provincia de Bs. As. Informe Final (No publicado). La Plata.
- Fedoroff, N. (1998) Loess in Argentina: temperate and tropical Report on the International Joint Field Meeting of the INQUA Loess Commission and Climates of the Past (CLIP) in Argentina
- Fidalgo, F.; de Francesco, F.O.; Pascual, R. (1975) Geología superficial de la llanura bonaerense. VI Congreso Geológico Argentino. Bahía Blanca. Relatorio: 103-138
- Foster, S. Y R. Hirata (1988) Groundwater pollution risk assessment: a methodology using available data. WHO-PAHO/HPE-CEPIS Technical Manual, Lima, Peru. 81pp, 1988.
- Foster, S. y R. Hirata (1991) Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Editorial Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS)-OPS/OMS. Lima, Perú.
- Frenquelli, J. (1955) Loess y limos pampeanos. Facultad de Ciencias y Museo de La Plata. Serie Técnica y Didáctica (7): 11-88

- Gallet, S., B. Jahn, B. van Vliet Lanoë, A. Dia y E. Rosello (1998) Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 156 (3-4)pp 157-172
- García, J.; de García, O.M.E. (1964) Hidrogeología de la región de Bahía Blanca (provincias de Buenos Aires y La Pampa). Dir. Nacional de Geología y Minería. Bol. N° 96: 1-94. Buenos Aires.
- Gaspari F.J y J.E Bruno (2003) Diagnóstico de degradación ambiental por erosión hídrica en la cuenca del arroyo Napostá Grande *Ecología Austral* 13:109-120
- Gile, L.H., F.F. Peterson y R.B. Grossman (1966) Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils. *Soil Science* 101: 347-360
- Gislason, S.R. y Eugster, H.P. (1987) Meteoric water-basalt interactions. II: a field study in NE Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51: 2841-2855
- González Bonorino, F. (1965) Mineralogía de las fracciones arcilla y limo del Pampeano en el área de la Ciudad de Buenos Aires y su significado estratigráfico y sedimentológico. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, Tomo XX (1): 67-148
- González Uriarte M. (1984) Características geomorfológicas de la porción continental que rodea la Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires. IX Congreso Geológico. Actas III. Pag.556-576
- Harrington H. (1947) Explicación de las Hojas Geológicas 33 m y 34 m. Sierras de Curamalal y de la Ventana. Boletín N° 61. Servicio Nacional Minero Geológico. Buenos Aires
- Hayase, K y J. Dristas (1970) Génesis de las toscas del suroeste de la provincia de Buenos Aires (Parte I) Reunión Geología de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires, CIC: 121-131.
- INTA-CIRN (1989) Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires de la República Argentina. Escala 1:500000. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria - Centro de Investigación en Recursos Naturales., 525p.
- INTA-EEAB (2002) Boletín mensual RIAP EEA. Bordenave - Zona Bahía Blanca Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria -Estación Experimental Agropecuaria Bordenave.
<http://www.inta.gov.ar/bordenave/actualidad/RIAP/zonabahia.htm>
- Iriondo, M. (1990a) Map of the South American plains - Its present state. En J. Rabassa (Ed.), *Quaternary of South America and Antarctic Peninsula* 6:297-308. A.A. Balkema Publishers, Rotterdam
- Iriondo, M. (1994) Los climas cuaternarios de la región pampeana. *Comunicaciones del Museo Provincial de Ciencias Naturales Florentino Ameghino* (N: S) 4(2):1-48. Santa Fe.
- Iriondo M. (1999) The origin of silt particles in the loess question. *Quaternary International*, Volume 62, Issue 1, Pages 3-9
- Iriondo M. H. (1997) Models of Deposition of Loess and Loessoids in the Upper Quaternary of South America. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 10 (1) pp. 71-79
- Iriondo, M. (2002) Forum: comment on " Genesis and distribution of the late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation" by J. Sayago, M. Collantes, A. Karlson and J. Sanabria. *Quaternary International* 95-96: 209-210
- Iriondo, M. y D. Kröhling (1995) El Sistema Eólico Pampeano. *Comunicaciones del Museo Provincial de Ciencias Naturales «Florentino Ameghino»* (N.S.) 5(1):1-68. Santa Fe.
- Jacks, G. y V.P. Sharma (1995) Geochemistry of calcic horizons in relation to hillslope processes, southern India. *Geoderma* 67: 203-214
- Kemp, R.A. (2001) Pedogenic modification of loess: significance for palaeoclimatic reconstructions *Earth-Science Reviews* 54: 145-156

- Leitão, P.C.; Almeida, P.; Limbozzi, F.; Yarrow, M. (2006) Report on the Preliminary basin model for EcoManage study sites. Deliverable 2.12 of the EcoManage Project. Maretec – Instituto Superior Técnico, 60 pp.
- Leitão, T.E.; Limbozzi, F.; Melo, W.; Oliveira, M.M.; Carrica, J.; Albouy, R. (2007) Diagnosis of the Reference Situation and Definition a Target Situation related to Groundwater Bahía Blanca Estuary. Deliverable 2.7 of the EcoManage Project – LNEC, Report 237/2007-NAS, 69 pp.
- Lexow, C.; Carrica, J.; Bonorino, G. (1994) Vulnerabilidad a la contaminación del sistema acuífero freático de la cuenca superior del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires, Argentina.. Utilización de los métodos Drastic y Dios. II Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Actas (I): 67-80. Santiago. Chile.
- Llomas, J. (1993) Hidrología general: Principios y aplicaciones. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco.
- Lobo Ferreira, J.P.C. y Cabral, M. (1991) Proposal for an operational definition of vulnerability for the European Community's Atlas of Groundwater Resources, in Meeting of the European Institute for Water, Groundwater Work Group Brussels, Feb. 1991.
- Luciani A. (1998) "El Niño, el Napostá y Bahía Blanca. ¿Una ciudad vulnerable?". Diario "La Nueva Provincia". 10 de Mayo de 1998
- Luque, J.A., J.D. Paoloni y O.C. Tujchneider (1972) Análisis de profundidad-área- duración con estudio de precipitaciones máximas para la cuenca del río Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Anales de la Sociedad Científica Argentina, Tomo CXCIII, Entrega I - II, pp 49-74
- Marini, F. (2002) Hidrografía del río Quequén Salado. Tesis Doctoral. Departamento de Geografía. Universidad Nacional del Sur
- Mateus, M. y F.J. Campuzano (2008) The DPSIR framework applied to the integrated mangement of coastal areas. Perspectives on integrated coastal zone management in South America. R. Neves, J.W. Baretta and M. Mateus (Eds.), IST PRESS, 29-42
- Melo, W (2004) Génesis del estuario de Bahía Blanca: Relación dinámica y morfogenética con su cuenca hidrográfica. Tesis Doctoral. Departamento de Geografía. Universidad Nacional del Sur. 284 pp.
- Melo, W., R. Schillizzi, M. Piccolo y G. Perillo (2003) Influencia del área continental pampeana en la evolución morfológica del estuario de Bahía Blanca. Revista de la Asociación Argentina de Sedimentología, 10: 39-52
- Morrás, H.J.M. (1984) En relación con "Perfiles de estabilidad mineral en suelos desarrollados sobre loess de la región Pampeana septentrional, Argentina". Ciencia del Suelo 2 (2) 215-218
- Morrás, H.J.M. (2003) Distribución y origen de sedimentos loésicos superficiales de la Pampa Norte en base a la mineralogía de arenas. Resultados preliminares. AAS Revista 10(1):53-64
- Nebbia A.J. y S.M. Zalba (2007) Comunidades Halófilas de la costa de la Bahía Blanca (Argentina): Caracterización, mapeo y cambios durante los últimos cincuenta años. Bol. Soc. Argent. Bot. 42 (3-4): 261 - 271. 2007
- Oliveira, M.M., F. Limbozzi, J.C. Carrica, E.R. Albouy y J.P. Lobo Ferreira (2008) ECOMANAGE – INTEGRATED ECOLOGICAL COASTAL ZONE MANAGEMENT SYSTEM. Deliverables 2.6 & 2.8- Argentina: D2.6 – SIG mapping of hydrogeologic parameters, including groundwater recharge assessment and vulnerability to pollution, D2.8 – Groundwater flow and transport components of the global estuary model (2nd Part: Bahía Blanca estuary)
- Pazos, M.S. y S.A. Mestelan (2002) Variability of Depth to Tosca in Udolls and Soil Classification, Buenos Aires Province, Argentina. Soil Science Society of America Journal 66:1256-1264
- Peña Zubiarte C y D. Maldonado Pinedo (1980) Inventario Integrado de los recursos naturales de la provincia de La Pampa, INTA-UNLP. En Cano E. (Eds.): Buenos Aires.71-76

- Pierini, M.A., W.E. Vallejos, C.A. Mazza y M.A. Pugliese (1987) Mineralogía de la fracción arcilla en suelos del S.O. de la provincia de Buenos Aires, Rep. Argentina. *Agrochimica*, XXXI - N. 4-5: 367-380
- Pye K. (1995) The nature, origin and accumulation of loess. *Quaternary Science Reviews*, Volume 14, Issues 7-8, Pages 653-667
- Quintana Crespo, E. (2005) Relación entre las propiedades geotécnicas y los componentes puzolánicos de los Sedimentos Pampeanos. Tesis Doctoral. Facultad De Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales. Universidad Nacional De Córdoba. 373 pp
- Ramos M.B. y Campo, A.M. (2008) Caracterización de estados de tiempo en el suroeste bonaerense, Argentina *Revista de Geografía Norte Grande*, 40: 85-97
- Rocca, R.J., E.R. Redolfi y R.E. Terzariol (2006). Características geotécnicas de los loess de Argentina. *Rev. Int. de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*. Vol. 6(2) 165
- Rossi, P. (1996). Evolución hidrogeoquímica del agua subterránea en la cuenca superior del Arroyo Chasicó, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Unpublished.
- Roth, S. (1988) Beobachtungen ubre Entstehung und Alter der Pampasformation in Argentinien. *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft*, XL, 375-464
- Sayago, J.M. (1995) The Argentinian neotropical loess: an overview. *Quaternary Science Reviews* 14, 755-766.
- Sayago, J.M. (1997) Distribución y génesis del loess argentino. VI Congresso da Associacao Brasileira de Estudos do Cuaternario e Reunion sobre o Quaternario da America do Sul. Resumos Expandidos, Curitiba, Paraná, Brasil, pp. 254-260
- Sayago, J.M., M.M. Collantes, A. Karlson y J. Sanabria (2001). Genesis and distribution of the Late Pleistocene and Holocene loess of Argentina: a regional approximation. *Quaternary International* 76/77: 247-257
- SEGEMAR (1997). Mapa Geológico de la República Argentina, Scale 1:2.500.000, Servicio Geológico Minero Argentino.
- Shariatmadari, H. Y A.R. Mermut (1999) Magnesium- and Silicon- Induce Phosphate Desorption in Smectite-, Palygorskite-, and Sepiolite-Calcite Systems. *Soil Science Society of America Journal* 63: 1167-1173
- Smalley, I. y C. Rogers (1996) Loess: The Yellow Earth. *Geology Today*, Septiembre-Octubre, 186-194
- Strahler A. (1952) Hypsometric (area-altitude) analysis of erosional topography. *Geological Society American* 63: 1117-1142
- Tapia A. (1937) Datos geológicos sobre la provincia de Buenos Aires. *Aguas Minerales de la República Argentina*. Vol II, 23-90
- Teruggi M. y P.T. Imbellone (1984) Respuesta a: "En relación con Perfiles de estabilidad mineral en suelos desarrollados sobre loess de la región Pampeana septentrional, Argentina". *Ciencia del Suelo* 2 (2) 218-222
- Teruggi M.E. (1957) The nature and origin of Argentine loess. *Journal of Sedimentary Petrology* 27(3) 322-332
- Torrente, R.; Ruggiero, E.; Bonorino, A.G. (1989). Determinación de algunos parámetros hidráulicos en el loess de la región sudoccidental bonaerense. I Reunión de Comunicaciones sobre temas de Geología Aplicada a la Ingeniería. Córdoba. Agosto de 1989. *Actas Asoc. Arg. Geol. Aplicada a la Ingeniería Vol (IV)*: 90-99
- Treadwell-Steitz, C.y. L.D. McFadden (2000) Influence of parent material and grain size on carbonate coatings in gravelly soils, Palo Duro Wash, New Mexico. *Geoderma* 94: 1-22

-
- Van der Hoven, S.J. y J. Quade (2002) Tracing spatial and temporal variations in the sources of calcium in pedogenic carbonates in a semiarid environment. *Geoderma* 108: 259-276
- Wang, Y., D. Nahon y E. Merino (1994) Dynamic model of the genesis of calcretes replacing silicate rocks in semi-arid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (23) 5131-5145
- WHO (2010) Guidelines for Drinking-water Quality. First addendum to third edition www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/index.html
- Wichmann, R. (1918). Geología e Hidrología de Bahía Blanca y sus alrededores (provincia de Buenos Aires). *Anales de Minería y Agricultura de la Nación*. D.G.M.GeH. Sección Geología Minera y Mineralogía 13(1): 1-67
- Wolf-Boenisch, D., S.R. Gislason y E.H. Oelkers (2004) The effect of fluoride on the dissolution rates of natural glasses at pH 4 and 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (22) 4571-4582
- Zambrano, J. (1974) Cuencas sedimentarias en el subsuelo de la provincia de Buenos Aires y zonas adyacentes. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* XXIX (4), 443-469
- Zambrano, J. (1980) Comarca de la Cuenca Cretácica del Colorado. *Geología Regional Argentina*, Academia Nacional de Ciencias, Córdoba: 1033-1070
- Zárate, M.A. (2003) Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews* 22: 1987-2006

CAPÍTULO 3

EL FLÚOR

TABLA DE CONTENIDOS

3.1 Caracterización del flúor

3.2 Efectos sobre la salud

3.2.1 Aspectos fisiológicos. Posibles mecanismos biológicos de fluorosis

3.2.2 Efectos benéficos sobre la salud dental

3.2.3 Efectos adversos sobre la salud humana

3.3 Dinámica en aguas subterráneas

3.3.1 Estudios de sorción en suelos y en minerales

3.3.2 Dinámica en zona saturada

3.4 Presencia en aguas subterráneas

3.4.1 Áreas afectadas a nivel Mundial

3.4.2 Regiones afectadas en Argentina

3.4.2.1 Provincia de Buenos Aires

3.4.2.2 Provincia de Córdoba

3.4.2.3 Otras provincias

3.5 Resumen del capítulo

Bibliografía consultada

TABLA DE FIGURAS

Figura 3.1 Daños que produce el consumo elevado de fluoruros sobre la salud dental.

Figura 3.2 Principales procesos geoquímicos observados desde las áreas de recarga a las de descarga que tienen lugar en la formación de las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros en el sur de la India.

Figura 3.3 Grado de utilización de agua fluorada natural o artificialmente en todo el mundo.

Figura. 3.4 Distribución geográfica del contenido de flúor en aguas de la segunda napa en la República Argentina.

TABLAS

Tabla 3.1 Valores recomendados para la ingesta diaria de fluoruros.

Tabla 3.2 Concentraciones mediana y máxima de fluoruros en los departamentos de la provincia de La Pampa.

CAPÍTULO 3

FLÚOR

3.1 Caracterización del flúor

El flúor es el más electronegativo de todos los elementos conocidos ($X_F = 4,0$ en la escala de Pauling, 1939; algo menor de acuerdo a Bykov y Dobrotin, 1968) y el más reactivo. Raramente ocurre como elemento libre en la naturaleza y se combina para formar fluoruros, de modo que en los minerales se encuentra como ión (F^-). Representa aproximadamente entre 0,06 y 0,09 % de la corteza terrestre y su abundancia promedio en la misma es de 300 mg.Kg⁻¹ (WHO, 1996) siendo el decimosegundo en orden respecto al resto de los elementos en rocas ígneas y el tercero en abundancia entre los aniones, después del O^{2-} y del OH^- (Romo y Roy, 1957).

Los únicos minerales de roca que tienen flúor como constituyente esencial en su fórmula son el topacio y la fluorita. Los otros minerales en los cuales el flúor es un componente esencial son minerales accesorios; ellos son la fluorapatita, la flúormica (flogopita), la criolita y la villaumita. Esos minerales fluorados son escasamente solubles en agua (Gaciri y Davies, 1993).

En aguas naturales las formas solubles más probables que adopta el flúor son el anión libre fluoruro (F^-), el ácido fluorhídrico no disociado (HF) y sus complejos con aluminio, hierro y boro. Los iones fluoruro en presencia de iones aluminio, boro y hierro forman complejos biológicamente menos activos e incluso inactivos, con procesos dependientes de la rigidez de sus enlaces en las soluciones. Las especies de complejos con el aluminio constituyen la serie AlF_n^{3-n} donde n varía de 1 a 6. A pH 7, los fluoroaluminatos son convertidos a hidroxaluminatos y la concentración del anión fluoruro libre iguala a la concentración total de fluoruro, de modo que en aguas de consumo la mayor parte de estos iones probablemente se encuentra presente sin complejar. Las interacciones hierro-fluoruro son menos significativas en relación a valores de las constantes de estabilidad de los fluoroferratos (III) (Pitter, 1985 y *op. cit.*). En ambientes ácidos, estudios de especiación han mostrado que los complejos de fluoruro con aluminio representan una proporción significativa de las concentraciones totales de Al y de F en solución (Neal, 1989). Como es un ligando fuerte, el ión fluoruro además puede formar complejos con magnesio y berilio y también son posibles los complejos con silicio, pero solamente en un rango ácido. En aguas alcalinas, complejos tales como SiF_4^0 , SiF_6^{2-} , BF_4^- , etc., no presentan una extensión significativa. Puede concluirse entonces que los iones fluoruro están presentes mayormente en forma no complejada y como complejos acuosos (Gaciri y Davies, 1993 y *op.cit.*). De acuerdo a Pittwell (1974), junto con el agua, el carbonato y el cloruro, el fluoruro es uno de los principales ligandos responsables de coordinar los metales y mantenerlos en solución en las aguas naturales. Sc, Nb, Ta y Sn son coordinados por este ligando bajo todas las condiciones encontradas en aguas naturales (pH 0-11) mientras que con Ti, Zr y Hf la coordinación ocurre a pH 7 o menor.

Los fluoruros son encontrados en todas las aguas naturales en concentraciones variables. El agua de mar típicamente contiene alrededor de 1 mg.L⁻¹ mientras que los ríos y los lagos generalmente exhiben concentraciones menores que 0,5 mg.L⁻¹. En las

aguas subterráneas, sin embargo, pueden ocurrir altas o bajas concentraciones, dependiendo de la naturaleza del material parental y de la presencia de minerales portadores de flúor (WHO, 1996).

3.2 Efectos sobre la salud

El fluoruro tiene un significativo efecto de mitigación de las caries dentales y es aceptado que su presencia en ciertos niveles de concentración en aguas de consumo es benéfica. Óptimas concentraciones oscilan alrededor de 1mg.L^{-1} . Sin embargo, la ingestión crónica de concentraciones mucho mayores de $1,5\text{mg.L}^{-1}$ (el valor guía estipulado por la Organización Mundial de la Salud, WHO, 1993) está ligada al desarrollo de la fluorosis dental y, en casos extremos, a la fluorosis esquelética (BGS, 2003). Los impactos en la salud debido al consumo de aguas portadoras de fluoruros han sido resumidos por Dissanayake (1991) de la siguiente forma:

Nada	crecimiento y fertilidad limitados
$< 0,5\text{mg.L}^{-1}$	caries dental
$0,5 - 1,5\text{mg.L}^{-1}$	promueve salud dental dando por resultado dientes sanos, previene las caries
$1,5 - 4\text{mg.L}^{-1}$	fluorosis dental (dientes moteados)
$> 4\text{mg.L}^{-1}$	fluorosis dental y esquelética (dolor en huesos de espalda y cuello)
$> 10\text{mg.L}^{-1}$	fluorosis deformante

El Consejo de Alimentos y Nutrición (*Food and Nutrition Board*) del Instituto de Medicina de Estados Unidos estableció en 1997 sus recomendaciones para la ingesta de fluoruros basadas en los niveles estimados que mostrarían una reducción más efectiva de la existencia de caries dentales sin causar efectos no deseados, como la fluorosis dental. Los valores recomendados se presentan en la tabla 3.1 (FNB, 1997)

Tabla 3.1 Valores recomendados para la ingesta diaria de fluoruros (FNB, 1997)

ETAPA DE VIDA	EDAD	HOMBRES	MUJERES
		$[\text{mg.día}^{-1}]$	$[\text{mg.día}^{-1}]$
BEBES	0 - 6 meses	0,01	0,01
BEBES	7 - 12 meses	0,5	0,5
NIÑOS	1 - 3 años	0,7	0,7
NIÑOS	4 - 8 años	1,0	1,0
NIÑOS	9 - 13 años	2,0	2,0
ADOLESCENTES	14 - 18 años	3,0	3,0
ADULTOS	19 años y más	4,0	3,0
EMBARAZADAS	todas las edades	-	3,0
LACTANCIA	todas las edades	-	3,0

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA), en tanto, ha delineado dos clases de normativas para el agua de consumo, llamadas estándares (o valores guía) primarios y secundarios respectivamente (“*MAC-values*”, *maximum admisible concentrations*). Los primarios son aquellos de observancia forzosa y establecen el más alto nivel permitido de un contaminante por debajo del cual no es conocido o esperado un riesgo para la salud (USEPA, 2001). Los secundarios, en cambio, son aquellos que, si bien recomendables, no son obligatorios en tanto no implican peligro para la salud y están basados en posibles efectos cosméticos o estéticos (USEPA, 2003).

Dos estándares primarios y un estándar secundario son establecidos para fluoruros:

$$\begin{aligned} \text{MCLG y MCL} &= 4 \text{ mg.L}^{-1} \\ \text{SMCL} &= 2 \text{ mg.L}^{-1} \end{aligned}$$

Donde:

MCLG (*Maximum Contaminant Level Goal*) representa el nivel de un contaminante en agua de consumo por debajo del cual no es esperado riesgo para la salud

MCL (*Maximum Contaminant Level*): constituye el máximo nivel permitido de un contaminante en agua de consumo.

SMCL (*Secondary Maximum Contaminant Level*): es el valor recomendable por encima del cual pueden observarse efectos cosméticos o estéticos

En Argentina, la fluoración artificial de las aguas para consumo humano, con el objetivo de proteger los dientes de los niños, está prevista en la Ley Nacional 21.172 (Boletín Oficial del 7 de noviembre de 1975). La cantidad permitida de flúor en el agua varía según la temperatura de la región. En los lugares fríos se recomienda $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ como límite inferior y $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ como límite superior. En los lugares cálidos el límite inferior debe ser $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ y el límite superior $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Estos límites son establecidos por el Art. 1 (ex Art. 982), Resolución MSyAS N° 494 del 7 de julio de 1994 (Puche y Rigalli, 2007). El Código Alimentario Argentino adopta valores entre $0,6$ y $1,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de acuerdo a la temperatura media anual de cada lugar. Los límites máximos varían conforme la legislación vigente en cada provincia. En la provincia de Buenos Aires la Ley 11.820 adoptaba un máximo permisible de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pero fue derogada por Decreto 878/03. Por Ley 13.230 del 19 de agosto de 2004, la Provincia de Buenos Aires adhiere a la Ley Nacional 18.284 que establece los límites de potabilidad del Código Alimentario Argentino ya mencionados.

3.2.1 Aspectos fisiológicos. Posibles mecanismos biológicos de fluorosis

De acuerdo a Baran (1992) debido a sus similares tamaños, igualdad de cargas y de número primario de hidratación, el F^- puede sustituir fácil y eficientemente al OH^- (radio iónico del $\text{F}^- = 1,29 \text{ \AA}$; radio iónico del $\text{OH}^- = 1,33 \text{ \AA}$) dando lugar a varios de sus efectos más importantes en biología. A diferencia del cloruro, el fluoruro puede entrar rápidamente en la célula y ser incorporado a la estructura de las apatitas biológicas que constituyen los tejidos duros de los mamíferos, de forma tal que estos tejidos suelen contener aproximadamente el 99% del total del flúor presente en los organismos

superiores. Los tejidos duros se generan por biomineralización (secuencia de procesos durante los cuales las células producen compuestos minerales que cristalizan y crecen de acuerdo a un esquema ordenado) y están formados por una fase inorgánica embebida en una matriz orgánica cuyo componente mineral substancial es un fosfato básico de calcio, estructuralmente relacionado a la hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. El fluoruro presenta una notable eficiencia para incorporarse *in vivo* a esta red apatítica, sustituyendo al grupo OH^- ya sea por incorporación directa durante el proceso de formación del cristal o por desplazamiento del OH^- en el mineral previamente depositado. La sustitución es generalmente muy pequeña, generándose apatitas mixtas del tipo $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$. La fluoroapatita pura, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, tiene un contenido teórico de aproximadamente 38.000 mg.L^{-1} de F^- , valor que raramente es alcanzado en las apatitas biológicas. Los valores usualmente determinados en huesos y dientes oscilan entre 1.000 y 5.000 mg.L^{-1} . En el diente, la concentración máxima (hasta 1.000 mg.L^{-1} o más) se encuentra en la superficie del esmalte dental generándose una especie de gradiente hacia el interior, donde la cantidad de fluoruros es muy baja (entre 30 y 50 mg.L^{-1}). Por el contrario, el contenido de fluoruro en los tejidos blandos es sumamente reducido (del orden de 0,5 a 2 mg.L^{-1}), excepto en casos de contaminación o de biomineralización patológica. El hueso parece desempeñar un papel regulador de la concentración de F^- en los fluidos extracelulares, siendo capaz de retener muy rápidamente una fracción apreciable de cualquier dosis absorbida por el organismo. La función básica del fluoruro consiste en promover la transformación de fosfatos de calcio amorfos en apatita durante las primeras etapas de formación de los tejidos duros mientras que su rol fundamental en la prevención de caries dentales y de la osteoporosis (según este autor) está relacionado con su poder estabilizante de la estructura apatítica. El fluoruro también parece tener influencia en el metabolismo de los lípidos y del hierro. El metabolismo del fluoruro es bastante complejo; si bien la mayor concentración del fluoruro se encuentra en los tejidos duros, el ión no está ligado irreversiblemente a ellos, sobre todo si ha sido incorporado recientemente; por otra parte, en los tejidos blandos alcanza rápidamente una concentración "estacionaria" (no necesariamente igual) entre el fluido extracelular y el intracelular, de forma tal que la concentración aumenta en forma proporcional y simultánea en ambos. La principal ruta de excreción del fluoruro es la orina, mientras que las heces y el sudor son dos caminos utilizados en menor medida. El fluoruro es rápidamente absorbido a nivel estomacal, alcanzando su nivel máximo en plasma alrededor de una hora después de la ingestión, para luego decrecer rápidamente, estableciéndose los equilibrios sugeridos o bien produciéndose la excreción.

De acuerdo a Ortiz Ruiz (2001) de una ingesta dada de flúor, aproximadamente el 80% es absorbido en el estómago e intestino delgado principalmente y el resto eliminado a través de las deposiciones. El equilibrio dinámico entre los diferentes tejidos y la concentración plasmática es posible ya que el flúor no se encuentra unido a proteínas en el plasma y su difusión a través de las diferentes membranas es dependiente de gradientes de pH y no necesita de *carriers*. Lo anterior no determina concentraciones de saturación en los diferentes compartimentos orgánicos, puesto que el organismo humano no cuenta con mecanismos de regulación homeostática de flúor. La concentración de flúor en la leche materna es constante (0,008 ppm) e independiente de la concentración plasmática de flúor de la madre, lo que puede considerarse como el único mecanismo de regulación homeostática de este elemento presente en el ser humano. La concentración

de flúor en los diferentes tejidos luego de su absorción, depende de la ingesta y depuración plasmática. En el recién nacido, cerca del 90% del flúor absorbido es retenido en el hueso. Esta afinidad decrece con la edad y se estabiliza en alrededor de un 50% del flúor absorbido al completarse el desarrollo del esqueleto, siendo el 50% restante, excretado a través del riñón. La excreción renal depende de la funcionalidad del riñón y del pH urinario.

En lo que hace a la toxicidad del fluoruro corresponde diferenciar entre toxicidad crónica, originada en excesiva fluoración del agua potable o por alto contenido de fluoruro en desechos industriales, y toxicidad aguda, resultante de la exposición -accidental o intencionada- a concentraciones altas del elemento. La toxicidad está asociada a la inhibición de numerosos sistemas enzimáticos y generalmente tiene algunas otras manifestaciones como agresión localizada a ciertos órganos (por ejemplo generación de altas concentraciones de HF en el estómago), hipercalcemias intensas y bruscas caídas de la presión arterial, asociadas a dificultades respiratorias. La dosis letal es del orden de 2 a 5 g de fluoruro para un organismo adulto, esto es entre 5 y 10 g de NaF (Baran, 1992).

El metabolismo del flúor ingerido en forma prolongada determina la factibilidad biológica de que aparezcan efectos deletéreos sistémicos, dependientes de diferentes variables metabólicas intra e inter individuales. Los productos fluorados de administración local no representan riesgo para la salud humana, a excepción de su ingesta accidental en cantidades importantes (Ortiz Ruiz, 2001).

Como se ha señalado, la ingesta por tiempo prolongado y constante de agua con concentraciones mayores de 4 mg.L⁻¹ de fluoruros genera el riesgo de sufrir fluorosis esquelética mientras que por encima de 10 mg.L⁻¹ se eleva el peligro de padecer fluorosis deformante (Dissanayake, 1991). La fluorosis esquelética se debe a una cantidad excesiva de fluoruro depositada en el esqueleto, el cual se encuentra más en huesos esponjosos (trabeculados) en comparación con los huesos corticales. La enfermedad se diagnostica generalmente en una etapa desarrollada. El envenenamiento del fluoruro lleva al dolor severo, asociado con rigidez y movimientos restringidos de la espina cervical y dorsal, las rodillas y las articulaciones pélvicas así como las articulaciones de hombro. En la fluorosis deformante, la deformidad se asocia a la rigidez de las articulaciones e incluye la cifosis (convexidad anormalmente creciente en la curvatura de la espina dorsal torácica vista de perfil), escoliosis (curvatura lateral de la columna vertebral), deformidad de flexión (la acción del doblar) de las articulaciones de rodilla, paraplejía (parálisis de la parte inferior del cuerpo incluyendo las piernas) y cuadriplejía (parálisis de los cuatro miembros). La fluorosis esquelética afecta a los niños jóvenes así como a los mayores. Diversas investigaciones han demostrado que los pacientes de fluorosis pueden tener efectos negativos en el músculo esquelético, eritrocitos, sistema gastrointestinal, ligamentos o la combinación de los anteriores, las cuales son manifestaciones del tipo no-esquelético (Sinha, 2002).

Investigaciones recientes muestran que la acumulación persistente de flúor en el hueso favorece la actividad osteoblástica, lo que en algún momento se consideró como beneficioso en el tratamiento de la osteoporosis; sin embargo el tejido óseo neoformado no mantiene la estructura del tejido óseo normal, siendo un hueso más denso pero menos elástico, lo que lo hace más susceptible de fracturarse (Ortiz Ruiz, 2001).

Boivin *et al.* (1989) a través de mediciones del contenido de fluoruro del hueso y el análisis histomorfométrico de secciones descalcificadas en huesos de pacientes que sufrían fluorosis esquelética, determinaron que esta patología es caracterizada por un acople desbalanceado a favor de la formación del hueso y por un gran número de osteoblastos con una alta proporción de osteoblastos planos. Esto puede explicar la debilitación de la mineralización y la reducida tasa de aposición mineral y apoya la visión de que el fluoruro puede tener un efecto dual sobre osteoblastos: un probable índice de natalidad creciente a nivel tejido debido a un efecto mitogénico del fluoruro sobre precursores de osteoblastos, y un efecto tóxico en la célula a nivel individual. La suma de estos dos efectos representa un aumento marcado de la formación del hueso a nivel de órgano.

La fluorosis dental es un disturbio de desarrollo del esmalte dental, causado por exposiciones sucesivas a las altas concentraciones de fluoruro durante el desarrollo de diente, llevando al esmalte con un contenido mineral más bajo y porosidad creciente (Abanto Alvarez *et al.*, 2009). Histológicamente la fluorosis se presenta como una hipocalcificación, mientras que clínicamente varía entre la presencia de estrías blancas escasamente visibles en los dientes hasta defectos groseros y manchado del esmalte (Harrison, 2005). La severidad de la fluorosis dental depende de cuando y durante cuánto tiempo ocurre la sobre-exposición al fluoruro, de la respuesta individual, el peso, el grado de actividad física, los factores alimenticios y el crecimiento del hueso, sugiriendo que dosis similares del fluoruro pueden llevar a diversos niveles del fluorosis dental. Otros factores que pueden aumentar la susceptibilidad individual a la fluorosis dental son la altitud, la desnutrición y la insuficiencia renal. Los cambios estéticos en la dentición permanente son la mayor preocupación en lo que concierne a la fluorosis dental, la cual es más propensa a ocurrir en los niños que se hallan excesivamente expuestos al fluoruro entre los 20 y 30 meses de edad. El período crítico a la sobre-exposición del fluoruro es entre 1 y 4 años mientras que deja de existir riesgo alrededor los 8 años (Abanto Alvarez *et al.*, 2009).

Para determinar el grado de fluorosis en el esmalte dental, se utilizan índices, entre los cuales los más comúnmente utilizados son: el índice de Dean, el índice de Thylstrup-Fejerskov (TFI), el índice de fluorosis de la superficie dental (TSIF, sigla de Tooh Surface Index of Fluorosis) y el índice DDE (Developmental Defects of Enamel). En forma abreviada, el índice de Dean varía entre 1 y 6, considerando desde un estado normal, estados intermedios con distintos porcentajes de áreas opacas hasta un estado severo con hipoplasia y con grandes manchas variables entre marrón chocolate y negro. El TFI considera la fluorosis desde el grado 0, con translucencia normal del esmalte, hasta el grado 9, en el cual se ha perdido la parte principal del esmalte, con cambios en la apariencia anatómica de la superficie dental. El TSIF, por su parte, considera desde el grado 0, en el cual el esmalte no muestra evidencias de fluorosis, hasta el grado 7 en el cual grandes áreas de esmalte pueden haber sido perdidas y la anatomía del diente puede estar alterada. El DDE, en una versión simplificada, puntualiza tres tipos de defectos: opacidades difusas, opacidades demarcadas e hipoplasias (WHO, 1996).

Debido a que el uso de fluoruros sistémicos y tópicos ha contribuido a disminuir la frecuencia de caries dentales en numerosos países, diversos trabajos de investigación han sido destinados a establecer los mecanismos biológicos responsables de la fluorosis a fin de utilizar los fluoruros más efectivamente en el control de enfermedades dentales

mientras se mantienen en niveles aceptables la existencia y la severidad de la fluorosis. En este sentido, Bawden *et al.* (1995) presentaron una revisión concisa de las hipótesis que han sido propuestas para explicar dichos mecanismos biológicos y propusieron un posible mecanismo adicional. Los autores sostienen que las hipótesis pueden ser divididas en las siguientes categorías generales: (1) efectos secundarios a los cambios en el metabolismo del calcio sistémico, (2) efectos sobre la composición de las proteínas matriciales cuando son segregadas, (3) efectos sobre la nucleación y el desarrollo del cristal de la apatita y (4) efectos sobre la hidrólisis de proteínas de la matriz del esmalte y la remoción desde el esmalte en desarrollo. La evidencia para las dos primeras categorías es menos abundante y convincente que las dos últimas. Respecto a los efectos sobre el desarrollo y nucleación de la apatita, se ha mostrado que el fluoruro tiene los siguientes efectos: (a) incrementa la fuerza conductora hacia la nucleación y el desarrollo de la apatita; (b) facilita la conversión de fosfato dicálcico dihidratado (DCPD) o fosfato octacálcico (OCP) a (F,OH)-apatita; (c) mejora la cristalinidad de la apatita; (d) incrementa el tamaño de los cristales de apatita y (e) incrementa la relación Ca/P aproximándose a la apatita estequiométrica. En cuanto a los efectos del fluoruro sobre las proteínas matriciales, diversos estudios brindan un fuerte argumento para la hipótesis que sostiene que concentraciones excesivas de fluoruros en el desarrollo del esmalte parcialmente inhiben las proteinasas que clivan las más largas y pesadas moléculas amelogeninas, resultando en la retención de amelogeninas y efectos sobre el desarrollo de la apatita. Los autores proponen considerar la posibilidad de que la existencia de una “zona de refinamiento” sea un mecanismo significativo en la maduración del esmalte. La zona de refinamiento puede ser considerada como un proceso por el cual las impurezas que han sido incorporadas en los cristales en formación son reducidas y las características estructurales de los cristales son mejoradas. Impurezas tales como CO_2^- o Mg^{2+} reducen la cristalinidad de la apatita y hacen los cristalitos menos estables. Ha sido mostrado que cuando los cristales de apatita maduran en el esmalte en desarrollo tales impurezas son reducidas y la integridad de la red de apatita es mejorada. Los autores proponen que la zona de refinamiento es un mecanismo por el cual esas mejoras ocurren en el cristal de apatita. Esta hipótesis parece ser compatible con el concepto de que la inhibición parcial de las proteinasas y la remoción de las proteínas durante la maduración del esmalte están envueltas en el desarrollo de la fluorosis.

De acuerdo a Fejerskov (2004) hasta el comienzo de los años 80, el paradigma sobre cómo el fluoruro previene las caries dentales fue la resultante de una línea de pensamiento que sostenía la hipótesis de que el incremento de la ingesta de fluoruros durante la formación del diente eleva la concentración de fluoruros en el esmalte y, como consecuencia, incrementa la resistencia al ácido. Por lo tanto, el fluoruro tiene que ser tomado sistémicamente y la fluoración artificial de aguas de consumo deviene en la solución óptima. Sin embargo, la reinterpretación de datos disponibles y nuevos resultados de experimentos teóricos y de laboratorio sobre la solubilidad del esmalte llevaron en 1981 al propio autor y colaboradores a sugerir “una posible explicación del efecto cariostático predominante del fluoruro”. Este nuevo paradigma resultó en una concomitante reconsideración de la patogénesis de las lesiones de la caries dental. Entonces, los autores propusieron que la razón principal para el efecto cariostático del fluoruro puede ser asignada a su capacidad para influenciar los procesos relacionados con las fluctuaciones de pH que tienen lugar en la microbiota que cubre el esmalte dental,

incluso a muy bajas concentraciones de fluoruros (0,2 a 1 mg.L⁻¹) facilitando la precipitación de fosfato de calcio. A causa de su composición inorgánica, la saliva es un excelente fluido para la remineralización y el fluoruro, en concentraciones ligeramente elevadas, mejora este potencial cuando el pH disminuye. De modo que la “historia” simplista acerca de la remineralización fue una realidad. Luego, concluyeron que lo que parece ser importante en reducir la solubilidad del esmalte es la actividad del ión fluoruro en el fluido oral más que el contenido elevado de fluoruro en el esmalte. Estudios llevados a cabo en 1985 por otros prominentes investigadores (Groeneveld y Backer Dirks) justificaron, de acuerdo al autor, la conclusión de que la concentración en el esmalte juega un rol de menor importancia en la reducción de caries.

Browne *et al.* (2005) por su parte, sostienen que se asume que el método de acción de fluoruros se debe a su incorporación en el esmalte durante su formación. Este proceso en términos químicos envuelve la sustitución del ión hidroxilo por el ión fluoruro en la hidroxiapatita llevando a la formación de la fluorapatita. Para que la fluorapatita sea formada es necesario que el ión fluoruro esté presente durante la amelogénesis y por lo tanto el flúor sistémico es esencial. Sin embargo estudios posteriores usando biopsias del esmalte y técnicas de análisis de fluoruros sofisticadas revelaron que no hay una relación simple entre niveles de fluoruros en esmalte y las caries. Estas observaciones fueron apoyadas por evidencias epidemiológicas posteriores en las que reducciones de caries fueron encontradas en dientes ya desarrollados al comienzo de los programas de fluoridación. Resulta aparente que la solubilidad reducida del esmalte no es el único factor envuelto en la acción cariostática del fluoruro. Los autores consideran que en estos tiempos comienza a cambiar la comprensión de cómo una carie se desarrolla, sostienen que es ahora conocido que la lesión inicial “*white spot*” puede progresar a una cavidad, permanecer estática o revertirse (remineralizar). Ha sido mostrado que la presencia de fluoruro promueve la remineralización de puntos blancos y la lesión “sanada” es más resistente al ataque de las caries que un sitio similar no tratado.

Otro de los aspectos fisiológicos que caracterizan al fluoruro es su capacidad antibacteriana ya que actúa inhibiendo los procesos por los cuales las bacterias cariogénicas metabolizan carbohidratos para producir ácido.

Por aproximadamente medio siglo las caries fueron definidas como una enfermedad “infecciosa y transmisible” causada por un microorganismo o agente infeccioso (Fejerskov, 2004). De acuerdo a Bowden (1990), la definición cuidadosa de las lesiones de las caries y de la flora bucal permitiría un análisis para relacionar una comunidad específica de bacterias al estado de la lesión y así asistir al control de la lesión a través de fluoruros y antibacteriales. Los estudios sobre la microbiología de las caries entre 1970 y 1975 pusieron énfasis en *Actinomyces viscosus* y *Actinomyces naeslundii*, ya que ambas especies producían caries en animales experimentales. Más recientemente el énfasis fue puesto en el rol de *Streptococcus mutans* y *Lactobacillus* mientras que *Actinomyces* y otros bacilos Gram-positivos no son significativamente asociados a las lesiones. Según este autor, *S. mutans* es común en muchos individuos y las superficies intactas pueden albergar una flora muy similar a la de las superficies cariadas. Cuando una carie desarrolla, o cuando la lesión es activa las proporciones de las especies pueden cambiar y *S. mutans* aumenta significativamente en esas lesiones.

Sin embargo, Fejerskov (2004) propone un nuevo paradigma de acuerdo al cual la carie no es una clásica enfermedad infecciosa, sino que resulta de una pérdida del

balance mineral en el equilibrio fisiológico entre la placa del fluido y el diente, con la consecuencia neta de deterioro del mineral dental. Entonces la caries dental es por supuesto inducida por microbios pero el punto importante es que lo es por bacterias endógenas y no exógenas, bacterias específicas que infectan al individuo. De este modo, el control de las caries dentales no es un problema simple, como la eliminación de un tipo de microorganismo o de la mejora de la resistencia dental. Este nuevo paradigma implica que las caries dentales realmente no pueden ser prevenidas pero pueden ser controladas por una multitud de intervenciones.

3.2.2 Efectos benéficos sobre la salud dental

En los 1930's estudios experimentales en animales y estudios epidemiológicos humanos establecieron la asociación y la relación causa - efecto entre los fluoruros en aguas de consumo y los esmaltes moteados (fluorosis dental). En 1946, Dean concluiría que la ingestión de fluoruros fue importante en reducir el número de cavidades en los dientes mientras que al mismo tiempo afectaba la formación del esmalte de modo que cantidades que no excedían 1 mg.L^{-1} de fluoruro no eran significativas en la salud pública (Fejerskov, 2004).

En ese sentido, Ockerse (1943) realizó una investigación con el objeto de determinar las variaciones existentes en el contenido de calcio, magnesio, fósforo y flúor del esmalte dental y la dentina en pobladores de dos áreas de Sudáfrica con alta y baja incidencia de caries, respectivamente, así como el contenido en el agua de bebida y en los suelos de dichas áreas de los minerales que afectan la composición química del esmalte y la dentina. Si bien los resultados indican que los contenidos de calcio, magnesio y fósforo de aguas de consumo y suelos de ambas regiones diferían notablemente, este hecho parecía no afectar al contenido de estos elementos en el esmalte y la dentina de sus pobladores. Sin embargo, el contenido de flúor resultaba ser considerablemente más alto en el esmalte y la dentina de las personas que vivían en zonas de baja incidencia de caries (445 mg.L^{-1} y 755 mg.L^{-1} respectivamente) que en aquella con alta proporción de caries (153 mg.L^{-1} y 258 mg.L^{-1} respectivamente). Así, el autor sostenía que probablemente el origen de esta diferencia radicaba en el agua de bebida ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) concluyendo que la cantidad de flúor en la misma afecta su contenido en el esmalte y la dentina (más en la dentina) y también influencia la proporción de incidencia de caries, ayudando a la calcificación apropiada de los dientes, haciéndolos más resistentes a las mismas. Por otra parte, sostenía que la dieta, el flúor, la dureza del agua de consumo y el grado de intensidad solar (incluyendo la vitamina D) jugarían una parte de una acción sinérgica sobre la incidencia de las caries que ameritaba, según su opinión, investigaciones adicionales.

Los primeros países en utilizar el suplemento de fluoruro en agua de consumo para control de caries fueron Estados Unidos y Canadá en 1945 y 1946 respectivamente. En los primeros estudios, llevados a cabo en cuatro comunidades, se procedió a ajustar la concentración en el agua administrada. Cada estudio fue diseñado para diez años de duración, sin embargo, después de cinco años pudo apreciarse que las ciudades tratadas duplicarían la reducción de caries respecto de aquellas observadas en ciudades con concentraciones similares naturales de fluoruros. (Browne *et al.*, 2005)

En 1951, Mavrogordato confirmaba que en los años cuarenta se llevaron a cabo extensas investigaciones clínicas y de laboratorio en todo el mundo, las cuales establecieron que los fluoruros exhiben un efecto preventivo sobre las caries dentales y señalaba que habían sido utilizados de dos formas: por la adición de 1 mg.L^{-1} de NaF en la fuente de agua doméstica no fluorada y por aplicación local de una solución al 2 % de fluoruro de sodio en la superficie de la corona de los dientes. Por otra parte reconocía dos teorías prevalecientes en ese momento acerca de la acción del flúor sobre las superficies dentales. La primera, y la más generalmente aceptada, es química y sostiene que el flúor del fluoruro de sodio reemplaza al menos estable OH de la hidroxiapatita y forma fluoruro de calcio, el cual resiste la acción de los ácidos. La segunda teoría considera el efecto local del agua de bebida fluorada y está basada en el hecho de que las bocas de la gente que vive en áreas en las que se usan aguas domésticas naturalmente fluoradas presentan una ausencia o reducción de lactobacilo, lo cual se cree es debido a la presencia de flúor. En su trabajo, en una pequeña ciudad minera de Grecia, el autor establecía que el agua de consumo que contenía más de 3 mg.L^{-1} de flúor producía esmaltes moteados en grados variables en los dientes permanentes de todos los chicos nacidos y criados allí. Además concluía que, a pesar de la fluorosis, el porcentaje de caries comparado con otros distritos de Grecia era muy pequeño y que los dientes temporales (“dientes de leche”) no moteados de chicos nacidos allí presentaban una mayor inmunidad a las caries dentales que los dientes permanentes con fluorosis, probablemente debido al paso de un pequeño porcentaje de flúor a través de la placenta hacia el embrión o bien por el efecto local a nivel de la superficie de la corona de los dientes de leche del agua fluorada luego del nacimiento. Los chicos que vivieron en otro lugar de modo que la formación de sus dientes se completó cuando se establecieron en esta ciudad presentaban una baja incidencia de caries debido a la acción local del flúor sobre la corona de los dientes. Por otra parte, los dientes de las personas de esta ciudad, comparados con las de otros distritos de Grecia, presentaban menos caries sin considerar si eran atacados por fluorosis o no.

Mc Clure y Likins (1951) llevaron a cabo estudios en diversas áreas geográficas de América y Europa a fin de establecer una relación entre los contenidos de flúor en la dentina y el esmalte de dientes sanos y cariados y su concentración en el agua de consumo. Así, observaron que una cantidad cercana a la óptima de $1,1$ a $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ en el agua de bebida elevaba los porcentajes de flúor tanto en la dentina como en el esmalte respecto a los dientes de individuos continuamente expuestos a aguas con hasta solo $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de flúor. Los autores señalaron que esas cantidades adicionales estaban asociadas con una marcada reducción en las caries dentales y que la fluorosis dental no era un problema de salud endémico entre aquellos dientes. Sin embargo, encontraron que en una región de Italia reconocida como un área en la cual prevalecían los dientes moteados los valores de flúor en dentina y esmalte fueron más altos de lo esperado de acuerdo al contenido de flúor en el agua de consumo por lo que dedujeron que durante un período temprano en las vidas de esos nativos italianos el agua de consumo contenía apreciablemente más de $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de flúor. En otro de los sitios donde el agua contenía $7,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoruros el 100% de la población fue afectada. Si bien no habían sido acumulados suficientes datos para evaluar el efecto del flúor en un amplio rango, los autores concluyeron que la continuidad de exposición (también como la cantidad de

fluoruros en el agua de consumo) es obviamente un factor muy importante que afecta la concentración de este elemento en los dientes.

De acuerdo a Browne *et al.* (2005), en 1952 el gobierno británico envió una misión a Estados Unidos y Canadá, la cual sugirió que se llevaran a cabo estudios para demostrar los beneficios dentales del uso de agua fluorada. Ellos comenzaron sus estudios en 1955 en tres ciudades y cuando los completaron hallaron resultados acordes con los americanos. Entre 1961 y 1963 un estudio basal epidemiológico fue llevado a cabo para determinar las caries dentales en la población escolar (chicos de 8, 12 y 15 años) de la República de Irlanda obteniéndose porcentajes bajos de chicos sin caries en sus dientes permanentes. En 1984 otro estudio reveló que hubo una disminución sustancial en la disminución de caries en dientes permanentes tanto en grupos “fluorados” como “no fluorados”. La extendida utilización de fluoruros ha sido el principal factor en disminuir la presencia y la severidad de las caries dentales en diversos países económicamente desarrollados (Bratthall *et al.*, 1996 en Browne *et al.*, 2005).

Más recientemente, Levi *et al.* (1983) señalaron que el uso de las sales de fluoruro y su impacto sobre la educación y la práctica dental y médica ha sido uno de los desarrollos más significativos en la odontología moderna. La incorporación de 0,7 a 1,2 mg.L⁻¹ de fluoruros en el agua de consumo causó una disminución de hasta un 50 % en las caries dentales, mientras que otros métodos de aporte de fluoruros, sistémicos o tópicos, se sumaron a este efecto benéfico. Concluyen además que dosis de fluoruros por encima de 2 – 3 mg.L⁻¹ pueden causar disturbios de la calcificación del esmalte y que concentraciones más altas causan daños al sistema esquelético (“fluorosis esquelética”) e interferencias en la función renal.

Ha sido generalmente aceptado que un consumo diario de fluoruros en exceso de 0,10 mg/Kg de peso causa fluorosis dental y que niveles de desde 0,05 a 0,07 mg F / Kg de peso son óptimos para la salud dental de niños entre 1 y 12 años de edad. Basados en esta relación óptima, Levi *et al.* (1995) realizaron un estudio en bebés de 6 semanas y 3, 6 y 9 meses de vida, para determinar el consumo diario de fluoruros a través de agua de bebida sola y de agua adicionada a fórmula, jugos y alimentos. El total diario estimado de consumo de fluoruros alcanzó hasta 1,73 mg, con medias de 0,29 a 0,38 mg. En una distribución por percentiles, pudo determinarse que desde el percentil 75, el consumo total estimado de todas la fuentes de agua, excedió el valor óptimo esperado, excepto para el percentil 75 a la edad de 9 meses. Por otra parte, el consumo estimado de fluoruros desde todas las fuentes de agua sola sustancialmente excede el consumo óptimo en el 10 % de los bebés en cada grupo.

Heller *et al.* (1997) investigaron las relaciones entre la presencia de caries y la fluorosis dental a diferentes concentraciones de fluoruro en agua potable utilizando datos obtenidos en el período 1986-87 en una comunidad escolar de Estados Unidos, incluyendo en el análisis solamente a chicos con residencia continua en el lugar. Las disminuciones más agudas en las caries fueron asociadas a aumentos en niveles del fluoruro del agua entre 0 y 0,7 mg.L⁻¹ de F, con poco descenso adicional entre 0,7 y 1,2 mg.L⁻¹ de F. El predominio de fluorosis fue de 13,5 %, 21,7 %, 29,9 %, y 41,4 % para los niños que consumieron < 0,3 mg.L⁻¹, 0,3 a < 0,7 mg.L⁻¹, 0,7 a 1,2 mg.L⁻¹, y > 1,2 mg.L⁻¹ de F⁻ en agua. Además del agua fluorada, el uso de los suplementos de fluoruro fue asociado tanto a menores caries como a un aumento de fluorosis. Según los autores una compensación conveniente entre la presencia de caries y la fluorosis comienza a ocurrir

alrededor de una concentración de fluoruros de $0,7 \text{ mg.L}^{-1}$, por lo cual oportunamente sugirieron que podría ser apropiada una reconsideración de las políticas referentes a las concentraciones más adecuadas para la fluoración del agua en los Estados Unidos.

3.2.3 Efectos adversos sobre la salud humana

Los efectos adversos del consumo de fluoruros sobre los huesos y dientes han sido también ampliamente estudiados desde comienzos de la década del cuarenta. La figura 3.1 muestra ejemplos de los daños de diversa consideración que produce en la salud dental el consumo de fluoruros.

En ese sentido Bauer (1945) en base a estudios experimentales realizados en animales acerca de los cambios sistémicos extensivos producidos por la intoxicación crónica de flúor y a observaciones de fluorosis dental en chicos y adultos asociada con cambios en los huesos, indicaba la necesidad de examinar a través de rayos X (röntgentografía) el esqueleto de los chicos que mostraban dientes moteados en las áreas con elevados niveles de flúor en Estados Unidos.

La menor dosis que causa la aparición de fluorosis dental ha sido estimada en $0,1 \text{ mg F/ Kg}$ de peso corporal. En los infantes (menores de 8 años) la ingesta de agua con niveles superiores a 1 mg. L^{-1} puede resultar en un incremento de este efecto adverso (Browne *et al.*, 2005). De acuerdo a Trumbo *et al.* (2001) los valores de consumo adecuados para adultos han sido estimados entre $2 \text{ y } 4 \text{ mg.día}^{-1}$, de acuerdo al sexo y la edad.



Figura 3.1 Daños que produce el consumo elevado de fluoruros sobre la salud dental

FUENTE: Fluoridation Forum Report (FFR, 2002)

Savas *et al.* (2001) investigaron las características clínicas y radiológicas de la fluorosis endémica en pacientes de Turquía, encontrando como anomalía principal a

la existencia de osteoartritis de rodillas, siendo la severidad radiológica de las mismas mayor en los grupos de fluorosis endémica respecto a grupos control.

Bharati *et al.* (2005) en una investigación llevada a cabo en seis poblaciones endémicas del distrito de Gadag y dos del distrito de Bagalkot, en la India, para evaluar los síntomas clínicos y la severidad de ambas fluorosis, dental y esquelética. En la primera región el contenido de agua de consumo osciló entre 4,0 y 10,5 mg.L⁻¹, mientras que en la segunda osciló entre 2,04 y 3, 2 mg.L⁻¹. En el primero de los distritos los autores encontraron que el 61,65 % de los sujetos examinados sufrieron tanto fluorosis dental (25 %), esquelética (5,45%) o ambas (31,20%), mientras que, en el segundo, los porcentajes fueron, sobre un 64,67% de incidencia, de 35, 17 y 12,67% respectivamente. Los síntomas más comunes de la fluorosis dental fueron la tonalidad pardusca, seguido por dolor y pus en los dientes, en la primera región y de escasez de lustre y el color pardo de los dientes en la segunda. Los síntomas esqueléticos incluyendo picazón y entumecimiento en las extremidades, dolor en espalda y propensión a la encorvadura fueron altos en mujeres de ambas regiones, mientras que los dolores de hombros y cuello fueron observados en mayor extensión en la primera de ellas.

Puche y Rigalli (2007) afirman que en 1975, según la *National Academy of Sciences* de Estados Unidos la media de flúor (“óptima”) en 1950, para los adultos, era de 1,0 a 1,5 mg.día⁻¹ aunque se reconocía que algunas subpoblaciones podrían superar holgadamente esa cifra: atletas, embarazadas, trabajadores de la construcción y bebedores habituales de varias tazas de té por día (hasta 14 mg F.día⁻¹). Actualmente en ese país, para un adulto de 45 a 100 Kg de peso, la ingesta espontánea de flúor se estima de 9,1 a 36,4 mg.día⁻¹. En marzo de 2006, *The National Academies* (N.A. of Sciences, N.A. of Engineering, Institute of Medicine, National Research Council), después de revisar la investigación efectuada en los últimos 10 años sobre los efectos del flúor en la salud, expuso que los estándares de la *Environmental Protection Agency* (EPA) no son adecuados. La mayoría de los informes analizados concluyen que probablemente el riesgo de fracturas aumenta en las personas que toman agua con 4 mg.L⁻¹ de F⁻.

Acorde a Abanto Alvarez *et al.* (2009) el nivel seguro para el consumo diario de fluoruro es 0,05 a 0,07 mg F/Kg.día. Sobre este nivel, el riesgo de desarrollar fluorosis debido a la consumición crónica del fluoruro será evidente. Investigaciones en áreas con o sin la adición del fluoruro en agua de consumo han identificado cuatro fuentes que aumentan el riesgo para el fluorosis dental, que son: el agua potable fluorada, los suplementos de fluoruro, el fluoruro tópico (especialmente cremas dentales fluoradas) y las fórmulas prescritas para los niños. Además, algunos alimentos industrializados para niños pueden también tener una contribución importante al consumo diario de fluoruros. El nivel de fluoruros suministrado en agua puede variar a partir 0,7 a 1,0 mg.L⁻¹, dependiendo de las estaciones del año. Cuando la temperatura ambiental se eleva, el consumo de agua aumenta, requiriendo niveles inferiores de fluoruros en el agua potable. El agua fluorada es, directamente o indirectamente, responsable del 40% de fluorosis dental, a través del consumo de agua o de la fórmula para niños y los alimentos preparados con el agua potable. Los otros 60% se atribuyen a otras fuentes de fluoruro.

Respecto a manifestaciones no esqueléticas, han sido llevados a cabo diversos estudios. En líneas generales, se han reportado manifestaciones de tipo neurológico (nerviosidad, depresión, hormigueo en dedos de manos y pies, sed excesiva y tendencia a orinar frecuentemente), manifestaciones musculares (debilidad y rigidez muscular,

dolores musculares y pérdida de la fuerza), problemas en el tracto urinario (menor volumen y color amarillo rojizo de la orina), manifestaciones alérgicas y problemas gastrointestinales varios.

Por ejemplo, Susheela, *et al.* (1993) realizaron un estudio en cuatro poblaciones endémicas en el norte de la India para evaluar la ocurrencia y la severidad de manifestaciones no esqueléticas, especialmente problemas gastrointestinales, en un área donde se presentaban casos de fluorosis dental y esquelética. Los resultados obtenidos entre casi dos mil habitantes revelaron que el 58% estaba afectado de fluorosis dental, el 27% de fluorosis esquelética, el 41 % por manifestaciones no esqueléticas y el 26% por trastornos gastrointestinales. Las personas afectadas habían consumido agua con niveles de fluoruros entre 0,25 y 8,00 mg.L⁻¹. Sobre setenta y ocho fuentes de agua, veinte tenían niveles de hasta 1 mg.L⁻¹ y el resto valores superiores, considerándose en estos casos contaminadas con fluoruros de origen natural. Dentro de los trastornos gastrointestinales (una de las primeras señales de la toxicidad por fluoruros) que se manifiestan en la zona endémica se encuentran: pérdida del apetito, náuseas, dolores abdominales, flatulencias, constipación y diarrea intermitente. La mayor incidencia en esta región fue del 67,9% en una población con 3,7 mg.L⁻¹ de fluoruros en el agua de consumo; no obstante, con una concentración de solo 1 mg.L⁻¹ se observó un 31,5 % de ocurrencia.

Por otra parte, Spittle (1993) llevó a cabo una revisión de la literatura como respuesta a cuatro revisiones anteriores en las cuales se señalaba que la evidencia acerca de la capacidad como alérgeno del fluoruro no era convincente. El autor sostiene que fueron encontrados reportes de urticaria, dermatitis de contacto y estomatitis surgidas como respuesta al fluoruro y que cuando se lleva a cabo una recopilación bibliográfica completa hay bases razonables para concluir que existen individuos en los cuales la alergia o hipersensibilidad al fluoruro ha sido demostrada, incluyendo dentro de las fuentes de fluoruros aquellas utilizadas en la fluoración de aguas de abastecimiento comunitarias

Singh *et al.* (2001) evaluaron el rol de fluoruro en la urolitiasis en humanos. Comparando la ocurrencia de esta dolencia entre un área endémica y un área no endémica en fluoruros, encontraron que en la primera, la incidencia era 4,6 veces mayor que en la segunda. Además hubo una existencia de aproximadamente el doble de sujetos con fluorosis que sin fluorosis en el área endémica. Los niveles de fluoruros en el agua de consumo oscilaron entre 3,5 y 4,9 mg.L⁻¹ en el área endémica y los sujetos en esta área excretaron más fluoruros. Los datos sugieren que el fluoruro *in vivo* puede actuar como un promotor moderado de formación de cálculos urinarios.

En una revisión sobre el impacto del consumo de fluoruros en la salud humana en general, Harrison (2005) considera, además de la fluorosis dental y la esquelética, otros efectos perjudiciales postulados, incluyendo inmunotoxicidad, carcinogénesis, genotoxicidad, reprotoxicidad, teratogénesis, toxicidad renal y toxicidad en el tracto gastrointestinal. Respecto a la carcinogénesis, de acuerdo a esta recopilación bibliográfica, las consecuencias características de la ingestión de niveles elevados de fluoruros en humanos y animales no incluyen el desarrollo de cáncer. La mayor parte de los agentes que promueven el cáncer son genotóxicos, en el caso de fluoruros las dosis en que puede presentar genotoxicidad *in vitro* son mucho más elevadas que aquellas a las cuales los humanos son expuestos. Estudios *in vivo*, por otra parte, indican que en

algunas circunstancias el fluoruro puede inducir mutaciones y aberraciones cromosómicas en roedores y células humanas y en particular puede tener un efecto mitogénico sobre osteoblastos, lo cual proveería un mecanismo por el que puede incrementarse el riesgo de osteosarcoma (cáncer de hueso primario). Si bien los estudios sugieren que el fluoruro no es genotóxico en humanos, la posibilidad de algún efecto de este tipo no puede ser excluida. Respecto a los efectos inmunológicos, diversas investigaciones previas concluyen que no existe evidencia de peso para mostrar que el fluoruro sea alergénico, produzca hipersensibilidad u otros efectos inmunológicos. En cuanto a los efectos a nivel reproductivo, no existe evidencia suficiente que implique toxicidad en humanos. Datos experimentales en humanos y animales sugieren que incluso el consumo de altos niveles de fluoruros en agua no causa defectos de nacimiento, si bien pueden existir consecuencias adversas sobre la osificación de los huesos a muy altos niveles de exposición. En lo que se refiere a efectos renales, si bien el riñón es un potencial sitio para sufrir la toxicidad aguda de fluoruro por su exposición a altas concentraciones de este ión, numerosos estudios epidemiológicos no encontraron enfermedades renales asociadas con su ingesta a través de aguas de consumo con concentraciones de hasta 8 mg.L⁻¹. Refiriéndose a los efectos sobre el tracto gastrointestinal, además de citar el trabajo de Susheela, *et al.* (*op.cit.*), Harrison recopila información que permite inferir que; si bien la irritación gástrica por liberación de fluoruro de hidrógeno es posible ante la ingesta de dosis elevadas o en casos de individuos con desordenes estomacales que los vuelven susceptibles (si bien no hay evidencias publicadas sobre este tema), a concentraciones óptimas en el agua de consumo, los efectos gastrointestinales no deberían ser un problema. Otros efectos revisados y cuya información disponible es limitada se refieren al impacto de la ingesta de fluoruros sobre la reducción en los niveles de inteligencia en los niños, la asociación con los problemas de tiroides (bocio), en cuyos casos parece no haberse encontrado asociaciones significativas, así como sobre los efectos sobre la glándula pineal, la demencia senil, la edad de la menarca, la anemia durante el embarazo, el síndrome de muerte súbita en infantes y la demencia degenerativa primaria.

Xiong *et al.* (2007) evaluaron los efectos de los niveles de fluoruros en aguas de consumo sobre las funciones del hígado y el riñón de 210 chicos con y sin fluorosis dental en grupos divididos de acuerdo a diferentes concentraciones de fluoruros en una misma área residencial. Los autores encontraron que los niveles de fluoruros en el suero y la orina de esos niños incrementaba cuando aumentaban los niveles de fluoruros en el agua de consumo. De acuerdo a los resultados obtenidos, los autores sugirieron que concentraciones superiores a 2,0 mg. L⁻¹ de fluoruros en el agua de consumo puede causar daños en las funciones renales y hepáticas en niños y que la fluorosis dental fue independiente del daño al hígado pero no al riñón.

3.3 Dinámica de fluoruros en aguas subterráneas

3.3.1 Estudios de sorción en suelos y en minerales

El suelo es un producto de meteorización en el cual los factores ambientales se han impuesto sobre un material parental por un período de tiempo, factores cuya influencia ha sido modificada tanto por la topografía como por la actividad microbiana.

Minerales muy comunes en el suelo, tales como biotita, muscovita y hornblenda pueden contener distintos porcentajes de fluoruro y parecen ser la fuente principal de los fluoruros en el suelo. No obstante se cree que las micas, el apatito y la turmalina en los materiales parentales fueron las fuentes originales de este ión en los suelos por lo que parece que su contenido en el suelo es mayormente dependiente de la composición mineralógica de la fracción inorgánica del mismo (Madhavan y Subramanian, 2002 y *op.cit.*).

Desde comienzos del siglo pasado la determinación de los nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas ha sido uno de los principales problemas de estudio para los especialistas en química de suelos, lo cual favoreció la investigación de la dinámica del fluoruro ya que, de acuerdo a su alta electronegatividad y su pequeño tamaño comparado a otros haluros y al ión fosfato, este anión fue ampliamente seleccionado para evaluar su capacidad de reemplazo principalmente de los fosfatos disponibles en suelo.

En ese sentido, Dickman y Bray (1941) llevaron a cabo un estudio de la adsorción de aniones en kaolinita, en el cual demostraron la existencia del reemplazo estequiométrico de iones hidroxilos por fluoruros y discutieron la capacidad de extracción de estos iones de las formas de fosfato incluidas en la fracción de suelo soluble en ácido.

Por su parte, Morshina (1980) durante 1950 examinó la acumulación y los posibles mecanismos de adsorción de fluoruros en distintos tipos de suelo. De acuerdo a las isotermas de adsorción que obtuvo, este autor demostró que las propiedades de los suelos son uno de los más importantes factores que influyen la adsorción de fluoruros, asociando la mayor capacidad al alto contenido de carbonatos de calcio y magnesio y señalando que algunos investigadores previamente habían notado la acumulación preferencial de flúor en suelos calcáreos. Las cantidades totales de Ca y Mg en los suelos de mayor adsorción (Sierozems) oscilaban en 360 mEq/100 g comparados a otros con entre 45 y 30 mEq/100 g (suelos Sod-Podzolic y Light Gray Forest). El autor mostró que la adsorción de fluoruros sobre $MgCO_3$ tiene la misma isoterma que los suelos Sierozem y que el mecanismo predominante para esos suelos es la formación de fluoruros de calcio y magnesio pobremente solubles a partir de la interacción de los fluoruros con los carbonatos de esos metales. La adsorción en los otros dos tipos de suelos puede ser descrita por la clásica ecuación de Freundlich. El aumento de pH en la adsorción sobre los tres tipos de suelo sugiere que el intercambio aniónico de fluoruros y oxhidrilos es uno de los posibles mecanismos de adsorción de fluoruros sobre suelos. La acumulación de fluoruros en suelos, por otra parte, modifica las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

Romo y Roy (1957) en estudios sobre la sustitución de OH^- por F^- en varios minerales hidroxilados evaluaron la extensión y la naturaleza del proceso de intercambio utilizando diversos métodos que incluyen la titulación del exceso de alcalinidad, la determinación directa de contenido de flúor en el producto final y el uso de espectroscopia infrarroja y de difracción de rayos X. Los autores evaluaron las dos posibles explicaciones (no mutuamente excluyentes) de la adsorción de flúor y la liberación de oxhidrilos en arcillas, tanto el simple reemplazo aniónico estequiométrico como la reacción con flúor y descomposición de los minerales de arcilla, con la formación de varias fases sólidas complejas de fluoruros y la liberación de iones oxhidrilos a la solución. De acuerdo a los resultados obtenidos pudieron llegar a la conclusión de que la reacción, ya sea de intercambio, de descomposición o ambas, procede incluso a

temperatura de ambiente; sin embargo, no lograron decidir inequívocamente entre las dos posibilidades para explicar el mecanismo de captación de fluoruros, aunque consideraron que podría llegarse a la conclusión de que la reacción dominante fue el intercambio. Respecto a las posibles velocidades de reacción asumen que dos procesos tienen lugar simultáneamente, uno que envuelve el intercambio directo con los oxhidrilos superficiales y otro más lento que posiblemente corresponda a un proceso de difusión de fluoruros hacia las capas más internas.

En función de los datos obtenidos por Romo y Roy (*op. cit.*) y considerando que si existe una solución sólida entre F y OH-mica, como muchos análisis sugerirían, debería ser posible obtener el reemplazo parcial en la estructura F-mica de los iones fluoruro por los iones oxhidrilo, Noda y Roy (1956) intentaron aproximarse al producto de intercambio de equilibrio desde el extremo rico en flúor. Para ello trataron muestras de F-flogopita con agua y con soluciones diluidas de KOH a distintas temperaturas (entre 200 y 500°C). En conclusión sostienen que no hay (o hay muy poca) solución sólida parcial entre F-flogopita y flogopita a temperaturas por debajo de 450°C, lo cual indica que, en concordancia con Romo y Roy, el intercambio a temperatura de ambiente por sustitución parcial de F por OH en la estructura de la mica debería ser limitado y que el mecanismo de descomposición-reacción para la fijación de F por micas es la explicación más aproximada. Esto genera un problema en conexión con la génesis de las flogopitas, las cuales parece que contienen grandes cantidades de ambos, F y OH.

Con el fin de caracterizar las reacciones químicas y para clarificar los mecanismos de interacción de los filosilicatos y los óxidos de suelos con F⁻ neutro, Huang y Jackson (1965) estudiaron la formación de OH⁻ en soluciones de fluoruros en las cuales fueron suspendidos diversos tipos de silicatos de arcilla, óxidos y suelos, incluyendo un suelo desarrollado a partir de loess y otro con alguna influencia loésica. Los resultados obtenidos indican fuertemente la existencia de reacciones complejantes, las cuales causan disolución de sesquióxidos con la formación de fluoraluminato y fluorferrato y liberación de OH⁻; siendo considerado de menor importancia el reemplazo de OH⁻ estructural por F⁻.

Semmens y Meggy (1966), investigando la reacción entre kaolinita y diversas soluciones de fluoruro de sodio a pH neutro y ácido, concluyeron que el intercambio estequiométrico de hidroxilos en la estructura de un aluminosilicato hidroxílico por iones fluoruro puede ser fortuita debido a que la reacción básica es la de destrucción de la estructura del cristal, pasando los iones F⁻ de la solución a la fase sólida por formación de un complejo insoluble, en vez de reemplazar a los hidroxilos en la estructura del cristal.

Bower y Hatcher (1967) reconociendo que en los trabajos previamente citados se utilizaron soluciones con relativamente altas concentraciones de fluoruros, las cuales pueden no ser relevantes en relación a las concentraciones mucho menores que se encuentran en aguas naturales, realizaron un estudio de la reacción de suelos y minerales con fluoruros en bajas concentraciones (de 2 a 16 mg.L⁻¹). Así encontraron que gibbsita, kaolinita, halloysita, Al(OH)₃ precipitado y seis tipos de suelos estudiados (cuatro de ellos predominantemente montmorilloníticos) adsorbieron cantidades significativas de flúor con liberación de oxhidrilos y que la adsorción es dependiente de la concentración y es descrita por la ecuación de Langmuir. Los resultados obtenidos sugieren que la adsorción de F a bajas concentraciones transcurre primariamente por intercambio con los

OH del $\text{Al}(\text{OH})_3$ más que con los OH de las estructuras cristalinas de los minerales de arcilla.

Perrot *et al.* (1976) examinaron varios factores experimentales sobre la reacción de fluoruros con suelos y minerales de suelos haciendo hincapié particularmente en los materiales inorgánicos no cristalinos y pobremente ordenados de los suelos. Este tipo de materiales se hallan comúnmente presentes en suelos desarrollados sobre cenizas volcánicas, donde pueden constituir virtualmente el total de la fracción arcilla, pero también pueden presentarse en apreciables cantidades en otros suelos y deben ser considerados como importantes constituyentes del suelo puesto que, si bien pueden representar una proporción pequeña del mismo son muy reactivos químicamente, tienen un alto grado de hidratación y a menudo aparecen en asociación con las superficies de las partículas. Los resultados claramente indican que la contribución de los minerales cristalinos a la cantidad de OH^- liberados es muy pequeña comparada con aquella del material no cristalino o pobremente ordenado. La cantidad de OH^- liberado está altamente correlacionada con la cantidad de alúmina tanto para tipos de suelos libremente drenados como para aquellos pobremente drenados. En los primeros la ecuación de regresión mejora estadísticamente cuando se incluyen la sílice y el óxido férrico mientras que para los pobremente drenados solamente la inclusión de un término para el óxido férrico mejora la relación. En general perfiles libremente drenados contienen más material inorgánico pobremente ordenado que los perfiles pobremente drenados. En vista de las relaciones estadísticas, el valor de liberación de OH^- indica, en una manera general, la relativa cantidad de componentes pobremente ordenados de los suelos estudiados.

Omueti y Jones (1977) evaluando la adsorción en soluciones de fluoruro de sodio de varios tipos de suelos (representativos de diversas historias y estados de desarrollo) obtuvieron curvas en las cuales la pendiente disminuía a medida que más fluoruro era adsorbido, resultado que sugiere que puede haber una capacidad de adsorción limitante cuando grandes cantidades son agregadas. El pH aumentó cuando más fluoruro fue adsorbido por el suelo pero no hubo correlación simple entre el aumento de la concentración de oxhidrilos y la cantidad de F^- adsorbido por efecto buffer. Por otra parte, en concordancia con Bower y Hatcher (*op. cit.*), determinaron que a bajas concentraciones (2-20 mg.L^{-1}) la adsorción de todos los suelos estudiados fue descrita por la ecuación de Langmuir. Sin embargo, para casi todos los suelos, a mayores concentraciones disminuye el gradiente inicial de las curvas. Los datos obtenidos también siguieron la isoterma de adsorción de Freundlich. El encalado del suelo parece ejercer la mayor influencia sobre la energía de enlace del suelo para fluoruro. Encalar un suelo por encima de pH 7 no solamente causa una reducción en la cantidad de fluoruro retenido sino que también resulta en una menor energía de enlace. Las capacidades de adsorción correlacionaron significativamente con el contenido de Al amorfo, el pH del suelo nativo y el contenido de arcilla pero no con el contenido de carbono orgánico. Otro objetivo de este trabajo fue identificar las fases responsables de la adsorción de fluoruros. En las curvas de adsorción de montmorillonita y caolinita no pudieron encontrar evidencias de las especies importantes en la adsorción de F^- . La isoterma para caolín fue consistente con la disolución de caolinita por F^- como una función del pH con formación de fluoroaluminato y fluorosilicatos, según lo descrito por Semmens y Meggy (*op. cit.*). Los autores consideran que la isoterma aparente para montmorillonita representa una

destrucción de la estructura sin una dependencia clara con el pH, como para la caolinita debajo de pH 4. Las curvas de adsorción para montmorillonita cloritizada y para los suelos utilizados en este trabajo son concordantes con la abundancia de las especies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ con el pH. La importancia de las intercapas de Al en la adsorción de fluoruros explica la alta correlación de arcilla y del contenido de Al extraíble con la adsorción de fluoruros. Los resultados tienen implicancia en relación al destino de los F^- en fertilizantes fosforados y en el exceso que puede darse en aguas de riego. En los suelos con bajo contenido de Al amorfo y arcilla y alto pH, el F^- agregado puede estar fácilmente disponible para las plantas debido a la incapacidad del suelo para adsorberlo en grandes cantidades. En ese tipo de suelos, el F^- puede ser más propenso a lixiviar. En aquellos suelos con alto contenido de Al amorfo y arcilla y con valores de pH entre 5,0 y 6,5 se daría el caso opuesto: debido a la alta capacidad de adsorción y energía de enlace del suelo grandes adiciones de fluoruros podrían ser hechas sin que resultaran tóxicas para las plantas o que lixiviaran tornando peligrosas a las aguas de consumo.

Barrow y Shaw (1977) estudiaron tres aspectos del comportamiento del fluoruro cuando una solución de NaF fue incubada con suelos durante períodos de hasta 100 días y a temperaturas de 3 a 80°C. Uno de ellos se refería a los cambios en la concentración que seguían a la adición de fluoruros en la solución, el segundo aspecto fue la desorción de fluoruros y el tercero fue el efecto del fluoruro previamente adsorbido sobre la adsorción de más fluoruro y sobre la adsorción de fosfato. Los resultados son consistentes con la idea de que, luego de una adsorción inicial, hay cambios lentos en la naturaleza del enlace entre los fluoruros y la superficie de las partículas del suelo y por otra parte muestran que el contacto prolongado con fluoruro también reduce la capacidad de adsorber más fluoruro y fosfato. Puede ser suficiente postular que el incremento en la carga negativa, como un resultado de la adsorción, reduce la capacidad de adsorber más aniones. Las reacciones lentas entre suelo y anión podrían considerarse como aquellas que hacen más difícil de revertir este aumento en la carga negativa; un posible mecanismo es la migración efectiva de la carga negativa desde el sitio de adsorción (dependiendo de la fuerza iónica y del pH de la solución). Para un nivel dado de adición de fluoruro, la concentración en solución decrece con el aumento tanto del período como de la temperatura de incubación. La desorción de F^- del sitio no cargado podría ser producida por reacción con un anión, tal como OH, por adquisición del sitio de una carga positiva o por reversión del estado cargado negativamente por migración reversa de protones. Cuanto más largo es el período de contacto, tanto más lejos las cargas negativas pueden tener que moverse para retornar al sitio de adsorción y, en consecuencia, más lenta es la desorción.

Gupta *et al.* (1982) evaluaron los roles relativos del porcentaje de sodio intercambiable y del pH en suelos calcáreos y no calcáreos. Los resultados mostraron una fuerte dependencia de la sorción de flúor con el pH independientemente del grado de saturación de sodio. En suelos no calcáreos, la sorción de fluoruro parece aumentar ligeramente pero no significativamente a valores de pH por encima de 9,5. La presencia de carbonato de calcio resultó en una sorción significativa de F, si bien su efecto fue desechable a pH 8,35, cerca del punto isoeléctrico pH 8,4, y también a pH por encima de 10,4. La mayor sorción de flúor en presencia de calcita parece ser debida a la formación de CaF_2 . La menor capacidad de la calcita de sorber F a pH 10,4 parece estar asociada con la existencia de una capa de OH en la superficie del mineral.

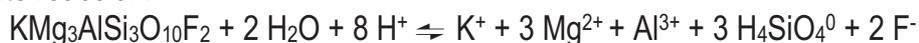
Tracy y colaboradores (1984) en ocasión de estudiar la precipitación de fluorita en un suelo salino sódico calcáreo regado con agua de pozo geotermal determinaron que su solubilidad en este tipo de suelos permite alcanzar concentraciones de fluoruros por encima de 20 mg.L^{-1} en la zona de raíces, lo cual podría con el tiempo tener un efecto sobre las concentraciones de fluoruros que alcanzan las aguas subterráneas someras.

Peek y Volk (1985) investigaron la sorción-desorción de un grupo selecto de diez suelos e identificaron las propiedades de los mismos que influyen la sorción de flúor, entre ellos pH, contenido de arcilla, calcio, magnesio, hierro, aluminio y carbono orgánico. Determinaron así que la sorción es rápida y que el porcentaje de flúor que se adsorbe por suspensión en una solución de NaClO_4 disminuye cuando aumenta el tiempo de equilibrio de la sorción, lo cual puede indicar un incremento en la fuerza del enlace suelo-F con el tiempo. El flúor puede inicialmente sufrir una reacción de intercambio rápido, seguido por una reacción más lenta tal como la precipitación de CaF_2 o fluorapatita. La precipitación de CaF_2 puede suceder luego de tiempos largos de reacción. La sorción de F se ajustó a la isoterma de Langmuir a bajas concentraciones para todos los suelos (hasta $0,8 \text{ mM}$). A mayores concentraciones el flúor sorbido se desvía de la ecuación con un cambio en la pendiente de la isoterma que ha sido atribuido por otros autores a la ocurrencia de más de una clase de sitios de sorción (Omuetti y Jones, *op.cit.*) o a la precipitación de fluoroapatita (Chhabra *et al.*, 1980). La sorción de F se ajustó a la isoterma de Freundlich sobre el rango completo de concentraciones iniciales de fluoruros (hasta $2,5 \text{ mM}$) para todos los suelos, coincidentemente con los resultados obtenidos por Omuetti y Jones (*op.cit.*) y Morshina (*op.cit.*). En ambas isotermas los parámetros b de Langmuir y K de Freundlich correlacionan positivamente con Fe y Al extraíbles por oxalato y Al extraíble por ditionato y negativamente con el pH del suelo. También existe una correlación positiva entre b de Langmuir y carbono orgánico y entre K de Freundlich y Fe extraíble con ditionato. No existe correlación entre ningún parámetro de los suelos y K de Langmuir o n de Freundlich. En ambos casos el Al extraíble por oxalato es la variable más importante. En suelos neutros o alcalinos que son bajos en Al amorfo, el flúor podría moverse a través del suelo hacia el agua subterránea. Comparando las isotermas de sorción y desorción, dos tipos de desorción de flúor fueron observados: en tres de los suelos analizados la adsorción y desorción puede ser descrita por una línea simple, lo cual sugiere que la sorción de flúor es reversible, mientras que en los demás suelos, los puntos de desorción no caen sobre la línea de sorción, indicando histéresis, pero este fenómeno podría no ser explicado por diferencias en las propiedades medidas. De acuerdo a los autores, trabajos previos indican que la sorción en suelos ácidos es reversible mientras que presenta histéresis en los suelos calcáreos por precipitación de CaF_2 . Por otra parte, la irreversibilidad de la sorción en los suelos con alto contenido de Al amorfo sugiere que el mecanismo es más complejo que una simple reacción de intercambio de ligandos monodentados.

Elrashidi y Lindsay (1985) basados en trabajos anteriores que indicaban que la solubilidad de flúor en suelos era controlada por fases sólidas menos solubles que la fluorita y a resultados propios que demostraban que la fluoroflogopita a pH mayor de 6,6 es más estable que la fluorita, siendo ambos minerales menos estables que la fluorapatita en presencia de concentraciones de fosfatos adecuadas, llevaron a cabo un estudio para desarrollar modelos que permitieran predecir las relaciones de solubilidad de minerales de flúor en suelos y examinar las relaciones de solubilidad de flúor en

diferentes suelos. Así observaron que en suelos fuertemente ácidos ($\text{pH} < 4,5$) $\text{AlF}_3(\text{c})$ sería el mineral estable de flúor. A pH en el rango de 4,5 a 6,5, la fluorita (CaF_2) parece ser la fase estable mientras que en suelos alcalinos puede formarse fluoroflogopita, alcanzando su mayor estabilidad aproximadamente a pH 7, decreciendo por encima y por debajo de este pH . Sin embargo, señalan los autores, debe ser recordado que la fluoroflogopita es un mineral complejo y su solubilidad puede ser afectada por las actividades de cualquiera de sus iones en solución. Respecto a los valores de actividad de fluoruros, estos oscilaron entre $10^{-4,18}$ y $10^{-6,79}$ M con un promedio de $10^{-5,24}$ M. Efectuando un gráfico respecto a las constantes de las especies químicas que pueden afectar la solubilidad de flúor en suelos, los puntos que representaban la solubilidad por encima de pH 5,5, se ubicaron por debajo de la curva de fluorita y por encima de la curva de fluorapatita, indicando instauración con respecto a fluorita y sobresaturación con respecto a fluorapatita. De acuerdo a este estudio la solubilidad de fluoruros, tanto en suelos neutrales como en suelos calcáreos, corresponde a aquella de la fluoroflogopita. La actividad de fluoruros sustentada por la fluoroflogopita es dependiente de las actividades de Al^{3+} , H_4SiO_4 , K^+ y Mg^{2+} en la solución intersticial. Los incrementos de actividad de cualquiera de los iones “acompañantes” disminuye la actividad de fluoruros sostenida por este mineral y viceversa.

En un trabajo posterior (Elrashidi y Lindsay, 1986), los mismos autores determinaron las constantes de equilibrio (K^0) para los tres minerales y confirmaron que la fluoroflogopita es la fase sólida que controla la solubilidad de los fluoruros en suelos alcalinos. Para este mineral, las constantes de equilibrio fueron determinadas por la siguiente reacción:



Siendo $\log K^0 = 7,94 \pm 0,14$ para insaturación, mientras que para sobresaturación fue calculado un $\log K^0 = 18,42$.

Yang y Smith (1995) investigaron la captación de fluoruro en suelos y el rol que probablemente tiene el agregado de calcita a los mismos sobre la cantidad residual de este ión en el agua intersticial. De acuerdo a sus resultados experimentales los suelos ácidos son más aptos para extraer fluoruros de flujos diluidos que los suelos neutros o medianamente alcalinos. No se sabe si la abstracción es debida a la adsorción de fluoruros (o HF en suelos más ácidos) sobre los componentes del suelo o a la reacción de esas especies con los mismos para formar complejos de fluoruros con Al, Si y/o materia orgánica. En este trabajo, en los suelos suplementados con CaCO_3 la cantidad de F^- presente en el agua intersticial fue de 10^{-4} $\text{Kmol}\cdot\text{m}^{-3}$, sin embargo en ausencia de CaCO_3 la cantidad fue mucho menor. Los resultados sugieren que el CaCO_3 puede ligeramente disolver y quizá adsorber sobre los minerales y el material orgánico evitando la reacción y/o adsorción de fluoruros. En concordancia con Omuetti y Jones (*op. cit.*) este trabajo indica que el agregado de CaO o CaCO_3 a un suelo probablemente impedirá la captación de fluoruros por el suelo.

Kau *et al.* (1998) encontraron que los factores que influyen la sorción de fluoruros en arcillas incluyen el pH de la solución, el área superficial de las arcillas, el contenido de aluminio y la presencia de ciertos cationes intercambiables capaces de generar precipitados de fluoruros.

Hiemstra y Van Riemsdijk (2000) en un estudio de la adsorción sobre goethita, determinaron que los hidróxidos metálicos adsorben iones fluoruro sobre diferentes sitios.

A concentraciones bajas e intermedias es intercambiado por OH(H) de grupos superficiales simplemente coordinados. A altas concentraciones de flúor también son envueltos grupos OH doblemente coordinados mientras que a muy altas concentraciones y bajos pH puede generarse la precipitación de fluoruros, la cual se incrementa ante una fuerza iónica elevada.

En Rajasthan, India, Madhavan y Subramanian (2002) examinaron la parte superior de perfiles de suelo sin disturbar para determinar la abundancia natural de fluoruros, obteniendo un fuerte predominio en la fracción arcilla, con contenidos medios de $13 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de F^- para arena, $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para limo y $55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para arcilla. En suelo completo el promedio de fluoruros encontrado fue de $26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Las concentraciones de fluoruros en el agua subterránea de la región estudiada muestran una variación elevada, entre 0,3 y 5,4 ppm y los resultados de regresión múltiple indican que la concentración de fluoruros presente en la muestra de suelo completo no correlaciona bien con el contenido de fluoruro en el agua subterránea. Una correlación moderada fue obtenida para la cantidad de arcilla presente en el volumen total de suelo *versus* el fluoruro en agua subterránea ($r= 0,403$). Si la cantidad de arcilla disminuye también decrece la concentración de fluoruros en el agua subterránea.

Harrington *et al.* (2003) encontraron que en ultisoles el alcance de la sorción de fluoruros está fuertemente influenciado por el contenido de Al y Fe presente en fases de óxidos amorfos y cristalinos de gran área superficial. El intercambio de ligandos con grupos OH superficiales y con moléculas de agua constituye un mecanismo importante en la sorción. Sin embargo, estos autores determinaron también que los sistemas con sorción de fluoruros por encima del *plateau* inicial no exhiben un aumento consistente en el nivel de concentración de iones OH liberados lo cual sugiere que, posiblemente, esos sitios de intercambio de ligandos serían saturados a concentraciones 3-4 mM de fluoruros. A concentraciones de fluoruros mayores de 7 mM y elevadas concentraciones de sodio, se produce la remoción del flúor de la solución vía uno o más de los siguientes fenómenos: la precipitación de criolita (Na_3AlF_6) desde la solución del suelo, la precipitación superficial de criolita y de otras especies de AlF, la adsorción de especies AlF_4^- y el atrapado de especies de AlF en el fluido intersticial. La precipitación de criolita es un resultado obtenido en sistemas experimentales pero no es característica de ambientes naturales, con la posible excepción de los suelos sódicos. Los autores sugieren que las medidas de densidad de sitios de sorción más apropiadas serían aquellas basadas en los máximos de adsorción de fluoruro obtenidos a partir de las isotermas de Langmuir. Por otra parte, las medidas de concentración de aluminio en el equilibrio de la sorción de fluoruros en ultisoles sugieren la disolución asistida por fluoruros de los portadores de Al cristalinos y de los minerales de suelo amorfos. La susceptibilidad a la pérdida de Al en presencia de fluoruros parece estar relacionada tanto con la mineralogía y la morfología del suelo como con la química de la solución intersticial.

Zhu *et al.* (2007) a través de una investigación en numerosos perfiles de suelo en la provincia Guangdong de China determinaron que el contenido de fluoruros en el suelo sigue una distribución aproximadamente lognormal, con una concentración media de $407 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$, con contenido variable entre 87 y $2.860 \text{ mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. Las más altas concentraciones son observadas en áreas de caliza, pizarra purpúrea y arenisca/pizarra arenosa, con una distribución de fluoruros dependiente de las propiedades regionales del basamento más

que de aportes antropogénicos. La concentración media de fluoruros tiene una tendencia a aumentar desde el horizonte A hasta el C, siendo la variación vertical el resultado de la eluviación intensa de acuerdo a la condición hidrotermal subtropical. La disminución de las concentraciones en los suelos superficiales tiene una estrecha relación con el contenido de arcilla y los contenidos de materia orgánica (en promedio menores de 2,75%) de modo que no pueden actuar como barrera biogeoquímica natural para suprimir la percolación del elemento con el agua que infiltra. La degradación del suelo y la erosión también juegan un rol importante en el movimiento del fluoruro, el cual como resultado es exportado a la superficie y a las aguas subterráneas en cantidades que alcanzarían aproximadamente $4,1 \cdot 10^4$ t. año⁻¹

3.3.2 Dinámica en zona saturada

La variación de los contenidos de fluoruros en las aguas resulta de la interacción de un número de factores, de los cuales los más importantes son (Gaciri y Davies, 1993): (1) factores relacionados a la disponibilidad de fluoruros que eventualmente pasan al sistema hidrológico, (2) factores que determinan el tiempo de residencia de los fluoruros disueltos en las aguas, por ejemplo reacciones químicas que involucran las especies Ca^{2+} y F^- , entre otras y (3) factores generalmente menos significativos pero que pueden, sin embargo, devenir localmente importantes tales como la inyección de fluoruros en el sistema hidrológico por operaciones industriales, su introducción a través de la precipitación atmosférica y la disolución de costras salinas.

En el estudio estadístico de la interrelación entre concentraciones de los iones fluoruro, calcio y bicarbonato en la India, Handa (1975) presenta un esquema general que incluye las hipótesis de disolución, evaporación e intercambio iónico y que podría ser utilizado para explicar la génesis de aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros. Básicamente dicho esquema está sustentado en el transporte continental de núcleos de sal marina a través del viento y de las nubes, así como en la disolución de trazas de los iones principales presentes en la atmósfera por la caída de gotas de lluvia (incluyendo azufre, nitrógeno y otros compuestos liberados a la atmósfera por actividad antropogénica). El agua de lluvia que infiltra en la tierra es enriquecida en CO_2 del aire del suelo, por acción de las bacterias y por oxidación de la materia orgánica. Las sales secundarias (mezclas de contenido variable de bicarbonatos, cloruros y sulfatos) presentes en el suelo y los fertilizantes aplicados al mismo (si los hubiera) son también lixiviados dependiendo de su solubilidad en agua. Si son aplicados fertilizantes fosfatados, ellos pueden contener proporciones variables de compuestos portadores de fluoruros dependiendo de la fuente mineral usada para el fosfato (fluorapatita) y los procesos de manufactura. Simultáneamente, una reacción de intercambio iónico puede darse entre los cationes intercambiables presentes en los complejos de arcilla presentes en el suelo. La disolución de CO_2 tiende a incrementar la concentración del ión hidrógeno en las aguas subterráneas. Esos iones son agentes de meteorización muy efectivos y atacan a los minerales de silicatos, incluyendo los minerales accesorios presentes en ellos. Las evaporitas primarias así como los minerales calcáreos, particularmente CaCO_3 , si están presentes también tienden a disolverse. El suelo en si mismo, de acuerdo a este autor, es un laboratorio natural altamente complejo donde una serie de reacciones alteran

radicalmente la composición natural de las aguas. Aparte de la simple disolución de evaporitas secundarias, puede tener lugar la oxidación bioquímica de compuestos que contienen nitrógeno y azufre para producir iones nitratos y sulfatos, mientras que la disolución de silicatos primarios y/o minerales accesorios resulta en la liberación de cationes. Por procesos de evaporación o evapotranspiración se pierde agua con algo de CO_2 , lo que resulta en la elevación de la concentración de varios constituyentes y del pH, factores que pueden a su vez resultar en la precipitación de calcita e incluso fluorita de acuerdo a sus productos de solubilidad ($10^{-8,3}$ y $10^{-10,57}$ respectivamente) ya que valores elevados de pH disminuyen su solubilidad. En casos en los que el potencial redox del agua subterránea cae por debajo de cierto valor, se encuentran presentes bacterias reductoras que dan lugar a procesos de desnitrificación y desulfuración. La reducción de esos iones es acompañada normalmente por un aumento del pH, lo cual nuevamente puede resultar en la precipitación de calcio como carbonato de calcio.

Chhabra y colaboradores (1980) estudiaron en forma experimental el efecto de la variabilidad del porcentaje de sodio intercambiable en suelos sobre la adsorción de fluoruros, determinando que el fluoruro extraíble por agua incrementa linealmente con el aumento del sodio intercambiable en el suelo y con el pH. La adsorción de fluoruros por esos suelos fue descrita por la isoterma de Langmuir hasta una concentración de fluoruro soluble en el equilibrio de $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}$. A partir de ese límite, el patrón de adsorción parece reflejar la inmovilización a través de la precipitación. A cualquier concentración de fluoruros en el equilibrio hubo una disminución en la adsorción de fluoruros con el aumento en suelos del sodio intercambiable o el pH. Por agregado de modificadores como el yeso, esos suelos reducen su sodio intercambiable y su pH lo que simultáneamente resultará en la reducción del fluoruro extraíble por agua.

En su región de estudio, en Kenia, Gaciri y Davies (1993) asignan la mayor fuente de los fluoruros que ingresan en el sistema hidrológico a la actividad volcánica asociada con la formación del Rift Valley y a la meteorización química de las rocas volcánicas y sus asociados (tufa calcárea, lahar y ceniza). En estudios previos citados por los autores se habían reportado aguas con valores mayores de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoruros en pozos cavados en áreas ricas en anfíboles, los cuales son, se estima, portadores de fluoruros. El contenido de los anfíboles de rocas metamórficas varía a nivel mundial entre 30 y $21.400 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Presumiblemente el fluoruro es liberado de los anfíboles en esas rocas durante la meteorización química para entrar en el sistema de aguas subterráneas. Por otra parte, según los autores, la concentración del Ca^{2+} disponible es importante para determinar el nivel de fluoruro disuelto en las aguas de Kenia. El flúor es incorporado en la estructura del carbonato de calcio y es removido de la solución cuando éste precipita. La incorporación de fluoruros en los fosfatos de calcio tiene lugar de un modo similar pero aparentemente en una cantidad más limitada. Solamente una incorporación limitada de flúor es permitida en la estructura del carbonato de calcio, de modo que hay siempre un balance neto de flúor en solución. El mayor producto de solubilidad del CaCO_3 ($K_{sp} = 1.10^{-8}$) favorece su precipitación por sobre la fluorita, CaF_2 ($K_{sp} = 3,4.10^{-11}$ según los autores). La bibliografía para Kenia en general establece que aguas con bajas concentraciones de Ca y Mg y alta alcalinidad presentan los más altos riesgos de fluorosis. Aunque de menor influencia son enumerados otros factores que modifican el contenido de fluoruros en el sistema hidrológico keniano, como ser el efecto de la concentración por evaporación, la descarga de aguas de desecho de operaciones mineras, la influencia marina en ciertas

regiones y la topografía. Las condiciones climáticas (altas temperaturas y precipitaciones) favorecen la meteorización química y la composición de las aguas refleja entonces parcialmente la litología de las cuencas de drenaje. La abundancia de plagioclasas intermedias en las rocas alcalinas es considerada la influencia primaria sobre sodio y calcio, mientras que la meteorización de anfíboles sódicos constituye una posible fuente de fluoruros. En trabajos previos ha sido sugerido que la meteorización de fluorita, apatita y topacio podría considerarse para el aporte de fluoruros pero su baja solubilidad incluso a altas temperaturas y presiones hace dudosa su descomposición, por lo que la villaumita podría ser el principal contribuyente de fluoruros por meteorización.

Datta *et al.* (1996) investigaron la concentración de fluoruros y el contenido del isótopo estable ^{18}O en el agua subterránea del área de Delhi (India). El 50 % de esta área es afectada por niveles de fluoruros que exceden el límite máximo permisible, mientras que un amplio rango en su concentración (0,10-16,5 mg.L⁻¹) sugiere la existencia de fuentes puntuales y no puntuales. Existe también en esta región una significativa variación en los contenidos de ^{18}O en el agua subterránea, la cual es atribuida a su variación en el agua de lluvia tanto en tiempo como en espacio y a la intensidad y distribución de las precipitaciones. Superpuestas a esas variaciones existen diferentes contribuciones a la recarga las cuales provienen de la evaporación de aguas de riego y de agua de escorrentía superficial así como el entremezclado de aguas subterráneas. Las aguas con muy altos contenidos de fluoruros (3-16 mg.L⁻¹) sugieren fuentes puntuales de contaminación y muchos de esos pozos se ubican adyacentes a industrias de ladrillos, las cuales comúnmente utilizan sales de fluoruros. La distribución no uniforme de fluoruros sugiere que las prácticas de riego con acequias junto a las prácticas agronómicas puede tener un efecto sobre la distribución de este anión, sin embargo áreas que han recibido grandes cantidades de agroquímicos durante varias décadas poseen contenidos de fluoruros relativamente bajos. La concentración de fluoruros en el agua subterránea en cualquier sitio es controlada por el agua de recarga a través de la zona no saturada y por el flujo lateral de agua subterránea desde el área circundante. Exceptuando las muestras de agua con concentraciones de fluoruros menores de 1 mg.L⁻¹, las aguas subterráneas con altos contenidos de fluoruros están asociadas con aguas con alto ^{18}O . Esto indica que cantidades significativas de agua de riego evaporada (isotópicamente enriquecida) y agua de escorrentía proveniente de tierras de labranza infiltran con sales de fluoruro desde los suelos hacia el sistema acuífero subterráneo. La contribución directa de las precipitaciones es escasa ya que el contenido en el agua de lluvia es del orden de 0,01-0,02 mg.L⁻¹. Los contenidos de ^{18}O sugieren que la recarga desde las precipitaciones es escasa. Bajos niveles de fluoruros (<1mg.L⁻¹) también reflejan las posibilidades de redistribución de agua de infiltración y de fluoruros solubles en la zona no saturada del suelo. De acuerdo a los análisis de regresión múltiple obtenidos en un trabajo previo citado por los autores (Pickering, 1985, *op. cit.*) el ión fluoruro es fuertemente retenido en el suelo con alto contenido de arcilla; sin embargo, a cualquier concentración de fluoruro en equilibrio, la adsorción de fluoruro en el suelo decrece cuando aumenta el pH. Además el intercambio aniónico en suelos puede ser tanto un sumidero como una fuente de fluoruros. En el área de Delhi, a pesar de poseer suelo arcilloso, a causa de la naturaleza alcalina y la existencia de depósitos francos arenosos subyacentes, puede producirse la migración de fluoruros hacia el sistema acuífero, mientras que una significativa deposición de fluoruros solubles en agua,

cuya fuente no ha sido identificada, es asociada con las fracciones de arcilla en los suelos. La cantidad de fluoruros retenida en el suelo está limitada por la disponibilidad de los sitios de sorción y podría ser descrita por una isoterma no lineal de tipo Langmuir. Por consiguiente dos mecanismos opuestos, la adsorción y la dispersión, afectarán el movimiento de las especies de fluoruro adsorbidas, los cuales son probablemente manifestados en la composición de fluoruros y ^{18}O en el agua subterránea de modo que pueden visualizarse varias tendencias en la relación entre estos dos parámetros. Dependiendo del grado de evaporación /recarga y de la cantidad de sales de fluoruros en el suelo, los datos puntuales se desviarán de la línea principal de tendencia. La no linealidad en la tendencia se debe a los efectos combinados de evaporación, superpuestos con mezcla, lixiviado y desorción/adsorción. Grandes variaciones del contenido de fluoruros con pequeños cambios en la composición isotópica a concentraciones de fluoruros mayores de 3 mg.L^{-1} indican lixiviado de especies de fluoruro y a concentraciones menores sugieren efectos de evaporación y mezcla. Así se establecen tendencias que sugieren diversas combinaciones entre altos y bajos niveles tanto de evaporación como de lixiviado.

Apambire *et al.* (1997) en su caracterización de las aguas subterráneas de la región norte de Ghana distinguen dos tipos químicos principales, a los cuales se refieren como Tipo I y Tipo II. Las aguas pertenecientes al primero son bicarbonatadas cálcicas y magnésicas y son localizadas en rocas verdes (*greenstones*), lavas, anfíbolitas y tufas en una secuencia metavolcánica (con contenidos medios de 365 mg.L^{-1} de fluoruros). Esas rocas tienen un alto porcentaje de minerales ferromagnesianos y por lo tanto es esperable que el contenido de Ca y Mg sea alto. En el Tipo II las aguas tienen Ca^{2+} y Na^+ como cationes principales y HCO_3^- como anión dominante. Muchas de las aguas están localizadas en dos formaciones distintas y esta composición puede reflejar el predominio de la disolución de feldespatos. No hay aguas subterráneas del tipo Na- HCO_3 en esta región, lo que indica que los procesos de intercambio de Ca y Mg por Na que a menudo se dan en aguas con alto contenido de fluoruro y alto pH no tienen lugar en estos terrenos geológicos. Todos los tipos de roca tienen en el área de estudio aguas con altos contenidos de SiO_2 , típicos de zonas donde la laterización es la principal forma de meteorización. Elementos traza como B, U, V y Mo muestran muy poca variación entre los distintos tipos de roca. El fluoruro es mucho más alto en las aguas de terrenos granitoides. Potasio, Al, Li, Rb, Ba y Sr presentan relativamente altas concentraciones en aguas que drenan granitos, indicando que tanto los feldespatos como los minerales micáceos de esas rocas son disueltos agresivamente. Para ciertos granitoides las concentraciones de Li y Rb son bajas, lo cual indica que los índices de disolución de minerales micáceos son bajos. Concentraciones similares de Al, SiO_2 , Ba y Sr en aguas para distintas formaciones de granitos y granitoides indica que la disolución de feldespatos en esos terrenos es similar. En el agua subterránea de la formación metavolcánica se encuentran bajas concentraciones de fluoruros, con una media de $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ y sin presentar correlaciones significativas con el resto de los elementos. Hay solamente correlaciones positivas moderadas (del orden de $r= 0,35$) con SiO_2 , V, Na y K y moderadamente negativa con Ca ($r= -0,32$). La correlación moderada entre fluoruros y sílice sugiere que puede haber una contribución de fluoruros al agua subterránea por descomposición de silicatos. Las correlaciones positivas con Na y K sustentarían también esta apreciación. En las rocas sedimentarias la concentración media de fluoruros en

aguas es de 0,46 mg.L⁻¹. Con la excepción de la filita, el contenido de fluoruros en esas rocas es bajo. El ión fluoruro presenta buenas correlaciones positivas con B, Li y Rb ($r=+0,7$) y con U y Mo ($r=+0,8$) y correlación negativa con SiO₂ ($r=-0,5$). Las concentraciones de fluoruros en sedimentos clásticos son usualmente vinculadas con micas y minerales tales como topacio y apatita. Entonces, la fuerte correlación positiva de fluoruros con Li y Rb puede indicar que la fuente de fluoruros es la meteorización de las micas. En cuanto a la formación de granitoides, la misma comprende granodioritas, gneisses y migmatitas y la concentración media en sus aguas subterráneas es de 0,49 mg.L⁻¹. Además de una correlación moderadamente negativa entre fluoruro y calcio ($r=-0,28$) no hay correlaciones significativas con otros elementos. Las fuentes de flúor en esas aguas probablemente sean anfíboles, micas y pequeñas concentraciones de fluorita. Las áreas de mayores niveles de fluoruros coinciden con las rocas graníticas que incluyen granito de grano grueso, hornblenda tornándose hacia sus contactos externos en biotita y fases hornblenda sienita. Las aguas subterráneas son más ricas en fluoruros en las fases interiores de las intrusiones. La concentración media de fluoruros es de 2,29 mg.L⁻¹ (con un máximo de 4,60 mg.L⁻¹) presentando moderadas correlaciones positivas entre B, Sr, Mo y Ca (variando r entre 0,26 y 0,36). La principal fuente de fluoruros es probablemente la disolución de fluorita ya que hay una moderada correlación positiva entre calcio y flúor ($r=+0,27$). La concentración de CaF₂ en la intrusión varía entre 0,1 y 0,3 %. Las aguas asociadas con las rocas graníticas contienen relativamente bajos niveles de sodio por lo tanto es improbable que este elemento juegue un rol significativo en el incremento de la solubilidad de minerales tales como fluorita. Respecto a su distribución vertical, no existe una relación obvia entre las concentraciones de fluoruros y la profundidad de los pozos. Concentraciones de fluoruros por encima de 3,5 mg.L⁻¹ pueden encontrarse en pozos a profundidades menores de 27 m.

En su área de estudio en el sudoeste de la India, Harikumar *et al.* (2000), observaron relaciones similares a las señaladas en los trabajos precedentes entre las concentraciones de fluoruros y el grado y el tipo de mineralización de las aguas subterráneas pero, contrariamente a Apambire *et al.* (1997), detectaron una correlación positiva con la profundidad de los pozos monitoreados. La región evaluada posee sedimentos conformados por capas alternadas de arena de grano fino a medio con arcillas y finas bandas de lignito. En el área sur el agua es de tipo Ca-Mg-HCO₃ variando hacia el norte a Na-HCO₃ y luego a fuertemente salobre de tipo Ca-Mg-Cl. Estos cambios en el grado de mineralización del agua son adjudicados a su movimiento a través de sedimentos depositados bajo las condiciones marinas. El agua rica en Ca moviéndose hacia el norte pone en circulación sodio por intercambio iónico de los minerales de arcilla ricos en este elemento. Esto resulta en un tipo de agua Na-HCO₃, lo cual de acuerdo a los autores también explica el mayor contenido de fluoruros. El agua alcalina es efectiva en liberar fluoruros de minerales como la flúor apatita puesto que el hidróxido y el fluoruro tienen la misma carga y aproximadamente igual radio iónico ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_4)_3 + \text{F}^-$). El fluoruro es generalmente detectado a mayores concentraciones en los acuíferos profundos por encima de 80 m de profundidad, observándose, como se ha señalado, que su concentración aumenta al aumentar la profundidad de los pozos. Existe además una correlación significativa con los iones calcio y bicarbonato.

La influencia de la profundidad sobre el contenido de fluoruros, según ha sido expresado previamente, también fue reportada por Genxu y Guodong (2001) quienes

coinciden además en que usualmente aguas de ambientes alcalinos, con bajo sulfato y bajo calcio, por ejemplo del tipo $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}^+$ o $\text{HCO}_3\text{-Na}^+$, son favorables para la disolución y enriquecimiento de fluoruros.

La importancia de estos factores sobre la disolución de fluoruros a partir de minerales portadores ha sido también objeto de estudios experimentales a presión y temperatura normal y distintas condiciones químicas. Los resultados de laboratorio indican que un medio alcalino ($\text{pH} = 7,6$ a $8,6$), alta concentración de HCO_3^- (350 a 450 mg.L^{-1}) y una conductividad específica moderada (750 a $1750 \mu\text{S.cm}^{-1}$) son favorables para la disolución de fluoruros mientras que no existe correlación significativa entre fluoruro y bicarbonato de calcio (Saxena y Ahmed, 2001).

Kundu *et al.* (2001) observaron en su región de estudio que las muestras de agua que contenían más de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoruros (incluyendo las muestras del manantial termal existente en la zona) se encuentran dentro del tipo sódico o potásico mientras que el 60% de esas muestras son de tipo cloruradas. En muestras con una concentración de fluoruros menor de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ el 50% no tienen un tipo dominante mientras que aproximadamente 25% permanecen en el tipo Na-K y 25% en el tipo cálcico. Inversamente, cerca de la mitad de esas muestras son de tipo bicarbonatado y la otra mitad de tipo clorurado. Respecto a los índices de saturación de fluorita y calcita, solamente cuatro muestras se encuentran sobresaturadas respecto a ambos minerales, del resto de las muestras (42 en total, 5 pertenecientes al área del manantial termal) todas son insaturadas respecto a fluorita, con 65% sobresaturadas, 30% en equilibrio y 5% insaturadas respecto a calcita. La insaturación respecto a fluorita puede ser adjudicada en muchas de las muestras a la baja disponibilidad de flúor o a la saturación de calcita que es prevenida por la reducción en la actividad del calcio. Se observa una correlación positiva de fluoruro con el pH y los iones sodio, cloruro y bicarbonato, mientras que calcio y magnesio muestran un incremento inicial hasta aproximadamente 1 mg.L^{-1} de fluoruro para luego decrecer a medida que aumenta el contenido de fluoruro en el agua. Alto fluoruro y muy bajo calcio y magnesio en el agua pueden deberse a la precipitación previa de CaCO_3 y a una limitada incorporación de fluoruros en la estructura del bicarbonato de calcio de modo que siempre hay un balance neto de fluoruros en la solución. Los autores sugieren que la relación positiva entre fluoruros y bicarbonato es explicada considerando la ecuación de ley de masas que relaciona a calcita con fluorita cuando ambas están en contacto con aguas de acuerdo a lo señalado por Handa (*op. cit.*) según la cual a pH razonablemente constante, el aumento o la disminución de la concentración de bicarbonato es acompañada por los correspondientes cambios en la concentración de fluoruros. Consideran además que este también parece ser un mecanismo más apropiado para explicar la relación inversa entre calcio y fluoruros que aquel sugerido por Gaciri y Davies (*op. cit.*) sobre las bases de los productos de solubilidad de calcita y fluorita. En acuerdo con Apambire y colaboradores (*op. cit.*) la concentración de sodio aumenta con el fluoruro, de modo que aumenta la solubilidad del fluoruro en el agua. Un análisis de componentes principales indica que en el área de estudio existe mezcla de agua subterránea "normal" con aguas de manantial termal; gráficos del índice de saturación de fluorita con el logaritmo de la conductividad eléctrica arrojan el mismo resultado. Esta mezcla no solo cambia la composición en el agua del fluoruro sino también la de los cationes mayoritarios. La tendencia de distribución de fluoruros, como se ha señalado antes, sigue la topografía regional del área y tiene sus

valores más elevados en el agua del manantial termal. La petrografía del granito gneiss de la región indica una extensa alteración de mica y la disolución de apatita, la cual probablemente ha contribuido al enriquecimiento de fluoruro.

Madhavan y Subramanian (2003) hallaron en el agua subterránea de una región semiárida que en muestras con una relación Na:Ca en el rango de 1-107 la concentración media de fluoruros era de 2,7 mg.L⁻¹ mientras que en aquellas muestras en las cuales el calcio dominaba por sobre el sodio, la concentración media de fluoruros fue de 0,9 mg.L⁻¹. Por otra parte, los fluoruros mostraron una correlación positiva significativa con la alcalinidad ($r= 0,62$) y una moderada correlación con el porcentaje de sodio intercambiable (ESP en inglés) y la relación de adsorción de sodio (RAS o SAR en inglés). Acopladas con el elevado contenido de sodio, esas correlaciones revelan que la meteorización es la mayor fuente de fluoruros en el agua subterránea. La relativamente alta alcalinidad tiene una tendencia a desplazar los iones fluoruros de la superficie mineral y favorece su mayor concentración en el agua subterránea. De acuerdo a los autores, a causa de un gran número de variables las concentraciones de fluoruro en el agua subterránea puede fluctuar desde pozos por debajo de 0,1 mg.L⁻¹ en el acuífero aluvial de la región hasta más de 11 mg.L⁻¹ observados en terrenos de anfibolita.

Jacks *et al.* (2005) presentan una síntesis de los mecanismos que conducen a la formación de aguas con alto contenido de fluoruros en ciertas zonas de la India, especialmente en áreas afectadas por el riego. En la misma establecen que éstos derivan principalmente de la meteorización de los minerales, si bien la deposición atmosférica de polvo del suelo y de emisiones industriales puede ser considerable. Las rocas encontradas en la región de estudio contienen entre 180 y 2600 mg/Kg de fluoruro mientras que la fracción mineral opaca de sus gneisses contiene altas concentraciones de flúor. Esta combinación con la relativa estabilidad de la fluorapatita durante los procesos de meteorización indica que las principales fuentes de fluoruros en el agua subterránea son las micas, la hornblenda y el piroxeno. El flúor es perdido durante la meteorización a aproximadamente las mismas velocidades que otros elementos de la fase mineral. De acuerdo a estudios previos, fracciones de suelo en áreas con elevadas concentraciones de fluoruros contienen aproximadamente entre 10 (arena) a 130 (arcilla) mg/Kg. Los aportes de fosfatos, hornos de ladrillo e industrias textiles pueden tener incidencias puntuales pero en general la fuente principal es la meteorización de los minerales del suelo. El mecanismo de formación de aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros es claramente visible en la región de estudio, donde la evapotranspiración crea una secuencia de concreciones con contenidos de fluoruros y de magnesio que van aumentando a lo largo del camino de flujo sobre una distancia de aproximadamente 1 Km. Las calcretas con más de 5 moles% de Mg, las cuales contendrían una fracción de dolomita, muestran enriquecimiento de fluoruro tanto en relación a las rocas como a la calcreta calcítica. Las calcretas actúan como un sumidero para el flúor. Los análisis de calcretas muestran valores entre 510 y 9.000 mg/Kg de flúor, con los mayores contenidos en valles, sitios de calcretas dolomíticas. La figura 3.2 ilustra una generalización de los principales procesos geoquímicos observados desde las áreas de recarga a las áreas de descarga que tiene lugar en la formación de las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros en el sur de la India. Las concentraciones de fluoruros son gobernadas por los equilibrios de adsorción y por la solubilidad de la fluorita. La evapotranspiración conduce a una precipitación de calcita, una disminución de

la actividad del calcio y un incremento en la relación Na/Ca, lo cual permite un aumento en los niveles de fluoruros. En trabajos previos los autores encontraron que las calcretas y dolocretas contienen hasta 1 % de flúor. En la zona sur de la India el magnesio parece ser controlado por dolomita mientras que en la zona central, relativamente más árida, es detectada la presencia de sepiolita y paligorskita; ambas son Mg-hidrosilicatos pero la paligorskita se meteoriza a esmectita cuando las precipitaciones exceden los 300 mm. La sepiolita puede ser considerada como un sumidero tanto de magnesio como de fluoruros pero a pH alto puede convertirse en fuente de fluoruros mediante reemplazo por iones oxihidrilos. En la misma zona los índices de saturación demostraron una ligera sobresaturación para calcita mientras que la escasez de formaciones de dolomita es confirmada por una gran sobresaturación. Por otra parte los autores encontraron una clara correlación entre el pH del suelo en el área de recarga y la concentración de fluoruros en el agua subterránea, en similitud con los resultados obtenidos por Chhabra *et al.* (1980).

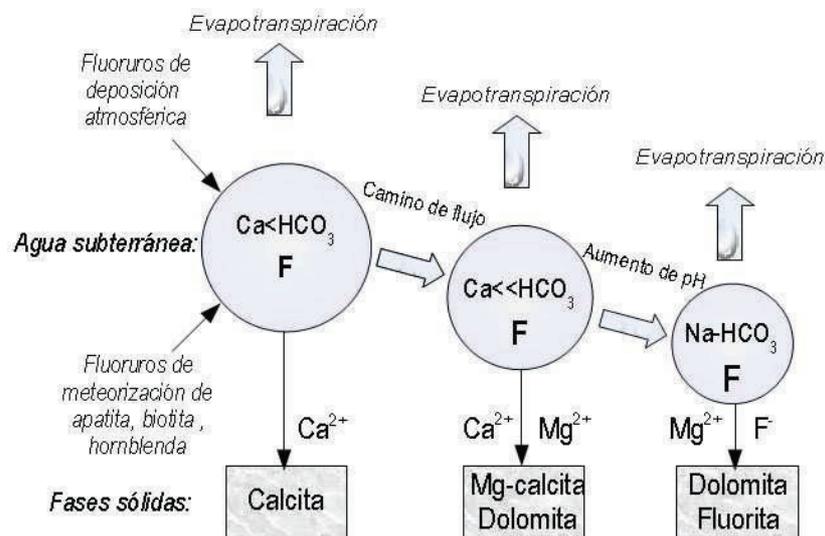


Figura 3.2 Principales procesos geoquímicos observados desde las áreas de recarga a las de descarga que tienen lugar en la formación de las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros en el sur de la India

FUENTE: Jacks *et al.*, 2005

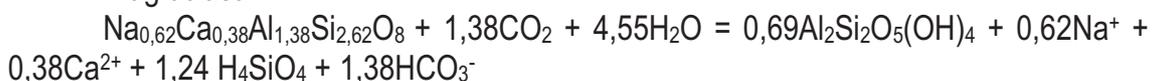
También en la India, en West Bengal, Gupta y colaboradores (2006) observaron una correlación positiva del pH con el ión fluoruro, lo que sugiere que el pH es determinante en la presencia de fluoruros en el agua subterránea. Al igual que autores mencionados previamente, encontraron que valores elevados de fluoruros estaban generalmente asociados con bajos niveles de calcio. Por otra parte los valores más altos de fluoruros estaban asociados con alto Na^+ y bajo SO_4^{2-} . Mientras que las correlaciones de F^- con pH, Mg^{2+} y Ca^{2+} resultaron estadísticamente significativas, las correlaciones con otros parámetros no lo fueron. La fuente de fluoruros de esta región fue asignada a la presencia de lechos sedimentarios de depósito entre flujos de lava que fueron originalmente enriquecidos en fluoruros al tiempo de la deposición y subsecuentemente se hicieron solubles en agua favorecidos por condiciones físico químicas favorables. O bien, el agua atrapada puede lixiviar y disolver bolsadas localmente concentradas de

villaumita altamente soluble (NaF) en la roca volcánica que los aloja durante su trayectoria desde un acuífero secundario hacia la superficie.

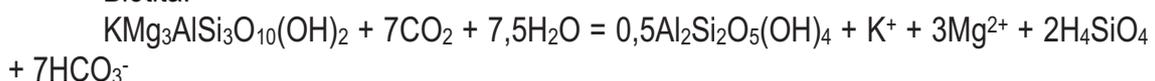
En el estado de Sonora, noroeste de México, Valenzuela-Vásquez y colaboradores (2006) encontraron que la temperatura exhibe una correlación positiva con el contenido de fluoruros; en diversos pozos en los cuales se presentan temperaturas anómalas, algo superiores a 38°C, las concentraciones de fluoruros fueron también ligeramente superiores a 7 mg.L⁻¹. De la misma forma, fueron observadas correlaciones entre altas concentraciones de fluoruros y pH. En cambio, tanto los iones calcio como bicarbonato muestran correlaciones negativas con fluoruros.

Guo *et al.* (2007) estudiaron los procesos hidrogeológicos y geoquímicos básicos que controlan el enriquecimiento de los fluoruros en el agua subterránea de una región semiárida de China. En dicha región el sistema acuífero se halla alojado en sedimentos cuaternarios que pueden ser verticalmente divididos en dos grupos separados por una serie de capas de arcillas: el acuífero del Holoceno-Pleistoceno superior y medio, a profundidades de 0-200 m y el acuífero del Pleistoceno inferior ubicado en profundidades de 200-400 m, de ambos el primer grupo es el más importante como fuente de agua para la región. La cuenca se halla dividida en dos partes en el sentido norte-sur, debido a la existencia de una falla geológica, cada una de las cuales posee un área de recarga y circulación y un área de descarga. En ambas partes el contenido medio de los iones mayoritarios en el agua subterránea aumenta desde el área de recarga hacia la de descarga mientras que el contenido de fluoruros en general también aumenta a lo largo del camino de flujo, de modo que las mayores concentraciones se encuentran en las zonas de descarga, si bien pueden hallarse algunas muestras con alto contenido en el frente de montaña ubicado en las zonas de recarga. Cuarzo, feldespato y micas son los principales minerales de los sedimentos cuaternarios y la hidrólisis de feldespatos y micas sería un importante proceso geoquímico a considerar en el control de la química del agua subterránea de la cuenca. En el diagrama de estabilidad del sistema Na⁺-H⁺-SiO₂ todas las muestras caen en el campo de estabilidad de caolinita, lo que indica que algunos minerales de silicato, tales como plagioclasa y biotita, pueden haber sido hidrolizados a caolinita. La disolución de esos minerales puede producir caolinita más cationes como Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺ resultando en un aumento de su concentración a lo largo de las líneas de flujo. Las correspondientes ecuaciones de hidrólisis presentadas por los autores son:

Plagioclasa:



Biotita:

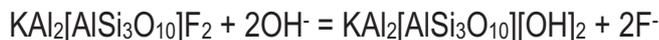


Si bien tanto los contenidos de Ca²⁺ como los de Na⁺ aumentan en el mismo sentido, el incremento de Na⁺ es más evidente. La elevada concentración de Na⁺ en áreas de descarga puede ser relacionada al intercambio catiónico que se produce en los acuíferos. En las áreas de descarga los acuíferos contienen más sedimentos finos, especialmente minerales de arcilla que pueden capturar Ca²⁺ y liberar Na⁺ hacia el agua subterránea con un consecuente incremento de la relación [Na]/[Ca]. En áreas de descarga se encuentran valores de sólidos totales disueltos (STD) anormalmente altos (8

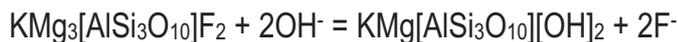
g.L⁻¹) en muestras localizadas en aguas subterráneas someras por lo que puede inferirse que los procesos de evaporación son los responsables de esos valores elevados de STD. Para investigar la génesis de las aguas con alto contenido de fluoruros, los autores analizaron la hidroquímica de muestras con concentraciones iguales o mayores de 1,5 mg.L⁻¹; los resultados indicaron que muestras con valores altos de fluoruros típicamente tienen valores altos de pH (media 7,84, máximo 8,60), alto contenido de HCO₃⁻ (530 y 934 mg.L⁻¹ respectivamente) y alto contenido de Na⁺ (364 y 980 mg.L⁻¹). La comparación con muestras con contenido de fluoruros menor de 1,5 mg.L⁻¹ dejan ver que pH, HCO₃⁻, Na⁺ y STD son mucho más altos en el primer grupo. Los fluoruros están positivamente correlacionados con los bicarbonatos (r=0,650) y con sodio (r=0,785).

Además de citar las fuentes minerales de fluoruros enumeradas por Jacks *et al.* (*op. cit.*) los autores presentan las reacciones que pueden tener lugar en aguas con alto contenido de bicarbonatos y sodio, las cuales tiene también alto contenido de oxihidrilos, de modo que el OH⁻ puede reemplazar el fluoruro intercambiable de sus minerales portadores, incrementando su contenido en el agua subterránea. Estas reacciones son básicamente:

Muscovita:



Biotita:



Entonces, la razón principal por la cual el fluoruro se libera de la matriz del acuífero hacia el agua subterránea se halla en la existencia de aguas con alto contenido de iones bicarbonato y sodio y altos valores de pH estableciéndose las interacciones arriba señaladas entre agua y roca. La evaporación es otro factor de importancia en la existencia de aguas con alto contenido de fluoruros; como resultado de la evaporación, el Ca²⁺ precipitaría como CaCO₃, reduciendo su concentración en el agua y consecuentemente el control de la solubilidad de CaF₂ sobre el enriquecimiento de la fase acuosa se hace más débil. Los autores reportan que muchas muestras en la zona de evaporación están sobresaturadas con calcita debido a la evaporación y que la precipitación de calcita puede reducir el contenido de Ca²⁺ y promover la disolución de CaF₂. Esta relación y enriquecimiento de fluoruros coincide con la obtenida por Datta *et al.* (1996). Algunas desviaciones en las relaciones entre fluoruros con iones bicarbonato y sodio son en este trabajo adjudicadas a la mezcla con aguas kársticas y a fuentes adicionales de fluoruros a través de aguas de desecho y drenaje de industrias locales de fabricación de vidrios y ladrillos. A través de la modelación inversa mediante PHREEQC fue confirmado que en el área de recarga y transporte en la parte norte de la cuenca las interacciones entre el agua subterránea y los minerales ricos en fluoruro de los acuíferos son los responsables del aumento de la concentración de este ión a lo largo del camino de flujo, mientras que en el área de descarga la evaporación y la mezcla con agua de karst, con alta concentración de fluoruros, tiene un efecto más significativo sobre su enriquecimiento en el agua subterránea que las interacciones agua-roca.

Con el propósito de presentar una aproximación sistemática para evaluar la distribución de fluoruros en el agua subterránea del extremo sudeste de Pakistán, en el límite con la India, Rafique *et al.* (2009) midieron diversos parámetros de calidad y establecieron su potencial relación con este ión. Considerando que probablemente una de las causas del elevado contenido de fluoruros en el agua subterránea es su alta

movilidad, los autores estimaron el valor de la misma de acuerdo a un coeficiente de migración acuosa descrito por Perel'man (1967, *op.cit.*) que establece una aproximación comparando las composiciones del elemento en el agua y en las rocas con las cuales ella está en contacto, siendo el coeficiente de migración acuosa $K = (100 \cdot w) / (t \cdot r)$ donde w es la concentración del elemento en el agua (mg.L^{-1}), t son los sólidos disueltos totales (mg.L^{-1}) y r es la concentración del elemento en la roca (%). Para el área de estudio el coeficiente K calculado es 0,481, valor que se encuentra dentro de los límites del grupo de elementos ligeramente móviles (K 0,1-1). Probablemente debido a la gran distancia entre los sitios de monitoreo y las rocas graníticas, la sorción por la caolinita y el alto SDT del agua puede obstaculizar la movilidad del ión fluoruro en el área de estudio. En cuanto a la composición iónica de agua subterránea presenta altos contenidos de iones sodio ($\text{Na}+\text{K} = 49,0 \text{ mEq.L}^{-1}$ en promedio) y cloruro ($42,5 \text{ mEq.L}^{-1}$), y bajos valores, si bien en proporciones similares, de iones calcio, magnesio, bicarbonatos y sulfatos (entre 6 y 8 mEq.L^{-1}). El exceso de concentración de sodio es probablemente una causa de la presencia de iones fluoruros en el área de estudio. La presencia de otros elementos traza como hierro, aluminio, silicio y magnesio puede modificar los niveles de fluoruros debido a la formación de complejos. Presentando los datos en un diagrama de Piper, puede observarse que solo 3 sobre un total de 32 muestras caen fuera del tipo Na-Cl y cada una de ellas contiene concentraciones de fluoruros por debajo de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$, inversamente todas las demás, excepto dos muestras, contienen concentraciones más altas de fluoruros, con los valores más altos asociados a su vez a los mayores contenidos de sodio. Al igual que Saxena y Ahmed (2003) en la India, los autores observaron que en esta área las muestras con mayores concentraciones de fluoruros son aquellas con pH por encima de 7,5 y explican esta relación en base a que los iones oxhidrilo pueden desplazar a los iones fluoruro de las superficies de los minerales de arcilla. Por otra parte, altas concentraciones de STD aumentan la fuerza iónica incrementando la solubilidad de los iones fluoruro. En el área de estudio, bajas concentraciones de fluoruros (menores de $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$) son asociadas con relativamente bajos valores de STD ($< 2000 \text{ mg.L}^{-1}$). La matriz de correlación promedio entre ambos es 0,285 indicando que existe una relación entre esas dos variables. En cuanto a la relación con la profundidad de los pozos, en el área de estudio todos los pozos con profundidades mayores a los 100 pies (30,48 m) tienen concentraciones elevadas de fluoruros ($> 2 \text{ mg.L}^{-1}$) sin embargo, muchos de los pozos más someros tiene también elevados niveles de fluoruros; estos pozos someros son aquellos ubicados en materiales geológicos que contienen caolín, el cual es probablemente una fuente de fluoruros. Un gráfico de log STD versus $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ sugiere que en esta área se dan procesos de intercambio iónico y una mayoría de las muestras que caen en el campo de intercambio iónico (28 % del total) contienen también concentraciones de fluoruros mayores de 3 mg.L^{-1} . Bajas relaciones $\text{SiO}_2/(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl})$ y $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$ proveen un sustento adicional para los procesos de intercambio iónico. La mayoría de las muestras analizadas son insaturadas con respecto a fluorita y todas están sobresaturadas con respecto a calcita. Esto sugiere que la disolución de fluorita es aumentada por los procesos de precipitación de calcita. Contrariamente a lo obtenido por Valenzuela-Vásquez *et al.* (2006) en México, este estudio no muestra ninguna relación significativa entre las concentraciones de fluoruros y la temperatura del agua subterránea ($r = 0,143$). Un gráfico del índice de saturación de fluorita versus la concentración de litio en el agua subterránea muestra una correlación positiva, lo cual, en base a estudios

realizados por Carrillo-Rivera *et al.* (2002), indicaría un origen en común para ambas especies y que al aumentar la temperatura ambos iones son incorporados al agua subterránea a través de la disolución de rocas graníticas del área de estudio.

En cuanto a los efectos de prácticas agrícolas intensas sobre la descarga de fluoruros en los sistemas hídricos, Kundu *et al.* (2009) evaluaron una zona de la India intensamente cultivada, en la cual los contenidos de fluoruros en agua subterránea son bajos (0,02 a 1,15 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) y con poca variación, tanto espacial como a lo largo de la profundidad de los pozos, lo que indica una baja presencia de rocas y minerales portadores de flúor. El contenido de fluoruros de las muestras evaluadas reveló una correlación positiva significativa ($r=0,234$, $P\leq 0,01$) con la cantidad de fertilizante fosfatado (superfosfato simple) utilizado en la agricultura.

En una ciudad de la zona central de Japón, Abdelgawad *et al.* (2009) estudiaron el origen del agua subterránea rica en fluoruros de un sitio en construcción por medio de análisis mineralógicos, ensayos de interacción agua-roca y modelado geoquímico. Análisis mineralógicos y de difracción de rayos X fueron utilizados para evaluar el contenido de la roca granítica que conforma el basamento regional del área de estudio, llamado granito Toki (emplazado en formaciones del Paleozoico y del Mesozoico), el cual se halla cubierto por rocas sedimentarias del Neogeno al Cuaternario de espesor variable entre 100 y 200 m. Los principales minerales que conforman las rocas del granito Toki son cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y biotita y son acompañados por minerales accesorios como fluorita y pirita. El granito está dividido en dos dominios de acuerdo a la intensidad de fractura y el sistema de fractura a su vez está relacionado con alteración hidrotermal y se clasifica en zonas intactas, zonas moderadamente fracturadas y zonas intensamente fracturadas. En las moderadamente fracturadas los principales minerales de relleno son clorita, montmorillonita y texturas pegmatíticas. Análisis de rayos X sobre tres especímenes con distinto grado de meteorización y alteración revelaron el efecto de la interacción agua-roca sobre las composiciones minerales de los mismos. Los resultados mostraron la existencia de relativamente bajas cantidades de fluorita comparada con otros minerales considerándose que otros minerales de mica son las posibles fuentes de flúor, tales como flogopita (rica en flúor), fluorannita y polilitionita. Los contenidos de fluoruro medidos a diferentes profundidades variaron entre 200 y 1300 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$. La composición química del agua subterránea de las rocas sedimentarias generalmente cambia de agua tipo Na-Ca- HCO_3 en la zona somera a tipo Na- HCO_3 en la zona profunda. El agua subterránea en la roca granítica es clasificada como Na-(Ca)- HCO_3 y es posiblemente controlada por procesos de mezcla entre el agua de baja salinidad de las rocas sedimentarias y la de mayor salinidad. Ensayos de laboratorio indican que el ión fluoruro es enriquecido cuando aumenta el tiempo de reacción, lo que implica la importancia del tiempo de transporte del agua subterránea en su influencia sobre la concentración de este ión. Las variaciones en las concentraciones de fluoruros pueden ser debidas al cambio espacial de la distribución de minerales ricos en fluoruro en el granito. Los iones fluoruros disueltos de la roca sedimentaria son relativamente pequeños comparados con aquellos disueltos de granito. Las concentraciones más altas de granito se lograron en especímenes extremadamente alterados alcanzando 7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ luego de 80 días de agitación. En este tipo de granito las concentraciones del ión aumentan continuamente y esto puede ser a causa de la precipitación de fluoruros en las fracturas debido a la migración de agua termal y de la remoción continua de iones calcio

debido a la precipitación de calcita en la superficie de las fracturas, las cuales son dominantes en el granito extremadamente alterado. Los índices de saturación de fluorita, calcita y clorita fueron aproximadamente estimados utilizando el modelo PHREEQC considerando procesos geoquímicos simples. La disolución de clorita fue subsaturada en granitos meteorizados, sin embargo fue sobresaturada en granito extremadamente alterado. De acuerdo a los resultados de este estudio, la meteorización y alteración pueden ser consideradas nuevos factores que afectan a la sobresaturación del ión fluoruro.

Estudios recientes efectuados por Rango *et al.* (2010) en el sector central del valle del *Main Ethiopian Rift* (MER) han revelado que las aguas subterráneas caracterizadas por elevadas concentraciones de fluoruros son asociadas también a anomalías geoquímicas de otros elementos potencialmente tóxicos, tales como As, U, Mo y B. Los resultados obtenidos en agua subterránea de pozo muestran composiciones extremadamente variables con muy altos valores de sólidos disueltos totales (STD: 188-3.564 mg.L⁻¹ con media de 1.050 mg.L⁻¹) y altas concentraciones tanto de fluoruros (0,4-21,4 mg.L⁻¹ con un promedio de 6 mg.L⁻¹) como de arsénico (desde no detectable hasta 157 µg.L⁻¹ con un promedio de 21,4 µg.L⁻¹). A lo largo del camino de flujo se observan la depleción en iones calcio y magnesio y el enriquecimiento de iones sodio y potasio. Concentraciones altas de HCO₃⁻ (hasta 2.547 mg.L⁻¹) son adjudicadas a desgasificación magmática de CO₂ y no a la disolución de calcita (debido a la ausencia de carbonatos en el área estudiada). El CO₂ incrementa la agresividad del agua y su capacidad para disparar procesos de interacción agua-roca, que explican la estrecha relación entre HCO₃⁻ y otros parámetros tales como Na⁺, Cl⁻, F⁻ y As. Algunas muestras fueron identificadas con altas concentraciones de NO₃⁻ (104 mg.L⁻¹) y de SO₄²⁻ (456 mg.L⁻¹), causadas probablemente por contaminación antropogénica. Las aguas de las zonas más elevadas muestran facies hidroquímicas del tipo Ca(Mg)-HCO₃ mientras que muchas aguas en el piso del Rift presentan un tipo Na-HCO₃ constituyendo estos dos iones más del 80 % de las especies iónicas en solución. La concentración de fluoruros correlaciona en forma positiva con Na⁺ (R²= 0,7), HCO₃⁻ (R²= 0,5), conductividad eléctrica (R²= 0,73) y STD (R²= 0,64) y similarmente el arsénico muestra una correlación con Na⁺ (R²= 0,63), HCO₃⁻ (R²= 0,7), conductividad eléctrica (R²= 0,67) y STD (R²= 0,6). El arsénico también correlaciona con algunos elementos traza como Mo, V y U, mientras que no se observa correlación con Fe. Análisis de matrices sólidas del acuífero indican que las rocas volcánicas predominantes son riolitas (relacionadas a magmas félsicos) y que sedimentos fluvio-volcánico-lacustres representan sus productos de meteorización (redepositados). La investigación petrográfica de las rocas riolíticas muestra que son caracterizadas por algunos cristales de cuarzo, feldespatos alcalinos, piroxeno, anfíboles y óxidos contenidos en una matriz vítrea predominante (usualmente más del 95% en proporción). Considerando que en la región no hay depósitos de sulfuros, la presencia de As en agua posiblemente implica que las rocas volcánicas descriptas y sus productos retrabajados (sedimentos fluvio-volcánico-lacustres) pueden liberar apreciables cantidades de arsénico. Experimentos de liberación llevados a cabo sobre algunas muestras representativas de los principales litotipos resultaron en valores de elementos que potencialmente afectan la salud, tales como F, As, U y Mo, más elevados que los límites admisibles. Por ejemplo, las concentraciones de fluoruro liberadas excedieron el valor de 1,5 mg.L⁻¹ en 10 de 11 muestras evaluadas. A su vez, también se determinó que

los lixiviados de los sedimentos mostraron mayores concentraciones de elementos tóxicos que los obtenidos sobre rocas volcánicas. Esto indica que los sedimentos son los principales reservorios y fuentes de elementos tóxicos. Las concentraciones (por ejemplo de F⁻ y As) en aguas naturales pueden ser más altas que las obtenidas en los lixiviados experimentales, en tanto las concentraciones empíricas incrementan con el tiempo. La más alta concentración experimental de fluoruros (7,6 mg.L⁻¹) fue obtenida a pH 8,7 en los sedimentos descriptos. En cuanto al origen de flúor y arsénico, los autores señalan que las rocas félsicas del MER son el resultado de procesos de cristalización fraccionada que finalmente condujeron a una concentración progresiva de los elementos incompatibles (por ejemplo halógenos y arsénico) en las fracciones residuales disueltas y entonces estos elementos fueron subsecuentemente enriquecidos en los productos volcánicos más diferenciados, como por ejemplo las riolitas. Durante erupciones volcánicas explosivas los elementos que poseen afinidad por las fases volátiles pueden haber sido liberados y atrapados en la tefra. Este proceso es efectivo especialmente en partículas que tienen gran área superficial tales como las partículas de cenizas (< 2mm). Entonces las fuentes prístinas de As y F están probablemente ligadas a la naturaleza de los magmas del MER y su modo de emplazamiento. El material volcánico ácido (tefra) es muy reactivo y estos elementos volátiles pueden ser subsecuentemente transferidos al sistema acuífero durante las interacciones agua-roca. Junto con la desvitrificación del vidrio volcánico, la meteorización de rocas volcánicas silícicas conducen a la formación de arcillas y óxidos metálicos (tales como Fe, Al) que respectivamente atrapan flúor y arsénico. La existencia de la meteorización de vidrio volcánico y la influencia sobre la composición del agua es confirmada por la elevada concentración de SiO₂ (en promedio más de 80 mg.L⁻¹) en las aguas subterráneas. De acuerdo a bibliografía transcripta por los autores, el vidrio volcánico en las riolitas del MER es la principal fuente de fluoruros, los cuales son progresivamente enriquecidos en los productos de meteorización de esas rocas. Coincidentemente con trabajos citados previamente en esta sección, se considera que el principal mecanismo de enriquecimiento para los elevados contenidos de fluoruros en las aguas está relacionado con los procesos hidrogeoquímicos de intercambio iónico, los cuales provocan la remoción de iones calcio de la solución por reemplazo de los iones sodio en las matrices del acuífero, impidiendo la precipitación de CaF₂ y permitiendo la libre movilidad de ión fluoruro en la solución a menores contenidos de Ca²⁺. Por otra parte, consideran que las hipótesis más razonables sobre el origen del arsénico son la disolución del vidrio volcánico y la desorción de oxihidróxidos metálicos. Condiciones de alto pH y facies hidroquímicas tipo Na-HCO₃ juegan un importante rol en la movilización del arsénico. Así, la estrecha relación de As con F, U, Mo, B y V probablemente sugiere su origen geogénico común a partir del vidrio volcánico.

3.4 Presencia en aguas subterráneas

De acuerdo a la British Geological Survey (BGS, 2003) la mayoría de las aguas subterráneas tienen concentraciones bajas o aceptables de fluoruro (<1.5 mg.L⁻¹). Sin embargo, algunas grandes zonas tienen concentraciones significativas que causan prominentes problemas de salud, de las cuales la mayoría ocurren en el mundo en vías

de desarrollo, en gran parte debido a la falta de la infraestructura conveniente para su tratamiento.

Los controles dominantes en la acumulación del fluoruro en agua son: 1) la geología, 2) el tiempo de contacto con los minerales portadores de flúor; 3) la composición química del agua subterránea y 4) el clima.

El fluoruro en agua deriva principalmente de la disolución de minerales naturales en las rocas y los suelos con los cuales el agua interactúa. Los minerales más comunes portadores de flúor, como ya se ha señalado, son la fluorita, la apatita y las micas. Los problemas de fluoruros por lo tanto tienden a ocurrir donde el elemento es más abundante en las rocas que lo hospedan.

Las aguas subterráneas de las rocas cristalinas, especialmente granitos, son particularmente susceptibles a la acumulación de fluoruro porque contienen a menudo abundantes minerales portadores de este ión. En terrenos volcánicos activos, el fluoruro en agua subterránea puede también derivar de la mezcla con fluidos de manantiales termales y gases volcánicos, los cuales pueden contener concentraciones de varias decenas a cientos de miligramos por litro. Algunas piedras areniscas tienen concentraciones muy bajas de flúor y por lo tanto sus niveles en las aguas subterráneas residentes pueden también ser bajos.

Los tiempos de reacción con los minerales del acuífero son también importantes. Las altas concentraciones del fluoruro pueden aumentar en las aguas subterráneas que tienen tiempos de residencia largos en los acuíferos que las albergan. Las aguas superficiales tienen generalmente concentraciones bajas, al igual que las aguas subterráneas someras de los pozos cavados en tanto representan agua de lluvia joven, infiltrada recientemente. Aguas subterráneas más profundas (más viejas) de pozos entubados son más proclives a contener altas concentraciones de fluoruro. Ciertas excepciones pueden ocurrir localmente en áreas volcánicas activas donde el agua superficial y las aguas subterráneas someras pueden tener altas concentraciones debido a entradas hidrotermales.

Las altas concentraciones del fluoruro son también una característica de condiciones climáticas áridas. Aquí, el flujo del agua subterránea es lento y los tiempos de reacción entre el agua y las rocas por lo tanto se acrecientan. La acumulación de fluoruros es menos pronunciada en las zonas tropicales húmedas debido a altas infiltraciones de agua de lluvia y su efecto de dilución sobre la composición química del agua subterránea.

Las aguas subterráneas con niveles altos de fluoruros típicamente (aunque no siempre) tienen sodio y bicarbonato como los componentes disueltos dominantes, con concentraciones relativamente bajas de calcio y magnesio. Tales tipos de agua también tienen generalmente valores altos de pH (> 7)

3.4.1 Áreas afectadas a nivel mundial

Las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros se encuentran en muchas partes del mundo en desarrollo y muchos millones de personas cuentan con agua subterránea con concentraciones por encima del nivel guía determinado por la Organización Mundial de la Salud. Las áreas más afectadas son las partes áridas del

norte de China (Inner Mongolia), la India, Sri Lanka, la zona oeste de África (Ghana, Costa de Marfil, Senegal), el norte de África (Argelia), Sudáfrica, este de África, en el Gran Valle del Rift (Kenia, Uganda, Tanzania, Etiopía), el norte de México y la región central de Argentina. En principios de los 80, fue estimado que alrededor 260 millones de personas de todo el mundo (en 30 países) bebían agua potable con más de 1 mg.L⁻¹ de fluoruros. Jacks *et al.* (2005) sostienen que África del este, Inner Mongolia y la India tiene las áreas más extensas de aguas subterráneas con alto fluoruro.

A modo informativo, se presenta la figura 3.3, la cual muestra el grado de utilización en todo el mundo de aguas fluoradas, tanto natural como artificialmente. Los datos volcados en el mapa han sido obtenidos en un reporte de un organismo del Reino Unido (BFS, 2004; <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Fluoridated-water-extent-world.svg>)

La bibliografía acerca de la presencia de fluoruros en cada una de estas regiones es profusa y por lo tanto se citarán, a modo de ejemplo, solo algunos trabajos científicos llevados a cabo en cada una de ellas.

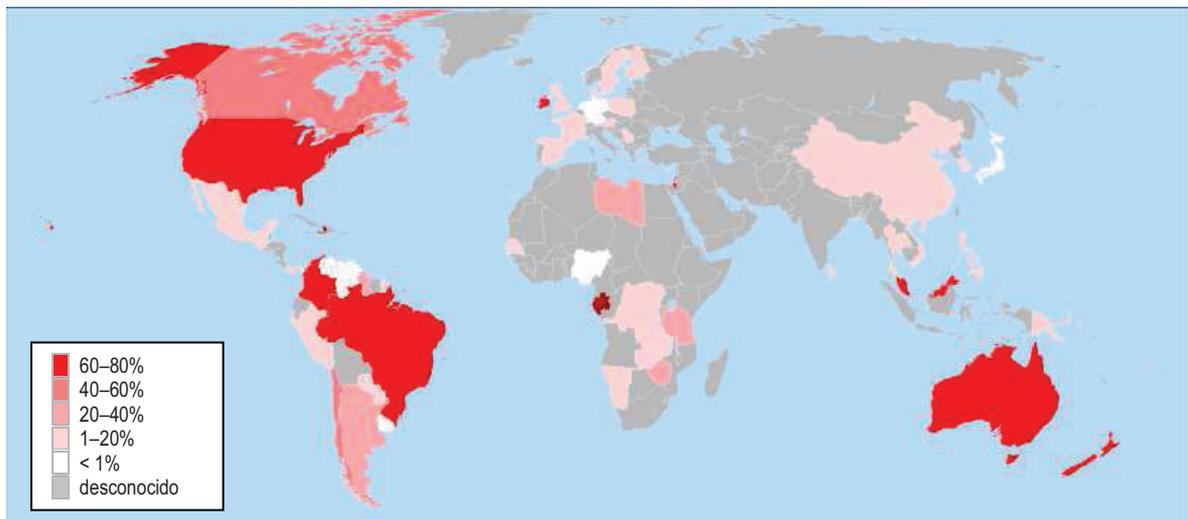


Figura 3.3 Grado de utilización de agua fluorada natural o artificialmente en todo el mundo

Wang *et al.* (1999) implementaron una investigación sobre la contaminación de fluoruros en el agua subterránea y su impacto en la salud de los pobladores de un distrito rural de la región autónoma de Inner Mongolia, China. Concentraciones de fluoruro por encima de 1.5 mg.L⁻¹ fueron detectadas en el 62% de los pozos para el abastecimiento de agua con un máximo de 8.0 mg.L⁻¹. La fluorosis dental y la esquelética son reconocidas como enfermedades endémicas en esta región. Los autores estudiaron la existencia de fluorosis y encontraron que la morbosidad era tan alta como el 53%. Un análisis de la distribución regional de la concentración del fluoruro del agua subterránea y de la morbosidad de la fluorosis demostró que la alta presencia de fluorosis fue acompañada por la alta concentración del fluoruro.

Genxu y Guodong (2001) estudiaron la distribución de fluoruros en los sistemas hídricos de una zona árida del noroeste de China determinando que se presentan predominantemente como fluoruro de sodio y de potasio y que son ubicuos tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas. La abundancia de fuentes de fluoruros,

una cadena hidrogeológica relativamente cerrada y el clima seco de la cuenca árida regional proveen condiciones favorables para la disolución, migración y enriquecimiento de fluoruros. En las depresiones de depósitos lagunares del Cretáceo y del Pleistoceno inferior y en el margen de las áreas desérticas, encontraron que el fluoruro estaba enriquecido en las aguas subterráneas respecto a las superficiales y mostraba una zonación vertical, siendo a mayor profundidad mayor el contenido del ión. En esas formaciones el agua subterránea estaba a 130 – 200 metros de profundidad y tenía un contenido de fluoruros por encima de 5 mg.L⁻¹.

Guo *et al.* (2007) efectuaron una caracterización de las aguas subterráneas con altos niveles de fluoruros en una cuenca ubicada en una zona semiárida del norte de China. Evaluaron además los procesos hidrogeológicos y geoquímicos que controlan las concentraciones de fluoruros, incluyendo hidrólisis de silicatos, intercambio catiónico y evapotranspiración, así como la mezcla de agua de karst en ciertas zonas de la cuenca. Los resultados de los análisis hidrogeoquímicos, con el soporte de aquellos obtenidos por modelado inverso utilizando el código PHREEQC, mostraron que las interacciones entre el agua subterránea y los minerales ricos en flúor son el principal factor de incremento de fluoruros en la zona de recarga y de circulación, mientras que en el área de descarga, la evaporación y la mezcla de aguas de karst constituyen una gran contribución al enriquecimiento de fluoruros en el agua subterránea de la zona.

En cuanto a la India, de acuerdo a Handa (1975) el contenido de fluoruros en sus aguas subterráneas varía considerablemente. Entre los factores que controlan su concentración se encuentran el clima del área y la presencia de minerales accesorios fluorita y/o la apatita en el mineral de la roca a través de la cual circula el agua subterránea. También afectan en algún grado la concentración de fluoruros factores regionales y tectónicos. En su estudio llevado a cabo en fuentes de agua subterránea de Rajasthan, el autor señala que gran parte de las aguas contienen fluoruros en concentraciones por encima de 1,5 mg.L⁻¹, con algunos pozos con valores de hasta 20 mg.L⁻¹. Estas aguas con alto contenido del ión generalmente están asociadas con bajo contenido de calcio, alto contenido de bicarbonatos y en algunos casos, alto contenido de nitratos. Si bien las aguas generalmente están insaturadas respecto a fluorita, en muchos casos son saturadas e incluso sobresaturadas respecto a este mineral. En muchos casos también parecen estar saturadas respecto a ambas, calcita y fluorita. En las zonas húmedas, sin embargo, el contenido de fluoruros es generalmente bajo, probablemente debido a la ausencia de minerales portadores y también al intercambio rápido de agua dulce que hace que los procesos de evaporación o evapotranspiración no sean efectivos en esas zonas.

Chatterjee y Mohabey (1998) en una investigación llevada a cabo en un área cubierta con rocas graníticas, las cuales muestran en el lugar la presencia de mineralización de fluorita, a pesar del impacto de la geología y del flúor proveniente de una explotación minera sobre la calidad del agua, no encontraron ningún caso de fluorosis en la región. El pH de las aguas fue mayor de 7 y la concentración de fluoruros estuvo dentro del límite permitido.

Gupta *et al.* (1999) determinaron la concentración de fluoruros y otros parámetros en aguas subterráneas de 261 poblaciones del distrito de Agra, India. Sobre un total de 658 muestras, el 27 % presentó un contenido de fluoruros de hasta 1 mg.L⁻¹, 25 % hasta 1,5 mg.L⁻¹, 32% hasta 3 mg.L⁻¹ y 16 % por encima de 3 mg.L⁻¹. La mayor concentración

de fluoruros registrada fue 12,8 mg.L⁻¹. Encontraron además que la concentración de fluoruro presentaba una correlación significativa con pH, alcalinidad, sodio, sílice y fosfatos.

Harikumar *et al.* (2000) mediante un estudio realizado en tres distritos del estado de Kerala, en el sudoeste de la India, llegaron a la conclusión de que todos los pozos entubados en uno de los distritos contenían valores de fluoruros por encima del límite permitido en la región, que es de 1 mg.L⁻¹, mientras que en los otros dos distritos la incidencia fue menor, entre 23 y 24%. Entre la población en edad escolar del distrito con mayor contenido de fluoruros observaron una incidencia de 14 % de fluorosis dental, siendo la escasez de comida nutritiva y de una dieta balanceada un factor adicional sobre la misma.

Por su parte, Kundu *et al.* (2001) llevaron a cabo la caracterización química de los cuerpos de agua subterránea, con especial atención en la contaminación de fluoruros, en dos villas de un distrito localizado en la zona del centro-este de la India. Esta zona se halla caracterizada por la presencia en inmediaciones de un manantial termal rico en fluoruros. Consideraciones termodinámicas mostraron que el 65 % de las muestras de agua subterránea y del manantial estaban sobresaturadas respecto a la calcita y que solo unas pocas muestras estaban sobresaturadas con fluorita. La concentración de fluoruros mostró una relación positiva con sodio, bicarbonato y pH y negativa con calcio y magnesio tanto en las aguas subterráneas ricas en fluoruros como en las del manantial termal. Las villas afectadas por elevadas concentraciones de fluoruros se encuentran situadas en pendiente hacia abajo respecto al manantial, mientras que la mayor parte de la región circundante, ubicada topográficamente hacia arriba del manantial, mostró muy bajas concentraciones, lo que implica que el manantial termal no ha contribuido al fluoruro de esta zona y que la topografía del área ha ejercido un control sobre la extensión de la contaminación de fluoruros en la región.

Meenakshi, *et al* (2004) determinaron la concentración de fluoruros en el agua subterránea en cuatro pueblos del estado de Haryana, India, en los cuales ésta es la única fuente para el consumo. La mayoría de las muestras no cumplieron con los estándares establecidos por la India ni por la Organización Mundial de la Salud para muchos de los parámetros de calidad medidos. La concentración de fluoruros en esos sitios varió desde 0,3 a 6,9 mg.L⁻¹, causando fluorosis dental entre los pobladores, particularmente en los niños. La calidad de las aguas fue insatisfactoria para el consumo de no mediar tratamiento previo, exceptuando las correspondientes a ocho locaciones sobre sesenta monitoreadas.

Jacks *et al.* (2005) estiman que en la India aproximadamente sesenta y dos millones de personas están en riesgo de desarrollar fluorosis por consumo de agua con alto contenido de fluoruros. Solamente los pequeños estados del borde noreste del país están libres de fluorosis. Según los autores, el agua subterránea con alto fluoruro en muchas partes de la India es formada a causa de la evapotranspiración del agua subterránea con alcalinidad residual. Las secuencias de precipitados secundarios en la zona del suelo parecen diferir entre el sur de la India y los climas más áridos en la zona central. El número creciente de personas expuestas a excesivo fluoruro en sus fuentes de agua es debido parcialmente a la alcalinización de suelo en los principales proyectos de irrigación

Misra y Mishra (2007) llevaron a cabo un estudio entre los años 2001 y 2004 sobre la salinidad y el contenido de fluoruros de los acuíferos somero y profundo de las planicies aluviales central y marginal en Ganga, India. En esta región, con condiciones climáticas áridas a semiáridas, la excesiva evapotranspiración, en tanto concentra las sales en el suelo, eleva la salinidad en las aguas subterráneas. Esta zona, además, es severamente afectada por fluorosis endémica, debido al contenido de fluoruro de sus aguas de consumo. Los acuíferos profundos (pozos perforados con barrenas) resultaron más salinos comparados con los someros (pozos excavados) mientras que los fluoruros y algunos iones mayoritarios presentan concentraciones más altas en los acuíferos someros. La concentración de fluoruros en esas poblaciones mostró valores entre 0,1 y 2,5 mg.L⁻¹, tenores que resultaron suficientes para causar fluorosis dental y esquelética entre los habitantes de las mismas, especialmente en los niños.

Dissanayake (1991) considera que la presencia o el exceso de concentraciones muy bajas de fluoruro en el agua subterránea ha sido el factor principal en la epidemiología dental de Sri Lanka. Existe un límite claro entre la zona climática húmeda y la zona seca del país. En la zona seca, particularmente en la región central norte, se encuentran generalmente contenidos altos de fluoruros en el agua subterránea (a veces superiores a 5 mg.L⁻¹ y de hasta 10 mg.L⁻¹). La fluorosis dental es frecuente en esas áreas secas mientras que en la zona húmeda, el contenido de fluoruros del agua es muy bajo y como consecuencia se observan caries dentales. En la zona húmeda las lluvias intensas y el lixiviado de fluoruros de los minerales y del basamento cristalino durante mucho tiempo, probablemente sean responsables por las concentraciones tan bajas del ión. Este problema es de importancia especial en Sri Lanka puesto que la mayor parte de la población del país depende del agua subterránea no tratada para el abastecimiento de sus hogares. La salud de esta población por lo tanto es controlada en un marcado grado por la química del agua subterránea.

En referencia a las regiones afectadas de África, puede citarse a Apambire y colaboradores (1997) quienes evaluaron el agua subterránea en las regiones superiores del norte de Ghana. En esta área el agua subterránea es la fuente más ampliamente usada para el consumo y en general, de acuerdo a los autores, la calidad del agua es aceptable excepto en algunas partes de un par de distritos, en las cuales hay presencia de elevados niveles de fluoruros de origen natural. En la investigación que llevaron a cabo, establecieron que el 62 % de la población escolar de uno de esos distritos sufría fluorosis dental. Los niveles de fluoruro en estas regiones oscilan entre 0,11 y 4,60 mg.L⁻¹. En el mismo distrito en el cual se obtenía dicha incidencia de fluorosis, la presencia de fluoruros en aguas subterráneas fue adjudicada a la disolución de fluorita y a la disolución del intercambio aniónico con minerales micáceos y las arcillas producto de su alteración. La fluorita, señalan los autores, es probablemente la principal de esas dos fuentes. En esta región el 49% de los pozos proveen un nivel por debajo de 0,5 mg.L⁻¹, con poblaciones propensas a sufrir caries dentales; 28% se encuentran dentro del nivel óptimo (0,5- 1,5 mg.L⁻¹) y 23% presentan concentraciones por encima del límite de 1,5 mg.L⁻¹, con poblaciones susceptibles a la fluorosis dental y posiblemente a la fluorosis esquelética. Debido a las condiciones climáticas, el consumo individual diario de agua es más alto que el estimado por la Organización Mundial de la Salud, lo que implica que una proporción mayor que la sospechada de la población es susceptible a sufrir fluorosis.

Por su parte, también en África, Travi y Faye (1992), en base a la presencia de fluoruros en altas concentraciones en un acuífero del Paleoceno en el oeste de la cuenca sedimentaria de Senegal, mostraron que la explotación del acuífero presenta un riesgo de empeorar la contaminación de fluoruros y evaluaron y cuantificaron dicho riesgo. El acuífero, relativamente homogéneo, en el área de trabajo está ligeramente karstificado y en parte confinado bajo formaciones del Eoceno. Sus aguas son caracterizadas por altas concentraciones de fluoruros ($0,1 - 13 \text{ mg.L}^{-1}$). El acuífero es explotado por numerosos pozos rurales y también está fuertemente influenciado por el servicio de provisión de aguas de la ciudad de Dakar (*Dakar Water Supply*). Los autores demostraron que la mineralización por fluoruros ocurre por percolación desde los niveles superiores del acuífero hasta la zona fosfática del techo del Eoceno. En este contexto los autores previeron que una intensiva explotación podría fácilmente agravar la contaminación de fluoruros, hipótesis que confirmaron con posteriores resultados mediante los cuales pudieron observar un incremento en la concentración de fluoruros en la parte confinada del acuífero. La modelación termodinámica, les permitió además obtener un rango entre 3 y 4 mg.L^{-1} como máximo probable al que pueden elevarse las concentraciones de fluoruro en el acuífero. En la zona confinada el enriquecimiento probablemente sea menor debido a la dilución durante la estación lluviosa.

De acuerdo a un informe reciente de la Organización Mundial de la Salud (Brouwer *et al.*, 1988 en WHO, 2006) las concentraciones de fluoruros reportadas en el agua de consumo de las poblaciones senegalesas de Kaffrine, Gossas, Guinguinéo, Foundiougne y Darou Rahmane Fall fueron 1,1, 2,6, 3,9, 4,6 y $7,4 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente. La incidencia de fluorosis dental entre los niños de Kaffrine, Gossas, Guinguinéo y Foundiougne fue 68,5, 85,3, 93,7 y 100 %, respectivamente. Ha sido informado además que alrededor de 30 y 60 % de los chicos de Guinguinéo y Darou Rahmane Fall respectivamente tienen los dientes severamente decolorados en tonos negro- parduscos.

En Sudáfrica, McCaffrey (1995) llevó a cabo un estudio en el distrito este de Bophuthatswana, en una zona coincidente con parte de un complejo ígneo. Esta región es conocida por sufrir fluorosis dental endémica y, esporádicamente, en su sector norte, de fluorosis esquelética. La investigación mostró concentraciones altas de fluoruros en el complejo ígneo (con una media de $3,7 \text{ mg.L}^{-1}$) y concentraciones muy altas alrededor del perímetro del complejo (con medias de 57 mg.L^{-1}). Los minerales portadores de flúor más comunes en la región son la fluorita, la mica y la hornblenda. Las concentraciones de flúor en rocas y suelos en muy alta en ciertas zonas, con medias entre 1.570 y $27.000 \text{ mg.Kg}^{-1}$ en rocas y entre 300 y 3.100 mg.Kg^{-1} en suelos, de acuerdo a la formación.

También en Sudáfrica, Grobleri *et al.* (2001) condujeron un estudio para determinar la existencia de caries y el grado de fluorosis en chicos entre 10 y 15 años en tres zonas con concentraciones de fluoruros de 0,19, 0,48 y $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$. La incidencia de fluorosis en estas zonas fue de 95, 50 y 47 % respectivamente, con grados de 2 a 5 de acuerdo al índice de Dean; fluorosis severa (grado 5) solo fue observada en el área con mayor nivel de fluoruros en un 30 % de los niños. Significativamente, más chicos perdieron dientes en esta área que en las dos de menor incidencia de fluoruros.

En Kenia, acorde a Gaciri y Davies (1993) han sido observados numerosos patrones en el comportamiento del fluoruro. En las áreas de descarga son obtenidas concentraciones más altas que en las áreas de recarga, con una tendencia de

enriquecimiento de fluoruro a lo largo de la dirección de flujo. Esas características han sido atribuidas a las menores cantidades de sólidos disueltos en las áreas de recarga de las aguas subterráneas comparadas con las áreas de descarga. También se ha encontrado que los niveles de fluoruros en muestras de pozos perforados están relacionados tanto con la profundidad como con la ubicación de los mismos.

Manji *et al.* (1986 a) llevaron a cabo un estudio sobre la frecuencia de aparición de fluorosis dental en 102 niños nacidos y criados en zonas rurales de Kenia con contenidos de 2 mg.L^{-1} de fluoruros en el agua de consumo usando el índice TFI. La aparición de la fluorosis dental se observó en el 100 % de los casos, con 92% de todos los dientes evaluados con un TFI grado 4 o mayor y con un 50 % de los chicos presentando manchas o daños más severos en el esmalte en al menos la mitad de sus dientes.

Investigaciones posteriores fueron realizadas por Manji y colaboradores (Manji *et al.*, 1986 b) sobre la preponderancia de casos de fluorosis dental en 317 niños que viven en zonas con relativamente bajas concentraciones de fluoruro, agrupados de acuerdo a la concentración media anual del ión en tres áreas. En una de ellas, con niveles entre $0,10$ y $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluoruros, 78,0% de los chicos exhibió cambios en el esmalte dental; en otra con concentraciones entre $0,53$ y $0,66 \text{ mg.L}^{-1}$ presencia de fluorosis representó el 91,2% mientras que en la tercera, con tenores de $0,54$ a $0,93 \text{ mg.L}^{-1}$, la proporción fue del 93,8% de niños con esmalte dañado y con una incidencia de fluorosis dental sorprendentemente alta para los bajos niveles de fluoruros.

Por otra parte, estudios con chicos de entre 11 y 15 años en tres zonas con bajos niveles de fluoruros ($< 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en agua de consumo) situadas a nivel del mar y a 1.500 y 2.400 msnm y dos zonas con mayor concentración de fluoruros ($0,5$ a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$) indican que la altitud de la región puede tener un efecto sobre el nivel de la fluorosis dental. Comparando entre zonas de bajas concentraciones de fluoruros solo el 36,4 % de los niños que viven a nivel del mar tienen fluorosis mientras que a 1.500 y 2.400 msnm la incidencia es de 78 y 100 % respectivamente. En zonas con fluoruros más elevados, 71,2 % sufre fluorosis a nivel del mar comparado con 93,8 % a 1.500 msnm. Se establece entonces que las poblaciones que viven a mayores altitudes pueden ser más susceptibles a la fluorosis dental que aquellas que viven en regiones bajas para una concentración dada de fluoruros en el agua de consumo debido a que ciertos cambios fisiológicos pueden ocurrir en personas que viven a grandes alturas de modo que los efectos del fluoruro sobre la mineralización de sus tejidos se hace más exacerbada (Manji *et al.*, 1986 c).

De acuerdo a Gizaw (1996), las aguas termales en el *Main Ethiopian Rift Valley* (MER) son caracterizadas por altas concentraciones de sodio, de bicarbonato y de fluoruro y pH casi neutro a alcalino. El sodio, el bicarbonato y el fluoruro se correlacionan positivamente en las aguas. La alta tasa de desgasificación del dióxido de carbono es el motivo principal de la presencia de bicarbonato en el área. Éste, combinado con los ácidos volcánicos, el calentamiento geotérmico, el bajo calcio y la baja salinidad, es también una de las causas del alto contenido de fluoruros en la zona volcánica activa del Rift. Según los autores parece probable que la meteorización de las rocas y las emisiones volcánicas menores son responsables en una proporción de 80:20 de los excepcionalmente altos contenidos de fluoruros en las aguas naturales del MER. Más recientemente, Reimann y colaboradores (Reimann *et al.*, 2003) colectaron en la misma

región muestras de agua de consumo tanto de pozos profundos como de pozos someros, de manantiales de baja temperatura ($< 32\text{ }^{\circ}\text{C}$) como de manantiales termales ($> 36\text{ }^{\circ}\text{C}$) y de ríos, analizando un total de 70 parámetros. En términos de las directivas europeas el 78% de las muestras no superarían las disposiciones vigentes para aguas de consumo, valor que se incrementa al 86% si se considera el MAC propuesto por la Organización Mundial de la Salud para uranio. Excepto por el uranio, el elemento más problemático es el flúor, ya que 33 % de las muestras presentaron valores por encima de $1,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de hasta $11,6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fluoruros. La distribución geográfica de las muestras, con un cluster de todos los valores elevados en el centro de la parte etíope del Rift Valley sugiere, según los autores, un origen hidrotermal para esas altas concentraciones de fluoruros. Últimamente, en el mismo área de estudio, Rango *et al.* (2010) han caracterizado las aguas naturales, incluyendo manantiales, pozos termales, pozos de agua subterránea, ríos y lagos, considerando junto con el reconocido problema de fluoruros, la posible presencia de anomalías geoquímicas asociadas con elementos potencialmente tóxicos como As, U, Mo y B. Una descripción más detallada sobre los resultados de este trabajo en lo que refiere a las aguas subterráneas será presentada más adelante al considerar la dinámica de fluoruros en la zona saturada.

En general, los valores de fluoruros tan altos en la zona del Rift Valley africano han obligado a sus autoridades a establecer niveles guía muy superiores a los valores MAC establecidos por la Organización Mundial de la Salud. Así, por ejemplo en Tanzania, se ha establecido un “valor de conveniencia” de $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y en Etiopía un nivel guía de $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Los argumentos utilizados por las autoridades del Este de África, consisten en que la fluorosis moderada debida al uso por largo término de agua subterránea con elevados niveles de flúor es preferible al riesgo planteado por el uso de agua superficial bacteriológicamente contaminada o bien al el esfuerzo impuesto por tener que caminar muchos kilómetros para obtener una fuente alternativa de agua (Reimann y Banks, 2004)

La fluorosis es también un problema de salud ambiental prolongadamente no reconocido en México. Se estima que aproximadamente cinco millones de personas pueden estar expuestas a niveles elevados de fluoruros a través de su agua de consumo. Las concentraciones medias en localidades urbanas oscilan entre $1,5$ y $2,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pudiendo alcanzar concentraciones de hasta $7,8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ mientras que en poblaciones rurales, las medias varían entre $0,9$ y $4,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ alcanzando concentraciones de $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Diaz-Barriga *et al.*, 1997a en WHO, 2006)

Gutierrez Ojeda y Espinoza González (1990) llevaron a cabo un estudio hidroquímico, con particular atención en la presencia de fluoruros, en el agua subterránea del acuífero aluvial del Valle de Aguascalientes, en la zona Central de México. A partir del mismo establecieron que el origen más probable de la presencia de fluoruros en esta región es la disolución de minerales portadores de flúor, en especial la fluorita. Por otra parte, en cuanto a las concentraciones del ión, concluyeron que amplias zonas del acuífero tienen niveles por encima de $1,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, observándose los valores más elevados, mayores de $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, hacia el sudeste del Valle y de la ciudad de Aguascalientes. En la misma ciudad, Trejo Vázquez y Bonilla Petriciolet (2001) determinaron que setenta y tres pozos monitoreados presentaban una concentración menor o igual a $1,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valor máximo permisible establecido por las normas mexicanas vigentes. Sin embargo una evaluación del grado de exposición de la población

indicó que todas las dosis máximas sobrepasaron el nivel mínimo de riesgo establecido por la ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*); en consecuencia, sugirieron que el contenido de fluoruros del agua para consumo humano en esta ciudad debería reducirse a 0,69 mg.L⁻¹. En la misma publicación presentaron, además, el contenido de fluoruros mínimo y máximo presente en el agua potable de las siguientes ciudades del territorio mexicano: Hermosillo con tenores entre 0,2 y 7,8 mg.L⁻¹ de fluoruros, San Luis Potosí, con niveles entre 0,3 y 5,8 mg.L⁻¹, Salamanca, entre 0,6 y 6,5 mg.L⁻¹ y Durango entre 1 y 5,6 mg.L⁻¹. Más recientemente Trejo Vázquez *et al.* (2008) con objeto de ubicar en un contexto real las concentraciones de fluoruros en el agua que beben las personas y el nivel asociado de riesgo a su salud, realizaron una evaluación en la zona suroeste de la ciudad, en donde un estudio local señala que están presentes las más altas concentraciones de fluoruros en el agua, medidas en pozo. La cuantificación de fluoruros mostró que en esta zona de Aguascalientes las concentraciones de fluoruros exceden en más de 500% los límites permisibles por la normativa vigente. Los riesgos a la salud fueron evaluados conforme a la metodología epidemiológica convencional para contaminantes en el agua concluyendo que en la ciudad de Aguascalientes existe un severo problema de salud pública por ingestión excesiva de fluoruros, al menos en la parte de la ciudad que fue evaluada.

En la cuenca San Luis Potosí, se encuentran concentraciones elevadas de fluoruro, de aproximadamente 3,7 mg.L⁻¹, en el agua subterránea. La explotación del agua subterránea induce un flujo de agua fría, con bajo contenido de fluoruros, como también un flujo más profundo, termal, rico en flúor, en diversas proporciones. La mezcla de ambos flujos es dependiente del régimen de obtención, de la hidrogeología y de la operación y diseño de construcción de los pozos. De acuerdo a Carrillo Rivera *et al.* (2002), controlando la temperatura de colección del agua a boca de pozo a 28 - 30° C, puede ser producida una mezcla con un contenido de fluoruros cercano a 1,5 mg.L⁻¹

Hurtado-Jiménez, R. y J. Gardea-Torresdey (2005), por su parte, estimaron la exposición a fluoruros y los riesgos potenciales a la salud humana existentes en Los Altos de Jalisco, México. Para ello midieron la concentración de fluoruros en 105 pozos y seis tomas de agua potable, y estimaron la dosis de exposición y la ingestión total de fluoruros para: bebés de 10 Kg, niños de 20 Kg y adultos de 70 Kg. Así, determinaron que la concentración de fluoruros en las muestras de agua varió entre 0,1 y 17,7 mg.L⁻¹ y que el 45% de las muestras excede el límite permitido por la normatividad (1,5 mg.L⁻¹). La ingestión total y dosis de exposición a fluoruros estimados están en los rangos de 0,5-18,4 mg.día⁻¹ y 0,04-1,8 mg/kg.día, respectivamente. Concluyeron entonces que una parte importante de la población está expuesta a fluorosis dental, fluorosis esquelética y fracturas óseas y para reducir los riesgos se debe evitar el consumo de sal fluorada, pastas dentales con flúor y agua potable cuya concentración de fluoruros sea mayor de 0,7 mg.L⁻¹.

3.4.2 Regiones afectadas en Argentina

En Argentina, las principales provincias afectadas por la presencia natural de flúor en el agua subterránea son Buenos Aires, Córdoba, La Pampa, La Rioja, Santa Fe y San Luis (ENOHS, 2007). Sin embargo, y aunque la bibliografía es escasa, existen registros

puntuales de niveles elevados de fluoruros en pozos de algunas localidades de otras provincias, como por ejemplo, Chaco, Chubut, Santiago del Estero, Tucumán y Jujuy.

En general, las mayores concentraciones de flúor se presentan en las aguas subterráneas de algunas zonas de la llanura pampásica debido a la gran cantidad de arcillas, limos, arenas micáceas y loess con algunas intercalaciones de cenizas volcánicas que componen las formaciones Puelche y Pampeana.

Vainman (2006) en un relevamiento de niveles de flúor de todas las provincias argentinas reporta, entre los más elevados, valores de hasta 13 mg.L^{-1} en La Pampa, $4,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en Santa Fe, $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ en San Luis, $8,4 \text{ mg.L}^{-1}$ en Santiago del Estero, $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ en La Rioja, $4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ en Río Negro y $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ en Santa Cruz. Los datos consignados en esta recopilación como límite superior para las provincias de Buenos Aires ($2,0 \text{ mg.L}^{-1}$) y Córdoba ($2,6 \text{ mg.L}^{-1}$) son más bajos que los reportados en otros trabajos, como se comprobará a continuación.

Puche y Rigalli (2007) presentan un mapa confeccionado con datos obtenidos por Obras Sanitarias de la Nación, aclarando que el informe en el que se basa no cubre toda la superficie del país y que la exploración se concentró en áreas pobladas. El mismo se reproduce en la figura 3.4. El área marcada en negro indica concentraciones superiores a 3 mg.L^{-1} y revela el ingreso del mar en el territorio actual en épocas prehistóricas. En gris se marca el área con concentraciones entre 1 y 3 mg.L^{-1} . Los valores varían entre $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (en localidades cercanas a ríos de agua dulce) y 100 mg.L^{-1} (en algunos lugares de La Pampa y Santiago del Estero). De acuerdo a estos autores, el litoral argentino, que recibe agua de lluvia de la cuenca del Mato Grosso, tiene los niveles más bajos y la información referida a la región Patagónica es escasa.

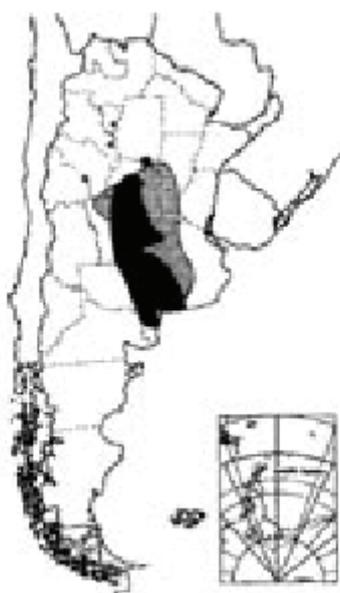


Figura 3.4 Distribución geográfica del contenido de flúor en aguas de la segunda napa en la República Argentina.

En negro: $> 3 \text{ mg.L}^{-1}$; gris: $1-3 \text{ mg.L}^{-1}$; blanco: $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$

FUENTE: Puche y Rigalli (2007)

3.4.2.1 Provincia de Buenos Aires

En la cuenca del arroyo Napostá Grande, Carrica (1998) resaltó la importancia de la evaluación de las concentraciones de fluoruros y presentó un mapa de isolíneas de ocurrencia, en el cual debido a la diversificación de los valores solo pudieron ser trazadas las curvas de isoconcentraciones correspondientes a 2 y 4 mg.L⁻¹. Las concentraciones mayores de 4 mg.L⁻¹ presentan una distribución errática, registrándose tenores de hasta 10 mg.L⁻¹ en algunas zonas de descarga próximas al arroyo. De acuerdo a las normas de potabilidad de OSBA (Obras Sanitarias de la provincia de Buenos Aires, organismo que por entonces regulaba los temas relacionados con los recursos hídricos provinciales), la curva de 2 mg.L⁻¹ señalaría aproximadamente el límite del área con aguas subterráneas aptas para consumo humano. En base al mapa presentado por el autor, esta curva se sitúa en la cuenca media, por encima de la localidad de García del Río en el borde oeste y aproximadamente a la altura de la localidad de Napostá en la divisoria este, con pronunciadas oscilaciones entre uno y otro extremo de la isolínea.

Fiorentino *et al.* (1998) determinaron las concentraciones de flúor en aguas subterráneas y elaboraron un mapa con su variación espacial en un sector del sudoeste de la provincia de Buenos Aires, delimitando un área de aproximadamente 45.800 Km² con un radio estimado de 200 Km alrededor de la ciudad de Bahía Blanca. Los resultados indican que, si bien está presente en la totalidad de la superficie, la proporción del área afectada es de un 52%, por lo que se considera una zona de riesgo restringiéndose su uso tanto para consumo humano como en agricultura. Dentro de dicha área el 28 % supera el límite admitido para ganadería. Comparando los resultados de Fiorentino *et al.* (1998) con los de Carrica (1998), si bien los mapas de isolíneas presentados por ambos autores se encuentran en distinta escala, pueden observarse disidencias respecto a las concentraciones en el área de la Cuenca del Arroyo Napostá Grande, con valores mucho más bajos en los resultados obtenidos por los primeros.

Carrica y Albouy (1999) evaluaron las variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en diversas localidades del partido de Puán, en la provincia de Buenos Aires. El agua del acuífero freático de la región presenta, en general, altas concentraciones de flúor y arsénico, las cuales limitan su potabilidad. Tales concentraciones se presentan sin seguir un patrón de distribución areal particular y con frecuencia, en forma independiente de la salinidad y profundidad del nivel acuífero explotado, el fenómeno estaría relacionado con la presencia y geoquímica de la fuente de aporte de estos iones, la hidrodinámica subterránea de cada sector y las variaciones climáticas. Los autores observaron una relación inversa entre la salinidad y la concentración de fluoruros y de nitratos lo que indicaría que la fuente de aporte de fluoruros se encuentra en la zona de aireación y/o en la porción superior de la zona saturada del acuífero.

Un estudio diagnóstico de las concentraciones de fluoruros en aguas subterráneas en el sudeste de la pampa subhúmeda fue conducido por Paoloni y colaboradores (Paoloni *et al.*, 2003) a fin de determinar su presencia, distribución espacial y concentración. La región evaluada incluye la ciudad de Coronel Dorrego y tiene una gran población rural y suburbana, que cuenta con el agua subterránea como su principal fuente para consumo humano y para usos agrícolas y de producción animal. Todo la región evaluada se ve afectada por la presencia de fluoruros, cuyas concentraciones oscilan en el rango de 0,9 a 18,2 mg.L⁻¹, con un valor medio de 3,8 mg L⁻¹. Solamente 2,9 % de las muestras analizadas se encontraron por debajo del valor guía de 1,5 mg L⁻¹ determinado por el Código Alimentario Argentino para consumo

humano. De acuerdo a los resultados obtenidos, la calidad del agua con propósitos de riego es afectada seriamente y el consumo animal de la misma debería ser restringido.

Otro caso en la región sudoeste de la provincia de Buenos Aires en el cual el agua subterránea es la única fuente de abastecimiento se presenta en la localidad de Saldungaray, ubicada en un sector pedemontano y cercana al valle fluvial del río Sauce Grande. Allí, Kruse y Ainchil (2003) determinaron que las concentraciones varían desde 0,2 a 5 mg.L⁻¹, si bien los valores típicamente oscilan entre 2 y 4 mg.L⁻¹ en el 90% de los datos. La concentración de fluoruro muestra una tenencia a disminuir con la dirección del flujo del agua subterránea y los valores entre 1 y 2 mg.L⁻¹ se observan en el área de descarga, en el río Sauce Grande. Las áreas con mayores niveles de fluoruros son coincidentes con los menores valores de iones calcio y bicarbonatos. Los mayores tenores por otra parte, coinciden con el aumento del espesor de los sedimentos (60 m) y la mayor profundidad del nivel freático (mayor de 20 m). En esta región, si bien existen actividades rurales, no se utilizan fertilizantes fosfatados. El incremento de fluoruros es asociado a los procesos naturales y su disolución puede ser relacionada a los vitroclastos derivados de cenizas volcánicas distribuidas en la unidad sedimentaria. En el área de mayores concentraciones de fluoruros, la profundidad del nivel freático (20 m) está localizada en el nivel medio de zonas mineralógicas de la unidad sedimentaria en la cual se encuentra el mayor porcentaje de ceniza volcánica. La concentración de fluoruros es menor en el área en el cual la profundidad del nivel es menor de 10 m, coincidiendo con el nivel superior de zonas mineralógicas con bajo porcentaje de vitroclastos. La infiltración es significativa en la región e incrementa hacia el este de la localidad, donde las pendientes topográficas son menores. En esta área la concentración de fluoruros disminuye y existe la adición de agua infiltrada que puede producir la dilución en el contenido de fluoruros. El aumento de la concentración de bicarbonatos con la dirección de flujo refleja la importancia de la infiltración.

3.4.2.2 Provincia de Córdoba

Cabrera *et al.* (2001) llevaron a cabo una investigación hidrogeoquímica, conectada con la presencia de iones fluoruro y arsénico, en el acuífero de la cuenca de Los Jagüeles, adyacente a las sierras de los Comechingones, en el sur de la provincia de Córdoba. Esta cuenca se considera típica de la Llanura Pampeana y se caracteriza por poseer la mayor parte de su área cubierta por sedimentos cuaternarios (Pleistoceno superior-Holoceno) de origen principalmente eólico y subordinadamente fluvial. El agua subterránea freática es la principal fuente para consumo humano y para todas las actividades que se desarrollan en la región si bien se halla contaminada por altas concentraciones de flúor y arsénico de origen natural. El acuífero freático tienen dos ambientes diferentes: un sector perimontano, con paleocanales y sedimentos con arena fina, media y gruesa y grava y un sector de planicie eólica, que incluye el área donde fluye el arroyo que le da nombre a la cuenca, caracterizada por limos, arenas finas, arcillas y calcretas y subordinadamente, arenas medias y gruesas. El área neta de recarga regional del acuífero es el área lindante a las sierras, si bien toda la cuenca es recargada por agua de lluvia de infiltración. El origen del arroyo es un afloramiento freático (área de descarga). Las elevaciones del nivel freático en la cuenca están en el

rango de 0-40 m por debajo de la superficie. Los análisis químicos efectuados en la cuenca indican que los sólidos totales disueltos en el agua subterránea oscilan entre 250 y 3.500 mg.L⁻¹, con una evolución geoquímica normal, causada por un incremento en la concentración de sales y un cambio en las facies aniónicas en la dirección de flujo, causado principalmente por la distancia recorrida, si bien existen variaciones locales por cambios litológicos. En las cuencas alta y media, el agua subterránea es del tipo bicarbonatada sódica mientras que en la cuenca baja es de tipo sulfatada sódica. Las más importantes reacciones que determinan la calidad química del agua son principalmente la disolución de sales y las reacciones redox. También ocurren reacciones de intercambio iónico (Na-Ca, OH-F), las cuales dependen principalmente de los sedimentos. Los contenidos de fluoruros en la cuenca, en muestras analizadas en pozos que toman agua de la parte superior del acuífero, fueron determinados entre 1,4 y 10,6 mg.L⁻¹, en todos los casos excediendo el límite establecido para el consumo humano en la región (1,3 mg.L⁻¹). En base a estudios previos, se considera que la fluorapatita, la mica, la hornblenda, las titanitas, las fluoritas y el vidrio volcánico son posibles fuentes de flúor. Además, se cree que la disolución de carbonato de calcio es responsable de la presencia de flúor puesto que permite que se produzcan el intercambio aniónico OH-F y el catiónico Na-Ca en las arcillas (dominan las illitas), liberando iones bicarbonato al ambiente; hipótesis que puede ser aplicada a una cuenca si el agua subterránea es de tipo bicarbonatado sódico con alto porcentaje de flúor. Los procesos de disolución, que tienden a ser muy lentos, son de menor importancia. Las comparaciones hechas entre el fluoruro y los diferentes elementos químicos analizados no muestra buenas correlaciones. Los resultados encontrados entre F⁻ y HCO₃⁻ (R²= 0,1705) y F⁻ y Na/Ca (R²= 0,5382) si bien poseen índices de correlación muy bajos, permiten una relación lineal entre las variables. Los sectores que presentan los mayores contenidos de fluoruros están relacionados a los más altos índices de Na/Ca, a un tipo de agua bicarbonatada y al predominio de materiales loésicos, los cuales tienen alto porcentaje de fluorapatita y vidrio volcánico y son parcialmente cementados con carbonato de calcio. La conjunción de todos esos factores está presente en la cuenca media. A pesar de la baja correlación positiva entre F y As (R²= 0,3815), en base a los mapas de distribución espacial puede interpretarse que ambos elementos tienen alta coincidencia en la cuenca media. Finalmente, se recomienda que en áreas rurales sean utilizadas técnicas domésticas para disminuir las concentraciones de flúor y arsénico; para el flúor se sugiere la técnica de adsorción por hidroxiapatita. En áreas urbanas se recomienda la técnica de ósmosis inversa, acompañada por la mezcla de aguas de diferente calidad.

Cabrera *et al.* (2005) realizaron un estudio estadístico descriptivo de carácter exploratorio del recurso hídrico subterráneo del sur de la provincia de Córdoba, a fin de evaluar a los elementos As y F en relación al fondo natural o línea de base hidroquímica. En función de estudios desarrollados en el proyecto BaSeLiNe de la Unión Europea (Manzano *et al.*, 2003 en Cabrera *et al.*, 2005; ver también: Nieto *et al.*, 2005) los autores adoptaron como definición operacional del fondo natural la utilización de la mediana como parámetro más ilustrativo del valor característico de un componente y los percentiles 2,3 % y 97,7 % para ilustrar su rango de variación ya que esto asegura que el 95,4 % de la población está dentro de ese rango. Consideraron, además, que en las poblaciones que no tienen distribución normal o lognormal, los valores anómalos ("outliers") pueden ser parte del fondo natural de la composición del agua y no el

resultado de contaminación antrópica. Respecto al flúor, los estudios realizados en veinte sectores del sur de Córdoba muestran un comportamiento que resalta por su gran variabilidad de la mediana (entre 1,3 y 7,5 mg.L⁻¹) destacándose el sector de la cuenca del arroyo Chaján (percentil 2,3 y 97,7% de 1,8 y 18 mg.L⁻¹ respectivamente), con una mediana de 7,5 mg.L⁻¹, sin outliers y valores máximos (18 mg.L⁻¹) dentro del intervalo de confianza y la de Río Cuarto, con la mediana más baja (1,3 mg.L⁻¹) con máximos fuera del intervalo de confianza cuyos tenores alcanzan los 15,1mg.L⁻¹. La variabilidad está determinada por la fuerte huella litológica ya que en esta área se distinguen dos ambientes hidrogeológicos diferentes, uno constituido por arenas gruesas y gravas de origen fluvial y otro que corresponde a la planicie eólica conformado por litologías de granulometrías finas de tipo loésicas. Los valores de F para el ambiente fluvial nunca son cero ya que los clastos de minerales de rocas ígneas y metamórficas aportan fluoruros en el orden de 1 mg.L⁻¹ o menos. En este trabajo se acompañan los datos hidrogeológicos con evidencias de fluorosis dental al Sur de Córdoba y además se hace mención a la existencia de casos HACRE (hidroarsenicismo crónico regional endémico). Por otra parte, sintetizando, los autores concluyen que “la provisión de agua de buena calidad a partir de captaciones bien ubicadas y diseñadas, sobre la base de investigaciones geológicas e hidrogeológicas locales, no requiere tratamiento y es la opción más barata” y que “los organismos internacionales y nacionales deberían revisar los criterios al establecer los valores límites de aptitud en agua de bebida asumiendo riesgos aceptables para diferentes tiempos de exposición compatibles con las realidades hidrogeológicas y socioeconómicas de la región, basándose en estudios epidemiológicos locales”.

Pérez Carrera, A. y A. Fernández Cirelli (2004) llevaron a cabo una investigación para determinar los niveles de arsénico y flúor en agua en el sudeste de la provincia de Córdoba con el fin de establecer su calidad para consumo animal. Para ello evaluaron la concentración de estos elementos en diversas localidades la región agroganadera en el Departamento de Unión, colectando en 32 tambos de la zona muestras de perforaciones que abastecen las instalaciones de ordeño y que son destinadas al consumo humano y animal. La fuente principal de agua de la zona es subterránea y proviene de perforaciones que extraen el agua de la capa freática (3 - 15 m de profundidad) o de perforaciones denominadas semisurgentes (80 - 150 m de profundidad). Un 40,6% de los establecimientos relevados utiliza agua de la capa freática, un 43,8% posee pozos semisurgentes, mientras que el 12,5% restante utiliza ambos tipos de perforaciones para abastecer a los animales. Sólo un establecimiento (3,1%) utiliza agua corriente de red, proveniente del río Tercero, como fuente de abastecimiento animal. Mediante los estudios realizados se comprobó que 84,2 % de las muestras provenientes de la capa freática y 5,6 % de las muestras de pozos semisurgentes superaron la concentración máxima de flúor recomendada en agua de bebida para bovinos (1 mg.L⁻¹). Los niveles de flúor en el agua de la capa freática oscilaron entre 600 y 10.000 µg.L⁻¹.

Ponce *et al.* (Rev. 2010) considerando que la comuna de Charbonier, ubicada en la cuenca hidrológica del Río San Marcos en las Sierras de Córdoba, presenta fluorosis endémica determinada por las concentraciones elevadas de fluoruros en el agua de bebida, evaluaron la calidad de las distintas fuentes de agua de la zona, tanto subterránea como superficial, que podrían usarse para abastecer a la población. Determinaron así que la composición iónica mayoritaria de las muestras de ambos tipos

de agua reúne los criterios de potabilidad para consumo humano, a excepción de la concentración de fluoruros que supera los límites recomendados por la OMS de 1mg.L^{-1} . Por lo tanto, concluyeron los autores, la estrategia de abastecer a la población de agua segura de otras fuentes aledañas a la población de Charbonier no puede implementarse, resultando necesario, entonces, aplicar en la zona métodos de desfluoridación del agua de bebida apropiados para entornos rurales.

3.4.2.3 Otras provincias

En la provincia de La Pampa, Goransky y Natale (1996) llevaron a cabo un trabajo con el objeto de definir un marco metodológico para establecer niveles guía y estándares locales de agua para consumo humano en función de las restricciones impuestas por la protección de la salud pública y de las factibilidades tecnológicas. En esta provincia el agua proviene de fuentes subterráneas con presencia de flúor y arsénico en concentraciones elevadas. Las concentraciones máximas de flúor (F^-) en agua para consumo humano fijadas por la Provincia de La Pampa están comprendidas en el rango $1,8 - 2,0 \text{mg.L}^{-1}$. En ese contexto, y en base a datos generados en el período 1982-1995 por la Administración Provincial del Agua, elaboraron una tabla con los márgenes de exposición para las concentraciones mediana y máxima en los distintos departamentos de la provincia, de la cual se extrajo la información presentada en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Concentraciones mediana y máxima de fluoruros en los departamentos de la provincia de La Pampa (sd: sin datos)

DEPARTAMENTO	CONCENTRACIÓN	
	MEDIANA [mg.L^{-1}]	MÁXIMA [mg.L^{-1}]
ATREUCO	1,3	3,6
CALEU CALEU	0,5	0,5
CAPITAL	1,5	1,7
CATRILO	2,4	2,4
CONHELO	1,7	3,4
CURACO	sd	sd
CHALILEO	sd	sd
CHAPALEUFU	3,5	4,4
CHICAL-CO	1,8	2,2
GUATRACHE	2,2	4,0
HUCAL	4,2	4,6
LIHUEL-CALEL	sd	sd
LIMAY-MAHUIDA	sd	sd
LOVENTUE	1,9	3,2
MARACO	2,0	2,7
PUELEN	0,4	0,8
QUEMU QUEMU	2,5	5,0
RANCUL	2,0	3,0
REALICO	1,2	4,6
TOAY	1,8	1,8
TRENEL	5,5	6,0
UTRACAN	2,1	3,7

FUENTE: Goransky y Natale (1996)

Respecto a la provincia de Santa Fe, la disponibilidad y la repartición de los recursos de agua subterránea están relacionadas con dos acuíferos llamados el Puelches y el Pampeano o Epipelches y varían entre la zona oriental, con mayor precipitación y más recarga, y la zona occidental, más árida y con menor recarga. La principal limitación a la explotación de estos recursos es la calidad de su agua. En la zona occidental se explota esencialmente el acuífero Pampeano. Corresponde a una capa freática libre que descansa directamente sobre niveles de agua fuertemente salinizada. Los recursos son difíciles de explotar porque cualquier sobre-extracción provoca la salinización y la contaminación por arsénico y flúor de las aguas (BM, 2000).

Si bien la bibliografía es escasa, en la provincia de San Luis ya desde mediados del siglo pasado han sido reportados niveles de flúor que exceden los límites admisibles para el consumo humano. Particularmente pueden citarse en la zona norte, la región de Quines, con valores de $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (González, 1957) y la región de San Francisco, con concentraciones de hasta 3 mg.L^{-1} (Pastore y González, 1954) y mayores en zonas circundantes a la capital provincial (Pastore y Ruiz Huidobro, 1952).

En la región centro-oeste de la provincia del Chaco el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento tanto para la zona urbana como para la zona rural. En dicha región se presentan elevadas concentraciones de arsénico y, ligada a las mismas, se observa la aparición de fluoruros. Con el fin de evaluar, comparar y analizar la posible correlación existente entre los niveles de flúor y arsénico hallados en esas aguas Osicka *et al.* (2002) llevaron a cabo el monitoreo de estos elementos en el área correspondiente a la Región del Domo Central de la provincia del Chaco. De acuerdo a sus resultados, la concentración de fluoruro en el agua subterránea se encuentra dentro de un rango que va de $0,05$ a $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ y el 38 % de las muestras analizadas presenta niveles por encima de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, el máximo valor permitido en agua de bebida en la región en estudio. El análisis de la correlación lineal entre la concentración de arsénico total y fluoruro en las muestras de aguas subterráneas presenta una correlación positiva ($r = 0,6614$; $p < 0,00$).

Warren *et al.* (2002) evaluaron en la localidad de Los Pereyras, en la cuenca del Río Sali (Provincia de Tucumán) los patrones de distribución de arsénico y de flúor en relación a la litología del acuífero y el flujo de agua subterránea con el fin de determinar las asociaciones hidroquímicas y sus implicaciones como posibles fuentes de materiales así como para considerar la posibilidad de fugas entre los acuíferos somero y profundo de la región. Estos dos principales acuíferos son cubiertos por sedimentos loésicos cuaternarios que se interdigitan con sedimentos aluviales más profundos. El acuífero somero no confinado comprende lentes de arena con sedimentos loésicos dominantes de unos 10 m de espesor y es conocido como el acuífero "loésico". Este acuífero es utilizado en las áreas rurales y como fuente doméstica. En Los Pereyras, los pozos domésticos usan bombas a generalmente menos de 40 m de profundidad. El nivel freático es generalmente somero pero puede encontrarse hasta 20 m bajo el nivel del suelo. La dirección de flujo subterráneo en Los Pereyras es incierta por escasez de mediciones. Algunas fuentes domésticas principalmente comunitarias (escuelas y riego) usan pozos de hasta 220 m del acuífero profundo, el cual es altamente productivo y tiene mejor calidad del agua. Este acuífero comprende delgadas y extensas arenas y gravas

cuaternarias y deviene artesiano hacia la mitad sur del área de estudio de los Pereyras. Los resultados muestran que el acuífero loésico contiene sodio como catión dominante y una gran variación tanto en la composición aniónica como en la salinidad, con características generalmente oxidantes y alcalinas y altas concentraciones de nitratos y sulfatos. El agua subterránea está saturada o sobresaturada respecto a calcita e insaturada respecto a fluorita, es de pobre calidad con valores de arsénico entre 20 y 758 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (promedio 279 $\mu\text{g.L}^{-1}$) y de fluoruros entre 0 y 8,3 mg.L^{-1} (promedio 1,6 mg.L^{-1}), con 33% de los pozos monitoreados con concentraciones por encima de 1,2 mg.L^{-1} . Las aguas subterráneas profundas alojadas en el acuífero aluvial tienen una composición más uniforme, de tipo sódico con mezcla de aniones, con carácter oxidante y alcalino y concentraciones de nitratos y sulfatos más moderadas que en el somero, mientras que el flúor está ausente. El loess de la región es químicamente equivalente a una dacita y la ceniza volcánica es riolítica. La concentración de As en el loess es de 43 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ mientras que en la capa volcánica es de 4,1 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$. Las concentraciones de flúor no son reportadas.

En cuanto a las aguas, en las muestras con presencia de fluoruros, se hallaron positivamente correlacionados con el pH pero no con la alcalinidad. Puede descartarse la apatita como una fuente de fluoruro ya que el fosfato estuvo ausente, excepto en dos, en todas las muestras analizadas. Arsénico y flúor no tienen fuentes únicas y comunes en el acuífero. Ambos presentan una relación bimodal, indicando dos fuentes de As: una asociada con la fuente de fluoruros y la otra de una fuente separada de arsénico. Ambos elementos ocurren en elevadas concentraciones en los 20 m superiores del acuífero somero, con ausencia de fluoruros por debajo de dicha profundidad. La distribución de fluoruros es muy variable, los pozos con elevado contenido de As también tienen elevado contenido de fluoruros, pero en general, arsénico y fluoruros están pobremente correlacionados.

En las aguas someras, ambos elementos pueden ser derivados de la meteorización de vidrio volcánico y minerales silicatados asociados, o por la desorción a partir de oxihidróxidos de hierro, cuando se alcanzan altos pH. No hay evidencia de que la evapotranspiración sea un proceso significativo en la evolución de la química del agua. La elevada alcalinidad deprime la actividad del calcio en la solución y por debajo de la constante de solubilidad de la calcita permitiendo que se alcancen mayores niveles de fluoruros. En contraste, el mayor contenido de calcio en el acuífero profundo limita la concentración de fluoruros bajo el control de solubilidad de la fluorita.

Scapini y Orfila (2005) han reportado en las aguas subterráneas de la provincia de Chubut concentraciones inferiores a 0,1 mg.L^{-1} especialmente en la zona cordillerana pero llegando hasta un máximo de 9,8 mg.L^{-1} en el Departamento de Mártires. La zona oriental es la que presenta mayor abundancia de valores altos, como por ejemplo en los Departamentos de Biedma y Ameghino.

Ávila Carreras *et al.* (2008) llevaron a cabo una investigación para determinar la presencia de fluoruros en aguas procedentes de vertientes y pozos cavados en la localidad de Rinconadillas de la Puna Jujeña, región en la cual se efectuó una determinación de sus niveles durante la década del '80. La evaluación se realizó sobre la totalidad de las fuentes de la localidad y sus alrededores y paralelamente en otras

localidades más alejadas (Purmamarca, Tumbaya, Volcán, San Salvador de Jujuy y Palpalá) las cuales no presentan fluoruros, para ser utilizadas como testigos. De las muestras recolectadas en Rinconadillas, el 82 % superó el límite máximo recomendado por el Código Alimentario Argentino mientras que menos del 10% se encontraron por debajo de lo reglamentado. Las concentraciones de esta zona fueron superiores a las registradas en las muestras testigo, determinándose diferencias significativas entre ambos grupos. Algunas de las concentraciones determinadas en este estudio fueron mayores a los registros previos y podrían indicar una variación creciente en el tiempo. Se ha observado que la población se ha dispersado en las cercanías a Rinconadillas con nuevas fuentes de aguas de bebida, que sólo reciben una eventual cloración, encontrándose también en la población del lugar una marcada fluorosis dental que debería ser evaluada clínica y epidemiológicamente.

Martín *et al.* (2003) en un trabajo acerca de la zonación hidrogeológica de la provincia de Santiago del Estero reportan concentraciones elevadas de fluoruros, con valores medios entre 3 y 6 mg.L⁻¹ en algunos sectores de la zona termal de Río Hondo, constituyendo ésta una región endémica en fluorosis. Valores que en algunos casos superan los límites permisibles son informados también en la región denominada del Chaco Ondulado.

3.5 Resumen del capítulo

El flúor es el más electronegativo de todos los elementos conocidos y el más reactivo. Raramente ocurre como elemento libre en la naturaleza y se combina para formar fluoruros, de modo que en los minerales se encuentra como ión (F⁻). Los únicos minerales de roca que tienen flúor como constituyente esencial en su fórmula son el topacio y la fluorita. Los otros minerales en los cuales el flúor es un componente esencial son minerales accesorios; ellos son la fluorapatita, la fluormica (flogopita), la criolita y la villaumita.

En aguas naturales las formas solubles más probables que adopta el flúor son el anión libre fluoruro (F⁻), el ácido fluorhídrico no disociado (HF) y sus complejos con aluminio, hierro y boro. Junto con el agua, el carbonato y el cloruro, el fluoruro es uno de los principales ligandos responsables de complejar los metales y mantenerlos en solución en las aguas naturales. Los fluoruros son encontrados en todas las aguas naturales en concentraciones variables. En las aguas subterráneas pueden ocurrir altas o bajas concentraciones, dependiendo de la naturaleza del material parental y de la presencia de minerales portadores de flúor.

En cuanto a su relación con la salud, el fluoruro tiene un significativo efecto de mitigación de las caries dentales y es aceptado que su presencia en ciertos niveles de concentración en aguas de consumo es benéfica. Óptimas concentraciones oscilan alrededor de 1mg.L⁻¹. Sin embargo, la ingestión crónica de concentraciones mucho mayores de 1,5 mg.L⁻¹ está ligada al desarrollo de la fluorosis dental y, en casos extremos, a la fluorosis esquelética. En Argentina, la cantidad permitida de flúor en el agua varía según la temperatura de la región. En los lugares fríos se recomienda 0,9

mg.L⁻¹ como límite inferior y 1,7 mg.L⁻¹ como límite superior. En los lugares cálidos el límite inferior debe ser 0,6 mg.L⁻¹ y el límite superior 0,8 mg.L⁻¹.

En cuanto a su comportamiento fisiológico, de una ingesta dada, el 80% aproximadamente es absorbido en el estómago e intestino delgado principalmente y el resto eliminado a través de las deposiciones. El flúor absorbido pasa al plasma sanguíneo y luego es distribuido a los diferentes tejidos, donde se mantiene en proporciones establecidas respecto a la concentración plasmática. La afinidad de los tejidos calcificados por el flúor es importante, determinando su retención persistente y acumulativa en el hueso, siendo mayor en los organismos en crecimiento.

La fluorosis esquelética se debe a una cantidad excesiva de fluoruro depositada en el esqueleto. El envenenamiento del fluoruro lleva al dolor severo, asociado con rigidez y movimientos restringidos de la espina cervical y dorsal y de las articulaciones y deformidades como cifosis, escoliosis, incluso paraplejia y cuadriplejia. Los pacientes de fluorosis pueden sufrir manifestaciones del tipo no-esquelético, de carácter neurológico, musculares, problemas en el tracto urinario, manifestaciones alérgicas y problemas gastrointestinales varios.

La fluorosis dental es un disturbio de desarrollo del esmalte dental, causado por exposiciones sucesivas a las altas concentraciones de fluoruro durante el desarrollo de diente, llevando al esmalte con un contenido mineral más bajo y porosidad creciente. La severidad de la fluorosis dental depende de cuando y durante cuánto tiempo ocurre la sobre exposición al fluoruro, de la respuesta individual, el peso, el grado de actividad física, los factores alimenticios y el crecimiento del hueso, sugiriendo que dosis similares del fluoruro pueden llevar a diversos niveles del fluorosis dental. Otros factores que pueden aumentar la susceptibilidad individual al fluorosis dental son la altitud, la desnutrición y la insuficiencia renal. Para determinar el grado de fluorosis en el esmalte dental, se utilizan índices, entre los cuales los más comúnmente utilizados son: el índice de Dean, el índice de Thylstrup-Fejerskov (TFI), el índice de fluorosis de la superficie dental (TSIF) y el índice DDE.

Los mecanismos biológicos responsables de la fluorosis pueden dividirse en diversos grupos, los cuales generan efectos secundarios a los cambios en el metabolismo del calcio sistémico, efectos sobre la composición de las proteínas matriciales cuando son segregadas, efectos sobre la nucleación y el desarrollo del cristal de la apatita y efectos sobre la hidrólisis de proteínas de la matriz del esmalte y la remoción desde el esmalte en desarrollo. Otros autores sugieren que el efecto cariostático del fluoruro puede ser asignado a su capacidad antibacterial, inhibiendo los procesos por los cuales las bacterias cariogénicas, *Streptococcus mutans* y *Lactobacillus*, metabolizan carbohidratos para producir ácido. Recientemente se ha propuesto un nuevo paradigma de acuerdo al cual la caries dental es inducida por bacterias endógenas y no exógenas. De este modo, el control de las caries dentales no es un problema simple, como la eliminación de un tipo de microorganismo o de la mejora de la resistencia dental. Este nuevo paradigma implica que las caries dentales realmente no pueden ser prevenidas pero pueden ser controladas por una multitud de intervenciones.

Se considera que el nivel seguro para el consumo diario de fluoruro es 0,05 a 0,07 mg F/Kg.día, nivel sobre el cual el riesgo de desarrollar fluorosis debido a la consumición crónica del fluoruro será evidente.

En cuanto a la sorción de flúor en suelos y en minerales han sido llevados a cabo diversos estudios. Ha sido reportada la liberación estequiométrica de OH de caolinita por fluoruros, determinándose que el flúor reemplaza los hidroxilos de la estructura de la arcilla. El fluoruro libera aluminio y OH hacia la solución a partir de diversos filosilicatos de arcillas y en hidroxíóxidos de aluminio amorfos, lo cual sugiere la degradación de la estructura del mineral. La formación de criolita luego del tratamiento de minerales de arcilla con F también justifica la idea de que el F no reemplaza simplemente los OH en la estructura sino que realmente la descompone. Por otra parte, el fluoruro desorbe completamente todo el P previamente sorbido sobre caolinita. La sorción de fluoruro sobre suelos ha sido descrita por las isothermas de adsorción de Langmuir y de Freundlich. La sorción de fluoruro aumenta con el contenido de arcilla, la materia orgánica y el aluminio amorfo y con la disminución de pH. También ha sido reportado que el aumento de la sorción de F resulta en la disminución de la relación de adsorción de sodio (SAR). La sorción de F es reversible en suelos ácidos pero presenta histéresis sobre suelos calcáreos. En suelos fuertemente ácidos ($\text{pH} < 4,5$) $\text{AlF}_3(\text{c})$ sería el mineral estable de flúor. A pH en el rango de 4,5 a 6,5, la fluorita (CaF_2) parece ser la fase estable mientras que en suelos alcalinos puede formarse fluoroflogopita, alcanzando su mayor estabilidad aproximadamente a pH 7. El agregado de CaO o CaCO_3 a un suelo probablemente impedirá la captación de fluoruros por el suelo. Los factores que influyen la sorción de fluoruros en arcillas incluyen el pH de la solución, el área superficial de las arcillas, el contenido de aluminio y la presencia de ciertos cationes intercambiables capaces de generar precipitados de fluoruros. Los hidróxidos metálicos adsorben iones fluoruro sobre diferentes sitios. A concentraciones bajas e intermedias es intercambiado por OH(H) de grupos superficiales simplemente coordinados. A altas concentraciones de flúor también son envueltos grupos OH doblemente coordinados mientras que a muy altas concentraciones y bajos pH puede generarse la precipitación de fluoruros. En ciertos suelos, a elevadas concentraciones de fluoruros y de sodio, se produce la remoción del flúor por la precipitación de criolita (Na_3AlF_6) desde la solución del suelo, la precipitación superficial de criolita y de otras especies de AlF, la adsorción de especies AlF_4^- y/o el atrapado de especies de AlF en el fluido intersticial. Altas concentraciones de fluoruros han sido observadas en áreas de caliza, pizarra purpúrea y arenisca/pizarra arcillosa, con una distribución dependiente de las propiedades regionales del basamento más que de aportes antropogénicos. La disminución de las concentraciones en los suelos superficiales tiene una estrecha relación con el contenido de arcilla y los contenidos de materia orgánica. La degradación del suelo y la erosión también juegan un rol importante en el movimiento del fluoruro, el cual es exportado a la superficie y a las aguas subterráneas. La variación de los contenidos de fluoruros resulta de la interacción de un número de factores, de los cuales los más importantes son aquellos relacionados a la disponibilidad de fluoruros y los que determinan el tiempo de residencia de los fluoruros disueltos en las aguas, siendo menos significativos la inyección por operaciones industriales, la precipitación atmosférica y la disolución de costras salinas. Los fluoruros generalmente se encuentran positivamente correlacionados con la concentración de sodio y con el pH. En cambio, muestran correlaciones negativas con los niveles de calcio. Diferentes relaciones han sido reportadas tanto respecto a los iones bicarbonato como a la temperatura del agua subterránea y a la profundidad de los pozos monitoreados. La interrelación entre concentraciones de los iones fluoruro, calcio y

bicarbonato puede ser representada en un esquema general que incluye las hipótesis de disolución, evaporación e intercambio iónico, el cual podría ser utilizado para explicar la génesis de aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros. La estrecha relación de F con As, U, Mo, B y V probablemente sugiere su origen geogénico común a partir del vidrio volcánico.

Las aguas subterráneas con alto contenido de fluoruros se encuentran en muchas partes del mundo en desarrollo y muchos millones de personas cuentan con agua subterránea con concentraciones por encima del nivel guía determinado por la Organización Mundial de la Salud. Las áreas más afectadas son las partes áridas del norte de China (Inner Mongolia), la India, Sri Lanka, la zona oeste de África (Ghana, Costa de Marfil, Senegal), el norte de África (Argelia), Sudáfrica, este de África, en el Gran Valle del Rift (Kenia, Uganda, Tanzania, Etiopía), el norte de México y la región central de Argentina. En principios de los 80, fue estimado que alrededor 260 millones de personas de todo el mundo (en 30 países) bebían agua potable con más de 1 mg.L^{-1} de fluoruros.

En Argentina, las principales provincias afectadas por la presencia natural de flúor en el agua subterránea son Buenos Aires, Córdoba, La Pampa, La Rioja, Santa Fe y San Luis. Sin embargo, y aunque la bibliografía es escasa, existen registros puntuales de niveles elevados de fluoruros en algunas localidades de otras provincias, como por ejemplo, Chaco, Chubut y Jujuy.

Bibliografía consultada

- Abanto Alvarez, J., K.M.P.C. Rezende, S.M. Salazar Marocho, F.B.T. Alves, P. Celiberti y A.L. Ciamponi (2009) Dental fluorosis: Exposure, prevention and management. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 14 (2):E103-7
- Abdelgawad, A.M., K. Watanabe, S. Takeuchi y T. Mizuno (2009) The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami area, Japan – Mineralogy and geochemistry implications. *Engineering Geology* 108: 76-85
- Apambire, W.B., D.R. Boyle y F.A. Michel (1997) *Cases and solutions: Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana*. *Environmental Geology* 33 (1) 13-24
- Avila Carreras, N.M., S.S. Farias, G. Bianco, M.G. Bovi Mitre (2008) Determinación de fluoruro en aguas de Rinconadillas (provincia de Jujuy). *Acta Toxicologica Argentina* 16 (1)
- Baran, E.J. (1992) La Nueva Farmacoterapia Inorgánica. XIII. Fluoruros inorgánicos utilizados en la prevención de caries. *Acta Farmacológica Bonaerense* 11(2): 93-102
- Barrow, N.J. y T.C. Shaw (1977) The slow reactions between soil and anions: 6. Effect of time and temperature of contact on fluorine. *Soil Science* 124 (5) 265-278
- Bauer, W.H. (1945) Experimental chronic fluorine intoxication: effect on bones and teeth. *American Journal of Orthodontics and Oral Surgery* 31(12) 700-719
- Bawden, J.W., M.A. Crenshaw, J.T. Wright y R.Z. LeGeros (1995) consideration of possible biologic mechanisms of fluorosis. *Journal of Dental Research* 74 (7) 1349-1352
- BFS (2004) The extent of water fluoridation, One in a Million: The facts about water fluoridation, 2nd, 55–80. The British Fluoridation Society; the UK Public Health Association; the British Dental Association; the Faculty of Public Health. <http://bfsweb.org/One%20in%20a%20million/7%20extent.pdf>
- BGS (2003) Water Quality Fact Sheet: Fluoride. British Geological Survey. Water Aid- International site. (http://www.wateraid.org/documents/plugin_documents/fluoride1.pdf.pdf)
- Bharati, P., A. Kubakaddi, M. Rao y R.K. Naik (2005) Clinical symptoms of dental and skeletal fluorosis in Gadag and Bagalkot Districts of Karnataka. *Journal of Human Ecology* 18 (2): 105-107
- BM (2000) Banco Mundial: Argentina Water Resources Management, Policy Issues and Notes. Thematic Annexes Volume III
- Boivin, G., P. Chavassieux, M. C. Chapuy, C. A. Baud y P. J. Meunier (1989) Skeletal fluorosis: Histomorphometric analysis of bone changes and bone fluoride content in 29 patients. *Bone* 10 (2) 89-99
- Bowden, G.H.W (1990) Microbiology of root surface caries in humans. *Journal of Dental Research* 69 (5): 1205-1210
- Bower, C.A. y J.T. Hatcher (1967) Adsorption of fluoride by soils and minerals. *Soil Science* 103 (3) 151-154
- Browne, D., H Whelton y D. O'Mullane (2005) Fluoride metabolism and fluorosis. *Journal of Dentistry* 33: 177-186
- Bykov, G.V. y R.B. Dobrotin (1968) Calculation of the electronegativity of fluorine from thermochemical data. *Russian Chemical Bulletin* 17 (10) 2269-2271. (<http://www.springerlink.com/content/jt32668840664855>)
- Cabrera, A., M. Blarasin y G. Villalba (2001) Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine Pampean Plain. *Journal of Environmental Hydrology* 9 (6)1-9
- Cabrera, A., M. Blarasin, E. Matteoda, G. Villalba y M. L. Gómez (2005) Composición química del agua subterránea en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica o fondo natural en referencia a arsénico y flúor. Sitio Argentino de Producción animal (<http://www.produccion-animal.com.ar>)

- Carrica J.C. y E.R. Albouy (1999) Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en localidades del partido de Puan, provincia de Buenos Aires. Serie Correlación Geológica N° 13 Hidrología Subterránea II Congreso Argentino de Hidrogeología.
- Carrica, J. (1998) Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Biblioteca Central de la Universidad Nacional del Sur.
- Carrillo-Rivera, J.J., A. Cardona y W.M. Edmunds (2002) Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. *Journal of Hydrology* 261 (1-4) 24-47
- Chatterjee, M.K. y N.K. Mohabey (1998) Potential fluorosis problems around Chandidongri, Madhya Pradesh, India. *Environmental Geochemistry and Health* 20 (1): 1-4
- Chhabra, R., A. Singh y I.P. Abrol (1980) Fluorine en sodic soils. *Soil Science Society of America Journal* 44: 33-36
- Datta, P.S., D.L. Deb y S.K. Tyagi (1996) Stable isotope (^{18}O) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 24: 85-96
- Dickman, S.R. y R.H. Bray (1941) Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride. *Soil Science* 52: 263-273
- Dissanayake, C.B. (1991) The fluoride problem in the ground water of Sri Lanka — environmental management and health. *International Journal of Environmental Studies* 38 (2 & 3) 137 – 155
- Elrashidi, M.A. y W.L. Lindsay (1985) Solubility relationships of fluorine minerals in soils. *Soil Science Society of America Journal* 49: 1133-1136
- Elrashidi, M.A. y W.L. Lindsay (1986) Solubility of aluminium fluoride, fluorite, and fluorophlogopite minerals in soils. *Soil Science Society of America Journal* 50: 594-598
- ENOHS (2007) Ente Nacional de Obras Hídricas de Saneamiento (http://www.frbb.utn.edu.ar/frbb/images/stories/frbb/materias/ingenieria_sanitaria/ENOHSa_Remocion_Fluor.pdf)
- FFR (2002) Fluoridation Forum Report. Dublin, Irlanda. 296 pp. http://www.dohc.ie/publications/pdf/fluoridation_forum.pdf?direct=1
- Florentino, C.E., M.E. Sequeira, J.D. Paoloni y N. Echeverría (1998) Detección y distribución de arsénico, flúor y boro en aguas subterráneas regionales. Mapas de Riesgo. Congreso Nacional del Agua, Santa Fe, 71-79
- FNB (1997) Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Fluoride dietary reference intakes: calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D, and fluoride. Washington D.C.: National Academy Press 288-313 (<http://pi.oregonstate.edu/infocenter/minerals/fluoride/>)
- Gaciri, S.J. y T.C. Davies (1993) The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *Journal of Hydrology* 143: 395-412
- Genxu, W y C. Guodong (2001) Fluoride distribution in water and the governing factors of environment in arid north-west China. *Journal of Arid Environments* 49: 601-614
- Gizaw, B. (1996) The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system. *Journal of African Earth Sciences* 22 (4) 391-402
- González, R.R.L. (1957) Descripción geológica de la Hoja 22g -Quines – Provincia de San Luis. Carta Geológica- Económica de la República Argentina. Dirección Nacional de Minería- Boletín N° 87
- Goransky, R. y O. Natale (1996) Bases metodológicas para el establecimiento de normas locales de calidad de agua para consumo humano. Informe Final. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación Instituto Nacional De Ciencia y Técnica Hídricas.

- Grobleri, S.R., A.J. Louw y T.J. van Kotze (2001) Dental fluorosis and caries experience in relation to three different drinking water fluoride levels in South Africa. *International Journal Paediatric Dentistry* 11 (5): 372-379
- Guo, Q., Y. Wang, T. Ma y R. Ma (2007) Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of Geochemical Exploration* 93: 1-12
- Gupta, M.K., V. Singh, P. Rajwanshi, M. Agarwal, K. Rai, S. Srivastava, R. Shrivastav y S. Dass (1999) Groundwater quality assessment of Tehsil Kheragarh, Agra (India) with special reference to fluoride. *Environmental Monitoring and Assessment* 59(3):275-285
- Gupta, R.K., R. Chhabra y I.P. Abrol (1982) Fluorine adsorption behavior in alkali soils: relative roles of pH and sodicity. *Soil Science* 133 (6) 364-368
- Gupta, S., S. Banerjee, R. Saha, J.K. Datta y N. Mondal (2006) Fluoride geochemistry of groundwater in Nalhati-1 Block of the Birbhum District, West Bengal, India. *Fluoride* 39(4)318-320
- Gutierrez Ojeda, C. y C. Espinosa González (1990) Origen y evolución del flúor en el acuífero aluvial del Valle de Aguascalientes, México. 4º Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea: 1229-1245
- Handa, B.K. (1975) Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India. *Ground water* 13 (3) 275-281
- Harikumar, P.S., K. Madhavan y A.B. Khan (2000) Water quality problems of Kerala with special reference to fluoride. *Ecology, Environment and Cons.* 6 (2): 245-249
- Harrington, L.F., E.M. Cooper y D. Vasudevan (2003) Fluoride sorption and associated aluminum release in variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science* 267: 302-313
- Harrison, P.T.C. (2005) Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry* 126: 1448-1456
- Heller, K.E., S.A. Eklund y B.A. Burt (1997) Dental caries and dental fluorosis at varying water fluoride concentrations. *Journal of Public Health Dentistry* 57 (3) 136-143
- Hiemstra, T. y W.H. Van Riemsdijk (2000) Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *Journal of Colloid and Interface Science* 225, 94-104
- Huang, P.M. y M.L. Jackson (1965) Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils. *Soil Science Society America Proceedings* 29: 661-665
- Hurtado-Jiménez, R. y J. Gardea-Torresdey (2005) Estimación de la exposición a fluoruros en Los Altos de Jalisco, México. *Salud Publica de México* 47 (1) 58-63.
- Jacks, G., P. Bhattacharya, V. Chaudhary y K.P. Singh (2005) Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry* 20: 221-228
- Kau, P.M.H., D.W. Smith y P. Binning (1998) Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma* 84 (1-3) 89-108
- Kruse, E. y J. Ainchil (2003) Fluoride variations in groundwater of an area in Buenos Aires Province, Argentina. *Environmental Geology* 44: 86-89
- Kundu, M.C., B. Mandal y G.C Hazra (2009) Nitrate and fluoride contamination in groundwater of an intensively managed agroecosystem: A functional relationship. *Science of the Total Environment* 407:2771-2782
- Kundu, N., M.K Panigrahi, S. Tripathy, S. Munshi, M.A. Powelly B.R. Hart (2001) Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India. *Environmental Geology* 41: 451-460
- Levi, S., L. Zilberman, H. Sarnat, E. Amir, A. Frumin y M. Friedman (1983) Fluoride: an essential or poison element. *Journal of Fluorine Chemistry* 23 (5) 447

- Levi, S.M., F.J. Kohout, N. Guha-Chowdhury, M.C. Kiritsy, J.R. Heilman y J.S. Wefel (1995) Infants' Fluoride intake from drinking water alone, and from water added to Formula, Beverages, and Food. *Journal of Dental Research* 74 (7): 1399-1407
- Madhavan, N. y V. Subramanian (2002) Fluoride in fractionated soil samples of Ajmer district, Rajasthan. *Journal of Environmental Monitoring* 4:821-822
- Madhavan, N. y V. Subramanian (2003) The fluoride problem in Ajmer District, Rajasthan. Recent trends in hydrogeochemistry, edited by A.L. Ramanathan and R. Ramesh, Capital Publishing Company, New Delhi (ISBN 81-85589-12-7) pp. 167-172
- Manji, F., V. Baelum y O. Fejerskov (1986 a) Dental fluorosis in an area of Kenya with 2 ppm fluoride in the drinking water. *Journal of Dental Research* 65 (5) 659-662
- Manji, F., V. Baelum, O. Fejerskov y W. Gemert (1986 b) Enamel changes in two low-fluoride areas of Kenya. *Caries Research*, 20, 371-380
- Manji, F., V. Baelum y O. Fejerskov (1986 c) Fluoride, altitude and dental fluorosis. *Caries Research*, 20, 473-480
- Martín, R.A., J. Cortes, A. del R. Storniolo y J.M. Thir (2003) Zonificación hidrogeológica de Santiago del Estero (<http://www.agrociga.com.ar/documentos/Hidrogeologia.pdf>)
- Mavrogordato, T. (1951) The preventive role of fluorine against caries. *Journal of Dental Research* 30 (2) 225-228
- McCaffrey, L.P. (1995) Distribution and origin of high fluoride groundwater in the Western Bushveld Area. *Fluoride and Fluorosis: The Status of South African Research*, 2
- Mc Clure F.J. y R.C. Likins (1951) Fluorine in human teeth studied in relation to fluorine in the drinking water. *Journal of Dental Research* 30 (2) 172-176
- Meenakshi, V.K. Garg, Kavita, Renuka y Anju Malik (2004) Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis. *Journal of Hazardous Materials* 106B 85-97
- Misra, A.K. y A. Mishra (2007) Study of quaternary aquifers in Ganga Plain, India: Focus on groundwater salinity, fluoride and fluorosis. *Journal of Hazardous Materials* 144: 438-448
- Morshina, T.N. (1980) Fluorine adsorption by soils. *Soviet Soil Science* 12:413-416 (Traducido de *Pochvovedeniye*, 1950, No. 8: 69-73)
- Neal, C. (1989) Fluorine variations in welsh streams and soil waters. *The Science of the Total Environment* 80: 213-223
- Nieto, P., E. Custodio y M. Manzano (2005) Baseline groundwater quality: a European approach. *Environmental Science & Policy* 8 399-409
- Noda, T. y R. Roy (1956) OH-F exchange in fluorine phlogopite. *American Mineralogist*, 41, 929-932
- Ockerse, T. (1943) Areas in South Africa The Chemical composition of enamel and dentin in high and low caries. *Journal of Dental Research* 22; 441 (<http://jdr.sagepub.com/cgi/content/refs/22/6/441>)
- Omueti, J.A.I. y R.L. Jones (1977) Fluoride adsorption by Illinois soils. *Journal of Soil Science*, 28, 564-572
- Osicka, R.M.; N.S. Agulló, C.E. Herrera Aguad, y M.C. Jiménez (2002) Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del domo central de la provincia del Chaco. (http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/salud_ambiente/File/Aguas%20Arsenicales%20y%20con%20Fluor%20en%20Chaco%20Central.pdf)
- Ortiz Ruiz, P. (2001) Efectos deletéreos de la administración oral de flúor. (<http://www2.udec.cl/~ofem/remedica/VOL2/fluor/fluor.htm>)

- Paoloni, J.D., Fiorentino, C.E., Sequeira, M.E. (2003) Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid pampa, Argentina. *Environmental Toxicology* 18(5) 317-320
- Pastore, F. y O.J. Ruiz Huidobro (1952) Descripción geológica de la Hoja 24g – Saladillo (San Luis). Carta Geológica- Económica de la República Argentina. Dirección Nacional de Minería- Boletín N° 78
- Pastore, F. y R.R.L. González (1954) Descripción geológica de la Hoja 23g – San Francisco (San Luis). Carta Geológica- Económica de la República Argentina. Dirección Nacional de Minería- Boletín N° 80
- Pauling, L. (1939) *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press. 429 pp
- Peek, D.C. y V.V. Volk (1985) Fluoride sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of America Journal* 49:583-586
- Pérez Carrera, A. y A. Fernández Cirelli (2004) Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Bell Ville, Pcia. de Córdoba). *Revista Investigación Veterinaria (INVET)*, 6:1, 51-59
- Perrott, K.W., B.F.L. Smith y R.H.E. Inkson (1976) The reaction of fluoride with soils and soil minerals. *Journal of Soil Science*, 27, 58-67
- Pitter, P. (1985) Forms of occurrence of fluorine in drinking water. *Water Research* 19 (3) 281-284
- Pittwell, L.R. (1974) Metals coordinated by ligands normally found in natural waters. *Journal of Hydrology* 21: 301-304
- Ponce R.H., M.E. Piñas, M.E. Barteik, D. Galván, C. Faiad, C. Fuente, I. Nicollier, M. Barrionuevo, Y. Stupar, M. Vesco, J.J. Iriarte, K. Lekomte, G. García y R. Gallará (Rev. 2010). Agua de bebida sin flúor en una zona de fluorosis endémica: de la investigación a la acción. Revisado 06-02-10 (http://www.extension.unc.edu.ar/3-foro...en.../agua_de_bebida_sin_fluor.pdf)
- Puche, R.E. y A. Rigalli (2007) El flúor alrededor nuestro. *Actualizaciones en Osteología*, Vol. 3 - N° 1
- Rango, T., G. Bianchini, L. Beccaluva y R. Tassinari (2010) Geochemistry and water quality assessment of central Main Ethiopian Rift natural waters with emphasis on source and occurrence of fluoride and arsenic. *Journal of African Earth Sciences*, doi:10.1016/j.jafrearsci.2009.12.005
- Rafique, T., S. Naseem, T.H. Usmani, E. Bashir, F.A. Khan y M.I. Bhangar (2009) Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials* 171: 424-430
- Reimann, C., K. Bjorvatn, B. Frengstad, Z. Melaku, R. Tekle-Haimanot y U. Siewers (2003). Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I-data and health aspects. *The Science of the Total Environment* 311: 65-80
- Reimann, C y D. Banks (2004) Setting action levels for drinking water: Are we protecting our health or our economy (or our Backs!)? *Science of the Total Environment* 332: 13-21
- Romo, L.A. y R. Roy (1957) Studies of the substitution of OH⁻ by F⁻ in various hydroxylic minerals. *American Mineralogist*, 42: 165-177
- Savas, S., M. Cetin, M. Akdogan y N. Heybeli (2001) Endemic fluorosis in Turkish patients: relationship with knee osteoarthritis. *Rheumatology International* 21 (1): 30-35
- Saxena, V.K. y S. Ahmed (2001) Cases and solutions: Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. *Environmental Geology* 40 (9) 1084-1087
- Scapini M.C. y J.D. Orfila (2005) Características de las aguas subterráneas de la provincia del Chubut. (<http://www.produccion-animal.com.ar>)
- Semmens, B. y A.B. Meggy (1966) The reaction of kaolin with fluorides. I. Effect of neutral and acid sodium fluoride solutions. *Journal of Applied Chemistry* 16: 122-125

- Sinha, A.K (2002) Fluoride concentration in ground water- focus on arid regions of Rajasthan, India. *Groundwater and Human Development*. Bocanegra, E., Martínez, D., Massone, H (Eds.) pp. 1812-1818
- Singh, P.P., M.K. Barjatiya, S. Dhing, R. Bhatnagar, S. Kothari, y V. Dhar (2001) Evidence suggesting that high intake of fluoride provokes nephrolithiasis in tribal populations. *Urology Research* 29 (4): 238-244
- Spittle, B. (1993) Allergy and hypersensitivity to fluoride. *Fluoride* 26 (4) 267-273
- Susheela, A.K., A. Kumar, M. Bhatnagar y R. Bahadur (1993) Prevalence of endemic fluorosis with gastrointestinal manifestations in people living in some north-indian villages. *Fluoride* 26 (2) 97-104
- Tracy, P.W., C.W. Robbins y G.C. Lewis (1984) Fluorite precipitation in a calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal* 48: 1013-1016
- Travi, Y. y A. Faye (1992) Fluoride in Paleocene aquifer in Senegal: an example of the contamination of a confined aquifer by its roof zone, aggravated by intensive exploitation. *Select papers on aquifer overexploitation*, vol. 3, 23rd. Int. Cong. IAH – J. Simmers, F. Villarroja y L.F. Rebollo (Editors)
- Trejo Vázquez, R., J.R. Treviño Díaz y E. García Díaz, (2008) Contaminación aguda por fluoruros en Aguascalientes. *Conciencia Tecnológica*, Núm. 36, julio-diciembre, pp. 11-14
- Trejo-Vázquez, R.y A. Bonilla-Petriciolet (2001) Exposición a fluoruros del agua potable en la ciudad de Aguascalientes, México *Revista Panamericana de la Salud Pública* 10(2) 108-113
- Trumbo P, A.A.Yates, S. Schlicker, M. Poos (2001) Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. *Journal of the American Dietetic Association*. 101(3):294-301.
- USEPA (2001) United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. EPA 816-F-01-007
- USEPA (2003) United States Environmental Protection Agency. National Secondary Drinking Water Standards. EPA 816-F-03-016
- Vainman, A.S. de (2006) Flúor y prevención de caries en los niños (Texto resumido). Actualizaciones en Pediatría Ambulatoria Área de Trabajo Actualizaciones Comité Nacional de Pediatría Ambulatoria – SAP. http://www.sap.org.ar/staticfiles/organizacion/comitesnacionales/ped_amb/Fluor_resumen.pdf
- Valenzuela-Vásquez, L., J. Ramírez-Hernández, J. Reyes-López, A. Sol-Uribe y O. Lázaro-Mancilla (2006) The origin of fluoride in groundwater supply to Hermosillo City, Sonora, México. *Environmental Geology* 51: 17–27
- Wang, X. C., K. Kawahara y X.-J. Guo (1999) Fluoride contamination of groundwater and its impacts on human health in Inner Mongolia area. *Journal Water SRT - Aqua* 48: 146-153
- Warren, C., W. Burgess y M.G. García (2002) Arsenic and fluoride in quaternary loess and alluvial aquifers at Los Pereyras, Tucumán, Argentina. *Groundwater and Human Development*. Bocanegra, E. Martínez, D. Massone, H (Eds.) pp 722-730
- WHO (1993). World Health Organization. Guidelines for drinking water quality.
- WHO (2006) World Health Organization. Fluoride in drinking-water by J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, L. Fewtrell and Y. Magara. ISBN: 1900222965. Published by IWA Publishing, London, UK.
- Xiong, X.Z., J.L. Liu, W.H. He, T. Xia, P. He, X.M. Chen, K.D. Yang y A.G. Wang (2007) Dose-effect relationship between drinking water fluoride levels and damage to liver and kidney functions in children. *Environmental Research* 103(1):112-6
- Yang, Z. y R.W. Smith (1995) Interaction of dilute fluoride solutions with soils. *Water-Rock interaction*. Kharaka & Chudaev. Balkema, Róterdam, 365-368
- Zhu, L., H.H. Zhang, B. Xia y D.R. Xu (2007) Total fluoride in Guangdong soil profiles, China: Spatial distribution and vertical variation. *Environmental International* 33: 302-308