

Co-ocurrencia de uranio, vanadio y molibdeno en acuíferos chaco-pampeanos (Argentina): fuentes, movilidad y procesos de concentración en diversas cuencas

Hugo B. Nicolli^{1,2}, Jorge E. Rusansky¹, María del C. Blanco³, Ofelia C. Tujchneider^{2,4}, Jorge W. García⁵, Carlos M. Falcón⁵, Jochen Bundschuh⁶, Marta del C. Paris⁴, Juan D. Paoloni², Mario E. Sequeira⁷ y Nilda Amiotti³

¹ Instituto de Geoquímica (INGEOQUI), Av. Ricardo Balbín 3100, (B1663NER) San Miguel, prov. de Buenos Aires, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.

³ Departamento de Agronomía, Universidad Nacional del Sur, Altos de Palihue, (B8001ZAB) Bahía Blanca, prov. de Buenos Aires, Argentina.

⁴ Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas (FICH), Universidad Nacional del Litoral, C. Universitaria, C.C. 217, (3000) Santa Fe, Argentina,

⁵ Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán, Miguel Lillo 205, (T4000JFE) San Miguel de Tucumán, Argentina,

⁶ University of Southern Queensland; Toowoomba, Australia

⁷ Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, CERZOS, Altos del Palihue, (B8000) Bahía Blanca, prov. de Buenos Aires

Mail de contacto: hbnicolli@gmail.com

RESUMEN

Concentraciones anómalas de uranio (U), vanadio (V) y molibdeno (Mo), asociadas con arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Chaco-Pampeana generan toxicidad que limitan su utilización e ingesta. Se muestran resúmenes estadísticos para las cuencas del río Salí y de Burruyacú (Tucumán), la llanura centro-norte de Santa Fe, las llanuras sudoriental de Córdoba, norte de La Pampa y sudeste de Buenos Aires. En acuíferos someros de la cuenca del río Salí, los máximos de U, V y Mo son, respectivamente: 125, 300 y 727 μgL^{-1} ; (medianas: 14,2, 77,3 y 10,9 μgL^{-1} , respectivamente). En sedimentos (mg kg^{-1}): 12,4, 99,0 y <2, respectivamente (medianas: 3,88, 85,0 y <2, respectivamente). Estas concentraciones están relacionadas con disolución de vidrio volcánico, lixiviación de sedimentos loésicos, sorción sobre superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn, y desorción a valores de pH más altos, con formación de iones complejos estables, con alta movilidad.

Palabras clave: Acuíferos chaco-pampeanos, Calidad del agua subterránea, Oligoelementos contaminantes, Distribución de uranio, vanadio y molibdeno en sedimentos loésicos y aguas subterráneas.

ABSTRACT

Anomalous concentrations of uranium (U), vanadium (V) and molybdenum (Mo), associated to arsenic (As) in groundwater from the Chaco-Pampean Plain causes toxicity, therefore utilization and consumption must be restricted. Statistical summaries from the Salí river and Burruyacú basins (Tucumán), the northern-central plain of Santa Fe, and the southeastern plains of Córdoba, northern La Pampa and southeastern Buenos Aires were shown. In shallow aquifers from the Salí river basin maxima concentrations of U, V and Mo are respectively: 125 μgL^{-1} , 300 μgL^{-1} , 727 μgL^{-1} (medians: 14.2, 77.3 and 10.9 μgL^{-1} respectively). In sediments (mg kg^{-1}): 12.4, 99.0 and <2 (medians: 3.88, 85.0 and <2). Such concentrations are related to the volcanic-glass dissolution and leaching of loess-like sediments, sorption onto surface from Al-, Fe- and Mn oxides and oxihydroxides, and desorption at higher pH values and formation of stable complex-ions with high mobility.

Keywords: Chaco-Pampean aquifers, Groundwater quality, Contaminant trace-elements, Distribution of uranium, vanadium and molybdenum in loess-like sediments and groundwater.

Introducción

Las cuencas en las que se encuentran acuíferos oxidantes, cuyas aguas subterráneas están caracterizadas por arsénico disuelto (As) en altas concentraciones, se distribuyen en todos los continentes dependiendo de: (i) disponibilidad de fuentes primarias y secundarias de As; (ii) propiedades fisicoquímicas del agua (pH, potencial redox, concentraciones y fuerzas iónicas, concentración de materia orgánica, etc.); y (iii) procesos de interacción entre las fases sólidas y fluidas. Además, las concentraciones de As dependen de características específicas del clima, la geomorfología, la caracterización tectónica y geológica de las cuencas, los regímenes hidrológicos y paleohidrogeológicos, las interacciones agua superficial/subterránea y el régimen de explotación. Estos factores determinan, mayoritariamente, las especies de As presentes en la fase fluida, su adsorción en la fase sólida y la regulación de su transporte en la fase acuosa. Por otra parte, climas áridos y/o semiáridos pueden contribuir significativamente a la génesis de aguas subterráneas ricas en As debido a evaporación, fenómeno verificado en múltiples áreas de la Llanura Chaco-Pampeana, la región más extensa de la Argentina (más de 1 millón de km²) cuyo desarrollo socio-económico está fuertemente condicionado por la calidad de sus aguas subterráneas. A la alta salinidad y dureza del agua subterránea, especialmente en

acuíferos someros de áreas periurbanas y rurales, se le suma la presencia de As y otros oligoelementos asociados (F, V, U, B, Se, Sb, Mo, etc.) que las tornan tóxicas para el consumo humano o del ganado, o inapropiadas para riego o empleo industrial.

El propósito de este trabajo es analizar, en distintas cuencas, la distribución geográfica y en profundidad de esos oligoelementos contaminantes (en particular U, V y Mo) estableciendo sus variaciones estadísticas y describiendo los fenómenos de control de su movilidad en esos medios.

Hidrogeología e hidrogeoquímica regionales

Área norte de la provincia de La Pampa

La parte superior de la secuencia sedimentaria de esta región tiene sedimentos eólicos loesoides (limos y arenas finas generalmente del Pleistoceno) que incluyen los acuíferos más explotados del área. Los limos finos se atribuyen a procesos eólicos periglaciales, fueron retransportados durante el Holoceno por procesos eólicos y fluviales, con alto impacto de los productos de la actividad volcánica de la Cordillera de los Andes. El material piroclástico, con abundantes trizas de vidrio volcánico (de composición riolítica), transportado y distribuido por los vientos dominantes O-E, se depositó en toda la Llanura

Tabla 1: Concentraciones de uranio, vanadio, molibdeno, arsénico y boro en las áreas estudiadas

		Area pampeana sur prov. de Buenos Aires		Llanura sudoriental, prov. de Córdoba	Llanura centro-norte prov. de Santa Fe	Cuenca de Burruyacú Tucumán		Cuenca del río Salí Tucumán		
		(a)	(b)			(a)	(b)	(a)	(b)	(c)
U (µg/L ⁻¹)	min	6,2	nd	15,9	0,08	0,03	0,03	0,11	0,10	
	máx	250	nd	166	80,6	125	125	13,2	6,19	
	M.a	nd	nd	nd	25,5	14,2	24,4	3,76	1,78	
	Md	nd	nd	nd	21,1	6,6	14,2	10,9	1,29	
V (µg/L ⁻¹)	min	20	50	6	100	<5	30,7	30,7	48,8	44,8
	máx	5400	2470	77	316	590	300	300	113	162
	M.a	nd	1700	nd	nd	149	77,3	95,6	74,7	77,5
	Md	nd	1750	nd	nd	130	40,3	77,3	72,4	63,8
Mo (µg/L ⁻¹)	min	2,7	nd	8	46,4	3,00	0,20	0,20	0,40	0,40
	máx	990	nd	13	464	635	727	727	93,0	29,9
	M.a	nd	nd	nd	nd	53,0	10,9	70,4	11,1	10,1
	Md	nd	nd	nd	nd	31,8	16	10,9	4,00	5,50
As (µg/L ⁻¹)	min	<4	7	<10	10	17,9	15,8	12,2	11,4	16,2
	máx	5300	350	16	1500	780	1610	1660	107	76,9
	M.a	nd	80	nd	300	114	160	159	37,9	36,4
	Md	nd	60	nd	100	84,2	43,2	45,8	33,7	26,5
B (µg/L ⁻¹)	min	460	180	148	nd	284	244	34	35	60
	máx	13800	2560	699	nd	6380	6740	9550	1400	904
	M.a	nd	1200	nd	nd	2360	2130	1590	304	302
	Md	nd	nd	nd	nd	2210	1410	490	216	225

(a) Acuíferos freáticos; (b) Acuíferos profundos; (c) Acuíferos artesianos
nd: no determinado

Tabla 2: Contenidos de arsénico, vanadio, uranio y molibdeno en sedimentos loésicos de diferentes áreas de la Llanura Chaco-Pampeana

Áreas estudiadas	Oligoelementos (mg kg ⁻¹)											
	As			V			U			Mo		
	Min.	Máx.	M.A.	Min.	Máx.	M.A.	Min.	Máx.	M.A.	Min.	Máx.	M.A.
Área norte prov. La Pampa	3,0	18,0	7,0	22,0	174	90,0	0,9	5,1	2,5	<1	6,0	<1
Planicie pampeana sur, prov. Buenos Aires	8,3	22	11,4	nd	nd	nd	1,3	4,9	2	<1	<1	---
Llanura sudoriental, prov. de Córdoba	5,51	37,3	16,7	nd	nd	nd	1,25	8,00	2,99	2,20	5,20	3,40
Llanura centro-norte, prov. de Santa Fe	6,20	10,3	8,00	64	90	80,3	2,34	3,24	2,65	<2	<2	---
Cuenca de Burruyacú, Tucumán	6	25	11	51	165	87	3,34	16	6,04	<2	5	---
Cuenca del río Salí, Tucumán	7	14	10	53	99	84	3,62	12,4	4,87	<2	<2	---

Cuando un número significativo de muestras caen debajo del nivel de detección no se calculan medias aritméticas ni medianas
nd= no determinado

Chaco-Pampeana. El acuífero Pampeano se encuentra a unos 120 m de profundidad en el O y a unos 4 m en el E, debido a controles topográficos; es libre por la presencia de arenas gruesas en los horizontes superiores. Las aguas subterráneas dominantes son del tipo Na-HCO₃, algunas del tipo Na-sin anión dominante con alto sulfato y las de más alta salinidad del tipo Na-Cl.

La composición iónica de las aguas en el norte de la provincia de La Pampa (Nicolli et al., 1997) fue estudiada en detalle por Smedley et al. (2002), demostrando su gran variabilidad. Llama la atención la alta concentración de oligoelementos y su gran dispersión (hasta 4 órdenes de magnitud para As); rangos de variación destacados: [U]= 6,2 a 250 µg L⁻¹, [V]= 20 a 5400 µg L⁻¹ y [Mo]= 2,7 a 990 µg L⁻¹ (Smedley et al. 2002, 2005, 2008). Además, enorme amplitud para los casos de B (460 a 13.800 µg L⁻¹) y de F (30 a 29.000 µg L⁻¹).

Los sedimentos que alojan los acuíferos evidencian procesos de hidrólisis de sus minerales, disolución y lixiviación, y concentración por fenómenos de desorción (Smedley et al., 2005, 2009). Las concentraciones determinadas en el área, comparadas con los respectivos VG muestran las siguientes excedencias: 83% para F, 99% para B y, más específicamente, 100% para U y 35% para Mo.

Área pampeana sur de la provincia de Buenos Aires

Paoloni et al. (1998) definen el acuífero somero que está hospedado en los depósitos pampeanos de los interfluvios. Allí la capa de tosca restringe la infiltración, excepto en todas las zonas fracturadas y con permeabilidad secundaria que, en términos generales, varía en el rango 5 a 10 m/día. En las llanuras aluviales, el acuífero consiste en sedimentos derivados del loess holoceno, cubiertos por sedimentos eólicos recientes. Debido a que el sistema de las Sierras Australes actúa como basamento impermeable, el acuífero se recarga por infiltración a partir de las precipitaciones durante la estación húmeda; el agua circula por la llanura y descarga en la costa atlántica, y/o en lagunas y en depresiones locales. La profundidad de la capa freática oscila entre 2-3 y >30 m.

Las isohipsas paralelas definen la morfología, con descarga hacia las zonas costeras; el gradiente hidráulico es 4,5‰ al O y alcanza 2,8‰ al E de la porción sur de la Llanura Pampeana. Las aguas de esta región son del tipo bicarbonatado sódicas y sulfatado sódicas, oxidantes, con variaciones de pH de neutro a alcalino (7,0 a 8,7), con alta concentración salina y con un patrón del flujo divergente desde las sierras (con orientaciones NO-N-NE y SO-S-SE). En esas direcciones la calidad del agua se deteriora debido a las altas concentraciones de As, B y F asociados con U, V y Mo. En el acuífero freático se determinaron concentraciones de F que excedieron el VG (1.500 µg L⁻¹) en más del 90 % de las muestras del partido de Coronel Dorrego (900 a 18.200 µg L⁻¹), con niveles aceptables solo en un 3% de las aguas, y en un 86% de las muestras de

Bahía Blanca, con un intervalo modal de 2,5 a 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Paoloni et al. 2005, 2010; Espósito et al. 2010). Asimismo, se determinaron las variaciones de [As]= 10 a 350 $\mu\text{g L}^{-1}$, [B]= 220 a 2.090 $\mu\text{g L}^{-1}$ y [V]= 50 a 2.470 $\mu\text{g L}^{-1}$ en Cnel. Dorrego y [As]= 5 a 130 $\mu\text{g L}^{-1}$, [B]= 180 a 2.560 $\mu\text{g L}^{-1}$ y [V]= 50 a 1.064 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el área de Bahía Blanca. En esta última área, en el acuífero termal profundo (700-800 m) se determinaron las concentraciones de [As]= <10 a 16 $\mu\text{g L}^{-1}$, [F]= 210 a 430 $\mu\text{g L}^{-1}$, [B]= 148 a 699 $\mu\text{g L}^{-1}$, [V]= 6 a 77 $\mu\text{g L}^{-1}$ y [Mo]= 8 a 13 $\mu\text{g L}^{-1}$. Se determinó que las concentraciones de U están por debajo del límite de detección (Paoloni et al. 2010; Espósito et al. 2010).

Llanura sudoriental de la provincia de Córdoba

El acuífero libre (entre 2 y 22 m de profundidad) se desarrolla en sedimentos loésicos limoarcillosos. Presenta un amplio rango de variación de STD: 556 a 10.800 mg/L. Estos valores aumentan mucho en áreas donde los iones sulfato y cloruro son predominantes, características relacionadas con dificultades en el sistema de drenaje y el consecuente mayor tiempo de permanencia de las aguas en contacto con el sedimento, influenciado, además, por el sistema de fallas profundas y el movimiento relativo de los bloques (Nicolli et al. 1989).

En la mitad de las muestras estudiadas, las más elevadas concentraciones de oligoelementos están asociadas con aguas del tipo bicarbonatado sódicas, alcalinas, con [U]= 15,9 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, [V]= 100 a 316 $\mu\text{g L}^{-1}$ y [Mo]= 46,4 a 464 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Nicolli et al., 1985, 1989).

Llanura centro-norte de la provincia de Santa Fe

Es una cuenca de sedimentación afectada por fallas y estructurada en bloques ascendidos y deprimidos (Tujchneider et al. 2009; Paris 2010). El sistema geohidrológico está constituido por: i) un basamento acuicludo (Formación Paraná, Mioceno marino) compuesto por arcillas verdes, poco potente pero con extensión regional, y arcillas continentales de tonos castaños con yeso. Le suprayacen arenas grises heterogéneas, finas y medianas, con intercalaciones de estratos discontinuos de arcillas verdes que contienen agua con alta salinidad; ii) un acuífero semiconfinado (Formación Itzaingó, del Plioceno) conocido como "arenas Puelches", compuesto por arenas medianas a finas amarillo-ocres, fundamentalmente cuarzosas, con cantidades menores de feldespatos, micas,

magnetita y otros máficos, con un espesor promedio de 24 m. Las arcillas intercaladas son principalmente montmorilloníticas. Su génesis es fluvial, aloja aguas relativamente de mejor calidad y es la principal fuente de abastecimiento en su área de ocurrencia; iii) Arcillas, limos y loess de origen eólico, ricos en componentes piroclásticos del Pampeano (Holoceno), portadores del acuífero libre. Se utiliza mayormente en el área rural, con rendimientos bajos y limitaciones de calidad. En su base presenta un nivel acuitardo discontinuo que hacia el E es semiconfinante (arcillas castaño-verdosas, en parte calcáreas, con espesores <5 m). El sentido general del escurrimiento es de O a E. Hidráulicamente el sistema se comporta como multiunidad, con flujos ascendentes y descendentes a través del acuitardo y el agua tiene aumento de la salinidad y dureza hacia el oeste y el norte.

El acuífero libre está afectado por cambios estacionales de manera que, debido a la evapotranspiración, se modifican los niveles piezométricos y el control dinámico de CaCO_3 . Se detectó que existe una gran variación en la geoquímica del acuífero desde el área central (vecina de la ciudad de Esperanza) hacia las áreas centro-norte y centro-oeste de la provincia, direcciones hacia las cuales la calidad del agua subterránea se deteriora significativamente. Los STD en el área de Esperanza van desde 1150 a 1560 mg/L (mediana: 1260 mg/L) mientras que en el área centro-norte-oeste se incrementan esos valores hacia el rango 671 a 11.100 mg/L (mediana: 2.030 mg/L).

La reacción de los minerales silicatados del loess calcáreo dominante (de composición dacítica) y el equilibrio de los carbonatos controlan la composición iónica mayoritaria, en tanto que la distribución de oligoelementos está influida por fenómenos locales (Nicolli et al., 2008). En acuíferos someros, las concentraciones mínimas y máximas y medianas de U, V y Mo son significativamente diferentes en vecindades de Esperanza con respecto al área centro-norte de la provincia. Allí son mucho mayores, con un más amplio intervalo de variación. En efecto: en Esperanza [U] varían de 6,19 a 12,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Md: 10,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) contra 0,08 a 80,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Md; 21,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) en área centro-norte; [V] varían de 42,4 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Md: 70,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) contra < 5 a 590 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Md=149 $\mu\text{g L}^{-1}$); por su parte, las [Mo]= varían entre 43,6 y 69,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: 59,7 $\mu\text{g L}^{-1}$) en Esperanza contra 3,00 a 635 $\mu\text{g L}^{-1}$

(mediana: $31,8 \mu\text{g L}^{-1}$) en área centro-norte (Nicolli et al. 2009; 2012).

Cuencas de Burreyacu y del río Salí (provincia de Tucumán)

La cuenca de Burreyacu se encuentra en el NE de la provincia de Tucumán. Separada de la cuenca del río Salí, hacia el S, por el Espolón de Tacanas, controla estructuralmente su flujo subterráneo separándolo claramente del de la otra cuenca. Las precipitaciones se concentran en las laderas orientales de las Sierras de la Ramada y del Campo. El clima es templado moderado, lluvioso, con invierno seco no riguroso. Se destacan, como únicos cursos superficiales del área, el río Tajamar o Cajón que va a desembocar en la llanura donde forma un importante abanico aluvial, y el río Uruña, en el límite con la provincia de Salta. Ambos ríos y los cauces temporarios que se infiltran en la zona pedemontana, más las precipitaciones pluviales, forman la recarga de las aguas subterráneas. En el piedemonte y su llanura vecina los sedimentos cuaternarios presentan mayor espesor, con niveles conglomerádicos, desarrollados en antiguos glaciares, con abanicos aluviales al O y sedimentos más finos hacia la llanura del E y S de la cuenca. Se diferencian tres tipos de unidades hidro-litológicas (Falcón, 2004) de carácter semiconfinado y/o confinado; se pueden reconocer, respectivamente: un Complejo Acuífero Inferior o Plioceno, un Complejo Acuífero Superior y un Complejo Acuífero Libre (somero o freático). El primero presenta, en la zona pedemontana, niveles estáticos profundos y excelentes caudales de producción. Está a más de 200 m de profundidad en la llanura y abastece numerosas poblaciones; se lo utiliza principalmente para la ganadería. Hacia el límite con la provincia de Santiago del Estero, aumenta sus temperaturas (33 a 37°C). Separado del anterior por un potente horizonte limo-arcilloso rosado, el Complejo Acuífero Superior (Pleistoceno medio /superior) está a profundidades menores que 150 m, formado por gravas gruesas y arenas, con aguas de buena calidad y rendimientos excelentes. El Complejo Acuífero Libre está en depósitos limo-loésicos castaños y presenta frecuentes intercalaciones de niveles de ceniza volcánica, tosca y arenas finas.

La cuenca del río Salí comprende unos 6.000 km^2 y se ubica en el sector central de la llanura tucumana entre las Sierras del Aconquija y Cumbres Calchaquies al O, las Sierras de Guasayán y la Dorsal de Tacanas al E, las Sierras de Medina y La Ramada al N y la Sierra

de Ancasti al S. En la ladera E de las Sierras del Aconquija, los sedimentos del piedemonte, aseguran la recarga efectiva de los acuíferos. Se distinguen tres ambientes: i) ambiente de borde (zona escarpada de las sierras) con rocas cristalinas del basamento y cobertura cretácico-terciaria, en parte cubiertas por relictos de niveles aterrazados antiguos; tienen pendientes de un 10%, y altas precipitaciones en el período primavera-verano; ii) ambiente de piedemonte (cotas entre 500-350 m s.n.m. y pendientes del 2%) con depósitos modernos, abanicos aluviales y niveles aterrazados de granometría decreciente hacia la llanura; los sedimentos gruesos superficiales favorecen la infiltración del agua para la recarga de los acuíferos; y iii) ambiente oriental (cotas: 350-250 m s.n.m. y pendientes del 0,2%) que presenta depósitos fluviales y eólicos modernos, de llanura aluvial y de interfluvios (arenas y gravas con intercalaciones de limos loésicos y arcillosos). En el área oriental de la cuenca, el Cuaternario superior está formado por una cubierta moderna con suelos limo-arenosos de hasta 2 m de espesor; siguen paquetes limo-loésicos de composición dacítica, entre 3 y 30 m de espesor, que conforman el acuífero libre.

Las aguas de los acuíferos libres poseen una mediocre calidad físico-química y bacteriológica; son neutras a alcalinas (pH: 6,28 a 8,72; mediana: 7,71), oxidantes y del tipo bicarbonatado sódicas (Na^+ : $4,7$ a 2270 mg L^{-1} ; mediana: 218 mg L^{-1} , y HCO_3^- : 50 a 1.260 mg L^{-1} con mediana: 465 mg L^{-1}). Las aguas más profundas son neutras a altamente alcalinas (pH: 6,72 a 9,24, mediana: 7,73) y tienen dominantes concentraciones de Na^+ ($4,97$ a 261 mg L^{-1} con mediana: $40,0 \text{ mg L}^{-1}$) y de HCO_3^- ($72,6$ a 439 mg L^{-1} con mediana: 160 mg L^{-1}), mucho más bajas.

Entre los oligoelementos de aguas de la cuenca del río Salí se destacan concentraciones elevadas de U, V y Mo (juntamente con F, As, B, Se, Sb, etc.) que desaconsejan su explotación para bebida humana (Nicolli et al., 2001a, 2001b, 2009). Así, en aguas subterráneas someras, las concentraciones de [U] varían de $0,03$ a $125 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $14,2 \mu\text{g L}^{-1}$); las de [V] entre $30,7$ y $300 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $77,3 \mu\text{g L}^{-1}$) y las de [Mo] entre $0,20$ y $727 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $10,9 \mu\text{g L}^{-1}$); en aguas subterráneas profundas los valores determinados son: [U] de $0,11$ a $13,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $10,9 \mu\text{g L}^{-1}$); [V] entre $48,4$ y $113 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $72,4 \mu\text{g L}^{-1}$); y [Mo] entre $0,40$ y $93,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$); los registros para acuíferos artesianos son: [U] de $0,10$ a $6,19 \mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: $1,29 \mu\text{g L}^{-1}$); [V]

entre 44,8 y 162 $\mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: 63,2 $\mu\text{g L}^{-1}$); y [Mo] entre 0,40 y 29,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (mediana: 5,50 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Discusión

La distribución geográfica del loess eólico en el ámbito de la Llanura Chaco-Pampeana interviene en la variabilidad espacio-temporal de las concentraciones de oligoelementos entre ellos As, U, V y B, en distintos niveles acuíferos de las diversas áreas estudiadas. En este sentido, las aguas de menor calidad corresponden a las áreas del norte de la provincia de La Pampa y de la región pampeana sur en las que se destacan máximos de 250, 5400, 990, 5300 y 13800 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el U, V, Mo, As y B respectivamente. En el caso particular del río Salí, estos oligoelementos se hallan en todos los niveles acuíferos estudiados y el freático resulta el más perjudicado (Tabla 1).

La región estudiada es muy extensa y, consecuentemente, entre las áreas investigadas existen marcadas diferencias en cuanto a la expresión del paisaje y, además, se presentan particularidades respecto de las características hidrológicas y químicas de los acuíferos. No obstante, el problema de la co-ocurrencia de As, V, U y Mo se expresa particularmente en las condiciones físico-químicas relacionadas con un carácter oxidante de las aguas, principalmente de tipo bicarbonatado sódicas, con pH desde neutro hasta fuertemente alcalino (puede llegar a 9,24). El Na^+ es siempre el catión dominante y, en algunos casos con elevadísima salinidad. La hidrólisis de silicatos, y reacción de los carbonatos, complementado con intercambio catiónico, son procesos dominantes. En esas condiciones, la disolución de trizas de vidrios volcánicos y lixiviación de minerales del loess aportan oxianiones complejos estables de los oligoelementos mencionados con una gran movilidad en las aguas subterráneas. Se producen, en estas condiciones, algunos procesos de sorción sobre la superficie de óxidos y oxihidróxidos de Al, Fe y Mn, pero que devienen en procesos de desorción y la transferencia de estos oligoelementos desde la fase sólida del loess hacia las aguas. No obstante, entre las áreas estudiadas y aún dentro de cada una de ellas, la variabilidad en la distribución geográfica de las concentraciones y hasta la especiación de cada oligoelemento analizado obedecería a la participación de factores locales de control. En las zonas semiáridas y áridas de la llanura, la evaporación intensa también contribuye a incrementar las concentraciones de As, acompañado de U, V y

Mo (y de otros oligoelementos asociados: F, B, Se, Sb, etc.).

Conclusiones

De la ponderación de los parámetros estadísticos correspondientes a las concentraciones de oligoelementos en aguas de distintas áreas de la Llanura Chaco-Pampeana y en la de sus acuíferos de distintos niveles (someros, profundos y artesianos) y a los factores de control que definen su movilidad puestos de manifiesto específicamente en el punto Discusión y cuya importancia también se analiza, pueden extractarse algunas de las principales conclusiones:

- Se ha comprobado la ocurrencia de altas concentraciones de U (0,03 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$), de V (<5 a 5400 $\mu\text{g L}^{-1}$) y de Mo (0,20 a 990 $\mu\text{g L}^{-1}$), especialmente en acuíferos loésicos someros del Cuaternario en la vasta llanura, donde acompañan altas concentraciones de As (<4 a 5300 $\mu\text{g L}^{-1}$) y de otros oligoelementos asociados (F, B, Se, Sb, etc.) en aguas subterráneas en las que se deteriora su calidad al tornarse tóxicas, inadecuadas para consumo humano o del ganado, e inapropiadas para riego o uso industrial. Obsérvese el amplísimo intervalo de variación de los oligoelementos.
- En aguas subterráneas profundas (>200 m) y en las provenientes de acuíferos artesianos ocurren concentraciones significativamente menores de los oligoelementos mencionados.
- Los rangos de concentración del U muestran, en general, que una alta proporción de las muestras de aguas subterráneas investigadas exceden el valor guía provisional de la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011), establecido en 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ para U; las excedencias están en órdenes del 48% en algunas cuencas y pueden alcanzar hasta el 60%. La proporción de excedencias del Mo en las aguas subterráneas es menor (corrientemente, 38-45%) con relación al valor guía (VG) de la OMS (70 $\mu\text{g L}^{-1}$). No se consigna un VG de la OMS para V.
- Las aguas subterráneas son universalmente oxidantes con altas concentraciones de oxígeno disuelto y altos valores de potencial redox; consecuentemente, el arsénico disuelto ocurre como As (V) y los oligoelementos asociados con los estados superiores de oxidación. También las aguas subterráneas son neutras a fuertemente alcalinas (los valores de pH pueden subir hasta 9,24), con altos valores de alcalinidad (HCO_3^-). Se concluye, también, que esas condiciones de alta alcalinidad son generadas por fenómenos

de hidrólisis de silicatos (implicando principalmente a plagioclasas sódicas de sedimentos loésicos), conjuntamente con reacción de carbonatos en condiciones cerradas, procesos asociados, además, a intercambio catiónico.

- Fenómenos de evaporación se ponen en evidencia en cuencas o áreas con climas subhúmedos a semiáridos/áridos, y están caracterizados por una alta salinidad de las aguas subterráneas, en particular las de niveles someros (valores de STD crecen significativamente: $>10.000 \text{ mg L}^{-1}$ con concentraciones de $\text{Cl} > 1.000 \text{ mg L}^{-1}$). Estos fenómenos contribuyen a la concentración adicional de oligoelementos.
- Se han verificado, en la mayor parte de las cuencas estudiadas, fuertes correlaciones entre V, U, As y bicarbonato. La presencia de altas concentraciones de especies de aniones y oxianiones se debe a disolución de minerales volcanogénicos (incluidos vidrios volcánicos) en los acuíferos loésicos bajo condiciones oxidantes y alcalinas. Entonces, a los fenómenos de sorción sobre la superficie de óxidos y oxihidróxidos de Al, Fe y Mn, le siguen fenómenos de desorción en ambientes con los valores de pH más altos, con el consiguiente crecimiento de especies estables de oxianiones complejos que poseen una alta capacidad en la movilidad de los oligoelementos.
- No se ha observado una tendencia regional en la distribución de los oligoelementos mencionados, sino que más bien el incremento significativo en ciertos sitios puede interpretarse como debido a fenómenos locales que afectan el escurrimiento (y definen un mayor tiempo de residencia de las aguas subterráneas), y a veces está controlado por variaciones texturales y litológicas del loess.
- El sedimento tipo loess dominante es, habitualmente, un limo arcilloso y, en algunos niveles o áreas, una arcilla limosa. Sus componentes principales son feldespatos (45-70%; predominando plagioclasas sobre feldespatos de K) y vidrios volcánicos (típicamente 25-50%, y en algún caso hasta 63%) con menores proporciones de cuarzo, moscovita, calcita y fragmentos líticos. Su composición química es similar a la de una dacita, andesita o traquiandesita ($\text{SiO}_2=60$ a 68%) con contenidos de As entre 5,51 y 25,0 mg kg^{-1} . Los rangos de contenidos de otros oligoelementos asociados son: 22,0 a 174 para V, 0,9 a 12,4 para U y <1 a 5,20 mg kg^{-1} para Mo.

Agradecimientos

Los autores manifiestan su agradecimiento al CONICET por la financiación parcial de estos proyectos (PIP N° 5775 y PIP N° 2374), a la ANPCyT (PICT N° 9525) y a la SECyT (UNS; PGI 24A/178).

Arturo J. Barros fue el responsable de la mayor parte de los análisis químicos de aguas, sedimentos y suelos.

Referencias

- Espósito M., Paoloni J. D., Sequeira M. E., Amiotti N. M., Blanco M. del C. 2010. Natural contaminants (As, B, F and V) in the El Divisorio brook basin, tributary of Paso de las Piedras reservoir source of water provisión to urban centers at the southern pampa plains, Argentina. *Journal of Environmental Protection (JEP)*, 2, 1:97-108, doi:10.4236/jep.2011.2011, ISSN Print: 2152-2197-ISSN Online: 2152-2219.
- Falcón, C.M., 2004. *Hidrogeología del sector sudoriental de la Sierra de La Ramada y llanura adyacente, provincias de Tucumán y Santiago del Estero*. Tesis de Doctorado en Ciencias Geológicas; Fac. Cs. Naturales e Inst. Miguel Lillo; Univ. Nac. Tucumán, 362 p. (inédito).
- Nicolli, H.B., O'Connor, T.E., Suriano, J.M., Koukharsky, M.M.L., Gómez Peral, M.A., Bertini, A., et al. 1985. Geoquímica del arsénico y otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. *Miscelánea*, 71. *Academia Nacional de Ciencias*, Córdoba. 1-112
- Nicolli, H.B., Suriano, J. M., Gómez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H., Baleani, O. A. 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ.Geol.Water Sci.* 14 (1): 3-16
- Nicolli, H.B., Smedley, P.L. y Tullio, J.O., 1997. Aguas subterráneas con altos contenidos de flúor, arsénico y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa: estudio preliminar. *Congreso Internacional sobre Aguas y Workshop sobre Química Ambiental y Salud*; Libro de Resúmenes, III-40; Buenos Aires, Argentina
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W., Falcón, C.M. y Merino, M.H., 2001a. Trace-element quality problems in groundwater from Tucumán, Argentina. *En: R. Cidu, (ed.), Water-Rock Interaction*, 2: 993-996. Balkema, Lisse, Holanda.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M. y Merino, M.H., 2001b. Movilidad del arsénico y de

- otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burruyacú, provincia de Tucumán, República Argentina. En: A. Medina, J. Carrera y L. Vives, (eds.), *Congreso Las Caras del Agua Subterránea, I: 27-33*. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Nicolli, H.B., Tujchneider, O.C., Paris, M. del C., Blanco, M. del C. y Barros, A.J., 2008. Sources and mobility of arsenic in groundwater from centre-north plain of Santa Fe Province, Argentina. *2nd. Intern. Congr. on Arsenic in the Environment*, Book of Abstracts: 75-76; Valencia, España.
- Nicolli, H.B., Tujchneider, O.C., Paris, M. del C., Blanco, M. del C. y Barros, A.J., 2009b. Movilidad del arsénico y oligoelementos asociados en aguas subterráneas del centro-norte de la provincia de Santa Fe, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández Turiel y A. Storniolo (eds), Presencia de Flúor y Arsénico en Aguas Subterráneas: 81-90. *VI Cong. Argentino de Hidrogeología*; Santa Rosa, Prov. La Pampa, Argentina.
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O. C., Panarello, Héctor O., Dapeña, C. y Rusansky, J.E. 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results of 100 years of research. *Science of the Total Environment* 429; 36-56.
- Paoloni, J.D., Sequeira, M.E., Fiorentino, C.E., Puricelli, M. y Vazquez, R., 1998. Recursos hídricos. En: M. González Uriarte y G. Orioli (eds.), *Carta Geoambiental del Partido de Guaminí (prov. de Buenos Aires)*, p. 121-172. EdiUNS, B. Blanca, Argentina.
- Paoloni, J. D., Fiorentino, C.E. Sequeira, M.E. 2005. Cap. III. Los recursos hídricos subterráneos: hidrodinamia, salinidad, contaminantes naturales y nutrientes. En *Paoloni, J.D. y González Uriarte, M. editores Geoambiente y evaluación de las aguas del Partido de Coronel Dorrego, prov. de Buenos Aires*, Bahía Blanca, Argentina. EdiUNS: 53-74
- Paoloni, J.D., Sequeira, M.E. y Espósito, M.E., 2010. Capítulo VI: Los recursos hídricos: evaluación de la calidad. En: *J.D. Paoloni, (compilador), Ambiente y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca: clima, geomorfología, suelos y aguas*, p. 185-214. EdiUNS, B. Blanca, Argentina.
- Paris, M., 2010. *Métodos estadísticos multivariados aplicados en Hidrología Subterránea*. Tesis de Doctorado en Ciencias Geológicas; Fac. Cs. Exactas, Físico-Químicas y Naturales; Univ. Nac. Río Cuarto, 173 p. (inéd.); Río Cuarto, Prov. Córdoba, Argentina.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J. y Tullio, J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 17(3): 259-284.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.M.J., Nicolli, H.B., Barros, A.J., Tullio, J.O., Pearce, J.M. y Alonso, M.S., 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 20(5): 989-1016.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J. y Kinniburgh, D.G., 2009. Arsenic in groundwater and sediments from La Pampa province, Argentina. En: J. Bundschuh, P. Bhattacharya, M.A. Armienta, J. Matschullat, M.E. García, (eds.), *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America – Occurrence-Health Impact-Remediation-Management*: 35-45. A.A. Balkema, Leiden, Holanda.
- Tujchneider, O., Paris, M., Pérez, M. y D'Elia, M., 2009. Aguas subterráneas y cambio climático. Área de caso: acuífero del centro de la provincia de Santa Fe, Argentina. En: *Aportes de la Hidrogeología al Conocimiento de los Recursos Hídricos, 2: 389-396. VI Congreso Argentino de Hidrogeología*, Santa Rosa, prov. La Pampa, Argentina, ISBN 978-987-1082-36-0.
- World Health Organization, 2011. Guidelines for drinking-water quality (third edition) incorporating first and second addenda; Vol. 1: Recommendations. En línea: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/ (febrero 2013).