



Controles hidrogeoquímicos sobre la concentración de arsénico en el acuífero somero de la región pampeana

Sebastián DIETRICH^{1,2,3}, Oscar ROA⁴, María Soledad GUALDE^{1,5} y Pablo WEINZETTEL^{1,3,5}

¹Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo Jorge Usunoff" (CONICET – CIC – UNCPBA).

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

³Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA).

⁴Maestría en Ecohidrología, Facultades de Ciencias Naturales y Museo e Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

⁵Comisión de Investigación Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC).

Emails: sebadietrich@ihlla.org.ar, oscar.roa.rom@gmail.com, msgualde@ihlla.org.ar, paw@ihlla.org.ar

Editor: Romina Sancí

Recibido: 26 de Agosto de 2021

Aceptado: 20 de mayo de 2022

RESUMEN

Se muestran los resultados de una perforación con extracción de testigos continuos destinada al estudio de la hidrogeoquímica del arsénico (As) en la zona no saturada y acuífero somero. La misma se realizó en la ciudad de Azul, provincia de Buenos Aires y tuvo como objetivo al acuífero pampeano. Sobre los testigos se realizaron análisis texturales y mineralógicos, extracciones secuenciales y se obtuvieron muestras del agua poral, las que se analizaron químicamente. Los resultados indican que el As en los sedimentos se encuentra mayormente adsorbido sobre los (hidr)óxidos de hierro amorfos los que, a su vez, guardan una correlación positiva con el As presente en el agua poral dentro del acuífero. Esto implica que las mayores concentraciones de As en el agua se encontrarán asociadas a aquellas porciones de sedimento del acuífero con mayor proporción de As adsorbido. En la interfase entre la zona no saturada y el acuífero se produce la mayor liberación de As debido, probablemente, a los procesos de mezcla de aguas.

Palabras clave: interacción zona no saturada – acuífero, procesos de mezcla, (hidr)óxidos de hierro amorfos, extracciones secuenciales, sedimentos loésicos.

ABSTRACT

Hydrogeochemical controls on arsenic concentrations in the shallow aquifer within pampean region.

This study deals with arsenic (As) hydrogeochemistry in the unsaturated zone and the shallow Pampeano aquifer. This system was studied by a borehole with undisturbed soil core extraction. These cores were subjected to mineralogical and textural analysis as well as sequential extraction procedures and chemical analysis of extracted pore waters. Results show that As in the sediments is mainly adsorbed onto amorphous iron (hydr)oxides and concentrations in pore waters are correlated with the adsorbed mass of As into the aquifer. This may indicate that larger As concentrations in groundwater are associated with sediments with larger amounts of adsorbed As. An increase in As concentrations was observed in the interface between unsaturated zone and the upper part of the aquifer by means of water mixing processes.

Keywords: unsaturated zone – aquifer interaction; water mixing process, amorphous iron (hydr)oxides, sequential extractions procedures, loessic sediments.

INTRODUCCIÓN

Las altas concentraciones de arsénico (As) en el agua de consumo son un serio problema para la salud humana. Está

ampliamente demostrada y estudiada la relación entre la exposición crónica al As y la ocurrencia de diferentes tipos de afecciones tales como cáncer de piel, pulmón, vejiga, hígado y otros. También se asocia a la hiperqueratosis e hiperpig-

mentación y produciría enfermedades o efectos neurológicos, gastrointestinales, hematológicos y patologías perinatales, entre los más importantes (Brouwer et al. 1992, Chen et al. 1992). Esta situación ambiental y de salud se extiende a toda América Latina y se la compara, en términos de magnitud de la problemática y de la extensión de la superficie afectada, con la del Delta del Bengal, la región con el mayor problema ambiental en relación a las altas concentraciones de As en el agua de consumo (Bundschuh et al. 2020).

En Argentina, una fracción importante de su superficie posee acuíferos con elevadas concentraciones de As ($>50 \mu\text{g L}^{-1}$, Litter et al. 2019), lo cual reduce la disponibilidad de agua para consumo humano. Por otro lado, según la International Society of Groundwater for Sustainable Development (2014), la población potencialmente afectada por esta problemática es de unos cuatro millones de habitantes, y se distribuye mayormente a lo largo de la llanura Chaco-Pampeana. Sin embargo, recientemente se ha encontrado que otros sitios también muestran altas concentraciones de As en las aguas de los acuíferos utilizados para consumo. Entre ellos se encuentran las provincias de Mendoza (Gómez et al. 2019), San Juan (Funes Pinter et al. 2018) y la Patagonia (Revenga et al. 2012, Ruggieri et al. 2012, Álvarez y Carol 2019).

Dentro de la Llanura Chaco-Pampeana, la llanura Pampeana es la que concentra la mayor población potencialmente afectada por las altas concentraciones de As en el agua subterránea. El acuífero pampeano es el más importante por su extensión y abastece a un tercio de la población nacional y a la mayor actividad agropecuaria e industrial del país. Sin embargo, existen restricciones en cuanto a su utilización como fuente de agua potable debido a que las concentraciones de As superan lo establecido por las normativas nacionales. En el ámbito de la provincia de Buenos Aires, Auge et al. (2013) calcularon que el 87 % de la superficie del recurso hídrico subterráneo posee aguas que superan el límite provincial vigente, establecido en $50 \mu\text{g L}^{-1}$ por la Ley Provincial 11820, límite que actualmente se encuentra en revisión. No obstante lo anterior, la gran variación espacial y vertical del As (y también temporal, aunque en menor medida) indica que los estudios regionales de exploración hidrogeológica suelen resultar insuficientes debido a la dependencia de factores de control locales en la movilidad del As (Blanco et al. 2012).

El As en el acuífero pampeano se origina naturalmente a partir de la liberación desde los sedimentos que lo componen y su distribución espacial es usualmente descripta como errática debido a su gran variabilidad lateral y en profundidad (Nicolli et al. 2005, Bhattacharya et al. 2006, Aullón Alcaine et al. 2020, Sierra et al. 2018). Por lo tanto, la identificación de zonas acuíferas libres de As a partir de la integración de

diversas fuentes de información, es la principal recomendación de la OMS para mitigar el nivel de exposición (Richards 2017, O.M.S. 2018). En este sentido los estudios de carácter local permiten identificar factores de control específicos que condicionan la movilidad diferencial del As. Entre los principales mecanismos se encuentran la disolución de los vidrios volcánicos, la desorción desde los (hidr)óxidos de hierro (Fe) y la liberación a partir de la disolución de la calcita presente en los horizontes petrocálcicos (Smedley et al. 2005, Borzi et al. 2015, Dietrich et al. 2016a). Los estudios realizados hasta el momento indican que la fuente primaria de As serían las trizas de vidrio volcánico presentes en el loess, las cuales presentan una composición mayormente riolítica (Nicolli et al. 1989). El As contenido en su estructura y superficie, se libera a través de la disolución parcial y paulatina, con una cinética de disolución del orden de $10^{-10} - 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Portier 2012, Declercq, et al. 2013, Bia et al. 2015).

Existen otros minerales que también aportan As al agua subterránea. Blanco et al. (2006 y 2012) realizaron un estudio detallado sobre diversos minerales accesorios, distribuidos en diferentes fracciones texturales, que también contienen As en su estructura. Asimismo, el aporte relativo de estas fases minoritarias o accesorias ha sido abordado por Vital et al. (2018), quienes detectaron mediante estudios de microscopía electrónica la presencia de halita, baritina y fluorapatita. Otro material potencialmente fuente de As es la conocida "tosca" u horizonte petrocálcico, ubicada en todo el subsuelo bonaerense e intercalado en el loess. Este material podría retener As a través de diferentes mecanismos, como la coprecipitación y en menor medida la adsorción. La disolución de este material, por cambios en las condiciones hidroquímicas del agua subterránea, pueden poner ese As retenido nuevamente en solución (Sø et al. 2008, Yokoyama et al. 2012, Vital et al. 2019). Respecto al proceso de adsorción, los adsorbentes más eficaces del As son los (hidr)óxidos de Fe, manganeso (Mn) y aluminio (Al), en orden decreciente de capacidad de adsorción (Smedley et al. 2005, Borgnino et al. 2013).

En resumen, el conocimiento teórico respecto a los procesos que gobiernan la movilidad del As en el medio subterráneo está bien desarrollado. Sin embargo, es esperable que en el acuífero Pampeano coexistan y actúen simultáneamente varios de ellos, con lo cual, la predicción de la distribución del As es dificultosa. Parte de esta complejidad radica en que no se conoce en forma detallada la geología y mineralogía del subsuelo. Al respecto, son numerosos los estudios que demuestran que la alta variabilidad espacial de las concentraciones de As se debe a factores locales tales como las variaciones litológicas y equilibrios químicos locales (Blanco et al. 2012, Nicolli et al. 2012, Bhattacharya et al. 2006, Aullón

Alcaine et al. 2020, Sierra et al. 2018, entre otros). El conocimiento de la litología que se obtiene a partir del recorte de perforación (*cutting*) no es lo suficientemente preciso para definir la heterogeneidad litológica y textural del loess Pampeano, debido principalmente a que las mismas no pueden ser determinadas a simple vista. Esta carencia en el detalle de la información hace que muchas veces se consideren homogéneos ciertos paquetes sedimentarios que en realidad no lo son. Por lo tanto, cuando se realiza el diseño de perforación, se colocan filtros de longitud considerable que abarcan sectores del acuífero con características diferentes. Esto conlleva, mediante el bombeo, a la mezcla forzada de diferentes líneas de flujo, que inevitablemente mezclan aguas de los distintos paquetes sedimentarios, obteniéndose una muestra integrada con diferentes concentraciones de As que pueden no estar en equilibrio con los sedimentos. Por esta razón, en pos de dirigir las perforaciones de explotación del recurso hídrico subterráneo sobre una base científica, es necesario comprender los mecanismos que llevan a la liberación o retención del As desde o hacia el sedimento.

La hipótesis que subyace este trabajo es que la heterogeneidad litológica y textural modifica la composición química de las diferentes líneas de flujo. Dentro de este marco hipotético, este trabajo muestra los resultados preliminares de una perforación de la que se obtuvieron muestras detalladas de la litología mediante testigos continuos y del agua poral contenida en ellos. El objetivo de esta contribución es la caracterización de estos sedimentos y del agua poral, para deducir procesos actuantes en el control de la movilidad del As.

SITIO DE ESTUDIO Y ANTECEDENTES

El sitio donde se realizó la perforación de estudio (Fig. 1) se encuentra dentro del campus universitario de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, ubicado en las afueras de la ciudad de Azul. Este lugar se enmarca dentro de la cuenca media del Arroyo del Azul, la cual forma parte de la Llanura Pampeana. Esta cuenca posee dos redes de perforaciones someras de estudio, construidas y mantenidas por el Instituto de Hidrologías de Llanuras “Dr. Eduardo Jorge Usunoff” (IHLLA). La primera es una red conformada por 40 pozos de entre 3 y 10 m de profundidad y la segunda, se compone de 20 pozos de 30 m. Ambas cuentan con registros de nivel y datos químicos desde hace aproximadamente 25 y 15 años, respectivamente. La cuenca del Arroyo del Azul se caracteriza por las bajas pendientes superficiales, del orden de 0.5 % (Sala et al. 1987), y por un régimen de precipitaciones con una media anual mayor a 900 mm. Estas

características hacen de esta cuenca un sistema hidrológico de llanura húmedo. En este tipo de ambientes los flujos verticales, es decir, la evapotranspiración y la infiltración, dominan por sobre los flujos laterales (escorrentía superficial). Las redes de drenaje están poco integradas, especialmente en la cuenca baja, y en épocas de crecida el flujo superficial se produce en forma de manto (Usunoff et al. 1999). Por tratarse de un sistema de llanura húmedo, la superficie freática se encuentra cercana a la superficie y su profundidad disminuye desde la cuenca alta a la cuenca baja. Las recargas se producen más frecuentemente en las épocas de otoño y primavera y el flujo subterráneo regional tiene una dirección SO-NE, con un gradiente hidráulico del orden de 1×10^{-3} (Weinzettel et al. 2005).

A escala de cuenca, la composición química mayoritaria indica que las aguas son de tipo bicarbonatadas sódicas, excepto en la cuenca alta donde se caracterizan por ser del tipo bicarbonatadas cálcicas magnésicas. La conductividad eléctrica (CE) en los pozos someros (3 a 10 m de profundidad) varía entre 618 y 4050 $\mu\text{S cm}^{-1}$, con una media de 1047 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Por su parte, el pH varía entre 7.07 y 7.99, con una media de 7.43. Todos estos datos fueron recabados en una campaña realizada en junio de 2011 (Zabala et al. 2016). En cuanto al As, las concentraciones en los pozos someros varían entre menores a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 90 $\mu\text{g L}^{-1}$, encontrándose los valores más bajos en la cuenca alta. A partir de la cuenca media se observa un incremento hacia el sector más bajo, en parte controlado por el aumento de la salinidad en esa dirección. Sin embargo, este aumento del As hacia cuenca baja no muestra un patrón claro, sino que es más bien aleatorio (Zabala et al. 2016). Las concentraciones de As en los pozos de 30 m de profundidad son, en promedio, superiores a las

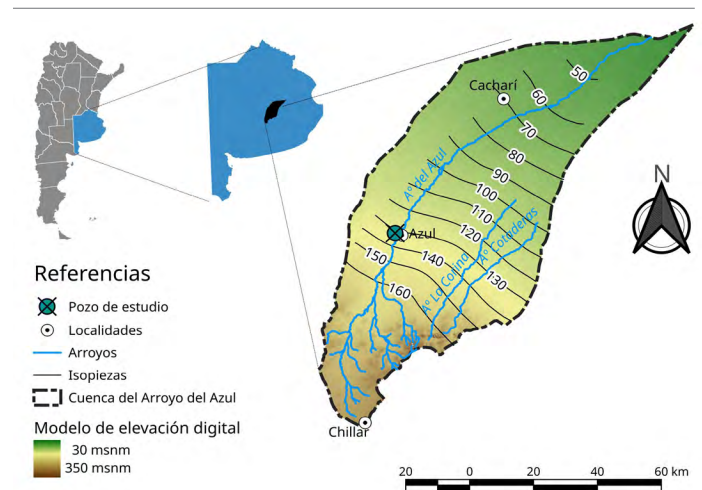


Figura 1. Mapa de ubicación y localización de la perforación de estudio. Se muestra la red de drenaje y las isopiezas para la cuenca del Arroyo del Azul.

Cuadro 1. Composición química mayoritaria para el pozo de 10 m de profundidad ubicado en la parcela experimental, junto al pozo de este estudio. Se indica la concentración de F y As. CE: conductividad eléctrica; Dur: Dureza; Alc.: alcalinidad.

CE	pH	T	Dur	Alc	K	Na	Ca	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	F-	As
μS cm ⁻¹		°C	mg L ⁻¹ de CaCO ₃	mg L ⁻¹ de CaCO ₃	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	μg L ⁻¹
878	7.85	15.9	35.7	443.2	5.1	229.7	8.8	3.4	13.5	21.5	540.7	13.9	2.6	70.0

de los pozos someros. Sin embargo, esto no es válido para todas las ubicaciones, demostrando también la variabilidad de la concentración del As con la profundidad.

Junto a la perforación de estudio que se analiza en este trabajo, se ubica una parcela experimental dedicada a la investigación de la zona no saturada (Weinzettel et al. 2005). La misma posee instalados tensiómetros y cápsulas de succión, algunos de cuyos resultados han sido publicados por Dietrich et al. (2014, 2016b). Asimismo, cuenta con tres freáticos perforados hasta las profundidades de 4 m, 10 m y 30 m, cuyas secciones filtrantes se extienden desde 3 a 4 m, 8 a 10 m y 25 a 30 m, respectivamente. En estos pozos se registra diariamente la profundidad de la superficie freática desde hace más de 20 años, y se ha observado que esta superficie ha oscilado entre 6 y 0 m bajo el nivel del terreno (Weinzettel et al. 2005, Dietrich et al. 2018). A su vez, tomando la serie de datos correspondiente al periodo 01-2007 al 04-2016 (1531 datos) para el pozo de 10 m, se obtiene que la media es de 3.84 m bajo el nivel del terreno, con un desvío de 1.22 m, lo cual indica que la zona no saturada es un sistema sumamente dinámico. En el contexto regional, esta parcela se ubica en la cuenca media del Arroyo del Azul y para este sector se asume que el flujo subterráneo es esencialmente horizontal, ya que se encuentra alejado de las zonas de recarga y descarga (Varni y Usunoff 1999).

Respecto a las características químicas del agua subterránea en el ámbito de la parcela experimental, en el Cuadro 1 se resume la composición química del pozo de 10 m antes mencionado, la que corresponde a un muestreo realizado en enero de 2016. Se observa que la tipología química es bicarbonatada sódica, al igual que lo que ocurre en la mayor parte de la cuenca. La concentración de As es de 70 μg L⁻¹ mientras que la de F es de 2.6 mg L⁻¹. Por su parte, los valores As y F hallados en el pozo de 4 m ubicado en la parcela son de 7.6 μg L⁻¹ y 0.7 mg L⁻¹, respectivamente.

METODOLOGÍA

Perforación

A los fines de llevar a cabo los objetivos propuestos, se realizó una perforación de estudio de 10 m de profundidad

con extracción de testigos continuos inalterados (Fig. 2). El sistema utilizado consta de una sarta de perforación en cuyo extremo posee un sacatestigos estandarizado conocido como "Terzagui", con el cual se realizó el ensayo SPT (por sus siglas en inglés, *Standard Penetration Test*, Ensayo Normal de Penetración). El mismo está estandarizado según la norma ASTM 1856 (ASTM 1964, 1992), y se caracteriza por presentar 50 mm de diámetro exterior y 35 mm de diámetro interior, representando este último el diámetro de los testigos extraídos (Fig. 2b y 2c). La compactación lateral de las muestras, calculada a partir de dichos diámetros, es de aproximadamente 30 %. Por su parte, la longitud total en el interior del sacatestigos usado en este estudio fue de 520 mm, dentro del cual se colocaron cuatro tubos de PVC de 38.1 mm de diámetro exterior (1.5") y 130 mm de largo. Toda la sarta de cañerías fue hincada cada vez por el golpeo de una maza estandarizada de 63.5 kg (Fig. 2a) que caía libremente sobre una cabeza de golpeo desde una altura de 76 cm respecto a la misma. Para evitar que la extracción del Terzagui fuera dificultosa debido a la gran tenacidad del loess pampeano, alcanzados los 20 golpes se procedió a la extracción de la sarta, extrayendo, generalmente, entre uno y dos testigos completos en cada una de las maniobras. En los casos en que no fue posible hincar o recuperar los testigos, se perforó con un barreno manual de modo de desintegrar el sedimento y recuperarlo mediante el uso de una pala hélix.

Las tareas de perforación se extendieron desde el día 29-12-2015 y hasta el 24-05-2016, lográndose una profundidad final de 10 m. En total se recuperaron 40 testigos cuya ubicación en profundidad puede observarse a escala en el esquema interior de la figura 2a. En promedio, el porcentaje de recuperación fue del 83 %. Los testigos fueron denominados con la profundidad media expresada en cm. Es importante remarcar, además, que la perforación no utilizó ningún tipo de inyección acuosa, de modo que la composición química del agua contenida en los testigos se mantuvo inalterada.

Extracción de agua poral

La primera operación realizada sobre los testigos fue la extracción del agua poral. A tal fin, se construyó un portatestigos de hierro cuyo diámetro interior fue exactamente igual al diámetro exterior del tubo de PVC que contenía la muestra



Figura 2. a) Trípod y sistema de accionamiento de la maza sobre la cabeza de golpeo. En el gráfico interior, se muestran los testigos de 13 cm de longitud que fueron recuperados (en escala); bc) detalle del sacatestigo normalizado "Terzagui".

(Fig. 3a). De esta manera, se evitó que la presión ejercida por el émbolo de la prensa rompiera el tubo contenedor de la muestra en el momento del prensado. En la parte inferior del portatestigos se enroscó una pieza de acero inoxidable, perforada con orificios de 1 mm, para dejar escurrir el agua poral durante el prensado. Entre la muestra de sedimento y dicha pieza se colocó una membrana de acetato de celulosa de $0.45\ \mu\text{m}$ de tamaño de poro para retener las partículas que pudieran arrastrarse producto de la compresión.

Todo el dispositivo portatestigos se apoyó en un plato recolector, de interior cónico y de acero inoxidable, que posee un orificio lateral desde donde se le conecta una pequeña manguera de silicona para conducir la solución saliente hacia un vaso de recolección. Es importante remarcar que las dos piezas que entran en contacto con la solución fueron construidas en acero inoxidable para evitar cualquier tipo de reacción química con el material. El émbolo que compactó cada muestra (construido en acero inoxidable) fue empujado por una prensa mecánica computarizada que permite variar la tasa de carga, la cual fue establecida en $100\ \text{kg}\ \text{min}^{-1}$. Por

lo tanto, al comenzar la compresión de cada testigo, el agua poral se filtró por la parte inferior del dispositivo y se recolectó en un recipiente plástico, donde se le midió *in situ* el pH y la CE, si bien en algunos casos sólo fue posible medir el pH debido al reducido volumen de solución extraído (Fig. 3b). Luego de efectuadas estas mediciones, y previo filtrado con membrana de acetato de celulosa de $0.45\ \mu\text{m}$, el total del agua poral recuperada fue dividido en dos partes. La primera fue destinada a la medición elemental mediante ICP-OES (iones mayoritarios Ca, Na, Mg, K, S, Si, P, Fe, excepto Cl y N) e ICP-MS (elementos trazas, tales como As, U, V, Ti, Al, entre otros) en el laboratorio Maxxam de Bureau Veritas, Canadá. La preservación de las muestras destinadas a estas mediciones con ICP-OES e ICP-MS fue realizada utilizando HNO_3 al 1 %. La fracción restante de la muestra, fue enviada al laboratorio de aguas del IHLLA para la medición del ion fluoruro (F^-), utilizando el método SPANDS (APHA Standard Methods 4500-F- D). Los límites de detección para el As y F fueron $0.5\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ y $0.06\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$, respectivamente. Es importante comentar que el método utilizado para extraer el agua

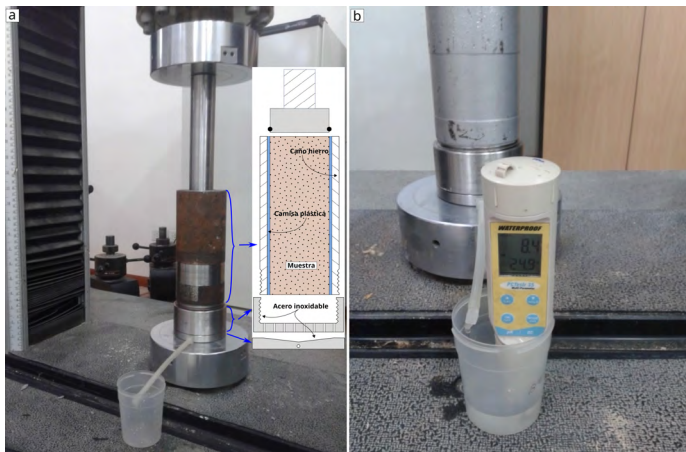


Figura 3. a) Prensa y portatestigos (se incluye un esquema con los detalles del mismo) utilizado para la extracción del agua poral; b) Medición del pH y la conductividad eléctrica (CE) a la salida del dispositivo.

poral no permite asociar la composición química a un tamaño de poro en particular, es decir, no es posible diferenciar entre la composición química del agua móvil e inmóvil. La composición química obtenida mediante la extracción de testigos se denomina concentración residente, para diferenciarla de la concentración por flujo, que es la que se obtiene luego de un bombeo o mediante cápsulas de succión. La diferencia entre los dos tipos de concentraciones aumenta con el incremento de la dispersividad (Kreft y Zuber 1978).

Análisis sobre los sedimentos

Posteriormente a la compresión de los testigos, se procedió a cortarlos en forma longitudinal para realizar un primer análisis visual y con lupa de mano. El mismo fue complementado con el uso de una lupa binocular de 400 x de aumento máximo. La observación se focalizó en la presencia de (hidr) óxidos de Fe y Mn, como pátinas o moteados, y en la reactividad con HCl para confirmar la existencia de carbonatos

Análisis textural y mineralógico

De los 40 testigos recuperados, 20 de ellos fueron seleccionados para el análisis textural y mineralógico. Dicha selección se basó en el porcentaje de testigo recuperado (se descartaron los testigos con porcentajes menores al 80 %),

buscando a la vez una distribución uniforme en profundidad. La textura se realizó en el Instituto de Ciencias de la Tierra y Ambientales de La Pampa (INCITAP, CONICET- UNLPam), mediante un contador de partículas láser Malvern Instruments Mastersizer Hydro 2000. El análisis mineralógico se realizó en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG, CONICET-UNLP) de la ciudad de La Plata para lo cual se utilizó un difractor X-Pert Pro Panalytical. Se analizó la mineralogía de la roca total y la fracción arcilla, esta última a partir de muestras orientadas por decantación de la fracción menor a 4 μm mediante la ley de Stokes y por el método de pipeteo. De éstas últimas se obtuvieron muestras glicoladas por exposición de los preparados a vapores de etilglicol durante 24 horas y muestras calcinadas por calentamiento de los preparados a 500 °C durante dos horas. La cuantificación de los minerales intervinientes, tanto en roca total como en fracción arcilla, consistió en dos pasos. En el primero, se determinó cada especie mineral a partir de la lectura de los picos y en el segundo se ponderó semicuantitativamente la participación de cada mineral, utilizando el software Origin. Esto implica que las proporciones de cada uno de los minerales que se comentan en la sección de resultados son aproximadas. Para la identificación mineral a partir de los gráficos se empleó el valor de espaciado 2θ igual a 36° y 32° para roca total y arcillas, respectivamente.

Extracciones secuenciales

A los 20 testigos seleccionados se les aplicó un protocolo de extracciones secuenciales, el cual consiste en la disolución selectiva, y en pasos sucesivos, de determinados grupos de minerales (Chao 1984). Experimentalmente, se ponen en contacto los sedimentos con una solución específica para cada paso, se los deja interactuar durante un determinado tiempo, se separa el sobrenadante por centrifugación y el sedimento remanente es atacado con un reactivo diferente, correspondiente al paso siguiente. De esta manera, se continúa el procedimiento según la cantidad de pasos que establezca cada protocolo. En el Cuadro 2 se muestra el protocolo seguido en esta investigación, el cuál fue desarrollado por Caccia-

Cuadro 2. Protocolo de extracciones secuenciales para fases portadoras de As en el loess pampeano. T: temperatura del ensayo en °C; t: tiempo de reacción; Sed:Sol: relación masa (g) sedimento: volumen (mL) solución.

Paso	Reactivo y concentración	pH	T	t	Sed:Sol	Fase Disuelta	Referencias
1	Agua ultrapura	≈ 7	25°	1 h	01:10	Soluble en agua	Dold, 2003
2	1 M KH_2PO_4	6.1	25°	45 hs	01:10	Iones adsorbidos	Keon et al., 2001
3	1M NH_4^+ acetato	4.5	25°	2 hs	01:10	Carbonatos	Torres y Auleda, 2013
4	0.2 M NH_4^+ oxalato (sin luz)	3.0	25°	2 hs	01:10	Hidróxidos amorfos	Keon et al. 2001
5	0.2 M NH_4^+ oxalato	3.0	80°	2 hs	01:10	Óxidos cristalinos	Dold, 2003
6	HNO_3 , HF y HClO_4	-	135°	16 hs	01:25	Residual	Tessier, et al., 1979

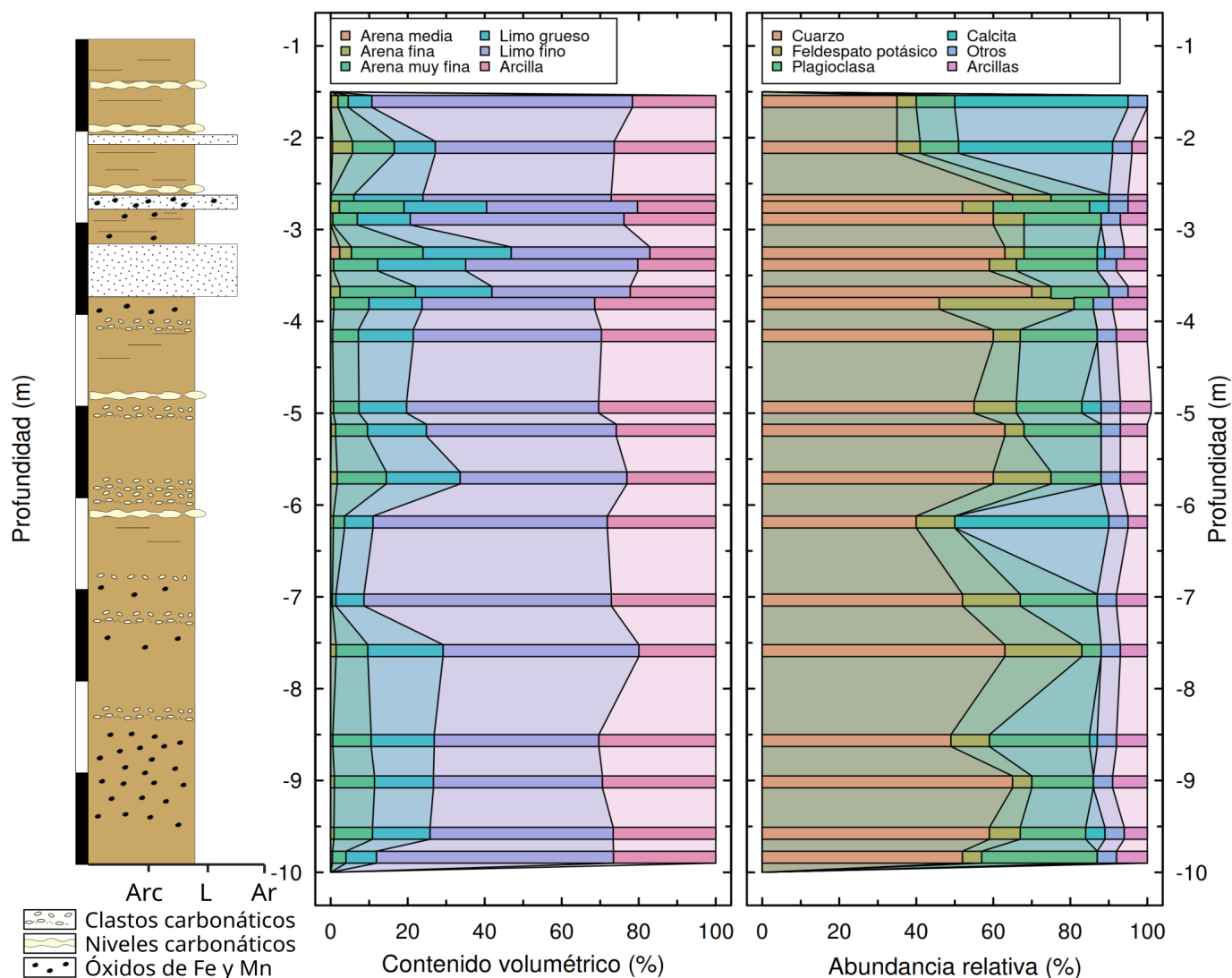


Figura 4. Perfil tipo Selley a partir de la descripción macroscópica de los testigos y análisis textural y mineralógico. Por “óxidos” se entiende tanto a los nódulos como a los moteados. En los gráficos de barras se exhibe la distribución de la textura y la mineralogía en profundidad. La estimación de la abundancia relativa de los minerales es semicuantitativa ya que no se realizó análisis de Rietveld. El espesor de cada barra representa la longitud del testigo a escala (13 cm).

bue et al. (2016), específicamente para los sedimentos pampeanos. El mismo fue establecido, principalmente, a partir de los protocolos de Keon et al. 2001, Dold (2003) y Torres y Auleda (2013).

En el Cuadro 2 se detallan cada uno de los minerales o grupos de minerales que son disueltos en los sucesivos pasos, entendiéndose por fase residual a todos aquellos minerales que no han sido disueltos en los pasos anteriores. En el caso particular del loess pampeano se trata mayormente de silicatos, incluido el vidrio volcánico. Si bien cada reactivo es teóricamente selectivo, es decir, que disuelve, en principio, un tipo determinado de minerales, es posible que exista superposición. Esto quiere decir que en cada paso pueden disolverse pequeñas cantidad de los minerales del grupo siguiente. Las soluciones que fueron separadas del sedimen-

to se analizaron en el laboratorio del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC, Barcelona), mediante un ICP-AES Thermo Scientific iCAP 6500 Radial para iones mayoritarios y un ICP-MS Thermo X-Series II para trazas y metales. Para tener control de la composición de las soluciones, se realizó una muestra blanco de cada uno de los pasos que contenía sólo el reactivo. A su vez, cuatro de las 20 muestras fueron seleccionadas al azar para ensayarlas por duplicado. En los cuatro casos los resultados fueron sumamente coincidentes, mostrando errores muy bajos. Los mismos varían dependiendo el elemento químico en cuestión y serán explicitados en la sección de resultados. Se utilizará como notación para designar al elemento liberado en un determinado paso de las extracciones secuenciales el nombre del elemento químico seguido del número de paso en núme-

ros romanos, separados por un guión bajo; por ejemplo, As_II representa al arsénico liberado en el paso 2. Los resultados están expresados como la masa del elemento liberado (en mg) por kilogramo de sedimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descripción macroscópica, análisis textural y mineralógico.

En la figura 4 se muestra el perfil tipo Selley obtenido a partir de la descripción macroscópica de los testigos, junto con los análisis textural y mineralógico de los 20 testigos seleccionados. Cada una de las barras horizontales representa un testigo de 13 cm de longitud, graficados en escala. La principal fracción granulométrica según la clasificación de Wentworth (1922) es el limo y, dentro de este, domina el limo fino, con una media de 491.1 % y un coeficiente de variación del 18 %. Es decir, esta fracción es la más importante a lo largo de todo el perfil. Le sigue en abundancia la fracción arcilla, con una media de 25.4 %. Finalmente el limo grueso y las arenas, constituyen la fracción minoritaria. El porcentaje medio de limo grueso asciende al 15.0 %, mientras que su desvío estándar es de 34.8 %. Por su parte, dentro de las arenas, las únicas fracciones significativas son las de arena fina y muy fina, que sumadas poseen una media de 10.4 % y un desvío de 56 %. Lo que se observa respecto a las fracciones limo

grueso y arena es que siguen un patrón similar. Además, las arenas se concentran en la porción superior de la columna litológica, entre los 2 y 4 m de profundidad. Según correlaciones simples realizadas, el limo fino muestra una correlación de Pearson inversa con el limo grueso y con la arena muy fina de -0.85 y -0.92, respectivamente. La misma asciende a -0.93 si ambas fracciones se consideran sumadas. Por su parte, la arena muy fina y el limo grueso mantienen una correlación positiva de 0.81.

A lo largo del perfil es común observar la presencia de carbonatos, que aparecen tanto como niveles carbonáticos o de "tosca" y clastos carbonáticos. Como se aprecia en la Figura 4, los niveles de tosca coinciden con los intervalos donde aparece la calcita en los análisis de difracción de rayos X (DRX), mientras que en los niveles donde sólo hay clastos, la masa de este mineral es considerablemente menor. En la figura 5a se observa el detalle de uno de los testigos correspondientes a un nivel carbonático. Otra particularidad de los sedimentos es la presencia de (hidr)óxidos, principalmente de Fe y Mn, los cuáles se distribuyen en forma heterogénea a lo largo del perfil. Estos (hidr)óxidos no fueron detectados por DRX. Las porciones de la columna litológica donde se los observa más abundantes en muestra de mano coinciden con la mayor proporción de arena, y se sitúan entre 2.5 y 3 m y en la parte baja del perfil. Entre ambos intervalos la abundancia es menor. En la figura 5b se muestra en detalle uno de los testigos correspondiente a la profundidad de 9.51 m, donde se observa que estos (hidr)óxidos aparecen como motas de hasta 5 mm de diámetro, dispuestos sin ningún patrón evidente.

El análisis semicuantitativo de los difractogramas indica que el cuarzo es el mineral dominante, con una media de 55.2 %. Le siguen en abundancia la plagioclasa y el feldespato potásico con 16.2 % y 10.0 %, respectivamente (Cuadro 3). Estos tres minerales presentan desvíos relativamente bajos, lo que indica su distribución uniforme a lo largo del perfil. La calcita es el cuarto mineral más importante con un 7.2 %, pero presentando un gran desvío, lo que alude a que se encuentra en niveles acotados o específicos dentro del perfil, como se comentó anteriormente. Los minerales arcillosos constituyen una fracción muy minoritaria dentro del conjunto mineralógico, con una proporción media del 6.5 %. En los difractogramas, sólo se han podido identificar algunos picos correspondientes a la illita.

Extracciones secuenciales

En la figura 6 se muestran los perfiles de liberación de As, Fe y Ca desde las diferentes fases minerales, según los resultados de las extracciones secuenciales. En el caso del As y del Fe, sólo se grafican las masas extraídas para los pasos

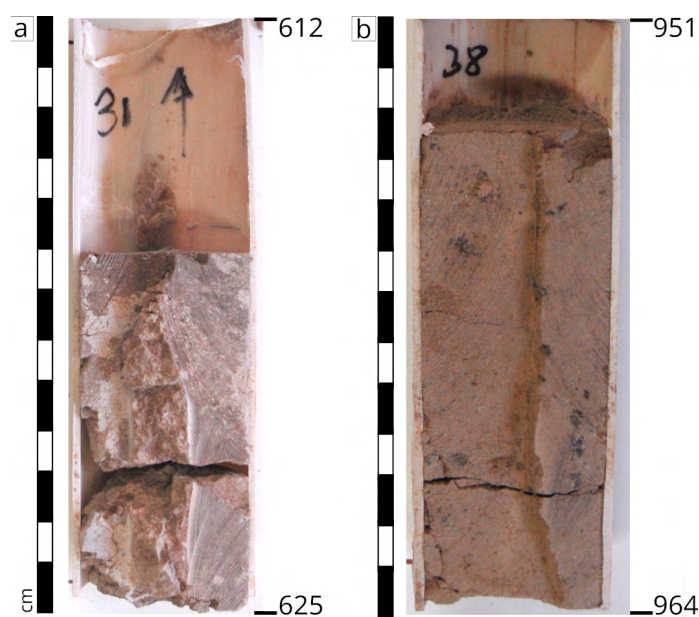


Figura 5. Fotografías de dos testigos, cuyas profundidades se indican en cm. A) Sedimento limoso con alto contenido de carbonatos. B) Sedimento limo arenoso donde puede observarse el intenso moteado con (hidr)óxidos de Fe y Mn. El espacio no ocupado por sedimentos se debe a la compactación del testigo. Ambos testigos tuvieron una recuperación del 100 %.

Cuadro 3. Estadísticos descriptivos (expresados como porcentajes) de la mineralogía analizada mediante DRX. Las abundancias son aproximadas ya que el análisis es semicuantitativo. DE: desvío estándar; CV: coeficiente de variación.

	Media	Mínimo	Máximo	DE	CV
Cuarzo	55.2	35	70	10.0	0.18
Feldespatopotásico	10.0	5	35	7.2	0.72
Plagioclasa	16.2	0	30	7.5	0.46
Calcita	7.2	0	45	15.0	2.08
Minerales arcillosos	6.5	0	9	2.1	0.33

1 a 5, es decir, todos los minerales a excepción de la fase residual. Esto es así dado que la fase residual ocupa en ambos casos un porcentaje importante del total liberado y, además, el As presente en estos minerales resulta ser el menos móvil, debido a la lenta cinética de disolución (Lasaga 1998). Interesa, por lo tanto, el As liberado en los primeros cinco pasos

por considerarse más móvil. En el caso del Ca se muestran los resultados de los 6 pasos. Para cuantificar las incertidumbres experimentales, se realizaron cuatro duplicados sobre muestras seleccionadas al azar, según se comentó en la sección de Metodología. Se utilizó la raíz del error cuadrático medio (RECM) como un estimador de la incerteza general entre duplicados, en la determinación de la concentración de cada elemento. Tal es así que las RECM para el caso del As, Fe y Ca fueron, respectivamente, 10.3 mg kg⁻¹, 1799 mg kg⁻¹ (equivalente a 0.2 %) y 2163 mg kg⁻¹ (0.2 %). Se considera que estas incertidumbres son más que aceptables e indican que los errores en el procedimiento experimental no influyen de manera significativa en los resultados analíticos. En el caso del Fe y el Ca, sin embargo, es esperable una mayor variabilidad entre duplicados debido a la presencia de motas y fragmentos carbonáticos, que hacen que en ciertos lugares de las muestras las masas liberadas aumenten considerablemente,

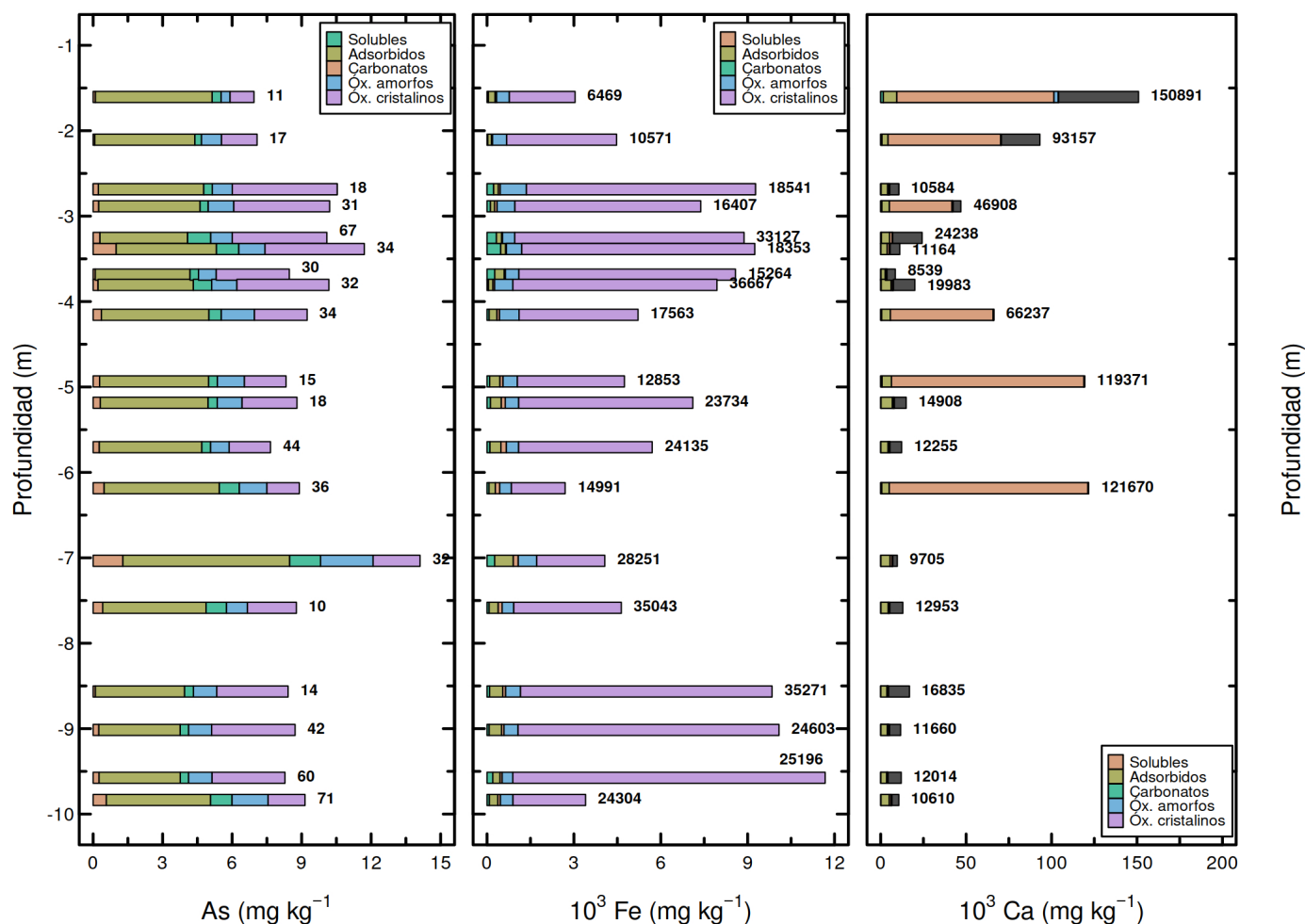


Figura 6. Perfil vertical de liberación de As, Fe y Ca desde las diferentes fases minerales, de acuerdo al protocolo de extracciones secuenciales (Cacciabue et al. 2016). En el caso del As y Fe se muestran los resultados del paso 1 (minerales solubles) al paso 5 (óxidos de Fe cristalinos). Se ha omitido el paso 6 (disolución de silicatos) para mejorar la visualización de los primeros 5 pasos, ya que, además, representan las fases minerales en las que el As se encontraría más móvil. Los números en negrita junto a las barras representan el total liberado en mg kg⁻¹. La altura de las barras equivale al intervalo real del terreno desde el cuál fue extraída la muestra respectiva.

Cuadro 4. Estadísticos descriptivos para la concentración de As (mg kg^{-1}), Fe (g kg^{-1}) y Ca (g kg^{-1}) en los diferentes pasos y en el total liberado mediante las extracciones secuenciales. Med: media; Min: mínimo; Máx: máximo; DE: desvío estándar.

Paso	As				Fe				Ca			
	mg kg^{-1}				g kg^{-1}				g kg^{-1}			
	Med	Min	Max	DE	Med	Min	Max	DE	Med	Min	Max	DE
1	0.4	0.1	1.3	0.3	0.1	0.0	0.5	0.1	0.4	0.1	1.5	0.4
2	4.5	3.5	7.2	0.8	0.3	0.1	0.6	0.1	4.6	2.4	7.9	1.3
3	0.6	0.3	1.3	0.3	0.1	0.0	0.2	0.0	26.0	0.3	116.3	41.6
4	1.1	0.4	2.3	0.4	0.5	0.4	0.9	0.1	0.4	0.1	2.5	0.5
5	2.7	1.0	4.5	1.1	5.7	1.9	10.8	2.7	0.3	0.1	0.6	0.1
6	23.7	1.4	62.2	18.0	15.4	3.4	30.4	8.2	7.0	2.6	46.8	14.3
Total	32.9	10.2	71.3	18.2	22.2	6.5	36.7	8.8	38.6	8.5	150.9	42.7

aun cuando las muestras fueron cuarteadas y homogeneizadas. En el Cuadro 4 se muestran los estadísticos descriptivos básicos para la concentración de As, Fe y Ca obtenidos en cada uno de los pasos y en los totales de los tres elementos, entendiéndose por totales a la suma de las cantidades liberadas en los seis pasos de las extracciones secuenciales. En el caso del As, la media de los totales se encuentra levemente por encima de lo informado en la bibliografía para sedimentos loésicos en la llanura pampeana (Nicolli et al. 1989, Arribére et al., 1997, Smedley et al. 2005, Limbozzi 2011), con un valor de 32.9 mg kg^{-1} . Asimismo, el valor máximo obtenido experimentalmente es de 70.9 mg kg^{-1} . En el caso del As, la masa liberada durante el paso 6, la cual corresponde mayormente a la disolución de silicatos, asciende en promedio al 63 %, con un mínimo de 14 % y un máximo de 87 %. Estos datos se corresponden con un estudio previo (Dietrich et al. 2016a), en el que el valor promedio para esta misma fase mineral fue del 54 %.

El As presente en la fase soluble (As_I) es poco importante, con un máximo de 1.3 mg kg^{-1} correspondiente a la profundidad de 710 cm y una media de 0.4 mg kg^{-1} . También lo es el As liberado desde los carbonatos (As_{III}), con un máximo de 1.3 mg kg^{-1} para la misma profundidad que el caso anterior y una media de 0.6 mg kg^{-1} . Esto permite inferir que, al menos en los sedimentos estudiados, la coprecipitación de As con los carbonatos (Yokoyama et al. 2012) no es un proceso dominante. Tampoco se observa una correlación entre el As adsorbido y el Ca extraído en el paso III, por lo que el As no se adsorbería en forma preponderante sobre la calcita. Por ende, tanto la fase soluble como los carbonatos no serían fuentes importantes para la liberación de As al medio. El As_{II}, es decir, el que se encuentra sobre la superficie de los minerales, muestra una variación en el rango de 3.5 y 7.2 mg kg^{-1} , con una media de 4.5 mg kg^{-1} . El valor más elevado de As_{II} fue hallado en la profundidad de 7.1 m, la que coincide con el mayor contenido de limo fino y la mayor

suma de limo fino y arcilla de todo el perfil. Esto guarda coherencia con el hecho de que las fracciones texturales más finas poseen mayor superficie específica y, por lo tanto, favorecen la adsorción. En cuanto a la distribución del As_{II} en profundidad, existe una disminución hacia la sección inferior del pozo. Finalmente, el As extraído desde los (hidr)óxidos amorfos (As_{IV}) y cristalinos (As_V) son los que le siguen en importancia al As_{II}, dentro de las fases en las que el As puede ser relativamente móvil. En estos óxidos el As se encuentra dentro de su estructura. El As_V es más importante, con una media de 2.7 mg kg^{-1} y un máximo de 4.5 mg kg^{-1} , mientras que lo respectivo para el As_{IV} es de 1.1 y 2.3 mg kg^{-1} . La suma de As_{IV} y As_V arrojó valores del mismo orden que el As_{II}. Por lo tanto, según estos resultados, el As en la fase sólida se encontraría mayormente adsorbido y dentro de la estructura de (hidr)óxidos amorfos (y criptocristalinos) y cristalinos.

El Fe hallado en el perfil se encuentra mayormente asociado a los óxidos cristalinos y también a los silicatos que, en promedio, representan el 65 % del Fe total extraído. El Fe total, según puede verse en los totales expresados juntos a las barras, muestra una tendencia al aumento con la profundidad. El Fe_V es en promedio 11 veces mayor que el Fe_{IV} y tiene una distribución heterogénea con la profundidad. En el intervalo comprendido entre -2.5 y -4.5 m, el promedio del Fe_V es de 7390 mg kg^{-1} , mientras que en el sector central entre -4.5 y -8.0 m, desciende a 3702 mg kg^{-1} . En la porción baja del perfil, entre -8.0 y -9.6 m, el promedio es de 9495 mg kg^{-1} , es decir, casi un 1 % de la masa total de sedimento corresponde al Fe de los óxidos cristalinos. Si se asume que la composición mineralógica de estos óxidos es goethita, debido a que es el (hidr)óxido de Fe más abundante en los suelos y sedimentos modernos (Sposito 2008), puede hacerse una estimación del porcentaje de este mineral. La fórmula química puede escribirse como $\alpha\text{-FeOOH}$ (Cornell y Schwertmann 2003), la que posee una masa molar de $88.845 \text{ g mol}^{-1}$. To-

mando como masa de Fe el promedio del último intervalo, se llega a que el porcentaje en masa de goethita es de aproximadamente 1.5 % del total del sedimento. Esta abundancia en óxidos fue observada durante la descripción de los testigos extraídos (Fig. 5b).

Los resultados de las extracciones secuenciales para el Ca muestran, por un lado, que son 6 los testigos en que la masa de Ca extraída durante el paso III (disolución de carbonatos), supera el 1 %, es decir, los 10000 mg kg⁻¹ (límite arbitrario para definir los horizontes carbonáticos). En cuatro de ellos, sin embargo, la masa de Ca es considerablemente mayor, variando entre 6.6 y 11.6 %. Convertido a porcentaje de CaCO₃, esto equivale a 16.4 y 29.1 %, respectivamente. El último de estos valores fue hallado en el testigo que se muestra en la figura 5a, donde puede apreciarse el color blanquecino y los fragmentos carbonáticos. La presencia de los niveles carbonáticos, deducidos a partir del Ca_III, es coincidente con los resultados de la difracción de rayos X y también con lo observado en la descripción macroscópica (Fig. 4). Debe tenerse en cuenta que la estimación de los porcentajes realizada mediante DRX es semicuantitativa y por lo tanto, existen discrepancias respecto a los porcentajes calculados mediante las extracciones secuenciales. La importancia de esta discriminación entre horizontes carbonáticos y siliciclásticos, será tenida en cuenta en el estudio de las relaciones que siguen. Por su parte, el Ca_VI es minoritario, especialmente en los horizontes carbonáticos mencionados anteriormente.

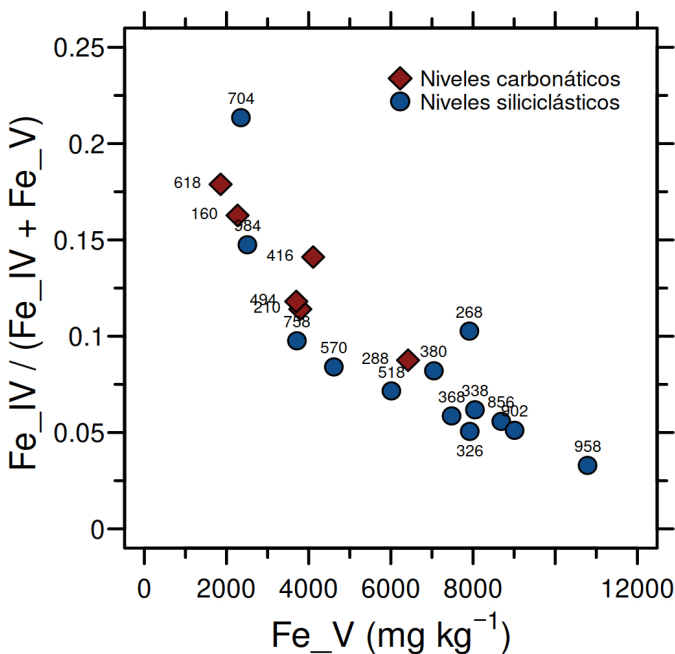


Figura 7. Gráfico que muestra la relación entre los (hidr)óxidos de Fe amorfos normalizados ($Fe_{IV} / (Fe_{IV} + Fe_V)$) en función de los óxidos cristalinos (Fe_V). Los números sobre los puntos indican la profundidad, expresada en cm, desde la cuál fue extraído cada uno de los testigos.

Análisis de las relaciones entre diferentes componentes sólidos de las extracciones secuenciales

Se analizan en este apartado algunas relaciones surgidas de los resultados de las extracciones secuenciales. La primera de ellas se muestra en la figura 7, en la que se muestra la relación entre los (hidr)óxidos de hierro amorfos (Fe_{IV}) normalizados por los óxidos de Fe totales ($Fe_{IV} + Fe_V = FeOx_T$) en función de la masa de Fe liberada desde los óxidos de Fe cristalinos (Fe_V). En el mismo se han discriminado los niveles carbonáticos de los siliciclásticos. Lo que se observa es una tendencia negativa donde los Fe_{IV} normalizados disminuyen a medida que aumentan los $FeOx_T$. Es decir, el Fe_V crece a expensas del Fe_{IV} . Por otro lado, los niveles carbonáticos poseen, en general, menor cantidad de óxidos cristalinos pero mayor proporción de óxidos amorfos respecto a los cristalinos. Esta tendencia negativa tiene implicancias en el As_{II} , como se muestra en la figura 8.

El As adsorbido muestra una buena correlación con el Fe_{IV} normalizado, tanto para los horizontes siliciclásticos ($r^2 = 0.805$) como para los carbonáticos ($r^2 = 0.722$). También se observa una buena correlación, aunque un poco menor, si se considera el total de las muestras ($r^2 = 0.706$). Por otro lado, los niveles siliciclásticos muestran una mayor variación del As_{II} , la que se extienden en el rango de 3.5 y 7.2 mg kg⁻¹, mientras que la misma es menor para los niveles carbonáticos, en los que el As_{II} varía entre 4.3 y 5.0 mg kg⁻¹. La correlación entre el As_{II} y el Fe_{IV} sin normalizar no es buena, según puede observarse en la figura 8b.

Una pregunta que surge frente a estas relaciones es ¿por qué el As_{II} no muestra una buena correlación con el Fe_{IV} sin normalizar? Una posible explicación es que los sitios de adsorción de los (hidr)óxidos amorfos podrían no estar saturados en todos los casos, es decir, habría un exceso de Fe_{IV} respecto a la cantidad de As adsorbido o bien, parte de los sitios de adsorción podrían estar ocupados por iones competidores. Lo que sí puede concluirse es que el As efectivamente se encuentra adsorbido sobre los óxidos de Fe amorfos.

Análisis del agua poral

Los resultados del análisis del agua poral para el contenido de As y F, como así también los valores de pH y CE se muestran en función de la profundidad en la figura 9. En la misma se ha incluido la posición de los horizontes carbonáticos definidos a partir de los resultados del Ca_III (Fig. 6) y que son las muestras consideradas carbonáticas en los gráficos de la sección precedente. A su vez, en el Cuadro 5 se muestran los estadísticos descriptivos de las cuatro variables

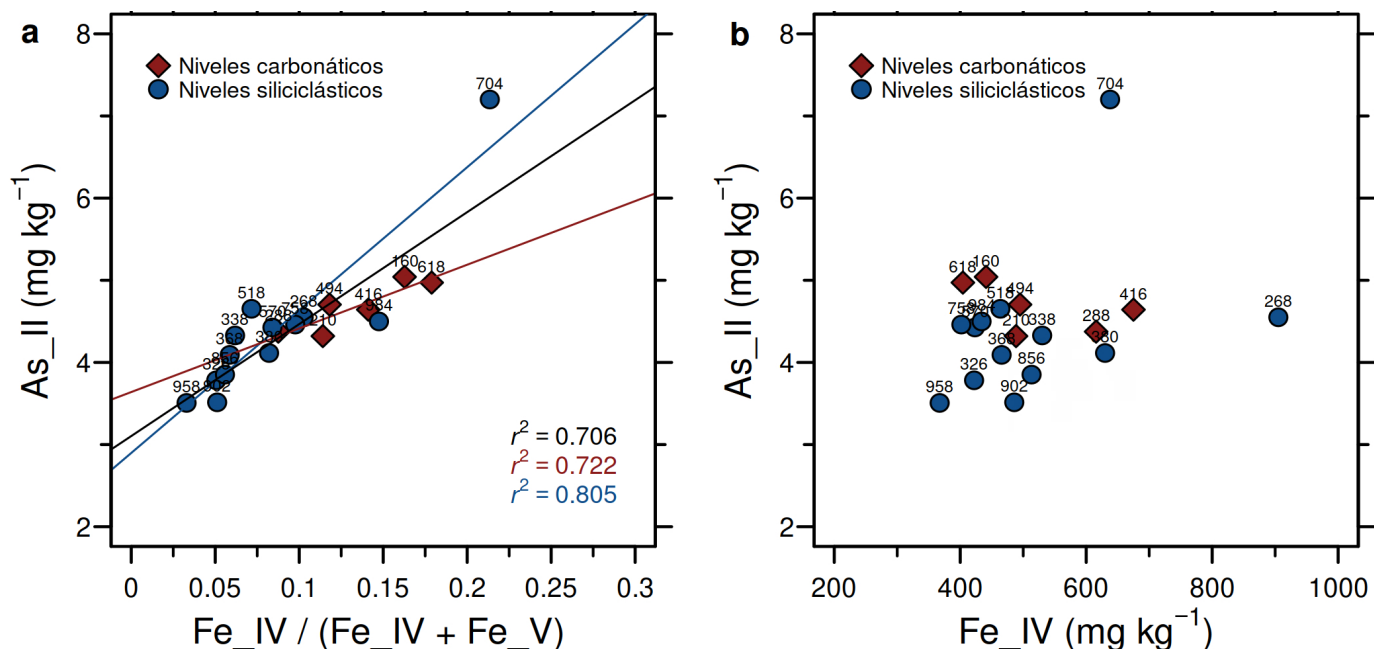


Figura 8. a) Relación entre los (hidr)óxidos de Fe amorfos (Fe_{IV}), normalizados por los (hidr)óxidos de Fe totales (Fe_{IV} + Fe_V), y el As adsorbido (As_{II}). Se muestran los coeficientes de determinación para todas las muestras y también, discriminados entre horizontes siliciclásticos y carbonáticos; b) Relación entre los Fe_{IV} sin normalizar y el As_{II}. Los números sobre los puntos indican la profundidad, expresada en cm, desde la cual fue extraído cada uno de los testigos.

mostradas en dicha figura. En la figura 9a, se observa que el As muestra los menores valores en la porción superior, en la que se observa un incremento aproximadamente monótono hasta los 4 m. En la zona central, entre 4 y 7 m, se encuentra la mayor variabilidad, alcanzándose en este tramo la máxima concentración de 99.0 µg L⁻¹ a los 4.3 m bajo la superficie. Desde los 7 m y hasta el final de la perforación, el As se mantiene aproximadamente constante en torno a los 37 µg L⁻¹. El agua subterránea obtenida en el frentómetro de 4 m de profundidad ubicado en la parcela experimental arrojó una concentración de 7.6 µg L⁻¹, en un muestreo realizado en septiembre de 2014. Para esta misma fecha, se obtuvo un valor de 71.3 µg L⁻¹ en el frentómetro de 10 m. Dado que la sección filtrante de este pozo se encuentra entre 8 y 10 m, el dato correspondiente se ha graficado a los 9 m de profundidad en la figura 9a. Estas diferencias entre lo observado en el agua poral y el agua subterránea, bien pueden deberse al hecho de que los métodos de muestreo son diferentes. Mientras que las concentraciones medidas en el agua poral de los testigos son concentraciones residentes, las que se analizan tras un bombeo son concentraciones de flujo (Kreft y Zuber 1978). En las primeras, se obtiene una integración de las diferentes composiciones que pueden existir asociadas a los diferentes tamaños de poros, es decir, “agua móvil” y “agua inmóvil”. En cambio, las segundas miden mayormente las concentraciones del “agua móvil”, por ser ésta la que se moviliza ante un gradiente forzado por un bombeo. Por ende, son las con-

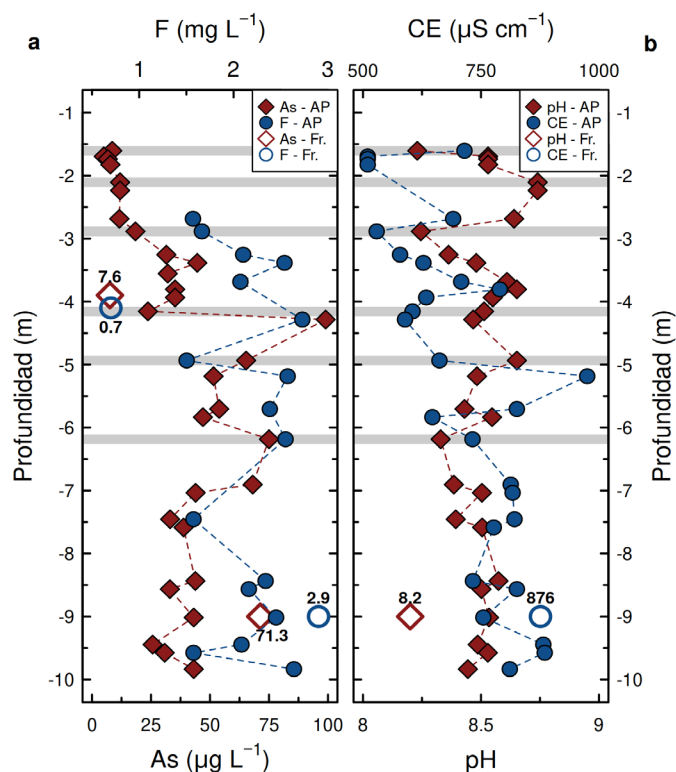


Figura 9. Variación en profundidad de la concentración de a) As, F y b) pH y CE para las muestras de agua poral obtenidas de los testigos continuos. Los símbolos abiertos representan el agua bombeada de los frentómetros (Fr.) de 4 y 10 m de profundidad ubicados en la parcela experimental junto a la perforación para este estudio. Para estos últimos, se indica el valor medido junto al símbolo.

Cuadro 5. Estadísticos descriptivos para las muestras de agua poral obtenidas de los testigos continuos. n: número de observaciones; DE: desvío estándar; CV: coeficiente de variación.

	n	Media	Mediana	Mínimo	Máximo	DE	CV
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	30	35.98	34.15	5.00	99.00	22.08	0.61
F (mg L^{-1})	17	2.14	2.16	1.50	2.73	0.43	0.19
pH	30	8.50	8.50	8.23	8.74	0.12	0.14
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	28	712.8	723.5	510.0	975.0	126.3	0.18

centraciones de flujo las que se analizan en la gran mayoría de las investigaciones. No obstante, las concentraciones residentes que se logran a partir de la obtención de testigos inalterados son de gran valor ya que permiten una mayor discretización espacial. Por otro lado, los valores obtenidos para la porción superior del perfil (< 3 m de profundidad) guardan relación con datos extraídos mediante cápsulas de succión para diferentes horizontes del suelo (Dietrich et al. 2016b), los cuales se encuentran en el rango de 2 a $8 \mu\text{g L}^{-1}$.

Por tratarse de un ion comúnmente asociado al As, se muestra también el contenido de F hallado en el agua poral. Muchos estudios de la región pampeana muestran una buena o aceptable correlación entre el As y F en solución (Smedley et al. 2005, Limbozzi 2011, Zabala et al. 2016, Sierra et al. 2018). Como se puede apreciar en la figura precedente, existe un patrón similar con la profundidad, aunque el coeficiente de determinación calculado entre ambos es de $r^2 = 0.274$. En la primera porción de la perforación, el F muestra una distribución similar al As, en el sentido de que también aumenta desde las primeras muestras (≈ 2.7 m bajo superficie) hacia el horizonte carbonático ubicado a los 4 m. No se logró extraer suficiente agua para la medición de F en los primeros testigos del perfil, desde los 1.6 m hasta los 2.7 m de profundidad. La concentración máxima hallada para el F se encuentra a los 4.3 m, con 2.72 mg L^{-1} , en coincidencia con el máximo valor de As en el agua poral. Hacia abajo, el F se mantiene cercano a los 2.5 mg L^{-1} , con algunas retracciones en las profundidades de 5, 7.5 y 9.5 m. Con respecto a la concentración hallada en el freático de 4 m, el agua poral muestra una gran discrepancia. En cambio, lo que se obtuvo en el freático de 10 m se encuentra cercana a la que muestra el agua poral para esa misma profundidad.

Con respecto al pH (Fig. 9b y Cuadro 5), el valor promedio es de 8.5 y la mayor variabilidad se da en la porción superior hasta los 4 m. Desde esta profundidad y hasta el final de la perforación, se mantiene en torno al valor medio. La CE (Fig. 9b) sigue una tendencia similar al pH en los primeros 4 m. A los 5.2 m se observa el valor máximo ($975 \mu\text{S cm}^{-1}$) y hacia abajo la variabilidad disminuye, aunque es mayor que en el caso del pH. En cuanto a los valores observados en el freático

metro de 10 m, el pH muestra una diferencia de 0.3 unidades respecto a la media de los valores obtenidos entre 8 y 10 m (≈ 8.5), mientras que la diferencia en la CE con respecto a dicha media ($\approx 815 \mu\text{S cm}^{-1}$) es de $60 \mu\text{S cm}^{-1}$. No se dispone de valores actualizados de estas dos variables para el freático de 4 m. Respecto a la relación entre el pH y la CE y los iones As y F, es común hallar buenas correlaciones, especialmente entre pH y As. A su vez, dado que suelen observarse buenas correlaciones entre As y F es, por ende, frecuente que F y pH también se correlacionen positivamente (por ejemplo, Smedley et al. 2005, Sierra 2019). No obstante, en el presente estudio, no se han hallado tales correlaciones y los gráficos bivariados no muestran patrones claros sino datos dispersos. Lo mismo sucede con la CE, aunque debe decirse que la bibliografía indica que la relación entre CE y As (ó F) no es clara para la zona del pozo de estudio (Zabala et al. 2016).

Relación entre el agua poral y los sedimentos.

Como primera aproximación conceptual al estudio de la relación entre el agua poral y los sedimentos, se han graficado en la figura 10 las concentraciones de As en el agua poral (y en el agua obtenida de los freáticos de 4 y 10 m de la parcela experimental), el Fe_{IV} normalizado ($\text{Fe}_{\text{IV}} / [\text{Fe}_{\text{IV}} + \text{Fe}_{\text{V}}]$) y los resultados de las extracciones secuenciales para el Fe correspondientes a los pasos 1 a 5. La razón de esta selección de datos en un mismo gráfico tiene que ver con el hecho de que el As más "móvil" (pasos 1 a 5) se encontró mayormente adsorbido sobre los (hidr)óxidos de Fe. Y lo que se observa en la figura 10 es que la concentración de As en el agua poral sigue un patrón similar al del Fe_{IV} normalizado, particularmente a partir de los 4 m de profundidad. Es decir, para las muestras por debajo de los 4 m, cuanto mayor es el Fe_{IV} normalizado, mayor es la concentración de As en el agua poral. Este hecho está en concordancia con lo que se muestra en la figura 8, donde el aumento en Fe_{IV} normalizado es correspondido con un aumento en el As_{II}, es decir, el As adsorbido. Por encima de esta profundidad, el comportamiento es opuesto, de tal manera que la relación entre ambos es inversa a medida que se aumenta la profundidad desde 1.6 a 4 m. Estas dos observaciones parecieran ser in-

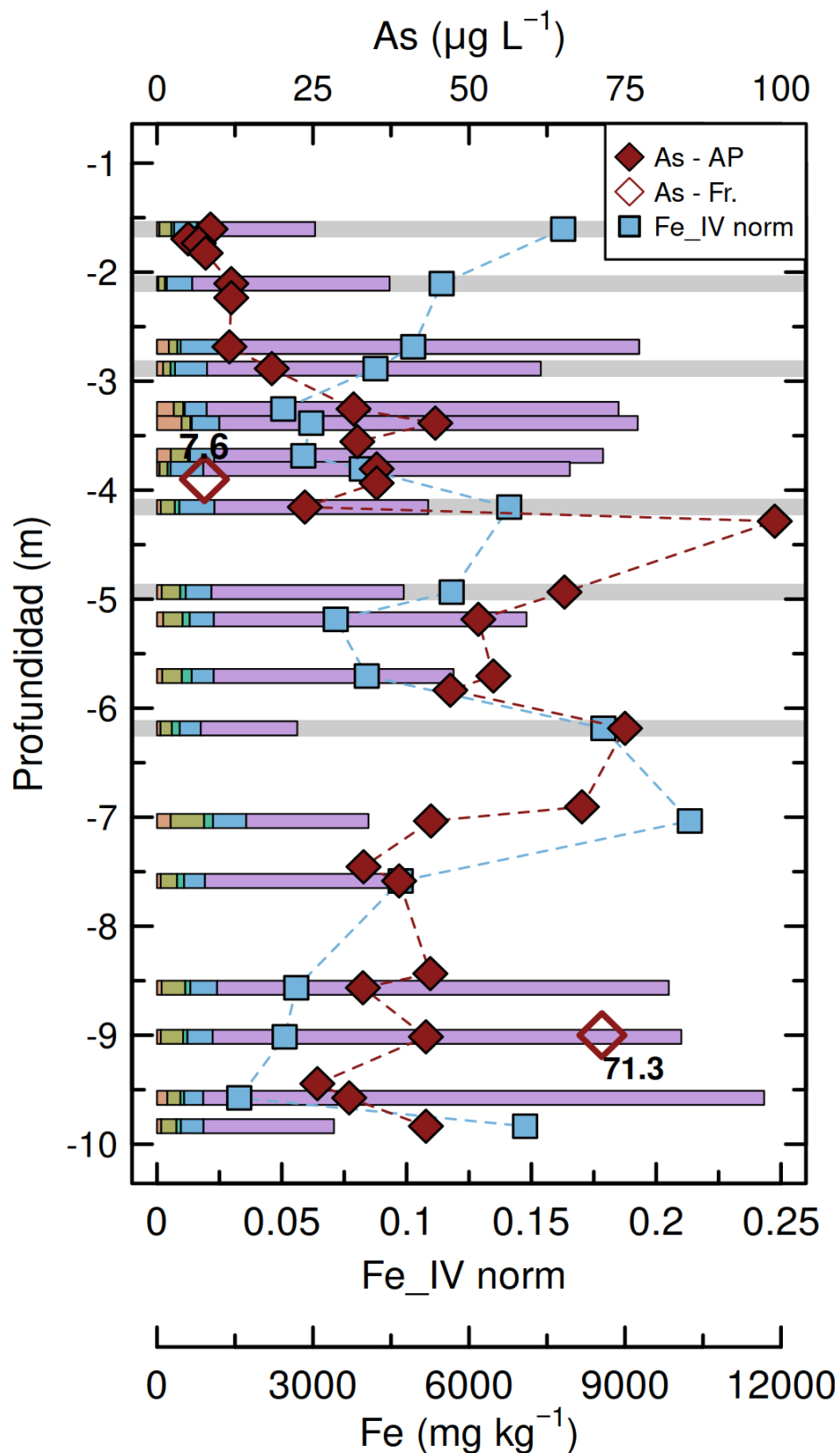


Figura 10. Perfil de la variación de la concentración As en el agua poral (AP) y de las concentraciones obtenidas en los freáticos (Fr) de 4 y 10 m de profundidad (eje de abscisas superior). Se muestra también el Fe_{IV} normalizado ($\text{Fe}_{\text{IV}} / [\text{Fe}_{\text{IV}} + \text{Fe}_{\text{V}}]$). Las barras indican el Fe liberado en las extracciones secuenciales para los pasos 1 a 5. Estos dos últimos datos se representan, en dos ejes de abscisas ubicados en la parte inferior del gráfico.

dependiente de la masa total de Fe liberado desde los pasos 1 al 5 (y también incluyendo el paso 6, aunque no mostrado en este gráfico). Como se mencionó anteriormente, durante el periodo en que se realizó la perforación (Dic-2015 a May-

2016), la superficie freática osciló entre un mínimo de 3.14 y un máximo de 2.37 m bajo el nivel del terreno. Con lo cual, las muestras que poseen las concentraciones más bajas de As, se encuentran dentro de la zona no saturada. Como fuera

ya comentado, estas concentraciones coinciden con las que fueron medidas en muestras extraídas de la zona no saturada mediante cápsulas de succión instaladas en la parcela experimental, algunos de cuyos datos fueron publicados por Dietrich et al. (2016b). Por lo tanto, como primera hipótesis podría establecerse que las concentraciones de As en el agua poral de la zona no saturada son en general bajas, lo cual podría deberse a la dilución causada por el agua de infiltración, teniendo presente que la zona de estudio corresponde a una zona húmeda. Es importante destacar que los flujos en este medio son complejos, particularmente debido a las heterogeneidades laterales de los horizontes petrocálcicos, que favorecen la existencia de flujos horizontales, además de los verticales (Dietrich et al. 2014). Es por esto que la hidrodinámica de esta porción del sistema es muy compleja, lo cual se ve reflejado también en la hidroquímica de sus aguas. Ahora bien, al entrar en el acuífero las concentraciones de As aumentan, lo que se explicaría por el efecto de las mezclas de aguas producidas en este sector. Es decir, que el gran cambio en los contenidos de As se produciría en esta zona de interacción entre la zona no saturada y el acuífero más somero. Ya dentro del acuífero, y de acuerdo al sector de la cuenca en el que se realizó la perforación, las líneas de flujo seguirían una trayectoria esencialmente horizontal. A juzgar por las variaciones tanto de pH como de CE estas líneas de flujo tendrían composiciones químicas diferentes, las que resultan de las reacciones hidrogeoquímicas desarrolladas entre el agua y el sedimento a escala local. De acuerdo a la hipótesis esbozada en este trabajo y que se fundamenta en la evidencia experimental, uno de los procesos más importantes en el control de las concentraciones de As tiene que ver con los procesos de adsorción/desorción, los cuales se producen mayormente sobre los (hidr)óxidos de Fe amorfos. Es sabido que este tipo de reacciones son rápidas (del orden de las pocas horas a no más de dos días) en relación a la velocidad de movimiento del agua subterránea, por lo que la asunción del equilibrio termodinámico puede considerarse válida (Apello y Postma 2005). Por lo tanto, una línea de flujo que pasa por un sedimento donde encuentre mayor contenido de As adsorbido, adquirirá mayor As en solución. Por el contrario, al atravesar sedimentos con menor masa de As adsorbido, el As en solución será menor. Por supuesto que existen otros factores, tales como el pH, la CE (fuerza iónica), iones competidores que también influirán en la concentración del As en el agua. Sin embargo, dada la correlación hallada entre el Fe_{IV} normalizado y el As en el agua de poro, estos factores no impactarían tan preponderantemente en la desorción del As.

Esta primera aproximación e hipótesis tendrían importantes implicancias para la investigación hidrogeológica, ya que

podría aportar herramientas científicas para la exploración de zonas con menores concentraciones de As y F. Siguiendo estos lineamientos, será necesario realizar estudios hidrogeológicos más detallados, que permitan determinar especialmente la presencia de (hidr)óxidos de Fe en el sedimento, los cuales resultan ser cruciales en la movilidad de estos iones. Un último comentario merece el hecho de que los datos aquí aportados corresponden a un único momento, lo cual no permite evaluar la evolución temporal de estos procesos. Esto deberá ser tenido en cuenta a la hora de complejizar y profundizar el modelo conceptual esbozado en este trabajo.

CONCLUSIONES

Los datos presentados en este trabajo permiten establecer algunas conclusiones respecto a las relaciones entre el sedimento que compone el loess pampeano y el agua del acuífero a diferentes profundidades, de acuerdo a información obtenida de una perforación de 10 m con extracción de testigos continuos inalterados realizada dentro del ámbito de la Cuenca del Arroyo del Azul, Provincia de Buenos Aires.

Por medio de extracciones secuenciales se pudo determinar que la fracción más importante del As en los sedimentos se encuentra en los silicatos. Sin embargo, el As aquí presente resulta ser el que tiene una movilidad menor, ya que la disolución de silicatos, al pH de las aguas naturales (8-9), es un proceso sumamente lento.

Dentro de las fracciones en las que el As es más móvil, la mayor proporción se encuentra adsorbida sobre la superficie de los minerales, seguida en importancia por el As ubicado dentro de la estructura de los (hidr)óxidos de Fe cristalinos y amorfos. Según el análisis entre diferentes pasos y elementos obtenidos de las extracciones secuenciales, se encontró una buena correlación entre el As adsorbido y los (hidr)óxidos de Fe amorfos normalizados por la cantidad total de óxidos de Fe, lo que indica que el As se encuentra mayormente adsorbido sobre los (hidr)óxidos de Fe amorfos.

El As en el agua poral, extraída de los testigos inalterados por compresión mecánica, se correlaciona positivamente con estos óxidos de Fe normalizados para aquellas muestras ubicadas dentro del acuífero. Esto implica que una línea de flujo, al atravesar un sedimento con una mayor masa de As adsorbido, obtendrá una concentración de As también mayor debido al establecimiento de un nuevo equilibrio local con ese sedimento. Por el contrario, si el sedimento posee menor cantidad de As adsorbido, el agua obtendrá una menor concentración.

La concentración de As en el agua poral de la zona no saturada resultó ser de las más bajas de todo el perfil. Sin

embargo, en la zona de interacción entre la zona no saturada y el acuífero es donde se encuentra el mayor gradiente de concentraciones de As. Es decir, que a medida que el agua de infiltración ingresa en el acuífero se produce la mayor liberación de As. Este proceso de mezcla de aguas sería el responsable de esta liberación de As desde los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue posible gracias al financiamiento otorgado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica a través del proyecto PICT 1805/2014. También, fueron indispensables las facilidades aportadas por el IHLLA, en particular el laboratorio de hidrogeoquímica y suelos, donde se realizaron los experimentos de extracciones secuenciales. También se agradece al Dr. Daniel G. Poyré (CIG, La Plata) y la Dra. Julia Arrouy (IHLLA) por la realización de los análisis de difracción de rayos X. Un agradecimiento especial merece el Dr. Carlos Ayora, del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA, Barcelona), quien no sólo costeó los análisis de las extracciones secuenciales sino que enriqueció fuertemente los resultados aquí presentados. Se agradece el aporte de los revisores de la revista que han llevado a una mejora sustancial del artículo.

REFERENCIAS

- Álvarez, M.P. y Carol, E. 2019. Geochemical occurrence of arsenic, vanadium and fluoride in groundwater of Patagonia, Argentina: Sources and mobilization processes. *Journal of South American Earth Sciences* 89: 1-9.
- Appelo, C.A.J. y Postma, D. 2004. *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press, 649 p.
- Arribére, M.A., Cohen, I.M., Ferpozzi, L.H., Kestelman, A.J., Casa, V.A. y Ribeiro Guevara, S. 1997. Neutron activation analysis of soils and loess deposits, for the investigation of the origin of the natural arsenic-contamination in the Argentine Pampa. *Radiochimica Acta* 78(s1): 187-191.
- Aullón Alcaine, A., Schulz, C., Bundschuh, J., Jacks, G., Thunvik, R., Gustafsson, J.P., Mörth, C. M., Sracek, O., Ahmad, A. y Bhattacharya, P. 2020. Hydrogeochemical controls on the mobility of arsenic, fluoride and other geogenic co-contaminants in the shallow aquifers of northeastern La Pampa Province in Argentina. *Science of the Total Environment* 715: 136671.
- ASTM, Designation D 1586-84 (reapproved 1992). Standard Test Method for Penetration Test and Split Barrel Sampling of Soils, American Society for Testing and Materials.
- Auge, M., Espinosa Viale, G. y Sierra, L. 2013. Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires. En: González et al. (eds.). *Agua subterránea, recurso estratégico*. *EduLP* 2: 58-63.
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A.R. y Thir, J.M. 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce Alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the Total Environment* 358(1-3): 97-120.
- Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D. y García, M.G. 2015. Arsenic-bearing phases in south Andean volcanic ashes: Implications for As mobility in aquatic environments. *Chemical Geology* 393-394: 26-35.
- Blanco, M.C., Paoloni, J.D., Morrás, H.J.M., Fiorentino, C.E. y Sequeira, M. 2006. Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the Southern Pampa Region, Argentina. *Environmental Toxicology* 21: 561-574.
- Blanco, M.C., Paoloni, J. D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M. E., Amiotti, N. N., Bravo, O., Díaz, S. y Espósito, M. 2012. Partition of arsenic in soils sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern pampa region (Argentina). *Environmental Earth Sciences* 66(7): 2075-2084.
- Borgnino, L., Garcia, M., Bia, G., Stupar, Y., Le Coustumer, P. y Depetris, P. 2013. Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Science of The total Environment* 443: 245-255.
- Borzi, G. E., García, L. y Carol, E.S. 2015. Geochemical processes regulating F⁻, as and NO₃⁻ content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. *Science of The Total Environment* 530: 154-162.
- Brouwer, O.F., Onkenhout, W., Edelbroek, P.M., de Kom, J.F., de Wolff, F.A. y Peters, A.C. 1992. Increased neurotoxicity of arsenic in methylenetetrahydrofolate reductase deficiency. *Clinical Neurology and Neurosurgery* 94(4): 307-310.
- Bundschuh, J., Armienta, M.A., Morales-Simfors, N., Alam, M.A., López, D.L., Delgado Quezada, V., Dietrich, S., Schneider, J., Tapia, J., Sracek, O., Castillo, E., Marco Parra, L., Ayaz Alam, M., Altamirano Espinoza, M., Guimaraes Guilherme, L.R., Sosa, N.N., Niazi, N.K., Tomaszewska, B., Lizama Allende, K., Bieger, K., Alonso, D.L., Brandao, P.F.B., Bhattacharya, P., Litter, M.I. y Ahmad, A. 2020. Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51(16): 1727-1865.
- Cacciabue, L., Bea, S., Dietrich, S., Weinzetel, P. y Sierra, L. 2016. Identificación de fases portadoras de arsénico y potenciales mecanismos de liberación desde la zona no saturada hacia el acuífero. *Calidad del agua subterránea. IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrología subterránea*, Actas CD, Catamarca.
- Chao, T.T. 1984. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration* 20: 101-135.
- Chen, C.J., Chen, C.W., Wu, M.M. y Kuo, T.L. 1992. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in

- drinking water. *British Journal of Cancer* 66(5): 888-892.
- Cornell, R.M. y Schwertmann, U. 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 644p.
- Declercq, J., Diedrich, T., Perrot, M., Gislason, S.R. y Oelkers, E.H. 2013. Experimental determination of rhyolitic glass dissolution rates at 40–200 °C and $2 < \text{pH} < 10.1$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100: 251-263.
- Dietrich, S., Bea, S.A., Weinzettel, P., Torres, E. y Ayora, C. 2016a. Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Sciences* 75(2): 90.
- Dietrich, S., Bea, S.A. y Weinzettel, P. 2016b. Aplicación de transporte reactivo al estudio de la movilidad del arsénico en la zona no saturada. IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea, Actas CD, Catamarca.
- Dietrich, S., Carrera, J., Weinzettel, S. y Sierra, L. 2018. Estimation of specific yield and its variability by electrical resistivity tomography. *Water Resources Research* 54(11): 8653-8673.
- Dietrich, S., Weinzettel, P. y Varni, M. 2014. Infiltration and drainage analysis in a heterogeneous soil by electrical resistivity tomography. *Soil Science Society of America Journal* 78(4): 1153-1167.
- Dold, B. 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration* 80: 55-68.
- Funes Pinter, I., Salomon, M.V., Gil, R., Mastrantonio, L., Bottini, R. y Piccoli, P. 2018. Arsenic and trace elements in soil, water, grapevine and onion in Jáchal, Argentina. *Science of The Total Environment* 615: 1485-1498.
- Gomez, L., Canizo, B., Lana, B., Zalazar, G., Wuilloud, R. y Aravena, R. 2019. Hydrochemical processes, variability and natural background levels of Arsenic in groundwater of northeastern Mendoza, Argentina. *Journal of Iberian Geology* 45: 365-382.
- International Society of Groundwater for Sustainable Development 2014. V International Congress of Arsenic in the environment. International Society of Groundwater for Sustainable Development, Argentina.
- Kreft, A. y Zuber, A. 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chemical Engineering Science* 33: 1471-1480.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. y Hemond, H.F. 2001. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science and Technology* 35: 2778-2784.
- Lasaga, A.C. 1998. Kinetic theory in the earth sciences. Princeton University Press, 817 p., Princeton.
- Limbozzi, F. 2011. Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de flúor. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur (inédito), 388p, Bahía Blanca.
- Litter, M.I., Ingallinella, A.M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E.M., Taylor, S., Frাগie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., Gonzáles, M.J., Berardozi, E., García Einschlag, F.S., Bhattacharya, P. y Ahmad, A. 2019. Arsenic in Argentina: occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment* 676: 756-766.
- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H. y Baleani, O.A. 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology and Water Sciences*, 14(1): 3-16.
- Nicolli, H.B., Tineo, A., García, J.W. y Falcón, C.M. 2005. Caracterización hidrogeoquímica y presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la cuenca del Río Salí, Provincia de Tucumán, Argentina. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, Actas: 93-102, San Fernando del Valle de Catamarca.
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M.C. Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C. y Rusansky, J.E. 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Science of The Total Environment* 429: 36-56.
- OMS 2018. Arsenic. Key facts. URL: <http://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>, consultado: 20/07/2021).
- Portier, A.M. 2012. Dissolution Kinetics of Andesitic-Dacitic Ash: Experimental Weathering Rate Determinations. Honors Research Thesis. The Ohio State University (inédite), 67p, Ohio.
- Revenge, J. E., Campbell, L. M., Arribére, M. A., Guevara, S. R. 2012. Arsenic, cobalt and chromium food web biodilution in a Patagonia mountain lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 81: 1-10.
- Richards, L.A. 2017. Selection of arsenic remediation strategies in the context of Water Safety Plans. In: Best practice guide on the control of arsenic in drinking water. IWA Publishing 6: 67-77.
- Ruggieri, F., Fernández-Turiel, J.L., Saavedra, J., Gimeno, D., Polanco, E., Amigo, A., Galindo, G. y Caselli, A. 2012. Contribution of volcanic ashes to the regional geochemical balance: the 2008 eruption of Chaiten volcano, Southern Chile. *Science of the Total Environment* 425: 75-88.
- Sala, J.M., Kruse, E. y Aguglino, R. 1987. Investigación hidrológica de la Cuenca del Arroyo Azul, Provincia de Buenos Aires. CIC, Informe 37, 235p. <https://digital.cic.gba.gov.ar/handle/11746/2025>.
- Sierra, L., Weinzettel, P., Dietrich, S., Cacciabue, L., Bea, S., Basso, M. y Kruse, E. 2018. Estudio de la variabilidad de la concentración de Arsénico en un sector experimental de la cuenca del Arroyo Claromecó. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, Actas I, Salta, Argentina.
- Sierra, L. 2019. Nuevas metodologías en la exploración del agua subterránea en base a la investigación del origen y la movilidad del arsénico en el acuífero Pampeano. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Córdoba (inédito), Córdoba.
- 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.

- Applied Geochemistry 20: 989-1016.
- Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R. y Larsen, F. 2008. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(24): 5871-5884.
- Sposito, G. 2008. *The chemistry of soils*. Oxford university press, 329 p., Oxford.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. y Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
- Torres, E. y Auleda, M. 2013. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. *Journal of Geochemical Exploration*, 128: 35–41.
- Usunoff, E., Varni, M., Weinzettel, P. y Rivas R. 1999. Hidrogeología de grandes llanuras: la pampa húmeda Argentina. *Boletín Geológico y Minero de España* 110: 391-406.
- Varni, M.R. y Usunoff, E.J. 1999. Simulation of regional-scale groundwater flow in the Azul River basin, Buenos Aires Province, Argentina. *Hydrogeology Journal* 7: 180-187.
- Vital, M., Daval, D., Clément, A., Quiroga, S., Fritz, B. y Martinez, D.E. 2018. Importance of accessory minerals for the control of water chemistry of the Pampean aquifer, province of Buenos Aires, Argentina. *Catena* 160: 112-123.
- Vital, M., Martínez, D. E., Babay, P., Quiroga, S., Clément, A. y Daval, D. 2019. Control of the mobilization of arsenic and other natural pollutants in groundwater by calcium carbonate concretions in the Pampean Aquifer, southeast of the Buenos Aires province, Argentina. *Science of The Total Environment* 674: 532-543.
- Weinzettel, P., Usunoff E. y Vives, L. 2005. Groundwater recharge estimations from studies of the unsaturated zone. In: *Groundwater and human development*. Balkema Publishers. Great Britain 5: 133-143.
- Wentworth, C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30: 377-392.
- Yokoyama, Y., Tanaka, K. y Takahashi, Y. 2012. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 91: 202-219.
- Zabala, M.E., Manzano, M. y Vives, L. 2016. Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Aquifer in the Del Azul Creek basin (Argentina). *Journal of hydrology* 541: 1067-1087.