

Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento



Editores

Dra. Griselda Galindo

Dr. José Luis Fernández Turiel

Dr. Miguel Ángel Parada

Dr. Domingo Gimeno Torrente

Trabajos presentados en el taller organizado en el marco de

**II SEMINARIO HISPANO-LATINOAMERICANO
SOBRE TEMAS ACTUALES DE HIDROLOGIA
SUBTERRANEA**

IV CONGRESO HIDROGEOLOGICO ARGENTINO

Río Cuarto, 25 al 28 de Octubre de 2005

Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento

Editores

Dra. Griselda Galindo

Dr. José Luis Fernández Turiel

Dr. Miguel Ángel Parada

Dr. Domingo Gimeno Torrente

Trabajos presentados en el taller organizado en el marco de

**II SEMINARIO HISPANO-LATINOAMERICANO
SOBRE TEMAS ACTUALES DE HIDROLOGIA
SUBTERRANEA**

IV CONGRESO HIDROGEOLOGICO ARGENTINO

Río Cuarto, 25 al 28 de Octubre de 2005

Se deja constancia de que los trabajos fueron evaluados por el Comité Científico del taller. El contenido de los trabajos es responsabilidad exclusiva del autor o autores.

Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento.

Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.

Editado por G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente

2005 – 182 pp.

ISBN 987-05-0058-7

Impreso en Argentina

Comisión Organizadora Local del Congreso

Presidente

Dra. Mónica Blarasin

Secretaria

Esp. Adriana Cabrera

Tesorera

Esp. Edel Matteoda

Vocales

Esp. Susana Degiovanni

Esp. Mónica Villegas

Esp. Guillermo Sagripanti

Esp. Daniel Origlia

Esp. Gabriela Villalba

Lic. Juan Felizzia

Esp. Carlos Eric

Esp. Nelso Doffo

Lic. María Laura Gomez

Esp. Hugo Schiavo

Tec. Graciela Ferreyra

Coordinadores del Taller

Dra. Griselda Galindo (Argentina)

Dr. José Luis Fernández Turiel (España)

Dr. Miguel Ángel Parada (Chile)

Dr. Domingo Gimeno Torrente (España)

Comité Científico del Taller

Dra. Griselda Galindo (Argentina)

Dr. José Luis Fernández Turiel (España)

Dr. Miguel Angel Parada (Chile)

Dr. Alfredo Tineo (Argentina)

Dr. Carlos Schulz (Argentina)

Dr Fernando López Vera (España)

Prólogo

En el marco del II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino, celebrado entre los días 25 y 28 de Octubre de 2005 en Río Cuarto en Argentina, se realizó el Taller sobre el arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento.

El objetivo del taller fue la discusión de tres ejes temáticos sobre la problemática del arsénico en aguas: el origen y la movilidad ambiental del arsénico en las aguas superficiales y subterráneas, la distribución del arsénico en estas aguas y el tratamiento de aguas con altas concentraciones de arsénico. El fin de estas discusiones es facilitar la transferencia de los resultados de la investigación científica sobre la naturaleza y extensión de la problemática del arsénico en aguas a los gestores hídricos y demás grupos de interés a efecto de plantear soluciones a través de acciones y políticas de desarrollo concretas.

Los trabajos recogidos en este volumen se han agrupado en tres partes. La primera parte consta de una revisión del estado del conocimiento sobre el arsénico en el agua en Argentina y Chile y de los métodos analíticos disponibles para la determinación de este elemento traza potencialmente tóxico en aguas. La segunda parte está dedicada a distintos casos en diferentes áreas de las provincias argentinas de Catamarca, Córdoba, La Pampa, Santa Fe, Santiago del Estero y Tucumán, que muestran la gran extensión geográfica del área afectada por la presencia de elevadas concentraciones de arsénico en el agua. La última parte está dedicada a aquellos trabajos focalizados en el tratamiento del agua arsenical y en la gestión de estos recursos.

Expresamos nuestro agradecimiento a la Universidad Nacional de Río Cuarto, la Asociación Internacional de Hidrogeólogos – Grupo Argentino y al Instituto Nacional del Agua por su colaboración en la edición de este libro.

Los Editores

Índice

Parte 1 – Revisión y técnicas analíticas

Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento J.L. Fernández-Turiel, G. Galindo, M.A. Parada, D.Gimeno, M. García-Vallès, J. Saavedra	1
Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías L.D. Martinez, J.A. Gásquez	23

Parte 2 – Distribución espacial y casos

Caracterización geoquímica del ión arsénico en la fase sólida de suelos de la Región Pampeana Sur, Argentina M. del C. Blanco, J. D. Paoloni, H. Morrás	33
Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada A. Cabrera, M. Blarasin, S. Cabrera, E. Matteoda, M. L. Gómez, G. Villalba, F. Hildmann, A. Bettera	41
Presencia de arsénico en las aguas subterráneas de La Pampa C.J. Schulz, E.C. Castro, E. Mariño	53
El arsénico en las aguas termales del sur de la cuenca del Río Salí, Tucumán, Argentina G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, D. Gimeno	63
Variación temporal de los contenidos de arsénico en la batería de pozos que abastece a General Pico, La Pampa, Argentina M. Medus , E.E. Mariño, C.J. Schulz	73
Distribución del arsénico y otros elementos asociados en aguas subterráneas de la región de Los Pereyra, Provincia De Tucumán, Argentina H.B. Nicolli, A. Tineo, C. M. Falcón, J.W. García	83
Caracterización hidrogeoquímica y la presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la cuenca del Río Salí, Provincia de Tucumán, Argentina H.B. Nicolli, A. Tineo, J.W. García, C.M. Falcón	93
El arsénico en la provincia de Catamarca, Argentina F.E. Vilches, L.I. Palomeque, G. del V. Córdoba, S.E. Fuentes, L.F. Navarro García.	103
Características hidrogeoquímicas, con énfasis en arsénico y flúor, en el área Vicuña Mackenna - Bañados del Tigre Muerto, Córdoba G. Villalba, M. Blarasin, M. Villegas	111

Parte 3 – Tratamiento y gestión

Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico	
C. D’Ambrosio	123
Determinación de un modelo de riesgo para nitratos y arsénico en agua subterránea en la provincia de Santa Fe	
C.D. Delgadino	137
Sistema de tratamiento de aguas subterráneas arsenicales para Pequeñas poblaciones de la provincia de Santa Fe	
A.A. Gómez	147
Remoción de arsénico y flúor. Estudio de un caso en la localidad de Eduardo Castex – La Pampa	
M.A. Muñoz, E.B. Buitron, J.A. de Ormaechea	157
Sobre los criterios para el establecimiento de umbrales de Tolerancia de arsénico en aguas de bebida	
M.A. Hernández ¹ , N. González, M.M. Trovatto, J. H. Ceci, L. Hernández	167
Disminución del contenido de arsénico en el agua mediante el uso de material geológico natural	
A. Storniolo, R. Martín, M. Thir, J. Cortes, A. Ramírez, F. Mellano, J. Bundschuh, P. Bhattacharya	173

ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO SOBRE EL ARSÉNICO EN EL AGUA DE ARGENTINA Y CHILE: ORIGEN, MOVILIDAD Y TRATAMIENTO

J.L. FERNÁNDEZ-TURIEL¹, G. GALINDO², M.A. PARADA³, D. GIMENO⁴,
M. GARCÍA-VALLÈS⁴, J. SAAVEDRA⁵

¹Instituto de Ciencias de la Tierra "J. Almera", CSIC, Solé i Sabaris s/n, 08028 Barcelona, España
(jfernandez@ija.csic.es)

²Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires-CONICET,
Pabellón II, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina

³Departamento de Geología, Universidad de Chile. Casilla 13518 - 21, Santiago, Chile

⁴Fac. de Geología, Universitat de Barcelona, Martí I Franquès s/n, 08028 Barcelona, España

⁵IRNASA, CSIC, Apartado 257, 37008 Salamanca, España

Resumen

Unos dos millones de personas en un área de un $1,7 \times 10^6$ km² en el Cono Sur americano están potencialmente expuestos a la ingestión de agua con más de 50 µg/l de arsénico y consecuentemente tienen un riesgo elevado de padecer arsenicismo. El área afectada se extiende en un continuo noroeste-sureste desde la costa pacífica a la costa atlántica. El límite meridional aproximadamente corresponde a los 30°S en Chile y a los cursos de los ríos Desaguadero y Colorado en Argentina. El límite septentrional provisionalmente se ha fijado en el borde norte del Altiplano, y los cursos de los ríos Bermejo y Paraná. Por lo que respecta al arsénico en el agua, esta gran zona se puede subdividir en: 1) zona cordillerana, incluye el Altiplano y la Puna, y áreas limítrofes, 2) zona pericordillerana, y 3) zona pampeana. Salvo casos locales de contaminación (explotaciones mineras, fundiciones), el origen del arsénico es natural y está relacionado con el volcanismo y la actividad hidrotermal asociada de la cordillera de los Andes entre 14 y 28°S. La dispersión secundaria a través de aguas superficiales ha sido el mecanismo dominante que ha llevado el arsénico hasta las costas pacífica y atlántica. La movilidad del arsénico está condicionada por las condiciones redox y el pH. En el contexto de la región arsenical del Cono Sur, prevalecen las condiciones oxidantes, estando el arsénico mayoritariamente disuelto en forma de especies con As(V), y el pH es neutro o tiende a la alcalinidad. La gestión del abastecimiento con agua de calidad en esta zona debe tener en cuenta además del estado de oxidación del arsénico en el agua, la existencia frecuente de salinidades elevadas y la presencia de concentraciones que superan los límites admisibles en agua para consumo humano de otros elementos potencialmente tóxicos (p. ej., flúor) y la baja calidad microbiológica. Las necesidades abarcan desde el suministro rural familiar hasta el de ciudades con varios cientos de miles de habitantes. Las soluciones pasan por el abastecimiento de fuentes alternativas sin arsénico o, cuando no sea posible, el tratamiento mediante plantas potabilizadoras convencionales optimizadas, tecnologías desmineralizadoras, bioremoción y utilización de métodos muy simples en el punto de uso.

Palabras claves: arsénico, estado del arte, tratamiento, Argentina, Chile

Abstract

Approximately two million inhabitants in an area of 1.7×10^6 km² in the South American Cone are potentially exposed to drinking water with arsenic concentrations exceeding 50 µg/l and, consequently, have a high risk of arsenicosis. The affected area extends NW-SE from the Pacific coast to the Atlantic coast. The southern border is a line at 30°S in Chile that follows the rivers Desaguadero and Colorado in Argentina. A provisional northern border has been established through the north of the Altiplano and the rivers Bermejo and Paraná. In relation to arsenic, this large zone has been subdivided in: 1) cordilleran zone (includes the Altiplano and the Puna) and neighboring areas, 2) pericordilleran zone, and 3) pampean zone. Except for local contamination of mining and smelters, the arsenic source is natural and is related to

the volcanism and associated hydrothermal activity of the Andes Cordillera between 14 y 28°S. The secondary dispersion by means of surface waters is the main process implied in the arsenic transport to the Pacific and Atlantic coasts. Arsenic mobility is controlled by redox conditions and pH. Oxidizing conditions prevail in the South American Cone and arsenic is dominantly present as dissolved species of As(V), while pH is near neutral to slightly alkaline. Water management in this area is conditioned by the oxidation state of arsenic, but also by the frequent high salinity and high concentrations of potentially toxic trace elements (e.g., fluorine) and the low microbiological quality. Water supply needs varie from rural families to cities. A possible solution is the use of alternative water sources. If this is not possible, water treatment using optimized conventional processes, demineralization technologies, bioremoval methods, and point of use technologies are alternatives for arsenic removal in water.

Keywords: arsenic, state of the art, treatment, Argentina, Chile

INTRODUCCIÓN

Los estudios epidemiológicos muestran que los potenciales riesgos para la salud de la exposición a arsénico natural en agua de consumo son graves. Por otra parte, se está constatando que sólo unos pocos elementos químicos causan efectos sobre la salud a gran escala a través de la exposición a aguas de consumo (WHO, 2004). Entre ellos, destaca el arsénico que está presente en elevadas concentraciones en extensas regiones del mundo (Mead, 2005). El resultado es un escenario en el que el interés por el arsénico ha devenido progresivamente creciente en el último decenio.

Los efectos toxicológicos del arsénico aún no son bien conocidos y de hecho hay importantes controversias sobre su transferencia al hombre, así como sobre sus efectos (BEST, 2001; Mandal y Suzuki, 2002; Tchounwou et al., 2003; Bates et al., 2004b). Esta situación es debida en gran parte a la dificultad intrínseca de los propios estudios epidemiológicos; por ejemplo, la necesidad de largos tiempos de exposición, las diferencias en las concentraciones de arsénico y la presencia de otros elementos en el agua (Se, Zn, Sb), en la exposición al sol, en los hábitos alimenticios y en los hábitos fumadores (Gebel, 2000; Christian y Hopenhayn, 2004).

La vía de incorporación más habitual del arsénico en el hombre es a través del agua de bebida, si bien la dieta y la inhalación por vía respiratoria también pueden contribuir. En las zonas con aguas arsenicales es corriente observar que los vegetales tienen concentraciones de arsénico también elevadas (Queirolo et al., 2000b; Sancha y Frenz, 2000) y que el ganado también padece los efectos de la arsenicosis (Ayerza, 1917a). Aunque menos frecuentes, las exposiciones a arsénico pueden ser de tipo laboral (actividad minera, fundiciones, producción y uso de insecticidas, herbicidas y desecantes y preservantes de la madera) y por tratamientos farmacológicos (p. ej., con productos con arsénico, como la solución de Fowler [una solución conteniendo 1% de $KAsO_2$] para el tratamiento de malaria, sífilis, leucemia o psoriasis) (Mandal y Suzuki, 2002; Bissen y Frimmel, 2003a). Los efectos en humanos a una exposición crónica a agua de bebida con elevadas concentraciones de arsénico inorgánico pueden ser múltiples y se agrupan bajo las denominaciones de arsenicosis o hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Incluyen cánceres internos (pulmón y vejiga) y externos (piel), además de dermatitis, afectación del sistema nervioso central y periférico, hipertensión, enfermedades vasculares periféricas, enfermedades cardiovasculares, enfermedades respiratorias y diabetes mellitus (Besuschio et al., 1980; BEST, 2001; Yoshida et al., 2004). También podría tener efecto sobre la reproducción, incrementando el índice de mortalidad de fetos de gestación avanzada y niños (Hopenhayn-Rich et al., 2000).

El tiempo de residencia en el cuerpo del arsénico inorgánico es de unos cuatro días (Roy, 2002) y sólo a través de una larga exposición a la ingestión de arsénico en agua aparecen los primeros efectos, que suelen ser los cutáneos (Smith et al., 2000; Yoshida et al., 2004). Se estima que estos efectos aparecen tras una exposición de 5-15 años para dosis de arsénico inorgánico de 0.01 mg/kg por día y de 0.5-3 años para dosis superiores a 0.04 mg/kg por día (Bhattachariyya et al., 2003). Los efectos sobre la población son desiguales, pero se estima que entre un 5 y un 10 % de personas aparecen afectadas después de 10 a 15 años de exposición. Estas lesiones incluyen cambios de pigmentación, incluyendo tronco y extremidades, y queratosis en las palmas de las manos y plantas de los pies. Al menos algunos estadios de la arsenicosis (melanosis) son reversibles cuando el agua con arsénico ha sido substituida por agua sin este elemento.

La acumulación de evidencias de los efectos toxicológicos crónicos de la ingestión de arsénico a través del agua de bebida ha llevado a rebajar progresivamente el umbral máximo de la concentración de arsénico en aguas destinadas a consumo humano (Smedley y Kinniburgh, 2002). En Argentina y Chile este umbral se sitúa en 50 ug/l de arsénico (Código Alimentario Argentino de 1994, MSA-ANMAT, 2005; Norma Chilena Oficial 409/1 de 1984, Diario Oficial de la República de Chile, 1984). Este umbral se intenta disminuir a 10 ug/l de arsénico, tal y como fija la Unión Europea (Directiva 98/83/CE, EU, 1998), recomienda la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2004), y tiene propuesto como "Maximum Contaminant Level Goal" (MCLG) a partir de enero de 2006 la Agencia Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 2005). Las implicaciones económicas que supone lograr que un agua tenga una concentración de arsénico aceptable según estas normas en amplios territorios ha abierto un importante debate sobre el nivel a fijar, tanto en países desarrollados como Estados Unidos como en países en desarrollo (Smith y Smith, 2004).

Decenas de millones de personas afectadas por la exposición a agua con elevadas concentraciones de arsénico han sido documentadas en muchas áreas del mundo. Entre las áreas con mayor población y extensión geográfica implicadas destacan en Asia el Golfo de Bengala en Bangladesh y noreste de la India (Rahman et al., 2001; Bhattachariyya et al., 2003), Mongolia Interior en China (Guo et al., 2001), Taiwán y Vietnam (Smedley y Kinniburgh, 2002). En América esta problemática está siendo afrontada en Norteamérica en el oeste de Estados Unidos (BEST, 2001) y México (Rodríguez et al., 2004); y en Sudamérica en Argentina, Chile, Bolivia y Perú.

El conocimiento de la presencia de elevadas concentraciones de arsénico en agua y sus efectos sobre la salud están bien documentados en el Cono Sur americano desde principios del siglo XX, tanto desde el punto de vista hidrogeológico como epidemiológico. Los estudios epidemiológicos sobre el abastecimiento de la población con agua con elevadas concentraciones de arsénico en determinadas áreas de Argentina y Chile están siendo de vital importancia para el conocimiento de esta problemática (BEST, 2001). Cabe resaltar que en algunas de estas zonas, los efectos pueden trazarse desde hace miles de años. Se han observado elevadas concentraciones de arsénico en tejidos de cuerpos momificados encontrados en lugares arqueológicos, por ejemplo, en las regiones chilenas de Atacama (Figueroa et al., 1992) y Tarapacá (Mansilla y Cornejo Ponce, 2002).

Entre los casos más emblemáticos y con mayor repercusión mundial de afectación por arsénico en agua destacan el de Bell Ville en Córdoba (Argentina) y el de Antofagasta en el norte de Chile. El gran número de casos de arsenicosis en la ciudad de Bell Ville hizo que esta patología se conociese como "enfermedad de Bell Ville" hasta 1913, año en que Goyenechea y Pusso relacionaron las patologías observadas con el consumo de agua con arsénico (Círculo Médico del Rosario, 1917). Esta patología fue descrita en detalle por Ayerza y la denominó "arsenicismo regional endémico" (Ayerza, 1917a, 1917b, 1918). Los numerosos trabajos que se llevaron a cabo con posterioridad pusieron de manifiesto que la extensión geográfica del área afectada en Argentina era mucho más grande de lo que

inicialmente se pensaba, afectando de forma generalizada a la Llanura Chaco-Pampeana, áreas transicionales hacia la cordillera de los Andes y la propia cordillera (Trelles et al., 1970; Astolfi et al., 1981, 1982; Nicolli et al., 1985; Smedley et al., 2002; Bundschuh, 2004). La exposición se ha limitado generalmente a agua de pozo y como medidas mitigadoras se han construido acueductos desde ríos bajos en arsénico (a partir del decenio de los setenta) y algunas plantas de tratamiento para reemplazar el agua no apta para consumo en aquellas áreas con problemas de hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) bien conocidos. En algunas pequeñas poblaciones, hasta el día de hoy, se continúa utilizando el agua subterránea, a veces combinada con el agua recogida de la lluvia en aljibes. La población argentina expuesta se estima en aproximadamente un millón de personas: 325.000 personas en la provincia de Tucumán, 200.000 en la de Santa Fe, 117.300 en la de La Pampa, 100.000 en la de Santiago del Estero, 5.000 en la de Salta y 4.300 en la del Chaco (Ministerio de Salud, 2001). Diversos estudios epidemiológicos publicados ponen de relieve las graves consecuencias derivadas de la ingestión de elevadas concentraciones de arsénico en el agua de bebida como por ejemplo en el este de la provincia de Córdoba (Hopenhayn-Rich et al., 1996, 1998), la localidad salteña de San Antonio de Los Cobres (Concha et al., 1998b) o en el chaco semiárido del sureste de la provincia de Salta (Sastre et al., 1997b).

Por su parte, desde principios del decenio de los sesenta del siglo XX se observaron los dramáticos efectos de la ingestión crónica de agua arsenical en Antofagasta (Pizarro y Balabanoff, 1973; Puga et al., 1973; Klohn, 1974; Borgoño et al., 1977; Smith et al., 1998; Karcher et al., 1999; Ferreccio et al., 2000; Sancha y Frenz, 2000; Sancha et al., 2000; Hopenhayn-Rich et al., 2000; Bates et al., 2004a; Christian y Hopenhayn, 2004; Cáceres et al., 2005). Alrededor de 130.000 habitantes fueron expuestos al arsénico del agua de bebida en esta ciudad entre 1959 y 1970. Debido a la escasez de agua en la zona, es una de las regiones con menor precipitación del planeta, se planteó la traída de agua desde el río Toconce en los Andes. Resultó que esta agua tenía altas concentraciones de arsénico (800 µg/l de media) y ya en los primeros años sesenta comenzaron a manifestarse efectos cutáneos por su consumo, especialmente en los niños. Los efectos de esta ingesta se han podido seguir a muy largo plazo. La construcción de plantas de tratamiento en Antofagasta (1970), que disminuyó la concentración media de As en agua a 40 µg/L, y Calama (1978) han mitigado drásticamente estos efectos (Rivara et al., 1997; Sancha, 1999). Sin embargo, en pequeñas poblaciones han seguido utilizando el agua de ese trasvase y los efectos han continuado (por ejemplo, Chiu Chiu; Smith et al., 2000). Aunque el incidente de Antofagasta es el mejor documentado por la población implicada, las aguas con elevadas concentraciones en arsénico son frecuentes en todo el norte de Chile, estimándose que unas 400.000 personas pueden estar expuestas al consumo de agua con alto contenido en arsénico.

Un aspecto a destacar en los avances sobre el conocimiento de la problemática del arsénico es el papel fundamental que ha jugado el desarrollo de tecnologías y metodologías analíticas, como es el caso de la espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-MS) y la espectrometría de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-OES) (Fernández-Turiel et al., 2000; Plant et al., 2003; Martínez y Gásquez, 2005).

El objetivo de este trabajo es sintetizar el estado actual del conocimiento sobre el origen, la movilidad y el tratamiento de las aguas con elevadas concentraciones de arsénico en Argentina y Chile.

ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DEL ARSÉNICO

El arsénico puede llegar al agua por vía natural (p. ej., ascenso de fluidos magmáticos e hidrotermales, emisiones volcánicas a la atmósfera, desorción y disolución de minerales con

arsénico durante la meteorización), y por vía antropogénica (minería, procesos metalúrgicos, combustión de combustibles fósiles, uso de plaguicidas y preservantes de la madera - arseniato de cobre y cromo-) (Ferreccio et al. 2000; Cáceres et al., 1992; Bissen y Frimmel, 2003a; De Gregori et al., 2003; Cáceres, 2005).

Las elevadas concentraciones de arsénico en el agua se presentan en una amplia región del norte y centro de Argentina y norte de Chile. En estas zonas, salvo en casos muy puntuales (explotaciones mineras, fundiciones), no hay actividades antrópicas que puedan generar las anomalías de arsénico observadas. Este arsénico es de origen natural, es decir, está relacionado con algunos de los diversos procesos geológicos que han afectado y afectan a esta región.

Al sintetizar sobre un mapa la distribución de las aguas con alto contenido en arsénico de Argentina y Chile se obtiene prácticamente un continuo noroeste-sureste desde la costa pacífica a la costa atlántica, atravesando las cumbres andinas. Las aguas superficiales con concentraciones elevadas en arsénico son relativamente poco frecuentes, restringiéndose a las cuencas de La Puna y zonas limítrofes (provincias de Jujuy, Salta y Catamarca en Argentina; regiones de Tarapacá, Antofagasta, Atacama y Coquimbo en Chile). En cambio, las aguas subterráneas afectadas de forma desigual se han puesto de manifiesto de forma numerosa, aunque por ahora dispersa, en áreas de las provincias del norte y centro de Argentina y del norte de Chile.

Teniendo en cuenta las características geográficas, geológicas y climáticas, en una primera aproximación, esta gran región se puede subdividir en tres zonas:

- La zona cordillerana, incluyendo el Altiplano y la Puna, y áreas limítrofes
- La zona pericordillerana
- La zona pampeana

La zona cordillerana y áreas limítrofes se encuentran en el norte de Chile, noroeste de Argentina y suroeste de Bolivia. La revisión en este trabajo se centra en Chile y Argentina y no recoge información de Bolivia. El agua con altos contenidos en arsénico se presenta en forma de halos de dispersión bien definidos focalizados en mineralizaciones y manifestaciones termales. Las áreas afectadas son numerosas y están bien localizadas, aunque diseminadas regionalmente. La dispersión a través de aguas superficiales juega un papel muy importante, presentando concentraciones de arsénico muy variables a lo largo del tiempo. Las cuencas son en ocasiones endorreicas y pueden acabar formando salares en su parte central. Por el contrario, un drenaje abierto permite que estas aguas circulen hacia la costa pacífica y la atlántica.

Dos ejemplos de aguas superficiales con concentraciones de arsénico $>50 \mu\text{g/l}$ en la provincia argentina de Jujuy son la cuenca de la Laguna Pozuelos, que drena el área de Mina Pirquitas, y la del Río Grande de San Juan en la Quebrada de Humahuaca a la altura de Purmamarca (MRA-UGAN, 2005).

En La Puna salteña se presentan elevadas concentraciones de arsénico en aguas termales, p. ej., las termas de Pompeya y de Antuco, y en aguas superficiales (ej., río Tocomar). Es frecuente que estos cursos superficiales sean alimentados por las manifestaciones termales (ej., río San Antonio de los Cobres). Algunas de estas aguas acaban por acumularse en los salares, p. ej., el Salar de Pastos Grandes y el Salar del Hombre Muerto (Sastre et al., 1997a; Concha et al., 1998a; MRA-UGAN, 2005),

Un contexto hidrogeoquímico similar se prolonga hacia el sur, aunque estrechándose latitudinalmente sobre la Cordillera de los Andes a través de las provincias de Catamarca y La Rioja (p. ej., la Laguna de Mulas Muertas y la Laguna Brava), hasta el norte de la

provincia de San Juan (MRA-UGAN, 2005). En San Juan se han observado concentraciones del orden de centenares de $\mu\text{g/l}$ de As en aguas de los ríos Blanco, Las Taguas, Los Despoblados y del Valle del Cura.

En Chile, el sector correspondiente a esta zona arsenical es muy estrecho, extendiéndose por lo general unas pocas decenas de kilómetros hacia el oeste de la de la Cordillera. Hacia el norte llegaría a la frontera chilena con Perú y hacia el sur comprendería hasta el paralelo 30°S , a la altura de la ciudad de La Serena. Este sector chileno presenta numerosas manifestaciones termales, en las que queda patente una huella hidroquímica altamente enriquecida en arsénico y que se suele acompañar por elevadas concentraciones de B y F, entre otros elementos. Manantiales termales paradigmáticos son los Baños Polloquere, los Baños Puchuldiza, los Ojos de Ascotán, los geysers de El Tatio y los Baños El Toro (Cusicanqui et al., 1976; Hauser, 1997, 2000). Un ejemplo de la composición de estas aguas termales, correspondiente a los geysers de El Tatio, se muestra en la Tabla 1 (Fernandez Turiel et al., 2004, 2005). Pequeños salares se han formado también con este tipo de aguas, como los de Surire, Coposa y Ascotán (Risacher et al., 2003). Los arroyos de la zona, así como pozos muy superficiales, son utilizados además de para el consumo humano para regadío. Estas aguas frecuentemente contienen varios centenares de $\mu\text{g/l}$ de As (Queirolo et al., 2000a).

En esta zona de la Cordillera y áreas limítrofes es muy clara la asociación As-B (Tabla 1), que en la mayor parte de casos es acompañada por F. Las concentraciones máximas de As se observan en las manifestaciones termales, donde frecuentemente superan las 10 mg/l , mientras que las de B en estas mismas aguas pueden llegar a valores de 150 mg/l . Las concentraciones de F^- son del orden de varios mg/l . Los pocos datos sobre Mo y V publicados, elementos frecuentemente presentes en las aguas arsenicales de la Llanura Chaco-Pampeana, están por debajo de $50\text{ }\mu\text{g/l}$ (ver por ejemplo los datos de El Tatio en la Tabla 1).

Tabla 1. Composición química de las aguas termales de El Tatio (Fernandez-Turiel et al., 2004, 2005). Concentraciones expresadas en mg/l .

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
pH	6.68	6.43	6.41	6.71	7.10	7.64	6.61	6.55
Ca	82.2	254.4	299.6	176.5	196.1	73.2	292.0	294.4
Mg	2.2	6.2	0.2	11.2	10.0	7.5	2.1	0.8
Na	1135.5	3230.7	3680.4	2399.3	2398.3	1063.8	3654.2	3562.7
K	142.3	163.9	184.1	129.8	124.2	73.6	181.3	177.8
Si	33.4	79.5	102.0	86.7	77.0	57.5	78.1	102.3
Cl^-	2325.9	6566.4	7684.1	4910.6	4960.2	2091.4	7658.8	7663.8
SO_4	21.7	59.6	61.8	44.9	64.4	29.7	62.3	60.6
As	8.49	25.12	30.06	18.47	17.59	7.79	28.76	28.93
B	42.60	126.84	147.50	94.51	95.26	38.28	145.16	143.16
Br	1.59	5.01	5.95	3.64	3.69	1.47	5.63	5.61
Cs	2.96	10.19	12.21	6.98	7.47	1.85	11.35	11.68
Li	5.47	14.44	16.78	11.74	11.60	5.34	16.34	16.52
Mo	0.009	0.010	0.009	0.039	0.047	0.031	0.030	0.014
Rb	1.23	1.72	2.26	1.35	1.42	0.50	1.93	2.01
Sb	0.42	1.37	2.08	1.19	1.19	0.26	1.89	2.03
Sr	1.19	3.67	4.41	2.47	2.74	0.80	4.25	4.31
V	0.004	0.001	0.004	0.002	0.004	0.007	0.002	0.005
$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	-5.3	-3.1	-5.9	-2.5	-4.0	-2.8	-3.8	-4.6

Una parte importante del agua no queda retenida en las cuencas endorreicas altiplánicas y puneñas y es drenada hacia las cuencas atlánticas argentinas y hacia la costa pacífica en Chile. La asimetría geomorfológica, geológica y climática existente a ambos lados de la Cordillera de los Andes afecta en gran manera al agua. Desde todos los puntos de vista considerados, el rasgo diferenciador más evidente e importante es la existencia de la Llanura Chaco-Pampeana en la vertiente atlántica. La enorme extensión de esta llanura ha ejercido una poderosa influencia sobre el desarrollo y evolución de las regiones biogeográficas de esta parte de Sudamérica y ha tenido importantes consecuencias en el desarrollo socioeconómico del territorio.

Por lo que respecta al arsénico en agua, la Llanura Chaco-Pampeana y áreas peripampásicas tienen unas características muy homogéneas y suficientemente específicas para distinguirlas con claridad de la zona previamente descrita de la cordillera andina y áreas limítrofes. Entre ambas zonas, sin embargo, existe una zona con características híbridas y a la que hemos denominado zona pericordillerana. En esta zona transicional el agua arsenical se localiza en las zonas de desagüe de las áreas cordilleranas y puneñas. En las zonas no afectadas las concentraciones de arsénico pueden ser extremadamente bajas. Por ejemplo, las aguas de Rosario de Lerma contienen menos de 1 µg/l de As (Concha et al., 1998a).

En la zona pericordillerana son comunes los grabens tectónicos, con diferentes grados de relleno, aspecto que se traduce en un drenaje que varía desde netamente endorreico, cuando las cuencas aún no han sido colmatadas, hasta exorreico, pero caracterizado por muy bajas pendientes que hacen que el flujo de aguas superficiales sea particularmente lento, en los casos en que las cuencas ya han sido colmatadas.

En la vertiente cordillerana atlántica, dos ejemplos son la Llanura Oriental Tucumana y el salar de Pipanaco en Catamarca. El sur de la Llanura Tucumana es una depresión estructural rellena con una secuencia sedimentaria cenozoica que puede llegar a sobrepasar los 2.000 m y forma parte de la cuenca hidrográfica del río Salí. En la parte sur de esta planicie se ubica un campo geotérmico de baja temperatura (30-50°C) donde existe un gran número de pozos semisurgentes y surgentes en un área de alrededor de 3200 km². Las aguas subterráneas superan en muchos casos el umbral de 50 µg/l de arsénico (Galindo et al., 2005). El contenido de arsénico de las aguas subterráneas no es explicado por la recarga actual de los acuíferos, procedente tanto del río Salí como de los ríos que drenan las Sierras del Aconquija y Sierras del Sudoeste. Las aguas superficiales muestran concentraciones de arsénico que no superan los 10 µg/l (Pérez Miranda et al., 2001; Fernández-Turiel et al., 2003; Galindo et al., 2004). También en la Llanura Tucumana, pero al norte del curso del río Salí, las concentraciones de arsénico llegan a alcanzar varios centenares de µg/l de arsénico en el área de Los Pereyra (García et al., 2001; Galindo et al., 2001; Blesa et al., 2002; Nicolli et al., 2005a, 2005b).

En el salar de Pipanaco en Catamarca, también se observan concentraciones que llegan a superar los 200 µg/l de arsénico como en el caso del área de Pomán (Lobo et al., 2004; Vilchez et al., 2005). Esta cuenca también presenta manifestaciones termales (p. ej., las Termas de Santa Teresita).

En la vertiente pacífica de la cordillera, las aguas con anomalías en arsénico son tanto subterráneas como superficiales. Las aguas superficiales tienen recorridos muy restringidos. La precipitación de esta zona hiperárida es mínima, por lo que el agua superficial tiene su origen en muchas ocasiones en manantiales termales. Ejemplos de cursos largos que alcanzan la costa son escasos (p. ej., los ríos Lluta, Camarones y Loa). El resto del territorio es un desierto extremo con una red de drenaje poco desarrollada. La asociación As-B es bien conocida en las aguas de la región (Klohn, 1974). El contenido de As y B, así como la alta salinidad de estas aguas comprometen su uso para consumo humano e irrigación.

El río Camarones discurre por la quebrada homónima en la región de Tarapacá. Recoge las aguas de sus tributarios altiplánicos y no siempre las desemboca al mar. Las aguas de este río por lo general exceden los 500 µg/l de arsénico, llegando en ocasiones los 2000 µg/l. En pozos se han encontrado concentraciones de 200 a 1000 µg/l. Las variaciones de las concentraciones a lo largo del tiempo del agua del río se relacionan con cambios en la cantidad y localización de las raras precipitaciones (Mansilla y Cornejo Ponce, 2002).

El río Loa es el más largo de la zona (440 km). Suministra agua a una población de aproximadamente 420.000 habitantes, así como a la industria minera y a la agricultura. El contenido medio de As es de 1400 µg/l y el de B de 21 mg/l. El aporte de estos elementos es fundamentalmente a través de del río Salado que nace en el campo geotérmico de El Tatio. Además de este aporte natural, los residuos mineros y de fundiciones y sus emisiones atmosféricas también contribuyen a la concentración de este elemento en el agua (Romero et al., 2003).

Sobre las aguas subterráneas fuera de las grandes quebradas hay mucha menos información y, en general, las investigaciones se han llevado a cabo en relación con emprendimientos mineros. La información disponible muestra que estas aguas son de tipo NaCl-NaSO₄, pueden tener una elevada salinidad (> 20.000 mg/l de Cl) y concentraciones elevadas de algunos elementos en la proximidad de las mineralizaciones (p. ej., Cu, Mo). Sin embargo, las concentraciones de arsénico no suelen superar los 50 µg/l. Un ejemplo son las aguas subterráneas de los alrededores del yacimiento porfídico de cobre de Spence (Cameron y Leybourne, 2005).

En la vertiente pacífica, además del transporte natural del arsénico hacia la costa, a través de las aguas superficiales, se han construido diversos acueductos que llevan las aguas cordilleranas cargadas de arsénico a las instalaciones mineras para uso industrial. La escasez de agua en esta región, una de las zonas más áridas del planeta, motivó que también se utilizasen para abastecimiento de la población. El consumo de estas aguas, portadoras de más de 800 µg/l de arsénico, conllevó los problemas de arsenicismo ya expuestos en la introducción, como son los casos de Antofagasta y también de pequeñas poblaciones como Chiu Chiu.

La zona pampeana quedaría delimitado al noreste y este por los ríos Bermejo y Paraná y al oeste y sur por los ríos Desaguadero y Colorado. El límite norte del río Bermejo es provisional, podría ser que lo atravesara, pero no se ha encontrado información que lo atestigüe. El límite con la zona pericordillerana o peripuneña es transicional. En la zona pampeana se observa una disminución de las concentraciones de arsénico de las áreas occidentales a las orientales, en el sentido del flujo del agua hacia la costa atlántica.

Las áreas occidentales de la zona pampeana se extienden por el este de la provincia de Salta y oeste de las de Chaco, Santiago del Estero y Córdoba, sureste de la de San Luis, y norte y centro de la de La Pampa.

En la llanura semiárida del chaco salteño, comprendida entre los ríos Juramento y Bermejo, las aguas con elevadas concentraciones son subterráneas. Las superficiales tienen concentraciones muy bajas de este elemento (Sastre et al., 1997a; 1997b). Esta situación alcanza también a la vecina provincia de Chaco (p. ej., Taco Pozo; Concha et al., 1998a).

En diversas zonas de la llanura chaqueña semiárida de Santiago del Estero también se ha puesto de manifiesto la presencia de concentraciones de arsénico que superan los 100 µg/l (Vargas Aranibar, 1987; Martín, 1997). En ciertos casos, se ha observado como la concentración de arsénico aumenta en profundidad, por ejemplo, en pozos ubicados en el abanico aluvial del Río Salado. Los efectos del arsenicismo sobre la población expuesta son

bien conocidos, por ejemplo, en Monte Quemado (Astolfi et al., 1981). En el suroeste de la ciudad de Santiago del Estero, se han analizado aguas que portaban más de 2.000 µg/l de As (Bundschuh et al., 2004). Esta zona corresponde a un antiguo cono de deyección del río Dulce. En este contexto hidrogeológico, las variaciones temporales de la concentración de arsénico pueden ser importantes como respuesta a la dilución por precipitación o entrada en los acuíferos de aguas superficiales.

En la ciudad de Bell Ville, provincia de Córdoba, fue donde primero se describió el problema del arsenicismo en Argentina. Es la provincia más estudiada y los trabajos realizados han confirmado la gran extensión del área afectada con concentraciones de arsénico en agua >50 µg/l en Córdoba y áreas limítrofes de San Luis y La Pampa (Nicolli et al., 1985; Nicolli et al., 1989; Farías et al., 2003; Pérez Carrera y Fernández Cirelli, 2004; Cabrera et al., 2005; Villalba et al., 2005). En el norte de la provincia de La Pampa también se ha confirmado la elevada concentración de arsénico en el agua, llegando a superar los 5.000 µg/l de As, mientras que la mediana es de 150 µg/l (n=108 casos); se confirma la asociación As-B-F y la huella hidroquímica se complementa con valores relativamente elevados de Mo, Se, U (Smedley et al., 2002, 2005). Esta situación se prolonga hacia el sur, como en los alrededores de Santa Rosa, Ataliva Roca, etc. (Medus et al., 2005; Schulz et al., 2005).

Las áreas orientales de la zona pampeana se extienden por la mitad occidental de la provincia de Santa Fe y la provincia de Buenos Aires. Las concentraciones de arsénico suelen ser inferiores a 200 µg/l en aguas subterráneas, aunque en amplias regiones superan el umbral de las 50 µg/l. Las aguas superficiales muestran concentraciones por debajo de los 50 µg/l. El área con concentraciones de >50 µg/l de arsénico en aguas suministradas a la población aproximadamente corresponde prácticamente a la mitad oeste de la provincia de Santa Fe (Vázquez et al., 1999; Delgadino, 2005). La población afectada en esta zona supone un 21 % (aprox. 185.000 habitantes) del total provincial. La mitad este, que es la próxima al río Paraná, es la que presenta valores más bajos (Vázquez et al., 1999).

En la provincia de Buenos Aires también se han localizado aguas subterráneas que presentan concentraciones >50 µg/l, aunque no suelen superar los 100 µg/l (Blanco et al., 2005). Por ejemplo, en la Pampa Ondulada se han encontrado concentraciones que alcanzan los 82 µg/l (Galindo et al., 2002). En la cuenca del río Salado, las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas pueden llegar a ser del orden de varios centenares de µg/l, observándose que se correlaciona con B, V y Mo (Galindo et al., 1999). Aunque también Se y U aparecen en concentraciones relativamente elevadas, con máximos que exceden los 200 y 700 µg/l, respectivamente, no presentan correlación con el arsénico. Valores elevados de flúor también han sido constatados en la región (Paoloni et al., 2003).

En síntesis, la información revisada pone de manifiesto:

- 1) La zona con aguas con elevadas concentraciones de arsénico se extiende dibujando una gran banda noroeste-sureste desde la costa pacífica a la atlántica: El límite meridional aproximadamente corresponde a los 30°S en Chile y a los cursos de los ríos Desaguadero y Colorado en Argentina. El límite septentrional no está suficientemente definido, provisionalmente se ha fijado en el borde norte del altiplano en la zona cordillerana y en el río Bermejo en la Llanura Chaco-Pampeana. El río Paraná es el límite nororiental de esta banda.
- 2) El origen del arsénico en el agua de la zona cordillerana se ha asociado al vulcanismo e hidrotermalismo subsidiario. La evidencia de la huella hidroquímica de estos procesos en el agua es indudable (alta temperatura, alta salinidad, concentraciones elevadas de As, B y F).
- 3) En la zona pericordillerana pacífica los aportes de agua con altas concentraciones de arsénico proceden esencialmente de la cordillera y las áreas de menor altura conforman una región extremadamente árida. Localmente pueden existir mineralizaciones que

también contribuyan, aunque minoritariamente. En el caso de la vertiente pericordillerana-peripuneña atlántica, las precipitaciones se dan en las partes altas, pero sobre todo a cotas más bajas. Esta combinación de aportes hace que la huella hidroquímica de la zona cordillerana quede más o menos enmascarada. A este efecto se ha de sumar una geología compleja, con cuencas bien desarrolladas y abundantes manifestaciones termales que también influyen sobre la composición del agua. Estos aspectos hacen que sea difícil desde los estudios a escala de acuíferos regionales evidenciar un origen alóctono (cordillerano) para el arsénico.

- 4) El origen más controvertido, sin embargo, es el del arsénico en las aguas de la zona pampeana. Su distribución en las aguas subterráneas es muy irregular horizontalmente en los acuíferos a escala local y regional (decenas de metros a decenas de kilómetros) y también verticalmente. La huella hidroquímica del agua se caracteriza por una elevada salinidad y por elevadas concentraciones de As más B y F. Esta asociación suele completarse con altas concentraciones de V, Mo, Se y U. Tradicionalmente las elevadas concentraciones de arsénico se han relacionado con un origen autóctono o proximal, en general asociado a la meteorización de las capas de cenizas volcánicas intercaladas en las series sedimentarias (fluviales, lacustres y loésicas) o con elevados contenidos de materiales de naturaleza volcánica incluidos en los sedimentos (p. ej., vidrio volcánico en los loess). De forma complementaria, aunque como una contribución menor, y dado que estos sedimentos son recientes, en su mayor parte holocenos, también la meteorización moderna de minerales de procedencia no volcánica se ha propuesto como posible fuente del arsénico.

Estas consideraciones nos han llevado a esbozar una hipótesis de trabajo que explica el origen y distribución del arsénico en el agua a gran escala en esta región de Sudamérica. La mayor innovación sobre las ideas precedentes es que sienta las bases para modelar desde una nueva perspectiva el origen y distribución del arsénico en la Llanura Chaco-Pampeana, que puede ser de utilidad a la hora de gestionar los recursos hídricos de esta región.

El modelo que se propone postula el origen primario del arsénico en relación con el volcanismo cuaternario y la actividad hidrotermal asociada de la Zona Volcánica Central de la Cordillera de los Andes, que se localiza entre 14°S y 28°S. Esta zona tiene más de cincuenta volcanes que han estado activos durante el cuaternario y algunos de ellos aún lo son en la actualidad.

El incremento de la actividad volcánica e hidrotermalismo asociado en esta zona podría haberse potenciado por la retirada del hielo después del último máximo glacial, por mecanismos como los propuestos para el volcanismo reciente de Islandia (MacLennan et al., 2002). El mecanismo disparador sería así de tipo climático. La deglaciación indujo el ascenso de magmas y fluidos hidrotermales que conllevaron volcanismo y afloramiento de aguas termales con elevada salinidad y altas concentraciones de As y B, entre otros elementos. Estas aguas drenaron hacia ambas vertientes de la cordillera andina. En el caso de la vertiente atlántica estas aguas se encontraron antes de llegar a la costa con la Llanura Chaco-Pampeana que ha estado afectada por fluctuaciones climáticas alternando épocas áridas-semiáridas con húmedas. Estas fluctuaciones influyeron en la distribución de las aguas superficiales y en los niveles freáticos (Stevaux, 2000; Heine, 2000; Kull et al., 2003). Al tratarse de una penillanura, los períodos húmedos frecuentemente acababan en el desarrollo de ambientes de tipo humedal (Iriondo, 2004). Las bajas pendientes hicieron también que el As no fuese lavado enérgicamente y transportado a la costa atlántica, sino que permaneciese en los acuíferos chaco-pampeanos.

En este contexto, el arsénico habría llegado mayoritariamente en forma disuelta a la Llanura Chaco-Pampeana desde la zona cordillerana. Esta es la diferencia principal con los modelos precedentes, en los que el origen del arsénico se relaciona con la meteorización in-situ de materiales volcánicos (cenizas) o derivados (loess) que habrían llegado por vía atmosférica,

así como de sus retrabajamientos. El papel del agua en el transporte del arsénico desde la zona cordillerana viene avalado por la distribución espacial de los sedimentos fluvio-lacustres y la conexión aguas arriba de las cuencas con las áreas fuente. Por el contrario, se observa que la zona próxima al río Paraná contiene arsénico en bajas concentraciones porque el aporte principal de agua procede de la parte de la cuenca brasileña que no es un área fuente de arsénico.

En base a este modelo, la reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática del cuaternario y muy especialmente durante el Holoceno son muy útiles en la predicción de la distribución del arsénico a gran escala en las aguas subterráneas, así como en la valoración de posibles alternativas para la explotación de este recurso. Sin embargo, no debe olvidarse que en última instancia, la cantidad biodisponible de arsénico estará condicionada por la movilidad impuesta por los ambientes geoquímicos y sedimentarios locales.

MOVILIDAD

El comportamiento ambiental del arsénico está condicionado básicamente por las condiciones redox y el pH del medio hídrico. En el contexto de la región arsenical del Cono Sur, prevalecen las condiciones oxidantes, el arsénico está mayoritariamente disuelto en forma de especies con As(V), y el pH es neutro o tiende a la alcalinidad. En estas condiciones el arsénico está disuelto en el agua sobre todo en forma de As(V), siendo la especie predominante HAsO_4 para $\text{pH} < 6.9$ y HAsO_4^{2-} para pH más elevado (Smedley y Kinniburgh, 2002; Bissen y Frimmel, 2003a; Plant et al., 2003). Este ambiente geoquímico favorece también la existencia de especies disueltas de B, F, V, Mo, Se y U, mientras que Fe y Mn tienden a formar especies minerales en forma de óxidos. El transporte del arsénico en las aguas superficiales en este ambiente geoquímico se hace mayoritariamente en forma de especies disueltas, si bien también es posible mediante la adsorción a óxidos minerales de Fe y Mn y arcillas que son arrastrados por el agua. Las aguas del río Camarones transportan un 64-82 % del total del arsénico en forma soluble (datos de junio de 1978) (Mansilla y Cornejo Ponce, 2002).

En cambio, en las aguas subterráneas con condiciones reductoras, que están muy localizadas espacialmente, el pH suele estar cerca de la neutralidad y el arsénico está mayoritariamente en su forma más tóxica, As(III), y la especie disuelta dominante es H_3AsO_3 para $\text{pH} < 9.2$ (Smedley y Kinniburgh, 2002; Bissen y Frimmel, 2003a; Plant et al., 2003). En estas condiciones los óxidos de Fe y Mn tienden a disolverse.

La movilidad de las especies de arsénico en estos contextos geoquímicos puede variar por competencia con otras especies existentes en el agua. La naturaleza química de elementos minoritarios y trazas como P, B y V hace que puedan presentar especies con comportamientos similares. Así, el fosfato que generalmente está presente en una mayor concentración que la especie de arsénico ocupará posiciones de adsorción que limitan la fijación de arsénico. Por el contrario, la interferencia del arseniato sobre el fosfato puede tener consecuencias sobre la salud al sustituir el As al P en los procesos metabólicos (Dixon, 1997; Plant et al., 2003). Esta situación se hace más compleja al considerar aniones mayoritarios que también pueden competir en las reacciones que se dan en estos ambientes acuáticos (HCO_3^- , SO_4^{2-}).

La evaporación, potenciada en zonas áridas y semiáridas, favorece el aumento de la salinidad y de la alcalinidad. La consecuencia es una baja calidad del recurso que lo hace inapropiado para el consumo humano (Bolzicco et al., 1997). Por otra parte, la concentración evaporativa no es determinante sobre la de arsénico. Por ejemplo, se ha observado en aguas subterráneas de La Pampa, que las concentraciones de arsénico y cloruro se correlacionan mal (Smedley et al., 2002)

Aunque en el caso que nos ocupa no se dispone de información al respecto, se incrementan las evidencias de que procesos microbiológicos pueden estar implicados en la movilidad del arsénico (Oremland et al. 2004; Oremland y Stolz, 2005). Este aspecto es importante porque el estado de oxidación-reducción del medio, incluyendo el del arsénico, puede verse afectado cuando hay una actividad microbiológica relevante.

Las condiciones redox también pueden verse influidas por la actividad antrópica. Por ejemplo, la elevada carga orgánica que las industrias azucarera y cítrica aportan a las aguas superficiales en la cuenca del río Salí en Tucumán se oxida y consume todo el oxígeno disuelto (Blesa et al., 2002; Pérez Miranda et al., 2001; Fernández Turiel et al., 2003). El resultado son aguas superficiales, así como las subterráneas afectadas por su recarga, con condiciones reductoras que favorecen la reducción del arsénico a As(III), sulfato a sulfuro, etc.

TRATAMIENTO

La presencia de arsénico en concentraciones superiores a 50 µg/l, umbral máximo para aguas potables en Argentina y Chile, es un aspecto que afecta al abastecimiento de una población de aproximadamente dos millones de personas distribuidas de forma desigual por una superficie del orden de 1.7×10^6 km². Desde el punto de vista químico, la gestión del abastecimiento con agua de calidad en esta zona debe tener en cuenta además el estado de oxidación del arsénico en el agua, la existencia frecuente de salinidades elevadas y la presencia de concentraciones que superan los límites admisibles en agua para consumo humano de otros elementos potencialmente tóxicos, p. ej., flúor (Muñoz et al., 2005). Además hay que tener en cuenta la calidad microbiológica.

Una vez contemplados aquellos aspectos relacionados con la calidad, cabe tener en consideración que respecto a la gestión de la cantidad de agua existe un amplio abanico de posibilidades. Este abanico abarca desde el suministro rural familiar hasta el de ciudades con varios cientos de miles de habitantes (Gómez, 2005).

Habiendo definido el escenario de calidad-cantidad que se necesita, desde el punto de vista de la gestión y por lo que respecta al arsénico, una de las primeras decisiones a valorar es si se opta por un abastecimiento alternativo con agua con bajo contenido en arsénico o por algún tratamiento que minimice la concentración de arsénico en el agua. El abastecimiento alternativo no siempre es posible y debe controlarse muy bien que lo que arregle por un lado no lo destruya por el otro. La experiencia de Antofagasta en este sentido es un antecedente paradigmático (ver introducción). Experiencias positivas de abastecimientos alternativos se han realizado en diversos lugares, por ejemplo un canal transporta agua a Monte Quemado en Santiago del Estero de un área salteña con bajo contenido en arsénico (Mandal y Suzuki, 2002). En Santa Fe se están proponiendo proyectos en los que las aguas subterráneas arsenicales serían substituidas por aguas superficiales del río Paraná, p. ej., en Ricardone. Abastecimientos alternativos también pueden obtenerse en la vertical cuando existen variaciones del contenido en arsénico en esta dimensión que hacen factible el aprovechamiento de un determinado acuífero. El modelo propuesto sobre el origen y distribución del arsénico en relación con la Llanura Chaco-Pampeana es de gran interés en la exploración de los abastecimientos alternativos.

En el caso de que no haya otro remedio que tratar el agua, se puede optar por alguna de las soluciones que ya se están aplicando o que se están investigando y pueden ser viables técnicamente a corto plazo. Estas soluciones van desde la optimización de procesos en los tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales, pasando por las tecnologías desmineralizadoras (desaladoras), la bioremoción y la utilización de métodos muy simples en el punto de uso. El coste económico de la solución tecnológica será en última instancia el que determinará su viabilidad (Sancha et al., 2000; Gómez, 2005).

En las plantas de tratamiento de agua potable convencionales los procesos que se aplican son básicamente los de oxidación, coagulación-floculación, filtración y post-cloración. Con relación al arsénico, se puede actuar en los tres primeros procesos. La oxidación con diversos productos (ozono, cloro, ClO_2 , H_2O_2 , KMnO_4) permite oxidar el As(III) a As(V) que es más fácil de eliminar del agua que la forma reducida (Bissen y Frimmel, 2003b). En la etapa de coagulación-floculación se pueden utilizar diferentes compuestos que logran coprecipitar el arsénico. Los más utilizados son los compuestos con hierro, compuestos de aluminio, compuestos de manganeso y compuestos de calcio y magnesio (Karcher et al., 1999; Muñoz et al., 2005). Gracias a la coprecipitación con FeCl_3 se obtiene un agua tratada con $<50 \mu\text{g/l}$ de As en la planta Cerro Topater aguas arriba de Calama, que procesa el agua del río Loa (Romero et al., 2003). La utilización de CaOH podría ser muy útil sobre la base de las experiencias en Santiago del Estero (Martin, 1997). La etapa de filtración en lecho fijo también ofrece interesantes alternativas para rebajar las concentraciones arsénico en el agua. Se consigue la adsorción del arsénico en filtros de carbón activado, compuestos de hierro, hierro metálico o alúmina activada (Bissen y Frimmel, 2003b). Filtros de materiales naturales como zeolitas o bentonitas también pueden ser utilidad para algunas aguas (Elizalde-González et al., 2001). Estos procesos de tratamiento pueden ser muy efectivos para la remoción de otros compuestos no deseables en el agua de consumo humano, como en el caso del flúor (Muñoz et al., 2005).

Otra vía de tratamiento es a través de la utilización de tecnologías desmineralizadoras del agua como la ósmosis inversa, la electrodiálisis reversible y la nanofiltración. Diversos proyectos basados en la ósmosis inversa se están realizando o están en vías de desarrollo en varias provincias, por ejemplo en Santa Fe (Berabevú), Córdoba y La Pampa (D'Ambrosio, 2005). Las tecnologías de desalación plantean la cuestión de remineralizar el agua previamente desmineralizada. Dependiendo del agua de entrada y el diseño de la planta pueden adicionarse diversos productos, como Ca(OH)_2 o NaOH o optarse por lechos fijos o fluidos, como los de calcita (Hernández Suárez et al., 2004). Otra posible alternativa es la mezcla de agua desmineralizada con agua con elevadas concentraciones en arsénico hasta obtener concentraciones aceptables (Bolzicco et al., 1997).

Las tecnologías previamente expuestas no son aplicables a áreas rurales con baja densidad de población. Para estos casos se han propuesto diversos sistemas de punto de uso o punto de entrada (Sastre et al., 1997b; Castro de Esparza y Wong de Medina, 1998; Litter et al., 2002, 2004). Estos sistemas se basan en la optimización de los procesos de tratamiento de las plantas potabilizadoras convencionales (oxidación, absorción, coprecipitación), adaptándolos a una escala de uso domiciliario. Uno de los temas críticos de estos sistemas es que la gestión pasa de estar centralizada en una planta de tratamiento a estar en manos del usuario. Estos sistemas varían mucho en tecnología y coste, pudiéndose utilizar desde pequeños equipos de ósmosis inversa a sistemas muy simples y de bajo coste, como por ejemplo la tecnología RAOS.

El método RAOS o de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, conocido en inglés con el acrónimo SORAS (Solar Oxidation and Removal of Arsenic), combina procesos de oxidación, absorción, coagulación y decantación (Wegelin et al., 2000; García et al., 2004a, 2004b). Existen distintas versiones del método, si bien tienen en común que propician la oxidación de As(III) a As(V) a través de especies activas formadas por irradiación solar en presencia de oxígeno (el agua se expone al sol en una botella transparente de PET). El citrato en forma de jugo de limón que se añade al agua reacciona con el Fe(III), ya sea propio del agua o también añadido, y el resultado es un precipitado de hidróxido de hierro que ha adsorbido el arsénico. La decantación de las botellas y filtrado, si es necesario, permite obtener remociones de arsénico superiores al 90%. Estos métodos han sido aplicados en la Quebrada de Camarones en la región chilena de Tarapacá (Cornejo et al., 2004) y en Los Pereyra en Tucumán en Argentina (García et al., 2004a, 2004b). El manejo

operativo de estos sistemas puede ser complicado, ya que pequeños cambios sobre las variables (alcalinidad, contenido de competidores, etc.) pueden tener efectos negativos sobre la remoción de arsénico en el agua.

Remociones de arsénico superiores al 90% se han conseguido utilizando una arcilla (montmorillonita, bentonita) como coloide absorbente y componente adicional ayudante a la floculación, compuestos (sulfatos, cloruros, etc.) de aluminio como coagulantes y un oxidante, cloro generalmente (Castro de Esparza y Wong de Medina, 1998; Muñoz et al., 2005).

Otra alternativa de eliminación del arsénico en el agua es la basada en la utilización de plantas y microorganismos. Así como los microbios pueden desempeñar un importante papel en la movilidad del arsénico en agua (Oremland et al. 2004, Oremland y Stolz, 2005), también puede ser de interés su aplicación en la remoción de este elemento. Futuras investigaciones en este campo son necesarias para explorar la potencialidad de tales procesos.

CONCLUSIONES

Unos dos millones de personas en un área de un $1,7 \times 10^6$ km² en el Cono Sur americano están potencialmente expuestos a la ingestión de agua con más de 50 µg/l de arsénico y consecuentemente tienen un riesgo elevado de padecer arsenicismo.

El área afectada se extiende en un continuo noroeste-sureste desde la costa pacífica a la costa atlántica. El límite meridional aproximadamente corresponde a los 30°S en Chile y a los cursos de los ríos Desaguadero y Colorado en Argentina. El límite septentrional provisionalmente se ha fijado en el borde norte del Altiplano, y los cursos de los ríos Bermejo y Paraná. Por lo que respecta al arsénico en el agua, esta gran zona se puede subdividir en: 1) zona cordillerana, incluye el Altiplano y la Puna, y áreas limítrofes, 2) zona pericordillerana, y 3) zona pampeana.

Salvo casos locales en que se trata de procesos de contaminación (explotaciones mineras, fundiciones), el origen del arsénico es natural y está relacionado con el volcanismo y actividad hidrotermal asociada de la cordillera de los Andes entre 14 y 28°S. La dispersión secundaria a través de aguas superficiales ha sido el mecanismo dominante que ha llevado el arsénico hasta las costas pacífica y atlántica. El incremento de la actividad volcánica e hidrotermalismo asociado en esta zona podría haberse potenciado por la retirada del hielo después del último máximo glacial y tener relación con el cambio climático global. La deglaciación indujo el ascenso de magmas y fluidos hidrotermales que conllevaron volcanismo y afloramiento de aguas termales con elevada salinidad y altas concentraciones de As, B y F, entre otros elementos.

En el caso de la vertiente atlántica, el agua encontró la Llanura Chaco-Pampeana que ha estado afectada por fluctuaciones climáticas en las que han alternado épocas áridas-semiáridas con húmedas. Estas fluctuaciones afectaron a la distribución de las aguas superficiales y a los niveles freáticos. Al tratarse de una penillanura, los períodos húmedos frecuentemente acababan en el desarrollo de ambientes de tipo humedal. Las bajas pendientes hicieron también que el As no fuese lavado enérgicamente y transportado a la costa atlántica, sino que permaneciese en los acuíferos chaco-pampeanos. Así pues, el arsénico habría llegado mayoritariamente en forma disuelta a la Llanura Chaco-Pampeana. Este aspecto contrasta con los modelos genéticos precedentes, en los que el origen del arsénico se relaciona con la meteorización de materiales volcánicos (cenizas) o derivados (loess) que habrían llegado por vía atmosférica, así como de sus retrabajamientos. El papel del agua en el transporte del arsénico desde la zona cordillerana viene avalado por la distribución espacial de los sedimentos fluvio-lacustres y la conexión aguas arriba de las

cuenas con las áreas fuente. La reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática del cuaternario y, muy especialmente, durante el Holoceno, se revelan muy útiles en el análisis de la distribución del arsénico a gran escala en las aguas subterráneas y la valoración de posibles alternativas para la explotación de este recurso.

En última instancia, la cantidad biodisponible de arsénico estará condicionada por la movilidad impuesta por los ambientes geoquímicos y sedimentarios locales. En el contexto de la región arsenical del Cono Sur, prevalecen las condiciones oxidantes, el arsénico está mayoritariamente disuelto en forma de especies con As(V), y el pH es neutro o tiende a la alcalinidad.

La gestión del abastecimiento con agua de calidad en esta zona debe tener en cuenta además del estado de oxidación del arsénico en el agua, la existencia frecuente de salinidades elevadas y la presencia de concentraciones que superan los límites admisibles en agua para consumo humano de otros elementos potencialmente tóxicos (p. ej., flúor) y la calidad microbiológica. Las necesidades abarcan desde el suministro rural familiar hasta el de ciudades con varios cientos de miles de habitantes. Las soluciones que están operativas o que se han propuesto como viables a corto plazo pasan por el abastecimiento de fuentes alternativas sin arsénico o, cuando no sea posible, el tratamiento mediante plantas potabilizadoras convencionales optimizadas, tecnologías desmineralizadoras, bioremoción y utilización de métodos muy simples en el punto de uso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realiza en el marco de la Acción Complementaria del Programa Nacional de Cooperación Internacional en Ciencia y Tecnología del Ministerio de Educación y Ciencia de España (Ref. CTM2004-0260-E).

REFERENCIAS

- Astolfi E.A.N., Maccagno A., García Fernández J.C., Vaccaro R., Stimola R.**, 1981. Relation between arsenic in drinking water and skin cancer, *Biolog. Trace Elements Res.*, 3: 133-143.
- Astolfi E.A.N., Besuschio S.C., García Fernández J.C., Guerra C., Maccagno A.**, 1982. Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico. Edit. Coop. Gral. Belgrano, Buenos Aires, 144 pp.
- Ayerza A.**, 1917a. Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas). *Bol. Acad. Medicina*, 2-3: 11-24.
- Ayerza A.**, 1917b. Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas) (continuación). *Bol. Acad. Medicina*, 2-3: 41-55.
- Ayerza A.**, 1918. Arsenicismo regional endémico (keratodermia y melanodermia combinadas) (continuación). *Bol. Acad. Medicina*: 1-24.
- Bates M., Marshall G., Smith A.**, 2004a. Arsenic-related cancer mortality in Northern Chile, 1989-98. *Epidemiology*, 15 (4): S108-S108.
- Bates M.N., Rey O.A., Biggs M.L., Hopenhayn C., Moore L.E., Kalman D., Steinmaus C., Smith A.H.**, 2004b. Case-control study of bladder cancer and exposure to arsenic in Argentina. *Am. J. Epidemiology*, 159 (4): 381-389.
- BEST (Board on Environmental Studies and Toxicology)**, 2001. Arsenic in drinking water: 2001 update. National Academy Press, Washington D.C., 225 pp. <http://www.nap.edu/books/0309076293/html> [Consulta: 20/06/2005].
- Besuschio S.C., Desanzo A.C., Perez A., Croci M.**, 1980. Epidemiological associations between arsenic and cancer in Argentina. *Biol. Trace Element Res.*, 2, 41-55.
- Bhattacharyya R., Chatterjee D., Nath B., Jana J., Jacks G., Vahter M.**, 2003. High arsenic groundwater: Mobilization, metabolism and mitigation - an overview in the Bengal Delta Plain. *Molec. Cell. Biochem.*, 253(1-2), 347-355.
- Bissen M., Frimmel F.H.**, 2003a. Arsenic - a review. - Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31(1), 9-18.

- Bissen M., Frimmel F.H.**, 2003b. Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31(2), 97-107.
- Blanco M. del C., Paoloni J.D., Morrás H.**, 2005. Caracterización geoquímica del ión arsénico en la fase sólida de suelos de la región pampeana sur. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Blesa M.A., García M.G., Hidalgo M.V.**, 2002. Argentina. In: Litter M., *Relevamiento de comunidades rurales de América latina para la aplicación de tecnologías económicas para la potabilización de aguas* - Proyecto OEA AE 141/2001. CNEA, Buenos Aires, pp. 10-23. http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/3_archivos/relevamiento1.pdf [Consulta: 20/06/2005].
- Bolzicco J.E., Bettig A.P., Bojanich E., Cremona Parma, G.**, 1997. El arsénico en aguas de consumo humano en la provincia de Santa Fe. Distribución areal, evolución temporal, soluciones. Congreso Internacional sobre Aguas. Buenos Aires, Argentina, II-7.
- Borgoño, J.M., Vicent, P., Venturino, H., Infante, A.**, 1977. Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant. *Environ. Health Perspect.* 19, 103-105.
- Bundschuh J., Farias B., Martín R., Storniolo A., Bhattacharyya P., Cortes J., Bonorino G., Albouy R.**, 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Appl. Geochem.*, 19(2), 231-243.
- Cabrera, A., Blarasin M., Cabrera S., Matteoda E., Gómez M.L., Villalba G., Hildmann F., Bettera A.**, 2005. Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Cáceres L., Gruttner E., Contreras R.**, 1992. Water recycling in arid regions—Chilean case. *Ambio*, 21, 138-144.
- Cáceres D.D., Pino P., Montesinos N., Atalah E., Amigo H., Loomis D.**, 2005. Exposure to inorganic arsenic in drinking water and total urinary arsenic concentration in a Chilean population, *Environ. Res.*, 98(2), 151-159.
- Cameron E.M., Leybourne M.I.**, 2005. Relationship between groundwater chemistry and soil geochemical anomalies at the Spence copper porphyry deposit, Chile. *Geochem.-Explor. Environ. Anal.*, 5, 135-145.
- Castro de Esparza M.L., Wong de Medina M.**, 1998. Abatimiento de arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. 23 pp.
- Christian J., Hopenhayn C.M.**, 2004. Is arsenic metabolism in exposed populations influenced by selenium? *Epidemiology*, 15(4), S107-S107.
- Círculo Médico del Rosario**, 1917. Sobre la nueva enfermedad descubierta en Bell-Ville. *Rev. Médica del Rosario*, VII: 485.
- Concha G., Nermell B., Vahter M.**, 1998a. Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high arsenic exposure in northern Argentina. *Environ. Health Persp.*, 106(6), 355-359.
- Concha G., Vogler G., Lezcano D., Nermell B., Vahter M.**, 1998b. Exposure to inorganic arsenic metabolites during early human development. *Toxicol. Sci.*, 44(2), 185-190.
- Cornejo L., Mansilla H.D., Arenas M.J., Flores M., Flores V., Figueroa L., Yáñez J.**, 2004. Remoción de arsénico en aguas del Río Camarones, Arica, Chile, utilizando la tecnología RAOS modificada. In: Litter M.I., Jiménez-González A. (eds). *Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141*. CNEA, La Plata, pp. 43-56. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/LibroBN.pdf> [Consulta: 20/06/2005].
- Cusicanqui, H., Mahon, W.A.J., Ellis, A.J.**, 1976. The geochemistry of the El Tatio geothermal field, northern Chile. *Proceedings, Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco, May 1975, Volume 1: Washington, D.C., U.S. Government Printing Office (Lawrence Berkeley Laboratory, University of California), pp. 703-711.
- D'Ambrosio C.**, 2005. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en*

aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.

- Delgado C.D.**, 2005. Determinación de un modelo de riesgo para oligoelementos en fuentes de agua subterránea en la provincia de Santa Fe. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.*
- De Gregori I., Fuentes E., Rojas M., Pinochet H., Potin-Gautier M.**, 2003. Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *J. Environ. Monit.*, 5(2): 287-295.
- Diario Oficial de la República de Chile**, 1984. Norma Chilena Oficial N°409/1 Of. N°84. Agua potable. Parte I: Requisitos. Aprobada por el Ministerio de Salud mediante Decreto Supremo N°11 del 16/01/1984. Publicado 3/03/1984.
- Díaz O.P., Leyton I., Muñoz O., Núñez N., Devesa V., Suner M.A., Velez D., Montoro R.**, 2004. Contribution of water, bread, and vegetables (raw and cooked) to dietary intake of inorganic arsenic in a rural village of Northern Chile. *J. Agric. Food Chem.*, 52(6), 1773-1779.
- Dixon H.B.F.**, 1997. The biochemical action of arsenic acids especially as phosphate analogues. *Adv. Inorg. Chem.*, 44, 191-227.
- Elizalde-González M.P., Mattusch J., Einicke W.D., Wennrich R.**, 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chem. Eng. J.*, 81(1-3), 187-195.
- EU (European Union)**, 1998, Directive 98/83/CE relative to human drinking water quality, Official Journal of European Communities L330.
- Farías S.S., Casa V.A., Vázquez C., Ferpozzi L., Pucci G.N., Cohen I.M.**, 2003. Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *Sci. Tot. Environ.*, 309(1-3), 187-199.
- Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F., López-Vera F., Gómez-Artola C., Morell I., Gimeno D.**, 2000. Strategy for water analysis using ICP-MS. *Fres. J. Anal. Chem.*, 368(6), 601-606.
- Fernández-Turiel J. L., Pérez-Miranda C., Almada G.H., Medina M.E., Riviere C.A., Gordillo M.A.**, 2003. Surface-water quality for the Salí River watershed in NW Argentina. *Environ. Geol.*, 43(8), 941-949.
- Fernández-Turiel J.L. , Gimeno D., Garcia-Valles M.T.**, 2004. Geochemical modelling of El Tatio geothermal system (northern Chile): implications for the genesis of borates, arsenic sulphides and halides. IAVCEI General Assembly 2004. Pucón, Chile.
- Fernandez-Turiel, J. L., Garcia-Valles M., Gimeno-Torrente D., Saavedra-Alonso J., Martinez-Manent S.**, 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, Northern Chile. *Sed. Geol.*, 180, 125-147.
- Ferreccio C., González C., Milosavljevic V., Marshall G., Sancha A.M., Smith A.H.**, 2000. Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*, 11(6), 673-679.
- Figuroa L., Razzmilic B., Gonzalez M.**, 1992. Corporal distribution of arsenic in mummified bodies owned to an arsenical habitat. In: *Proceedings of the International Seminar on Arsenic in the Environment and its Incidence on Health, 25–29 May 1992, Santiago, Chile (Sancha FAM, ed).* Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 77–82.
- Galindo G., Herrero M.A., Flores M., Fernández Turiel J.L.**, 1999. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras de la Cuenca del Río Salado, Provincia de Buenos Aires, Argentina. In: A. TINEO (Ed.), *Hidrología Subterránea, II Congreso Argentino de Hidrogeología y IV Seminario Hispano Argentino sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea. Serie Correlación Geológica n° 13, Instituto de Correlación Geológica – CONICET, Fac. Cs. Nat. e Inst. Miguel Lillo de la Univ. Nac. de Tucumán*, 251-261.
- Galindo G., Sainato C., Dapeña C., Fernández-Turiel J.L., Gimeno D., Pomposiello M.C. Panarello H.**, 2002. Natural and anthropogenic features influencing water quality in NE Buenos Aires, Argentina. In: Bocanegra E., Martínez D., Massone H. (eds.) *Groundwater and Human Development*. 300-308.
- Galindo G., Dapeña C., Pomposiello M.C., Fernández Turiel J., Gimeno D.**, 2004. Calidad y uso de las aguas termales del sur de la cuenca río Salí, Argentina. XXXIII Congreso AIH - 7° ALHSUD. Entendimiento del flujo del agua subterránea, desde la escala local a la regional. 11-15 Octubre 2004, Zacatecas, México. 1-4.
- Galindo G., Fernández Turiel J.L., Gimeno D.**, 2005. El arsénico en las aguas termales del sur de la cuenca del río Salí, Tucumán, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II*

- Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Galindo M.C., Vece M.B., Perondi M.E., Araoz M.M., García G., Hidalgo M.D., Apella M.C., Blesa M.A.**, 2001. Chemical behavior of the Sali River, Province of Tucuman, Argentina. *Environ. Geol.*, 40(7), 847-852.
- García M.G., Hidalgo M.D., Blesa M.A.**, 2001. Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province, Argentina. *Hydrogeol. J.*, 9(6), 597-610.
- García M.G., Lin H.J., Custo G., d'Hiriart J., Hidalgo M. Del V., Litter Marta I., Blesa M.A.**, 2004a. Avances en remoción de arsénico por oxidación solar en aguas de Tucumán, Argentina. In: Litter M.I., Jiménez-González A. (eds). Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141. CNEA, La Plata, pp. 43-56. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/LibroBN.pdf> [Consulta: 20/06/2005].
- García M.G., d'Hiriart J., Giullitti J., Lin H., Custo G., Hidalgo M. del V., Litter M.I., Blesa M.A.**, 2004b. Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables, *Solar Energy*, 77(5), 601-613.
- Gebel T.**, 2000. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicol.*, 144(1-3), 155-162.
- Gómez A.A.**, 2005. Sistema de tratamiento de aguas subterráneas arsenicales para pequeñas poblaciones de la provincia de Santa Fe. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Guo X., Fujino Y., Kaneko S., Wu K., Xia Y., Yoshimura T.**, 2001. Arsenic contamination of groundwater and prevalence of arsenical dermatosis in the Hetao plain area, Inner Mongolia, China. *Mol. Cell. Biochem.* 222, 137-140.
- Hauser A.**, 1997. Catastro y caracterización de las fuentes de aguas minerales y termales de Chile. *SERNAGEOMIN, Boletín*, 50, 1-77.
- Hauser A.**, 2000. Mapa de fuentes de aguas termales de Chile. *SERNAGEOMIN, Docs. Trabajo*, 16.
- Heine K., 2000. Tropical South America during the Last Glacial Maximum: evidence from glacial, periglacial and fluvial records. *Quat. Int.*, 72, 7-21.
- Hernández Suárez M., Suárez Pérez F., Prieto Alvela L.M., Santana Pérez F.**, 2004. I+D sobre la remineralización de las aguas desaladas con lechos de calcita. *Fundación Centro Canario del Agua, Santa Cruz de Tenerife*. 171 pp.
- Hopenhayn-Rich C., Biggs M.L., Fuchs A., Bergoglio R., Tello E.E., Nicolli H., Smith A.H.**, 1996. Bladder cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Argentina. *Epidemiology*, 7(2), 117-124.
- Hopenhayn-Rich C., Biggs M.L., Smith A.H.**, 1998. Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Cordoba, Argentina. *Int. J. Epidemiol.*, 27(4), 561-569.
- Hopenhayn-Rich C., Browning S.R., Hertz-Picciotto I., Ferreccio C., Peralta C., Gibb H.**, 2000. Chronic arsenic exposure and risk of infant mortality in two areas of Chile. *Environ. Health Persp.*, 108(7), 667-673.
- Iriondo M.**, 2004. Large wetlands of South America: a model for Quaternary humid environments. *Quat. Int.*, 114, 3-9.
- Karcher S., Cáceres L., Jekel M., Contreras R.**, 1999. Arsenic removal from water supplies in northern Chile using ferric chloride coagulation. *J. Chart. Inst. Water Environ. Manag.*, 13(3), 164-169.
- Klohn W.**, 1974. Boro y arsénico en aguas del norte de Chile. *Internacional Symposium on Hydrology of Volcanic Rocks*. Lanzarote, Spain. pp. 579-592.
- Kull C., Hanni F., Grosjean M., Veit H.**, 2003. Evidence of an LGM cooling in NW-Argentina (22 degrees S) derived from a glacier climate model. *Quat. Int.*, 108, 3-11.
- Litter M.**, 2002. Relevamiento de comunidades rurales de América latina para la aplicación de tecnologías económicas para la potabilización de aguas – Proyecto OEA AE 141/2001. CNEA, Buenos Aires, 85 pp. http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/3_archivos/relevamiento1.pdf [Consulta: 20/06/2005].
- Litter M.I., Jiménez-González A. (eds.)**, 2004. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) - Proyecto OEA AE 141. CNEA, La Plata, 178 pp. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/agua-pura/LibroBN.pdf> [Consulta: 15-6-05].

- Lobo Gómez J., Orellana E., Martínez S., Vilches F.**, 2004. Característica físico-química y evaluación de la presencia de arsénico y flúor en aguas subterráneas del Distrito de Poman, Provincia de Catamarca. *Rev. C. y Téc. UNCA*, 1-10.
- Mandal B.K., Suzuki K.T.**, 2002. Arsenic round the world: a review. *TALANTA*, 58(1), 201-235.
- Mandal B.K., Ogra Y., Anzai K., Suzuki K.T.**, 2004. Speciation of arsenic in biological samples. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198(3), 307-318.
- Mansilla H.D., Cornejo Ponce L.**, 2002. Chile. In: Litter M., Relevamiento de comunidades rurales de América latina para la aplicación de tecnologías económicas para la potabilización de aguas – Proyecto OEA AE 141/2001. CNEA, Buenos Aires, pp. 10-23. http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/aqua-pura/3_archivos/relevamiento1.pdf [Consulta: 20/06/2005].
- Martín A.P.**, 1997. Optimización de las aguas subterráneas arsenicales del norte de Santiago del Estero, mediante el empleo del hidróxido de calcio. Congreso Internacional sobre Aguas. Buenos Aires, Argentina, II-7.
- Martínez L.D., Gásquez J.A.**, 2005. Arsénico en aguas, técnicas analíticas utilizadas para su determinación-especiación. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Maclennan J., Jull M., Mackenzie D., Slater L., Gronvold K.**, 2002. The link between volcanism and deglaciation in Iceland. *Geochem., Geophys., Geosyst.*, 3, 1-25.
- Mead M.N.**, 2005. Arsenic: In search of an antidote to a Global Poison. *Environ. Health Persp.*, 6, A378-A386.
- Medus, M., Mariño E.E., Schulz C.J.**, 2005. Variación temporal de los contenidos de arsénico en la batería de pozos que abastece a General Pico, La Pampa, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Ministerio de Salud**, 2001. Resolución (MS) 153/2001. Del 22/2/2001. B.O.: 1/3/2001. Implementase el Programa de Minimización de Riesgos por Exposición a Arsénico en Agua de Consumo del Departamento de Salud Ambiental de la Dirección de Promoción y Protección de la Salud.
- MRA-UGAN (Minería de la República Argentina-Unidad de Gestión Ambiental Nacional)**, 2005. Estudios Ambientales de Base – Inventario de Recursos Naturales. <http://www.mineria.gov.ar/ambiente/estudios/inicio.asp> [Consulta: 20/06/2005].
- MSA-ANMAT (Ministerio de Salud y Ambiente – Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica)**, 2005. Código Alimentario Argentino-Capítulo XII - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificada - Agua Potable - Artículo 982 - (Res Msys N° 494 Del 7.07.94). <http://www.anmat.gov.ar/principal.html> [Consulta: 20/06/2005].
- Muñoz M.A., Buitrón J.A., De Ormaechea B.**, 2005. Remoción de arsénico y fluor, estudio de un caso en la localidad de Eduardo Castex, La Pampa. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Nicolli H.B., O'Connor T.E., Suriano J.M., Koukharsky M.L., Gómez Peral M.A., Bertini L.M., Cohen I.M., Corradi L.I., Balean O.A., Abril E.G.**, 1985. Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. *Academia Nacional de Ciencias; Córdoba, Miscelánea*, 71, 1-112.
- Nicolli H.B., Suriano J.M., Peral M.A.G., Ferpozzi L.H., Baleani O.A.**, 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, Province Of Cordoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.*, 14(1), 3-16.
- Nicolli H.B., Tineo A., García J.W., Falcón C.M.**, 2005a. Caracterización hidrogeoquímica y calidad de aguas en la cuenca del río Salí, Provincia de Tucumán. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Nicolli H.B., Tineo A., García J.W., Falcón C.M.**, 2005b. Distribución del arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la región de Los Pereyra. Provincia de Tucumán, Argentina. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente

- (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Oremland R.S., Stolz J.F., Hollibaugh J.T.**, 2004. The microbial arsenic cycle in Mono Lake, California. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 48(1), 15-27.
- Oremland R.S., Stolz J.F.**, 2005. Arsenic, microbes and contaminated aquifers. *Trends Microbiol.*, 13(2), 45-49.
- Paoloni J.D., Fiorentino C.E., Sequeira M.E.**, 2003. Fluoride contamination of aquifers in the southeast subhumid Pampa, Argentina. *Environ. Toxicol.* 18, 317-320.
- Pérez Carrera A., Fernández Cirelli, A.**, 2004. Niveles de arsénico y flúor en agua de bebida animal en establecimientos de producción lechera (Pcia. de Córdoba, Argentina). *InVet*, 6, 51-59.
- Pérez Miranda C., Almada G.H., Riviere C.A., Gordillo M.A., Fernández Turiel J.L., Medina M.E.**, 2001. Proyecto AGUA - Composición y calidad del agua de la Cuenca Hidrográfica del río Salí, Provincia de Tucumán, Argentina. Gobierno de la Provincia de Tucumán, 103 pp. <http://wija.ija.csic.es/gt/medamb/paginas/english/pwen.htm> [Consulta: 20/06/2005].
- Pizarro G., Balabanoff L.**, 1973. Estudio de eliminación del arsénico en el agua de Antofagasta. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 12, 1-8.
- Plant J.A., Kinniburgh D.G., Smedley P.L., Fordyce F.M., Klinck B.A.**, 2003. Arsenic and selenium. In: Lollar B.S. (ed.), *Environmental Geochemistry, Vol. 9 Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier – Pergamon, Oxford, pp. 17-66.
- Puga F., Olivos P., Greyber R., González I., Heras E., Barrera S., González E.**, 1973. Hidroarsenicismo crónico. Intoxicación arsenical crónica en Antofagasta. Estudio epidemiológico y clínico. *Rev. Chilena Pediatría*, 44(3), 215-223.
- Queirolo F., Stegen S., Mondaca J., Cortes R., Rojas R., Contreras C., Munoz L., Schwuger M.J., Ostapczuk P.**, 2000a. Total arsenic, lead, cadmium, copper, and zinc in some salt rivers in the northern Andes of Antofagasta, Chile. *Sci. Tot. Environ.*, 255(1-3), 85-95.
- Queirolo F., Stegen S., Restovic M., Paz M., Ostapczuk P., Schwuger M.J., Munoz L.**, 2000b. Total arsenic, lead, and cadmium levels in vegetables cultivated at the Andean villages of northern Chile. *Sci. Tot. Environ.*, 255(1-3), 75-84.
- Rahman M.M., Chowdhury U.K., Mukherjee S.C., Mondal B.K., Paul K., Lodh D., Biswas B.K., Chanda C.R., Basu G.K., Saha K.C., Roy S., Das R., Palit S.K., Quamruzzaman Q., Chakraborti D.**, 2001. Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India—a review and commentary. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 39, 683–700.
- Risacher F., Alonso H., Salazar C.**, 2003. The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review. *Earth-Science Rev.*, 63(3-4): 249-293.
- Rivara M.I., Cebrian M., Corey G., Hernandez M., Romieu I.**, 1997. Cancer risk in an arsenic-contaminated area of Chile. *Toxicol. Ind. Health*, 13(2-3), 321-338.
- Rodriguez R., Ramos J.A., Armienta A.**, 2004. Groundwater arsenic variations: the role of local geology and rainfall. *Appl. Geochem.*, 19(2), 245-250.
- Romero L., Alonso H., Campano P., Fanfani L., Cidu R., Dadea C., Keegan T., Thornton I., Farago M.**, 2003. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Appl. Geochem.*, 18(9), 1399-1416.
- Roy P., Saha A.**, 2002. Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Curr. Sci.*, 82, 38-45.
- Sancha A.M.**, 1999. Full-scale application of coagulation processes for arsenic removal in Chile: a successful case study. In: Chappell W.R., Abernathy C.O., Calderon R.L. (eds.), *Arsenic exposure and health effects. Proceedings of the Third International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects*, July 12-15, 1998, San Diego, California. Elsevier, Amsterdam, pp. 373-378.
- Sancha A.M., Frenz P.**, 2000. Estimate of the current exposure of the urban population of northern Chile to arsenic. *Interdisciplinary Perspectives on Drinking Water Risk Assessment and Management (Proceedings of the Santiago (Chile) Symposium, September 1998)*. IAHS Publ. no. 260, January 2000, pp. 3–8.
- Sancha A.M., O’Ryan R., Pérez O.**, 2000. The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary Perspectives on Drinking Water Risk Assessment and Management (Proceedings of the Santiago (Chile) Symposium, September 1998)*. IAHS Publ. no. 260, January 2000, pp. 17–25.
- Sastre M.S., Varillas, A., Boemo A., Torres S., Kirshbaum P.**, 1997a. Determinación de arsénico en aguas de la provincia de Salta. *Congreso Internacional sobre Aguas*. Buenos Aires, Argentina, III-3.

- Sastre M.S., Rodríguez H., Varillas, A., Salim B.**, 1997b. Hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) y comunidad. Congreso Internacional sobre Aguas. Buenos Aires, Argentina, W-13.
- Schulz C.J., Castro E.C., Mariño E.**, 2005. Presencia de arsénico en las aguas subterráneas de la pampa. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G.**, 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17(5), 517-568.
- Smedley P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., 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., Zhang M., Zhang G., Luo Z.**, 2003. Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Appl. Geochem.*, 18(9), 1453-1477.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., Macdonald D.M.J., Nicolli H.B., Barros A.J., Tullio J.O., Pearce J.M., Alonso M.S.**, 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Appl. Geochem.*, 20(5), 989-1016.
- Smith A.H., Goycolea M., Haque R., Biggs M.L.**, 1998. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of Northern Chile due to arsenic in drinking water. *Am. J. Epidemiol.*, 147(7), 660-669.
- Smith A.H., Arroyo A.P., Mazumder D.N.G., Kosnett M.J., Hernandez A.L., Beeris M., Smith M.M., Moore L.E.**, 2000. Arsenic-induced skin lesions among Atacameño people in Northern Chile despite good nutrition and centuries of exposure. *Environ. Health Persp.*, 108(7), 617-620.
- Smith A.H., Smith M.M.H.**, 2004. Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure. *Toxicol.*, 198(1-3), 39-44.
- Stevaux J.C.**, 2000. Climatic events during the Late Pleistocene and Holocene in the Upper Parana River: Correlation with NE Argentina and South-Central Brazil. *Quat. Int.*, 72, 73-85.
- Storniolo A., Martín R., Thir M., Cortes J., Ramirez A., Mellano F., Bundschuh J., Bhattacharya P.**, 2005. Disminucion del contenido de arsenico en el agua mediante el uso de material geologico natural. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Tchounwou P.B., Patlolla A.K., Centeno J.A.**, 2003. Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure - A critical review. *Toxicol. Pathol.*, 31(6), 575-588.
- Trelles R.A., Larghi A., Páez J.P.**, 1970. El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con contenidos elevados de arsénico, vanadio y flúor. *Fac. Ingen., Univ. Buenos Aires, Inst. Ingen. Sanitaria, Publ.*, 4, 1-96 pp.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2005, List of Drinking Water Contaminants & MCLs, February 23rd, 2005, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html> [Consulta: 20/06/2005].
- Vahter M.**, 1999. Methylation of inorganic arsenic in different mammalian species and population groups. *Sci. Prog.* 82, 69-88.
- Vargas Aranibar A.**, 1987. Hidroarsenicismo en el Chaco semiárido santiagueño. I Jornadas Nacionales de Zonas Áridas y Semiáridas Santiago del Estero, 94-102.
- Vázquez H., Ortolani V., Rizzo G., Bachur J., Pidustwa V.**, 1999. Arsénico en aguas subterráneas. Criterios para la adopción de límites tolerables. Documento ENRESS. Rosario. Santa Fe, Argentina. 1999, 17 p. <http://www.cepis.ops-oms.org/bvsaca/fulltext/arsenico.pdf> [Consulta: 20/06/2005].
- Vilches F., Palomeque L., Fuentes S., Córdoba G.**, 2005. El arsénico en la Provincia de Catamarca. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.
- Villalba G., Blarasin M., Villegas M.**, 2005. Características hidrogeoquímicas, con énfasis en arsénico y flúor, en el área Vicuña Mackenna-Bañados del Tigre Muerto, Córdoba. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas

actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.

Wegelin M., Gechter D., Hug S., Mahmud A., Motaleb A., 2000. SORAS-a simple arsenic removal process. In: Water, Sanitation, Hygiene: Challenges of the Millennium. 26th WEDC Conference, Dhaka, pp. 379–382.

WHO (World Health Organization), 2004. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations. Geneva. 3rd edition. 515 pp.

Yoshida T., Yamauchi H., Sun G.F., 2004. Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationships in review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198(3), 243-252.

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUAS: DIFERENTES TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS

Luis Dante MARTINEZ y José Antonio GASQUEZ

Area de Química Analítica. Facultad de Química Bioquímica y Farmacia. Universidad Nacional de San Luis. Chacabuco 917, San Luis, Argentina TE 02652 425385, FAX 54-2652-430224 ;
jqasquez@unsl.edu.ar – ldm@unsl.edu.ar

Resumen

Los organismos vivos están expuestos a especies tóxicas de arsénico provenientes de alimentos y aguas. La exposición a arsénico puede causar una variedad de problemas en la salud de las personas como por ejemplo: problemas respiratorios, cardiovasculares, gastrointestinales y efectos carcinogénicos, entre otros. Esto es de relevancia absoluta, a punto tal que la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha fijado como límite máximo para aguas de consumo humano una concentración de 10 µg/l. El arsénico puede encontrarse en ambientes naturales bajo diferentes estados de oxidación y, la movilidad y toxicidad dependen en gran medida de la forma en que se encuentra. Por ejemplo, en aguas subterráneas está predominantemente como As (III) y As (V), y solo hay cantidades menores de metil y dimetil arsénico. Lógicamente, también puede entrar en la cadena alimentaria humana a través de plantas y animales causando serios problemas en la salud. Sin embargo, peces, frutas y vegetales, contienen en principio mayormente arsénico orgánico (menos tóxico) y solo un 10 % de arsénico inorgánico (de mayor toxicidad), aunque otros alimentos como la leche, cereales y carne de cerdo presentan una situación invertida en cuanto a concentración de arsénico orgánico e inorgánico. Por lo anteriormente expuesto se entiende la importancia no sólo de la determinación del contenido total de arsénico, sino de la detección y determinación de las distintas formas bajo las cuales puede estar presente dicho elemento. En este sentido, se han utilizado diferentes técnicas analíticas dependiendo ya sea de la concentración de arsénico en las muestras de interés, o de los requerimientos en cuanto a especificar se refiere. Entre las técnicas más utilizadas para la determinación propiamente dicha se encuentran las espectrometrías atómicas (AAS, ETAAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS), que en el caso de necesidad de determinar las diferentes especies se suelen acoplar a diferentes métodos cromatográficos como por ejemplo HPLC. También es conveniente mencionar la utilización de técnicas electroquímicas y activación neutrónica para la determinación de este analito. En este trabajo se discuten las distintas técnicas analíticas utilizadas para la determinación y/o especiación de arsénico, teniendo en cuenta las muestras de interés y la capacidad de detección de las técnicas en cuestión.

Palabras claves: arsénico en aguas, técnicas analíticas, especiación, preconcentración

Abstract

Living organisms are continually exposed to highly toxic species of arsenic. The most important sources of such species are both food and water. The exposure to arsenic can affect the physical condition of people causing several effects, for example: gastrointestinal, cardiovascular, respiratory and carcinogenic damages, among others, have been reported. Since drinking water is one source of arsenic, World Health Organization (WHO) has recommended a permissible level of total arsenic in drinking water of 10 µg/l. In natural environments, arsenic can be found under different chemical forms. Mobility, toxicity and bioavailability vary with arsenic species. For example, arsenic occurs in ground water as both inorganic arsenite (As (III)) and arsenate (As (V)); and only small quantities of organic forms such as methyl- and dimethylarsenic are available. Moreover, arsenic can enter to the human chain food via dietary sources (animals and plants) producing severe damages to the health. In spite of some kind of foods such as fish, fruits and vegetables contain mainly

organic arsenic (less toxic) and no more than 10% of inorganic arsenic (more toxic), other human foods such as milk, cereals and pork show an opposite situation about organic and inorganic arsenic concentrations. Due to the facts above mentioned, it is understandable the importance of the determination not only of total arsenic, but also of chemical forms under which arsenic could be found. In this sense, several analytical techniques have been used for the determination of arsenic. The choosing of an analytical technique depends on the concentration of arsenic existing in the sample under study and/or the requirements to determine particular species. Among the most used techniques for the determination of arsenic are the atomic spectrometries (AAS, ETAAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS). When it is necessary, these methodologies are coupled to chromatographic methods such as HPLC. Electrochemical and neutronic activation techniques have also been used to determine arsenic. In this work a discussion about the different analytical techniques developed for the determination and/or speciation of arsenic is presented. Our aim has been focused on the sample under consideration and the detection capability of the technique related.

Keywords: arsenic in water, analytical techniques, speciation, preconcentration

INTRODUCCIÓN

El arsénico, juntamente con el Pb, Hg, Cd, Cr y Sb son los elementos metálicos que tanto por sus efectos tóxicos como por la presencia de distintas especies en alguno de ellos, lo hace un grupo muy peculiar. Particularmente, es conocido el efecto tóxico del As y en especial su acción carcinógena y efectos importantes sobre la piel. La principal ingesta de As proviene de los alimentos y el agua (Mandal y Suzuki, 2002). El As se encuentra en los ambientes naturales en cuatro estados de oxidación As (V), As (III), As (0) y As (-III). Asimismo, las especies formadas según el estado de oxidación son varias y pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Referente al agua en forma particular tienen importancia las especies de la Fig. 1.

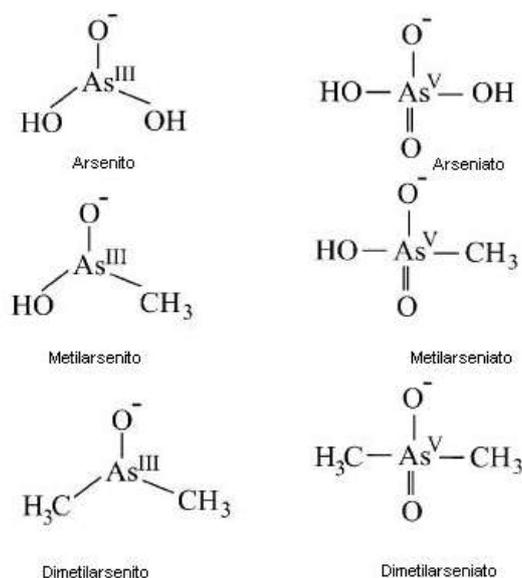


Figura 1. Especies de arsénico encontradas en el agua.

Pueden existir también, pero bajo condiciones muy extremas las especies volátiles trimetil y dimetil arsina [(CH₃)₃As y (CH₃)₂AsH, respectivamente], las que son producidas por transformaciones aeróbicas/anaeróbicas. Estos derivados de la arsina son muy tóxicos.

La movilidad y toxicidad del As depende de su forma y estado de oxidación, razón por la cual no sólo es necesario la determinación total del mismo sino también su especiación, de modo tal que pueda conocerse la concentración de cada una de las especies presentes. En aguas subterráneas, el As se encuentra predominantemente como As (III) y As (V), con cantidades menores de metil y dimetil arsénico. En ambientes oxidantes el As se encuentra formando oxianiones como: H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ y AsO₄³⁻. En cambio bajo condiciones reductoras prevalecen especies como H₃AsO₃. Por otra parte, As⁰ y As³⁻ son raros en ambientes acuáticos (Mandal y Suzuki, 2002).

El orden de la toxicidad de las especies de As es: As^{III} > óxido de monometilarsina (MMAs^{III}) > ácido dimetilarsínico con glutatona DMAs^{III} GS > dimetilarsónico (DMAs^V) > monometilarseniato (MMAs^V) > As^V. (Vega et al., 2001; Mandal y Suzuki, 2002). Estas especies pueden ser fácilmente transformadas por cambios en la actividad biológica, el potencial redox o el pH.

Los métodos de determinación de As han tenido cambios importantes desde el desarrollo del método clásico de Gutzeit y los posteriores, fotométricos con azul de molibdeno y espectrofotométrico con dietilditiocarbamato de plata hasta los instrumentales modernos. En el presente trabajo se muestra un resumen de las distintas técnicas empleadas poniendo especial énfasis en la determinación de arsénico por espectroscopías atómicas y empleando metodologías de preconcentración/especiación.

CONCENTRACIÓN EN AGUAS NATURALES

El arsénico se encuentra en el ambiente en forma natural y su abundancia en la corteza terrestre es de 1,8 mg kg⁻¹, con 1 mg kg⁻¹ para la corteza terrestre continental (Taylor y McLennan, 1985). Asimismo, se lo encuentra también en forma apreciable como producto de la actividad industrial y antropogénica (Mandal y Suzuki, 2002)

El arsénico se encuentra en aguas naturales en muy bajas concentraciones, pero también muy variable. Los valores, en µg/l encontrados en algunos tipos de aguas y en diferentes partes del mundo, se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentración de arsénico en algunas aguas del mundo

Lugar	Tipo de agua	Concentración (µg/l)*
En el mundo	Subterránea	Normalmente < 10 (existen valores puntuales naturales > 50.000) **
Calcuta, India	c/influencia de Planta de pesticidas	50-23.800
Bangladesh	Agua de pozo	<10 - > 1000
China	Agua de pozo	0,03-1,41
En la tierra	Agua de mar	1-8
Cordoba (Argentina)	Agua subterránea	100-3800

* Mandal y Suzuki, 2002; **Fernández Turiel et al., 2005.

En el pasado, la concentración máxima permitida en aguas de consumo humano por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) era de 50 µg/l, mientras que a partir del 2001 organismos internacionales como la misma EPA y la Organización Mundial de la Salud (WHO) adoptaron un nuevo estándar referente a la máxima concentración permitida para As de 10 µg/l. Este valor tendrá vigencia a partir de enero del año 2006 en Estados Unidos (Melamed, 2005). En realidad estos máximos, al igual que el de algunos otros elementos tóxicos como el Pb, Hg y Cr, han estado un poco de acuerdo con el avance de las técnicas y metodologías para determinar dichos elementos, particularmente en lo que se refiere a los límites de detección y de cuantificación. En la actualidad, los valores permitidos están más de acuerdo con la realidad de las técnicas analíticas modernas.

La forma química principal en la que aparece el As es el As^V, bajo la forma de arseniato, siendo la relación con el As^{III} muy variable, aunque casi siempre mayor que 1. Las formas orgánicas se encuentran en general en pequeñas concentraciones, y de ellas las formas metiladas, a semejanza de lo que ocurre con el Hg, son las principales.

Las concentraciones de As en aguas dulces son muy variables, de 1 a 10 µg/l y de 100 a más de 50.000 µg/l en áreas con importantes influencias de mineralización y actividad minera.

MÉTODOS DE DETERMINACIÓN

Método de Gutzeit

El método de Gutzeit fue desarrollado hace más de 100 años y se puede decir que es el método clásico para la determinación de arsénico. En este método y algunas variantes se transforma el arsénico presente en el agua en arsina (AsH₃) con la ayuda de un agente reductor. Como la producción del gas arsina es bastante selectiva, se produce de esta manera una separación importante del arsénico de gran parte de la matriz. El gas es expuesto posteriormente a un papel embebido con bromuro de mercurio lo que produce un compuesto intensamente coloreado (negro). La concentración se calcula con el empleo de una calibración empleando estándares de concentración conocida. Las interferencias son producidas por elementos que también forman hidruros, como por ejemplo azufre, selenio y telurio (Melamed, 2005). Es un método muy sencillo y puede realizarse en el lugar de extracción de la muestra. Las especies organoarsenicales metiladas pueden transformarse por acción del borohidruro de sodio en CH₃AsH₂ y (CH₃)₂AsH, de las que no se sabe con exactitud si reaccionan posteriormente con el bromuro de mercurio.

En algún momento se generó un problema con un “test de campo” que determinaba arsénico por el método de Gutzeit, en Bangladesh y West Bengal (India) y se encontró que los valores tenían una alta dispersión y carecían de exactitud.

La crisis de Bangladesh promovió un cambio importante en los test de campo como en los de laboratorio, que se encaminaron por aquel entonces hacia los métodos colorimétricos primero y espectrofotométricos después, los que alcanzaban o superaban la sensibilidad de método de Gutzeit y a su vez mejoraban la seguridad, exactitud y reproducibilidad.

Método del dietilditiocarbamato de plata

El arsénico inorgánico se reduce a arsina, utilizando zinc en solución ácida como reductor. La arsina es absorbida por una solución de dietilditiocarbamato de plata en piridina. La sal de plata reacciona con la arsina y se produce un complejo rojo con absorción máxima a 535 nm, que se puede emplear para la determinación espectrofotométrica de arsénico. Este

método es aplicable a la determinación de arsénico en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual (Wong, 2000).

Método del azul de molibdeno

Una variante del método anterior es la absorción de la arsina formada sobre una solución de hipobromito de sodio, donde se produce la oxidación del arsénico a su estado pentavalente.

Es un método espectrofotométrico basado en la formación del complejo arsenicomolibdico de color azul, entre el arseniato y el molibdato de amonio en presencia de sulfato de hidracina (reductor). Interfieren fosfatos y silicatos que forman complejos similares con el reactivo y deben ser separados. Es el método espectrofotométrico oficial de la AOAC (Asociación Oficial de Químicos Analíticos) para la determinación de arsénico en plantas, alimentos y aguas (Gomes Neto et al., 1999). Es un método con mayor sensibilidad y exactitud que el método del ditiocarbamato.

TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS ATÓMICAS

Generación de Hidruros (HG) asociada con Espectrometrías de Absorción Atómica (AAS) y Fluorescencia Atómica (AFS)

La generación de hidruros, es la técnica con derivatización más utilizada para la detección, especialmente con especies inorgánicas. Inicialmente fue desarrollada para AAS y el agente reductor más empleado para la producción de arsina es el borohidruro de sodio en medio ácido. Es decir, el borohidruro en medio ácido es empleado como agente reductor para el As (V) y como generador del hidruro con el As (III). El proceso de generación de hidruro puede ser empleado también para la determinación diferencial de As (III) y As (V) ya que el As (III) reacciona con el borohidruro a un pH más alto que As (V).

El sistema de HG se puede emplear para metodologías en línea, lo cual tiene importantes implicancias en la eliminación de interferencias e incremento de la sensibilidad.

No obstante lo expresado existen algunas interferencias en la formación de hidruros debido a la presencia de metales de transición (Nakahara, 1983; Welz y Schubert-Jacobs, 1986). Para prevenir estas interferencias se han empleado diferentes metodologías como por ejemplo adición de enmascarantes, extracción líquido-líquido, intercambio iónico, etc. (Nakahara, 1983; Campbell, 1992).

Adicionalmente se utilizó L-cisteina en un sistema de inyección en flujo (FI) el cual tiene la particularidad de producir una disminución en la interferencia de hierro (Welz y Sucmanova, 1993a y 1993b). Adicionalmente los sistemas de FI permiten disminuir interferencias a través de la llamada discriminación cinética, que se debe a que la reacción de interferencia es más lenta que la formación de los respectivos hidruros. La HG puede ser empleada para hacer derivatización pre y poscolumna. La derivatización precolumna forma la arsina que es "atrapada" criogénicamente, secuencialmente desorbida y llevada al detector, logrando de esta manera un importante grado de preconcentración. En la detección poscolumna se separan las diferentes especies de arsénico utilizando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), y posteriormente se acopla a un sistema de HG-espectrometría atómica.

La generación de hidruros combinada con espectrometría de absorción atómica y fluorescencia atómica, ambas acopladas a diferentes técnicas de separación como extracción líquido-líquido, resinas de intercambio, medios sorbentes, HPLC, entrampado en frío, etc. ha generado metodologías de un alto nivel de sensibilidad para producir la tan importante especiación del arsénico (Hung et al., 2004).

Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS)

La Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (o con Horno de Grafito (GFAAS)) es uno de los métodos espectrométricos que se pueden acoplar a la Generación de Hidruros. ETAAS está basada en la absorción de átomos libres producidos desde la muestra que está depositada en un pequeño tubo de grafito (celda de grafito), el cual es calentado a elevadas temperaturas para producir la atomización. Para incrementar la sensibilidad, a veces es necesario acoplar un sistema de preconcentración (Hung et al., 2004).

Hata et al. (1999), propone un método empleando una membrana que hace las veces de filtro de retención para especies hidrofóbicas, incluidas las del arsénico, en muestras de agua. El material retenido sobre la columna es disuelto y eluido con ácido sulfúrico o un solvente orgánico adecuado y es llevado al horno de grafito. Este método de preconcentración tiene límite de detección comparable a FI-HG-AAS.

Esta técnica (ETAAS) es una de las más aceptadas para la determinación de trazas de arsénico en sistemas acuosos. De hecho el método 200.9 de la EPA para la determinación de As se basa en esta metodología con el empleo de plataforma de temperatura estabilizada y modificadora de matriz en base a Mg y Pd.

Otra metodología muy popular que utiliza ETAAS es la formación de complejos del As (III) con pirrolidinditiocarbamato de amonio (APDC), el cual puede ser retenido en una resina de intercambio aniónico. Este método se emplea para la determinación de As (III), mientras que el arsénico total (III, V) se lo determina de forma similar, pero previamente reduciendo el As (V) al estado III con tiosulfato de sodio (Anezaki et al., 1999).

Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma inductivamente Acoplado (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS).

La técnica de ICP utiliza el plasma para atomizar, ionizar y excitar todas las formas del arsénico que son enviadas hacia el plasma para su detección/determinación.

El acoplamiento de cromatografía líquida, generación de hidruros e ICP-OES, permite la determinación de arsenito, arseniato, y especies organoarsenicales (Rubio et al., 1993; Smichowski et al., 2000).

ICP-MS es una técnica utilizada dentro de los protocolos analíticos para la determinación de arsénico, siendo su gran ventaja los bajos límites de detección alcanzados sin necesidad de preconcentración.

Un sistema que acopla HPLC e ICP-MS proporciona un método muy apropiado para especies no-volátiles de elementos dentro de los cuales se incluye el arsénico. Recientemente Coelho y col, (en impresión) han utilizado ICP-MS acoplado a HPLC para la determinación y especiación de arsénico en aguas. Las especies de arsénico incluyendo As (III), As (V), ácido dimetilarsínico (DMA) y ácido monometilarsónico (MMA), fueron separadas y determinadas secuencialmente en el orden de los ng mL^{-1} . Los posibles problemas del empleo de esta técnica radican en la formación de especies moleculares argón-cloruro en el plasma, cuya masa atómica es la misma que la de ^{75}As . La vaporización electrotérmica (ETV) soluciona este problema ya que la muestra se introduce directamente en el plasma en forma de un vapor atómico. En la Tabla 2 se indican algunos métodos de determinación de arsénico con sus respectivos límites de detección.

Tabla 2. Técnicas para la determinación de arsénico con sus respectivos límites de detección.

Método	Límite de detección
Gutzeit mejorado*	0,5 µg/l
Dietilditiocarbamato de plata	5 µg/l
Azul de molibdeno*	1 – 15 µg/l
Generación de hidruros-AAS**	0,1 µg/l
Generación de hidruros-ICP-OES**	0,1 µg/l
ETAAS**	0,5 µg/l
ICP-MS**	0,03 µg/l
Fluorescencia de rayos X (preconcentración sobre sustrato sólido)*	50 µg/l
Voltametría Anódica*	0,05 – 0,5 µg/l
Electroforesis Capilar (detección UV indirecta)*	1 µg/l

* (Melamed, 2005); ** (Hung et al., 2004)

Electroforesis Capilar (CE)

La Electroforesis Capilar es una técnica que puede permitir la separación de especies iónicas desde una matriz ambiental (Melamed, 2005; Schlegel et al., 1996). Si se la combina con un método de detección se transforma en una poderosa herramienta analítica que permite no sólo la determinación de un analito sino también su especiación. Esta técnica combinada con ICP-MS se transforma en una forma poderosa de obtener especiación de arsénico a niveles de vestigios en el laboratorio.

La Electroforesis Capilar ha sido usada para la determinación de arsénico midiendo en forma directa o indirecta la absorbancia de las especies de arsénico, incluidos los organoarsenicales, lográndose en algunos casos límites de detección en el orden de los µg/l.

OTRAS TECNICAS

La necesidad de respuestas analíticas rápidas y confiables, particularmente cuando se trata de determinar elementos tóxicos en muestras ambientales como el agua, es cada vez más frecuente. En este aspecto, las denominadas metodologías rápidas, que proveen una respuesta binaria con posibilidad de toma de decisión, se basan en la determinación de un analito sobre o bajo un nivel de concentración umbral preestablecido. Los métodos colorimétricos, se adaptaban bien a estos requerimientos. Sin embargo, el advenimiento de las técnicas instrumentales ha producido un cambio importante en la dirección de estas medidas rápidas. De extrema utilidad son las que permiten un “screening” de muestras para posteriormente aplicar métodos convencionales que son más selectivos, sensitivos, precisos y con muy baja incertidumbre. Muchos de estos instrumentos para producir respuestas binarias pueden ser portátiles y encontramos los que se basan en el empleo de la Fluorescencia de Rayos X, Sistemas Electroquímicos, Sistemas Ópticos (Espectrómetros UV-Vis), Resonancia Magnética Nuclear, Cromatografía Gaseosa, Espectrometría de Masas (Melamed, 2005; Valcárcel y Cárdenas, 2005).

Fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X es una técnica muy efectiva para la detección/determinación de arsénico en el terreno, siendo particularmente útil cuando se trata de muestras sólidas

(suelos y sedimentos). La EPA posee una metodología de prueba para arsénico en arenas cuarcíferas y libre de interferencias, con un límite de detección de 40 mg/kg (Melamed, 2005). Los equipos portables para arsénico en muestras sólidas tienen límites de detección de 60 mg/kg (Potts et al., 2002), mientras que en la determinación de arsénico en muestras de aguas subterráneas de la Provincia de Córdoba (Argentina) con previa preconcentración sobre sustrato sólido (cinta de celofán), se alcanzan límites de detección de 50 µg/kg (Sabareto y Sánchez, 2001). El futuro de esta técnica y con referencia a la determinación de arsénico en aguas y en el nivel de vestigios, pasa fundamentalmente por el desarrollo de metodologías de preconcentración adaptables tanto a los equipos de laboratorio como para aquellos que permiten la determinación "in situ".

Técnicas Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se adaptan muy bien para la determinación de arsénico en muestras líquidas, cual es el caso particular del agua en todos sus tipos. Dentro de estas técnicas cabe mencionar las Técnicas Polarográficas, Voltametrías Catódicas y Anódicas (Melamed, 2005; Hung et al., 2004)

La EPA posee una metodología aprobada que emplea Voltametría Anódica para la determinación de arsénico en agua, con un intervalo de concentración entre 0,1 y 300 µg/l.

Es un equipamiento que se presta muy bien para determinaciones "in situ" por lo que es de mucha utilidad en el "screening" por muestreo.

CONCLUSIÓN

La determinación de arsénico en muestras de aguas tiene dos facetas que consideramos de importancia. Una de ellas es la concentración total del mismo y la otra la especiación. Las técnicas empleadas utilizan diferentes sistemas pero las que se basan en la transformación del arsénico en un gas para su posterior detección mediante el uso de sistemas ópticos, parecen ser las de mayor prestación. De particular importancia es la Espectrometría de Masas con ICP, ya que permite la determinación de pequeñas concentraciones de arsénico, y si se acopla con la cromatografía también permite la determinación de diferentes especies de este analito. Esto último, con el empleo de técnicas que permiten la obtención de respuestas binarias rápidas y altamente confiables, parece ser el futuro cercano en la Química Analítica del arsénico.

REFERENCIAS

- Anezaki K., Nakatsuka I. y Ohzeki, K.**, 1999. Determination of arsenic (III) y total arsenic (III,V) in water samples by resin suspension graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, 15, 829-834.
- Campbell A.D.**, (1992), A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy, *Pure & Appl. Chem.*, 64, 227-244.
- Coelho N.M.M., Coelho L.M., de Lima E.S., Pastor A., de la Guardia M.** Determination of arsenic compounds in beverages by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* (En impresión).
- Fernández Turiel J. L., García-Valles M., Gimeno-Torrente D., Saavedra-Alonso J., Martínez-Manent S.**, 2005. The hot spring and geyser sinters of El Tatio, northern Chile. *Sedimentary Geology*, 180, 125-147.
- Gomes Neto J.A., Montes R., Cardoso A.A.**, 1999. Spectrophotometric detection of arsenic using flor-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration, *Talanta*, 50, 959-966.

- Hata N., Yamada H. Kasahara I., Taguchi S.,** 1999. Membrane solubilization with tetramethylammonium hydroxide for the preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of arsenic in water, *Analyst*, 124,23.
- Hung D.Q., Nekrassova O., Compton R.G.,** 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64, 269–277.
- Mandal B.K., Suzuki K.T.,** 2002. Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Melamed D.,** 2005. Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements, *Analítica Chimica Acta*, 532, 1–13
- Nakahara T.** 1983. Applications of hidride generation techniques in atomic absorption, atomic fluorescence and plasma atomic emission spectroscopy, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, 6, 163-223.
- Potts P.J., Ramsey H., Carlisle J.,** 2002. Portable X-ray fluorescence in the characterisation of arsenic contamination associated with industrial buildings at a heritage arsenic works site near Redruth, Cornwall, UK, *J. Environ. Monit.*, 4(6), 1017.
- Rubio R., Padró A., Albertí J., Rauret J.,** 1993. Determination of arsenic speciation by liquid chromatography-hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with on line UV-photooxidation, *Anal. Chim. Acta*, 283, 160-166.
- Sabareto V.M., Sanchez H.J.,** 2001. Analysis of arsenic pollution in groundwater aquifers by X-ray fluorescence, *Appl. Rad. Isotopes* 54, 737.
- Schlegel D., Mattusch J., Wennrich R.,** 1996. Speciation analysis of arsenic and selenium compounds by capillary electrophoresis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 535-539.
- Smichowski P., Marrero J., Ledesma A., Polla G., Batistoni, D.,** 2000. Speciation of As(III) and As (V) in aqueous solutions using baker's yeast and hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 1493-1497.
- Taylor S.R., McLennan S.M.,** 1985. *The continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, London.
- Valcárcel, M. , Cárdenas, S.,** (2005), Vanguard-rearguard analytical strategies. *Trends in Analytical Chemistry*, 24,1, 67-74
- Vega L., Styblo M., Patterson R., Cullen W., Wang C. Germolec D.,** .2001. Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 172, 225-232.
- Welz B., Schubert-Jacobs M.,** 1986. Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. Part 4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations *J. Anal. At. Spectrom.* 1(1), 23.
- Welz B., Sucmanova M.,** 1993a. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry—Part 1. Optimization of the analytical parameters, *Analyst* 118,1417-1424.
- Welz B., Sucmanova M.,** 1993b. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry—Part 2. Interference studies and the analysis of copper and steel, *Analyst* 118,1425-1431.
- Wong M.,** 2000. Procedimiento normalizado de operación para la determinación de arsénico por el método dietilditiocarbamato de plata. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. División de Salud y Ambiente. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Informe LA04003.1.

GEOQUÍMICA DEL IÓN ARSÉNICO Y SU PARTICIÓN EN LA FASE SÓLIDA DE SUELOS DE LA REGIÓN PAMPEANA SUR, ARGENTINA

M. del C. BLANCO¹, J. D. PAOLONI¹, H. MORRÁS²

¹Depto. de Agronomía, UNS, Altos de Palihue, (8000) B. Blanca. Buenos Aires.

TE: 0054-291-4595102 int 4362, e-mail: mcblanco@criba.edu.ar

¹Depto. de Agronomía, Univ. Nac. del Sur, Altos de Palihue, (8000) B. Blanca. Buenos Aires.

TE: 0054-291-4595102 int 4362, e-mail: jpaoloni@criba.edu.ar

²CIRN-INTA. Centro de Inv. de Rec. Nat. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, (1712) Castelar, Buenos Aires. hmorras@cirn.inta.gov.ar

Resumen

A fin de interpretar la partición del ión As en la fase sólida, se realizaron estudios geoquímicos en suelos holocenos desarrollados sobre sedimentos loésicos (LG) y lagunares (SD) de la Llanura Subventánica Occidental Bonaerense (sectores distales) que ocupan segmentos del paisaje donde las aguas subterráneas en contacto con ellos presentan toxicidad por arsénico (CAA < 50 µg/l y OMS < 10 µg/l). La composición geoquímica elemental de cada fracción granulométrica se estableció mediante INAA (ACTLABS), determinando As y otros 29 elementos. Entre las variables analizadas se efectuaron correlaciones lineales con niveles de significación del 5% y del 1%. La toxicidad por arsénico, irregularmente distribuida en el paisaje, afecta hasta un 79% de las aguas del área estudiada habiéndose registrado niveles de contaminación entre moderados (0.01 mg/l - 0.05 mg/l) y severos (hasta 0.5 mg/l). Las aguas subterráneas en contacto con los suelos analizados, una de ellas extraída en una escuela rural, arrojaron altos tenores de arsénico (As: LG_{agua}, 250 µg/l y SD_{agua}, 100 µg/l). Los suelos presentaron texturas uniformes, franco a franco pesado descartándose la existencia de discontinuidades litológicas. La fracción psamítica aporta alrededor del 27 % de As a la fase sólida, en un rango 4.3-7.8 mg/kg (suelo LG) y 7.8-8.3 mg/kg (suelo SD). El aporte mayoritario, aproximadamente un 70%, proviene del ión As de los sólidos de la fracción <2 µm que contiene entre 8.9-29.8 mg/kg de As. El As incluido en la fracción arena correlaciona positivamente con Ba (p<0.01), en tanto existen correlaciones inversas significativas (p<0.05) entre As-Cr y As-Fe en la fracción arcilla. Se concluye que la partición del arsénico en las fracciones granulométricas y en el agua es un factor crítico relacionado con su fuente de aporte y con su capacidad de conservación o eliminación del acuífero. Los minerales de la fracción gruesa (50-2000 µm) se constituyen en la fuente primaria de provisión de As a las aguas. La extracción del ión arsénico de la estructura cristalina está controlada por los factores geoquímicos relevantes a escala local (pH, Eh, salinidad, alcalinidad, aniones y cationes predominantes, competencia con otros iones). Los procesos subsecuentes (adsorción-desorción, competencia por sitios de retención, oxido-reducción) acontecidos en la fracción fina (arcillas, sesquióxidos, amorfos) inciden en la adquisición de toxicidad por As y en su persistencia en las aguas subterráneas.

Palabras claves: arsénico, región pampeana sur, suelos, fase sólida, partición

Abstract

A geochemical characterization (INAA, ACTLABS) was performed to analyze As and other 29 elements in Holocene soils allocated in the distal sectors of the Llanura Subventánica Occidental Bonaerense (Argentina) being developed in loess (LG soil) and lacustrine sediments (SD soil). Groundwater contacting sediments contains potentially toxic levels of As (LG_{water}: 250 µg/l; SD_{water}: 100 µg/l). About 27% of As was provided by the psammitic fraction (primary source) ranging 4.3-7.8 mg/kg (LG soil) and 7.8-8.3 mg/kg (SD soil), whilst approximately 70% was contributed by the clay fraction that contains between 8.9-29.8 mg/kg of arsenic. A positive correlation As-Ba (p<0.01) do exist in the sand fraction. In the

clay fraction, As is inversely correlated to Fe and Cr ($p < 0.05$). The subsequent processes (adsorption-desorption, competition for adsorption sites, oxido-reduction) originated in the $< 2\mu\text{m}$ gave rise to arsenic toxicity and its persistence in groundwaters.

Keywords: arsenic, southern Pampean region, soils, solid phase, partition

INTRODUCCIÓN

Entre las diversas fuentes de arsénico existentes en el medio ambiente, el agua de bebida es probablemente la de mayor incidencia sobre la salud humana. En las poblaciones cuyos miembros deben incluir en su dieta diaria aguas con altos tenores de arsénico como opción única de consumo, el riesgo de contraer distintos tipos de cáncer alcanzaría hasta un 1% (Morales et al., 2000). Dicho porcentaje traducido en número de individuos redonda en una cifra significativa, la cuál debería considerarse tanto en el planteo de investigaciones orientadas a la adquisición de conocimientos básicos sobre el origen y la movilidad de este contaminante, como en aquellas que contemplen un escenario de acciones remediales.

La calidad de las aguas de bebida extraídas del acuífero cercano a la superficie en el sur de la llanura pampeana está deteriorada por niveles de arsénico superiores a los standards permitidos (CAA $< 50 \mu\text{g/l}$ y OMS $< 10 \mu\text{g/l}$), comprometiendo la salud de una faja importante de la población rural. La evaluación de los contenidos de arsénico en los sedimentos y suelos de la región y su distribución espacial en el paisaje, contribuyen al reconocimiento del aporte de este ión al fondo geoquímico, a la identificación de la fuente de procedencia y su geo-disponibilidad. No obstante, la problemática del ión arsénico estaría vinculada mayormente a su partición en las distintas subfracciones de la fase sólida y en la fase acuosa del acuífero que a sus concentraciones totales. A fin de interpretar estas relaciones, se realizaron estudios geoquímicos en suelos Holocenos desarrollados sobre sedimentos loessicos y lagunares, los cuáles ocupan segmentos del paisaje pampeano sur donde las aguas subterráneas en contacto con ellos presentan toxicidad por arsénico. La región estudiada se ubica en la porción meridional de la Llanura Pampeana, comprendiendo un sector del sur de la provincia de Buenos Aires, aproximadamente a unos 150 km al NE de la ciudad de Bahía Blanca y a 600 km al S de la ciudad de Buenos Aires. Desde el punto de vista geomorfológico, está inserta en el Dominio Morfoestructural Positivo de Ventania (González Uriarte, 1984). Conforman un paisaje plano en la Llanura Subventánica Occidental Bonaerense (LSO; González Uriarte, 1984), que se extiende desde la sierras del Sistema de Ventania hasta la costa Atlántica y está disectado por varios ríos principales que drenan las aguas desde las cabeceras, así como por algunas depresiones hospedantes de lagunas actuantes como áreas de descarga local del agua subterránea en las estaciones lluviosas y, como superficies evaporativas en las estaciones secas. Localmente, la napa freática cercana a la superficie contribuye al desarrollo de procesos hidromórficos en función de la ocurrencia de un régimen de humedad ácuico en aquellas posiciones deprimidas del paisaje. La cobertura vegetal nativa incluye especies de la región fitogeográfica pampeana, la cuál se caracteriza por una estepa y pradera gramíneas, identificándose predominantemente especies cespitosas de los géneros *Stipa*, *Piptochaetium*, *Aristida*, *Melica*, *Briza*, *Bromus*, *Eragrostis* y *Poa*. El clima atmosférico es subhúmedo templado y el edafoclima es údico-térmico en transición al ústico-térmico al sur de la isoyeta de 600 mm de precipitación media anual.

En esta región de Argentina existen escasos antecedentes (Blanco et al., 1999; Morrás et al., 2000) relacionados con la caracterización geoquímica de la fase sólida de los sedimentos contribuyentes como fuente de provisión de As al agua subterránea. Por ello, nuestro trabajo pretende efectuar un aporte con el objetivo de documentar la participación de este ión en las distintas fracciones granulométricas de los materiales constitutivos de sedimentos y suelos del sur pampeano.

MATERIALES Y MÉTODOS

El área de estudio se ubica en el Partido de Coronel Dorrego, provincia de Buenos Aires (Fig. 1). En posiciones del paisaje del extremo distal de la Llanura Subventánica Occidental (LSO) comprometidas por altos tenores de As (50-250 µg/l) en el agua freática, se seleccionaron suelos y sedimentos con el propósito de realizar estudios geoquímicos. Los suelos fueron muestreados en sectores planos estables (suelo LG) y en posiciones de relieve subnormal (suelo SD).



Fig. 1. Localización del área de estudio.

Los materiales parentales de los suelos son sedimentos loésicos holocenos en los planos del nivel de planación general (LG) y sedimentos de tipo lagunar en las posiciones deprimidas del paisaje (SD). Se tomaron muestras disturbadas (LG1, LG2, LG3, LG4, LG5, SD1, SD2) y tres réplicas de cada una de ellas, sobre las que se efectuó la caracterización textural recolectando la fracción arena (50-2000 µm) mediante tamizado por vía húmeda y las fracciones limo (2-50 µm) y arcilla (<2 µm) por el método de la pipeta. Con el objetivo de analizar la concentración de arsénico e interpretar su partición en la fase sólida, se determinó la composición geoquímica elemental en cada fracción granulométrica mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA-ACTLABS; Ontario-Canadá), cuantificando As y otros 29 elementos. Este procedimiento (Code 1D-enhanced; límite de detección: 0.5 mg/kg) se basa en la determinación de la radiación gamma inducida en la muestra (30 g) por irradiación con neutrones (flujo de neutrones: $7 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) emitidos por un reactor nuclear. Entre las variables analizadas se realizaron correlaciones lineales con niveles de significación del 5% y del 1%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La contaminación por arsénico de las aguas subterráneas afecta hasta un 79% del área de estudio. Se encontró que solamente el 21 % de las aguas de la región están desprovistas de arsénico, habiéndose registrado niveles de toxicidad oscilantes entre moderadamente afectadas con concentraciones en un rango desde ligeramente superior al límite máximo recomendado de 0.01 mg/l hasta 0.05 mg/l y severamente afectadas con tenores que alcanzan hasta 0.5 mg/l. Las evaluaciones preliminares han demostrado incrementos en los contenidos de arsénico superiores al umbral aceptable en las aguas de bebida hacia las posiciones de descarga regional (costa atlántica) y local (depresiones) del acuífero. Sin embargo, la variabilidad del tenor de arsénico es amplia y no se manifiesta una clara tendencia regional en su distribución en el agua subterránea de la Región Pampeana de Argentina (Paoloni et al., 2000, 2005; Smedley y Kinniburgh 2002; Smedley et al., 2002; Bundschuh et al., 2004). Asimismo, esta configuración altamente irregular generalmente en parches, ha sido observada en el patrón de distribución espacial de las aguas de vastos sectores del extremo pampeano meridional (SW-SE prov. de Buenos Aires; Paoloni et al.,

2000; Paoloni et al., 2003) y, mediante estudios más detallados aplicando una mayor densidad en el muestreo, se ha corroborado en áreas más restringidas de la provincia de Buenos Aires pertenecientes al distrito de Coronel Dorrego.

Generalmente, ha sido aceptada una relación causal entre el exceso de arsénico en las aguas y la existencia de vidrio volcánico, el cuál se halla en proporciones variables (15-30%) entre los constituyentes minerales de la fracción arena de los sedimentos loésicos cuaternarios que tapizan las planicies pampeanas. La disolución directa del vidrio volcánico ha sido considerada como la fuente de aporte principal de arsénico a los acuíferos pampeanos (Nicolli et al., 1989; USGS, 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002; Smedley et al., 2002). No obstante, algunas observaciones sugieren que el arsénico no estaría específicamente asociado al vidrio volcánico (Blanco et al., 1999; Morrás et al., 2000; Smedley y Kinniburgh, 2002; Bundschuh et al., 2004). Según estudios previos, expuestos preliminarmente en Blanco et al. (1999), la fracción arena de suelos y de sedimentos loésicos del SW de la provincia de Buenos Aires contiene As total en un rango entre 6.4 y 22 mg/kg. Dichos contenidos resultaron comparables con los determinados en: i) suelos y sedimentos localizados en distintas posiciones de la llanura pampeana en los cuales se han reconocido aportes sedimentarios de diversas fuentes (3-27 mg/kg; Nabel et al., 1999), ii) cenizas volcánicas de carácter ácido (6 mg/kg; Bundschuh et al., 2004), iii) vidrio volcánico (6 mg/kg promedio, rango 2.2-12.2 mg/kg; Smedley y Kinniburgh, 2002). Por otra parte, las separatas de las subfracciones liviana y pesada de las arenas de suelos desarrollados a partir de loess de origen eólico, contienen un total de As en proporciones variables entre 8.8-29 mg/kg en la fracción liviana y 15-26 mg/kg en la fracción pesada.

Estos datos analizados conjuntamente, sugieren la existencia de ambigüedades y cierta imprecisión en relación con la identificación de la fuente de aporte de As a los acuíferos más superficiales. Además, en este contexto, permiten plantear que la toxicidad por As no está exclusivamente originada por la preexistencia de los clastos vítreos en la subfracción liviana de las arenas y, por ende, existen otros minerales constitutivos de ambas subfracciones de suelos y sedimentos loésicos contribuyentes con el suministro de arsénico a las aguas hasta adquirir los altos niveles de contaminación detectados.

Las aguas subterráneas en contacto con los suelos analizados arrojaron tenores de arsénico superiores a los recomendados (As: LG_{agua} , 250 $\mu\text{g/l}$ y SD_{agua} , 100 $\mu\text{g/l}$). La muestra LG se extrajo de un pozo situado en una escuela rural donde no existe agua corriente, circunstancia de alto riesgo derivada de la incidencia potencial sobre la salud de la población infantil en el supuesto caso que sea consumida como agua de bebida. En el acuífero estudiado, no se han efectuado al presente controles de monitoreo estacional de las concentraciones de As. Según estudios previos se ha registrado variabilidad estacional de los tenores de As en las aguas superficiales, siendo durante la estación lluviosa inferior al valor crítico de toxicidad en todos los tramos de las cuencas. Durante la estación seca, el contenido de As es más elevado principalmente en la cuenca inferior (Florentino, 1999).

En los suelos loésicos de los planos interfluviales de los extremos distal y proximal de la LSO, la composición mineral de la fracción gruesa incluye granos detríticos de cuarzo (11-29%), feldespato (11-27%), plagioclasa (7-12%), vidrio volcánico (9-19%), fitolitos (3-14%), biotita (1-5%), muscovita (1-2%) y fragmentos líticos (15-30%) en la fracción liviana. Entre los minerales pesados se identifican frecuentes opacos (20-30%), escasos turmalina (1-3%), zircón (1-4%) y rutilo (1-4%), comunes olivino (5-7%), epidoto (5-17%), augita (5-20%), hipersteno (1-9%), fragmentos líticos (12-28%), hornblenda verde (18-40%) y escasa hornblenda basáltica (1-9%), biotita (2-13%) y muscovita (1-5%). El vidrio volcánico se reconoce en trizas y fragmentos de naturaleza ácida y básica, estos últimos más escasos, observándose la mayoría muy frescos y algunos meteorizados con un patrón de tipo lineal, irregular y pelicular cuya frecuencia aumenta hacia las posiciones proximales a la Sierra de la Ventana, en razón del régimen de humedad údico. El tipo de alteración correspondió a

una arcilla 2:1 (Blanco y Sánchez, 1994). En la fracción fina, la illita e interstratificados illita/smectita y clorita/smectita son los minerales arcillosos dominantes, los cuáles coexisten con silicatos de otros grupos como cuarzo, microclino, ortosa y plagioclasa junto con probables piroxeno ó anfíbol, ilmenita y apatito que han alcanzado un tamaño de partículas < 2 μm (Blanco y Sánchez, 1995; Blanco y Amioti 2001; Blanco et al., 2003). En ninguna de las fracciones consideradas se han reconocido minerales individuales constituidos por arsénico, de ello surge que podría hallarse hospedado en la estructura cristalina de algunos minerales primarios a causa de la ocurrencia de sustitución isomórfica.

La caracterización textural de los suelos se presenta en la Tabla 1. En términos generales, el tenor de arena oscila entre 41.9 - 58.9 %, en tanto la fracción pelítica contiene entre 17.9 y 30.7% de limo, alcanzando la fracción arcilla entre 19.6 y 34%. La textura, franco a franco pesado, es uniforme en todo el perfil descartándose por ello la presencia de discontinuidades litológicas derivadas de diferentes fuentes de provisión de materiales a los suelos estudiados. El tamaño de grano predominante en la fracción psamítica corresponde a arena muy fina.

Tabla 1. Caracterización textural de los suelos estudiados.

MUESTRA	ARENA %	LIMO %	ARCILLA %
LG 1	42.4	23.6	34.0
LG2	41.9	32.7	27.4
LG3	45.3	24.9	29.8
LG4	52.0	22.9	25.1
LG5	58.9	17.9	23.2
SD1	57.7	22.7	19.6
SD2	40.4	29.5	30.1

El acuífero freático interacciona con suelos y sedimentos cuyas concentraciones de As en la fracción psamítica (Tabla 2) comprenden un rango de 4.3-7.8 mg/kg en el suelo LG y presentan contenidos ligeramente superiores en el suelo SD (7.8-8.3 mg/kg). En la fracción 50 μm – 2000 μm de LG, el top soil LG1 presentó el tenor de As más bajo del conjunto de muestras analizadas (LG1; 4.3 mg/kg); en tanto, la mayor concentración se verificó hacia la subsuperficie (LG5; 7.8 mg/kg). Alrededor del 27 % de As es aportado a la fase sólida por los minerales constitutivos de la fuente primaria en la fracción gruesa.

El aporte mayoritario, aproximadamente un 70%, proviene del ión As ligado a los sólidos de la fracción <2 μm . La fracción arcilla hospeda entre 8.9-29.8 mg/kg de As y observa mayor heterogeneidad vertical que en la fracción gruesa, atribuida al carácter reactivo de la fracción fina y a la ocurrencia de los procesos de adsorción-desorción (Tabla 3). La subfracción de tamaño <2 μm de la fase sólida del top soil del suelo SD, afectado por una napa freática oscilante y sometido a inundaciones periódicas, porta menores tenores de arsénico (SD1; 5.6 mg/kg) que el horizonte subyacente (SD2-29.8 mg/kg) correspondiendo este valor a la mayor concentración determinada en este estudio. El incremento de As en SD2 podría explicarse en función de una mayor capacidad de retención de agua en los poros derivada de contenidos de arcilla más altos que en SD1 (arcilla SD1 19.6%, SD2 30.1 %) y a un tiempo de residencia más prolongado del agua en el suelo, en razón del carácter hidromórfico del suelo debido a la configuración del relieve plano-cóncavo.

Otros elementos existentes en altas concentraciones en los sólidos, los cuáles no han sido evaluados en el agua subterránea son Fe, Ba, Zn, Cr, Co, Br, Rb y Ni (Tablas 2 y 3). La fracción arena del suelo LG contiene Ba en el rango 165-400 mg/kg, en tanto su concentración en la fracción fina del suelo SD manifiesta un notable decrecimiento (SD1=SD2; 49 mg/kg). Este elemento ocurre naturalmente incluido en la estructura de los feldspatos y en sus productos de meteorización, los cuáles se reconocen entre los

minerales integrantes de la subfracción liviana de la arena en el sedimento loésico. Al presente, se desconoce la incidencia del Ba sobre la calidad del agua subterránea en esta región.

Tabla 2. Contenidos de As y otros elementos en la fracción arena (50-2000 μm). Concentraciones expresadas en mg/kg, salvo que se exprese en %.

	LG1	LG2	LG3	LG4	LG5	SD1	SD2
As	4.9	4.3	5.1	7.3	7.8	7.8	8.3
Ba	510	490	535	640	640	625	625
Br	0.5	1.5	1.2	2.9	0.5	0.5	0.5
Ca (%)	3	2	3	6	3	2	3
Co	6	7	8	10	9	6	5
Cr	27	25	21	30	25	25	18
Cs	3	4	3	4	4	3	2
Fe (%)	2.43	2.30	2.69	2.96	2.84	2.15	1.75
Hf	3	4	4	4	4	4	3
Mo	4	2	1	2	1	1	2
Na (%)	3.03	2.98	3.03	2.80	3.01	3.02	2.91
Ni	30	94	31	34	35	30	29
Rb	64	75	66	58	93	44	43
Sb	0.6	0.6		0.5	0.8	0.5	0.5
Sc	7.3	7.7	9.4	10	11.1	7.6	6.6
Th	5.7	5.2	5.7	6.6	5.7	4.9	4.9
U	1.4	1.7	2.1	2.2	1.8	1.6	1.1
Zn	49	48	77	266	433	48	47

En el suelo LG, los tenores de Zn alcanzan un rango entre 48-433 mg/kg en la fracción arena; la mayor concentración se registró a la profundidad del material originario. En tanto, el decrecimiento es marcado en la fracción gruesa del suelo SD (Zn, 47-48 mg/kg). La fracción arcilla de cada suelo estudiado contiene Zn en concentraciones similares a las determinadas en su fracción gruesa (arcilla: LG 49-441 mg/kg; SD 46-47 mg/kg).

Tabla 3. Contenidos de As y otros elementos en la fracción arcilla <2 μm . Concentraciones expresadas en mg/kg, salvo que se exprese en %.

	LG1	LG2	LG3	LG4	LG5	SD1	SD2
As	11.6	8.9	10.6	20.6	15.9	15.6	29.8
Ba	400	227	165	250	49	49	49
Br	24.9	42.3	13.5	9.4	6.3	4	12.3
Ca (%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	1	3
Co	17	17	14	13	9	12	13
Cr	32	32	28	25	22	18	14
Cs	7	7	8	7	6	4	4
Fe (%)	4.60	4.11	3.58	2.76	2.71	3.25	1.20
Hf	3	4	2	2	2	2	4
Mo	5	1	1	4		1	1
Na (%)	6.11	5.01	5.87	6.04	7.80	5.22	5.90
Ni	49	45	48	50	54	42	45
Rb	43	84	73	113	14	55	14
Sb	0.5	0.6	0.8	0.6	0.4	0.4	0.4
Sc	18.2	22.1	20.2	15.5	13.6	10.3	12.7
Th	4.9	6.5	8.3	8.1	7.9	6.5	4.1
U	0.5	0.5	2.0	0.5	1.4	0.5	0.5
Zn	49	74	441	256	48	46	47

El contenido de Co oscila entre 6-10 mg/kg y 9-17mg/kg en las respectivas fracciones arena y arcilla del suelo LG, habiéndose registrado 5-6 mg/kg para la fracción arena y 12-13 mg/kg para la fracción fina del suelo SD. Por otra parte, se detectaron contenidos comparables de

Cr en las fracciones arena (21-30 mg/kg) y arcilla (25-32 mg/kg) del suelo LG y arena del suelo SD (18-25 mg/kg). La fracción arcilla del suelo SD contiene entre 14 y 18 mg/kg de Cr.

La fracción gruesa del suelo LG contiene entre 30 y 94 mg/kg de Ni, en tanto se determinaron entre 45 y 50 mg/kg en su fracción arcilla. El suelo SD arrojó las siguientes concentraciones de Ni: arena (29-30 mg/kg) y arcilla (42-45 mg/kg). La fuente de aporte de Zn, Co, Cr y Ni se reconoce en los sulfuros y en los silicatos ferromagnesianos constituyentes de la asociación mineral del sedimento loessico. La evolución del Cr sigue al Fe en el proceso de cristalización fraccionada y, además de los sulfuros, resulta incluido en el olivino y en las fases de óxidos de Fe. De igual forma, el Ni resulta de la sustitución isomórfica del Mg en la estructura cristalina del olivino. En tanto, la presencia de Rb (suelo LG: arena 58-93 mg/kg; arcilla 43-113 mg/kg; suelo SD: arena 43-44 mg/kg; arcilla 14-54 mg/kg) se vincula con la existencia de feldespato potásico en ambas fracciones de la fase sólida analizada.

El arsénico incluido en la fracción arena correlaciona positivamente con Ba ($p < 0.01$), en tanto, existen correlaciones inversas significativas ($p < 0.05$) entre As-Cr y As-Fe en la fracción arcilla.

CONCLUSIONES

Se concluye que la partición del arsénico en las fracciones minerales y en el agua es un factor crítico relacionado con su fuente de aporte y con su capacidad de conservación o eliminación del acuífero. Los minerales de la fracción psamítica (50-2000 μm) se constituyen en la fuente primaria de provisión de As a las aguas. Los factores geoquímicos relevantes a escala local (pH, Eh, salinidad, alcalinidad, aniones y cationes predominantes, competencia con otros iones) controlan la meteorización mineral y la extracción del ión arsénico de los minerales componentes de la fracción arena. Los procesos subsecuentes (adsorción-desorción, competencia por sitios de retención, oxido-reducción) acontecidos en la fracción fina (arcillas, sesquióxidos, amorfos) inciden en su comportamiento complejo posterior, así como en la adquisición de toxicidad por As y en su persistencia en las aguas subterráneas (USGS, 2000). Por otra parte, a través de sus propiedades de intercambio, la fracción pelítica ($< 2 \mu\text{m}$) ofrece la oportunidad de explorar los mecanismos de liberación y secuestro (adsorción-desorción) del ión arsénico del agua subterránea. Estos resultados podrían aplicarse a fin de desarrollar tecnologías de bajo costo utilizables a pequeña escala para su remoción del agua de bebida hasta concentraciones inferiores al umbral aceptable, las cuáles deberían resultar efectivas y accesibles a la mayoría de los usuarios potenciales.

Futuras investigaciones requieren avanzar en el examen sistemático de las características geoquímicas y de la variabilidad espacial de materiales geológicos y edáficos, así como generar conocimientos sobre los mecanismos y las formas de especiación del ión arsénico en el agua subterránea, los cuáles son al presente escasos o inexistentes en la región estudiada.

REFERENCIAS

- Blanco M. del C., Sanchez, L. F.** 1994. Mineralogía de arenas en suelos loessicos del sudoeste pampeano. Turrialba, 4(3), 147-159.
- Blanco M. del C., Sanchez L.F.**, 1995. Caracterización de las fracciones limo y arcilla en suelos loessicos del suroeste pampeano en Argentina. Turrialba, 45(1-2), 76-84.
- Blanco M. del C., Paoloni J. D. Morrás H., Fiorentino C., Sequeira M.**, 1999. Variabilidad espacial del paisaje Pampeano sudoccidental y su influencia en la distribución del ión arsénico en suelos y aguas. Actas. I Congr. Argentino de Cuaternario y Geomorfología. 25-26. La Pampa. Argentina.

- Blanco M. del C., Amiotti M. del C.**, 2001. Field Excursion Guide Book. Semi-arid and humid soils of Buenos Aires province. 12 th International Clay Conference and 3rd. International Symposium on Activated Clays. July 22-28. Bahía Blanca. Argentina. 71 pp.
- Blanco M. del C., Amiotti N., Aguilar Ruiz J.**, 2003. Reconstrucción de la evolución geopedogenética en una toposecuencia del sudoeste pampeano. *Ciencia del Suelo*, 21(3), 59-70.
- Bundschuh J., Farías B., Martín R., Storniolo A., Bhattacharya P., Cortés, J., Bonorino, G., Albouy R.**, 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2), 163-260.
- Fiorentino C.E.**, 1999. Evaluación y riesgo de contaminación de los recursos hídricos superficiales en las vertientes del Sistema de Ventania. Tesis de Magíster. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. 142 p.
- Gonzalez Uriarte M.**, 1984. Características geomorfológicas de la región continental que rodea la Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. *Actas X Congr. Geol. Argentino. S. C. de Bariloche, Argentina. Vol III: 556-576.*
- Morales K.H., Ryan L., Kuo T.L., Wu M.M., Chen C.J.**, 2000. Risk of internal cancers from arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, 108, 655-661.
- Morrás H., Blanco M. del C., Paoloni J.D.** 2000. Algunas observaciones sobre el origen del arsénico en sedimentos, suelos y aguas de la región Chaco-pampeana, Argentina. II Taller sobre Sedimentología y Medio Ambiente. Resúmenes: 37-38. Buenos Aires. Argentina.
- Nabel P. E., Morrás H., Petersen N., Zech W.** 1999. Correlation of magnetic and lithologic features of soils and Quaternary sediments from the Undulating Pampa, Argentina. *J. of South American Earth Science*, 12(3), 311-323.
- Nicolli J., Smedley P., Tullio J.** 1989. Aguas subterráneas con altos contenidos de flúor, arsénico y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa: Estudio preliminar. Congreso Internacional sobre aguas. Workshop sobre Química Ambiental y Salud. Libro de Resúmenes, III-3.
- Paoloni J.D., Fiorentino C.E., Sequeira M., Echeverría N.**, 2000. Spatial variability and concentration of arsenic in the groundwater of a region in southwest Buenos Aires Province, Argentina. *Jour. of Soil and Water Conservation*, 55(4), 436-438.
- Paoloni J.D., Sequeira M., Fiorentino C.E., Amiotti N., Vazquez R.**, 2003. Water Resources in the semi-arid Pampa–Patagonia transitional region of Argentina. *J. of Arid Environment*, 53, 257-270.
- Paoloni J.D., Sequeira M.E., Fiorentino C.E.**, 2005. Mapping of arsenic content and distribution in groundwater in the southeast Pampa, Argentina. *Journal of Environmental Health. International Perspectives*, 67(8), 51-53.
- Smedley P., Kinniburgh D.G.**, 2000. Source and behavior of arsenic in natural waters. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/en/arsenicum1.pdf.
- Smedley P., Kinniburgh D.G.**, 2002. A review of the source behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Smedley P., Nicolli H.B., Macdonald D.M., Barros A.J., Tullio J.O.**, 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259-284.
- USGS (United States Geological Survey)**, 2000. Geochemistry of Arsenic. http://www.or.water.usgs.gov/pubs/online/html/WRI98-4205/as_repot6.html.

ARSÉNICO Y FLÚOR EN EL ACUÍFERO FREÁTICO EN EL SUR DE CÓRDOBA: LÍNEA DE BASE HIDROQUÍMICA Y PROBLEMÁTICA AMBIENTAL VINCULADA

A. CABRERA¹, M. BLARASIN¹, S. CABRERA², E. MATTEODA¹, M. L. GÓMEZ¹, G. VILLALBA¹,
F. HILDMANN³, A. BETTERA³

¹Dpto. de Geología. Fac. de Cs. Ex., Fco.-Qcas. y Nat. UNRC. ²Dpto. de Matemática. Fac. de Cs. Económicas. UNRC. ³Dpto. de Geografía. Fac. de Cs. Humanas. UNRC. Ruta Nac. 36, Km 601. 5800. Río Cuarto. Córdoba. Argentina. Tel. 0358-4676198. Email: acabrera@exa.unrc.edu.ar

Resumen

El estudio del recurso hídrico subterráneo al Sur de Córdoba muestra que son numerosos los pobladores rurales y en algunos casos urbanos, que consumen aguas no aptas, en la mayoría de los casos por desconocer la calidad del agua que utilizan y/o las posibles afectaciones que a la salud produce la presencia de altos tenores de sales, nitratos, arsénico (As), fluoruro (F⁻), etc. Para evaluar los elementos As y F como componentes del fondo natural o línea de base se realizó un estudio estadístico descriptivo. Así, la mediana como parámetro ilustrativo del valor característico de As en el acuífero freático resultó muy similar para todo el Sur de Córdoba entre prácticamente 0 y 100 µg/l destacándose sólo como valor más alto la mediana de Alejo Ledesma con tenor de 300 µg/l. En los gráficos de caja ("box plots") todas las localidades muestran sesgo positivo lo que indica abundancia de valores por encima de este valor característico y exhiben más valores extremos o "outliers" aquellas en donde hay más heterogeneidad litológica y de circuitos de flujo del agua. Para F⁻ se observa mayor variabilidad de la mediana (entre 1,3 y 7,5 mg/l), destacándose la cuenca del Chaján con la más alta (7,5 mg/l) y la de Río Cuarto con la más baja (1,3 mg/l) en ambos casos determinadas por la fuerte huella litológica. Debe destacarse que dado que As y F no derivan de contaminación antrópica, los valores atípicos ("outliers") son parte del fondo natural de la composición del agua. Se han tomado medidas para que esta información llegue a los pobladores y gestores y así paliar posibles consecuencias negativas.

Palabras claves: arsénico, flúor, calidad de agua, fondo natural

Abstract

In the South of Córdoba province a lot of people, in rural and even in urban areas, are drinking non apt water (with high tenor of As, F, nitrates, and others), because they do not know the aptitude for human consumption and the consequences on health. A descriptive statistical study was made to assess arsenic and fluoride as components of the groundwater baseline. The median, as a parameter representing the most characteristic value of arsenic in the phreatic aquifer, was very similar for the entire region (0-100 µg/l) although the median of Alejo Ledesma area is higher (300 µg/l). The entire "box plots" show positive bias, showing the abundance of lot of values higher than the median. More outliers were found in that areas with more groundwater flow cell hierarchies and lithological varieties. In the case of fluoride, more variability of the median was observed, highlighting Chaján groundwater with 7.5 mg/l and Río Cuarto groundwater with 1.3 mg/l, in both cases because of the conditioning of the lithology varieties. Since As and F are not derived from human pollution, the outliers values are considered part of the groundwater quality baseline. Knowing these results, some measures related to groundwater planning are taken, to improve people quality life.

Keywords: arsenic, fluoride, groundwater quality, baseline

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

Al Sur de la provincia de Córdoba, el recurso hídrico más utilizado para todas las actividades que se desarrollan es el agua subterránea, en particular la del acuífero freático. De esta manera, el agua se convierte en un recurso natural de vital importancia para el desarrollo del hombre porque además de ser fuente de recursos es sumidero de residuos. Aunque es la usada casi con exclusividad para todas las actividades (consumo humano, ganadero, riego e industrial), abasteciendo a numerosas localidades y productores rurales (quienes en la mayoría de los casos desconocen la calidad del agua), en numerosas ocasiones presenta escasa aptitud. Esto se debe principalmente a la presencia de tenores elevados de sales disueltas totales, arsénico y flúor (vinculados a la calidad natural del agua en la región) y a nitratos y microorganismos patógenos (indicadores principales de la degradación que el recurso sufre al ser utilizado como sumidero de residuos).

La presencia en altas concentraciones de arsénico (As) y flúor (F) en el agua subterránea se convierte en un riesgo muy importante para la salud de los pobladores que la consumen. Pueden además afectar a ganado y cultivos, produciendo en ellos efectos tóxicos o acumulándose en los organismos, para luego formar parte de las cadenas alimentarias (Nriagu, 1994). Estos aspectos necesitan además de una discusión más profunda y en algunos casos, la revisión de los límites de aptitud para diferentes usos del agua, ya que han sido fijados en diferentes valores por diversos organismos internacionales o nacionales: Organización Mundial de la Salud (OMS), Código Alimentario Argentino (CAA), ex Obras Sanitarias de la Nación (OSN), Dirección Provincial de Aguas (DIPAS), entre otros. La disparidad de criterio al fijar los límites de aptitud resulta compleja y a veces peligrosa, ya que una misma muestra puede resultar apta o no en función de las normas que se utilicen. Además, el cambio de valores límites sin suficientes estudios epidemiológicos regionales pueden conducir al surgimiento de problemas socio-económicos mayores. Por ejemplo en Argentina, recientemente surgió un proyecto de Ley de la Cámara de Diputados de la Nación que bajaría el límite de aptitud para As de 50 a 10 $\mu\text{g/l}$ con lo cual quedaría mucha más gente aún, tanto en áreas rurales como urbanas, sin poder consumir el agua de la que disponen. Por ello, sería conveniente que este proyecto de Ley se complemente con otras políticas socio-económicas, tanto a nivel de municipios (centros urbanos) como casos puntuales (pobladores rurales), tales como apoyo oficial a las comunidades en la búsqueda de nuevas fuentes de abastecimiento de agua (prospecciones hidrogeológicas) o en tecnologías accesibles para abatir los tenores excesivos de elementos no deseados.

Debido a la existencia de esta problemática típica de la Llanura Chacopampeana, la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) se encuentra realizando diversos estudios en el marco de proyectos de investigación de Geología Ambiental, a escalas regionales y de detalle, con el fin último de transferir los resultados de dichas investigaciones al resto de la sociedad, de diversos modos y en distintas oportunidades, para mejorar la calidad de vida de la gente. Una de las hipótesis que se manejan en los proyectos relacionada a esta temática es que los sistemas de aguas subterráneas poseen vulnerabilidad a cambios, por lo que el monitoreo continuo de indicadores de calidad que reflejen el estado del sistema y las presiones sobre él ejercidas, permiten detectar "umbrales" o "líneas de base" a partir de los cuales se pueden establecer anomalías, definiendo cambios ambientales.

Sobre esta base, el objetivo principal de este trabajo es presentar los aspectos más importantes relacionados a la dinámica y calidad del acuífero freático en el Sur de Córdoba, en particular lo vinculado a la presencia de los elementos arsénico y fluoruros como integrantes de la línea de base hidroquímica o fondo natural del agua subterránea en la región. Se pretende además discutir la problemática vinculada a la escasa disponibilidad de aguas aptas para consumo humano en virtud de la presencia de ambos elementos.

LA CALIDAD DEL AGUA SUBTERRÁNEA Y EL FONDO NATURAL O LÍNEA DE BASE HIDROQUÍMICA

Existen 3 tipos de cambios en los sistemas de aguas subterráneas que son sensitivos a procesos que ocurren a escala de tiempo de 50-100 años, período de más inmediato interés para evaluar con **indicadores ambientales** (Edmunds, 1996): 1) **variaciones en los niveles de aguas subterráneas** (naturales e inducidos), para monitoreo de la disponibilidad, sustentabilidad del agua y afectación a la infraestructura, 2) **cambios en la química del fondo natural**, destacándose entre otros aquellos vinculados a la atenuación de ácidos y disolución mineral, reacciones redox y cambios en la salinidad, 3) **impactos humanos en la calidad de aguas subterráneas**: la polución urbana, industrial y agrícola, puede ser reconocida por 3 indicadores generales (aumento en Cl^- , COD y HCO_3^-).

En la actualidad, particularmente en los países desarrollados, se está trabajando en una definición del concepto de **fondo natural** de la calidad del agua subterránea, que sea rigurosa científicamente, realista desde el conocimiento de la hidrogeología y fácil de aplicar por gestores y políticos (Manzano et al., 2003). Los términos “**fondo**” y “**umbral**” se han utilizado de forma clásica en muchas disciplinas científicas para identificar concentraciones anómalas respecto a valores “típicos”. Por fondo natural (“**baseline**”, “**background**”) de la calidad del agua subterránea, la Unión Europea entiende “aquellas condiciones físico-químicas propias de la misma que se derivan de procesos puramente naturales” (Manzano et al., 2003). Así, cualquier impacto sobre la calidad del agua podrá evaluarse por comparación con ese fondo natural, cuyas características se utilizan de referencia para evaluar el éxito de programas de recuperación. Esto se debe a que la polución es antropogénica y se sobrepone al fondo natural espacial y temporalmente, pudiendo reconocerse mediante trazadores o indicadores químicos o isotópicos. Según Manzano et al. (2003) se debe tener en consideración que el fondo natural establecido depende de los datos disponibles, y a menudo está sesgado debido a cuestiones tales como la obtención de muestras. Los mismos autores opinan que la forma de elegir la metodología a seguir para el cálculo del fondo natural depende de las concentraciones características (medias o medianas) de los distintos componentes y su distribución en torno a esos valores. Si la distribución es normal o lognormal entonces su dispersión puede definirse mediante desviaciones estándares pero con frecuencia esto no ocurre debido a que son resultado de más de un proceso. Los mismos autores indican que en el proyecto BaSeLiNe de la Unión Europea se decidió adoptar como definición operacional del fondo natural la siguiente: utilizar la **mediana como parámetro más ilustrativo del valor característico de un componente y los percentiles 2,3 % y 97,7%** para ilustrar su rango de variación ya que esto asegura que el 95,4 % de la población estudiada está dentro de este rango. Hay que tener en consideración que en las poblaciones que no tienen distribución normal o lognormal los valores anómalos (“outliers”) pueden ser parte del fondo natural de la composición del agua, y no el resultado de contaminación antrópica. La variación del fondo natural puede ser del mismo orden de magnitud o incluso mayor que la causada por polución.

En Argentina numerosos autores realizaron estudios hidrogeoquímicos de base, pudiendo citarse un interesante aporte de Hernandez et al. (2002) quienes, en una investigación realizada en el área minera de Tandilia, miden indicadores contaminantes, para analizar y establecer la línea de base ambiental de todos los componentes de aguas subterráneas y superficiales, por encima de la cual ocurren anomalías. Según estos autores se puede establecer umbrales para distintos componentes a través de un cálculo sencillo en base a los estadísticos principales de la población de datos considerados como “normales” o no indicadores de contaminación y define así, como valor anómalo aquel que supere la media de la población considerada, más dos veces la desviación estándar de la misma. Al Sur de Córdoba se están realizando estudios hidroquímicos, que permitan de un modo gradual, la caracterización del fondo natural o línea de base hidroquímica, para luego monitorear indicadores específicos que permitan detectar cambios ambientales.

ASPECTOS AMBIENTALES VINCULADOS A LA PRESENCIA DE ARSÉNICO Y FLÚOR EN EL AGUA DE CONSUMO HUMANO

Todos los elementos esenciales que el hombre necesita derivan en principio del geoambiente (rocas, suelos, agua y aire). Según Aswatharayana (1995) la cantidad de elemento traza presente en los alimentos depende de: 1) La **geodisponibilidad**, la que puede definirse como aquella porción del contenido total de un metal (o de un compuesto portador de un metal) en un material terrestre, que puede ser liberada al ambiente a través de procesos mecánicos, químicos o biológicos. 2) La **biodisponibilidad**, que es la fracción de elemento presente en alimentos de origen vegetal o animal que es capaz de ser asimilada por el hombre. Para que un elemento esté biodisponible deber estar primero geodisponible. Esto muestra claramente que a los efectos de predecir, mitigar y remediar los efectos potenciales de los metales en la salud es crucial entender: a) *las características geológicas, mineralógicas y químicas de la ocurrencia de los metales en la corteza terrestre, y b) los procesos geoquímicos y bioquímicos que controlan su movilidad en el ambiente.*

Es por todos conocido el hecho que **arsénico** es un elemento tóxico y cancerígeno cuya ingesta diaria y continua de dosis elevadas en el agua de bebida producen como efecto principal en los seres humanos el arsenicismo crónico. En Argentina esta enfermedad es conocida con el nombre de HACRE (Hidroarsenicismo crónico regional endémico) y los problemas que comúnmente se manifiestan son aquellos vinculados a desórdenes en la piel, hiperqueratosis y cáncer de piel, como así también problemas cardiovasculares, neurológicos, hematológicos, gastrointestinales, renales y respiratorios (Aswatharayana, 1995). En Argentina, las escasas investigaciones llevadas a cabo, principalmente al Norte del país, enfocan su estudio al cáncer de piel y otras enfermedades dérmicas, pero son pocas las que sugieren además, incremento del riesgo de cáncer de vesícula y pulmón (Biaggini, et al., 1993). Resultados con animales de laboratorio indican que el As trivalente es más tóxico que el pentavalente debido a que éste último tiene menor efecto en actividades enzimáticas, pero in vivo éste **puede ser reducidos a compuestos trivalentes**. La toxicidad del As depende del estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio biológico. La escala de toxicidad decrece de la siguiente manera: Arsina > As^{+3} inorgánico > As^{+3} orgánico > As^{+5} inorgánico > As^{+5} orgánico > compuestos Arsenicales y As elemental (Ng et al., 2003). A nivel mundial, el límite de aptitud de As para consumo humano establecido por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) y la OMS es de 10 $\mu g/l$. En Córdoba, la DIPAS establece el límite máximo de tolerancia de As en 100 $\mu g/l$, mientras que para el país el CAA lo ha fijado en 50 $\mu g/l$.

Respecto al **flúor**, estudios epidemiológicos demuestran que para producir síntomas de toxicidad crónica se requiere de la ingesta diaria y continua de aguas con más de 10 mg/l. Los síntomas principales en el hombre son la fluorosis dental y ósea. El límite admitido por la DIPAS en Córdoba concuerda con el establecido a nivel país y mundial, y es variable en función de la temperatura media de la zona, ya que asume que mientras mayor sea ésta el individuo consume mayor cantidad de agua y por lo tanto el límite debe ser menor. Para el Sur de Córdoba con una temperatura media de la zona de 16°C, el límite asumido es de 1,3 mg/l. La EPA (Environmental Protection Agency) ha subido el límite a 4 mg/l, porque lo considera sólo como origen de un problema estético.

CARACTERIZACIÓN HIDROGEOLÓGICA GENERAL DEL SUR DE CÓRDOBA

La región integra la extensa llanura pampeana, sometida a uso agrícola-ganadero desde hace más de una centuria, con un notorio incremento de la mecanización y uso de agroquímicos en las últimas décadas y tendencia al monocultivo de soja en la actualidad (Fig. 1).



Figura 1. Mapa de ubicación.

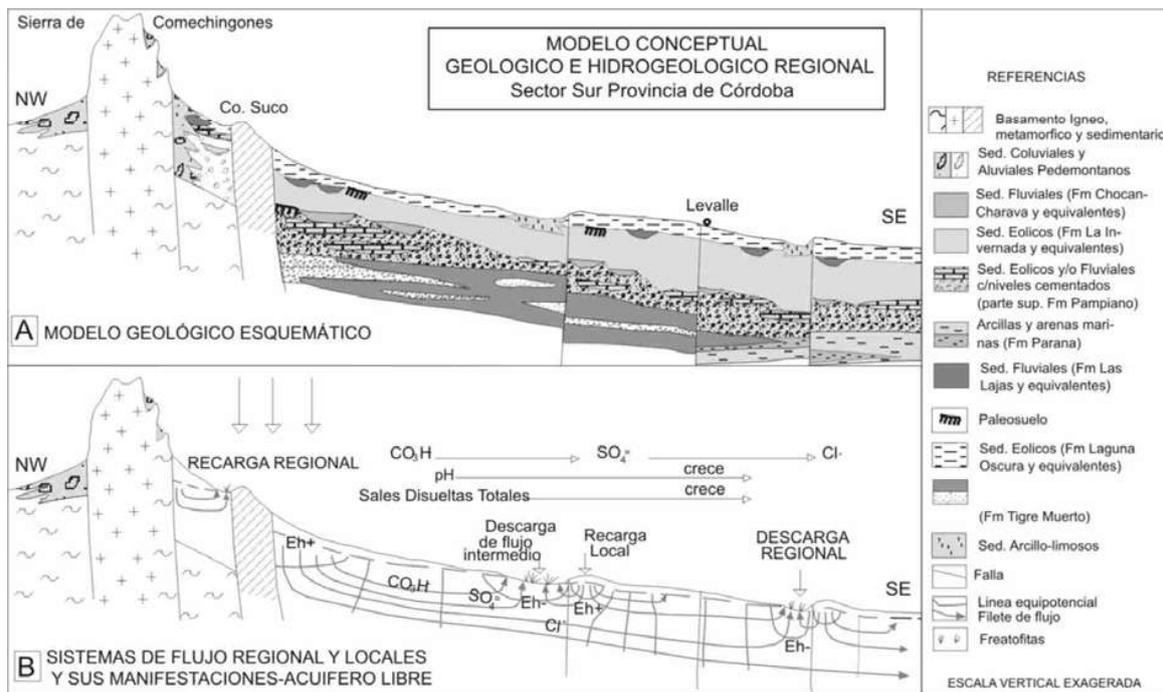


Figura 2. Perfil geológico e hidrogeológico regional.

Geológicamente, constituye una cuenca de agradación paleozoica - actual cuyo esquema hidroestratigráfico exhibe sedimentos cuaternarios continentales (fluvial, lagunar y eólico) en los que se aloja el acuífero freático. A mayor profundidad, en sedimentos terciarios marinos y continentales, yacen importantes acuíferos confinados (Fig. 2). La comarca posee morfoestructura de bloques submeridianos diferencialmente ascendidos y basculados, definidos por fallas regionales activadas durante la orogenia ándica y eventos neotectónicos, que generan altos y bajos regionales y locales, que determinan las áreas de erosión-sedimentación y tienen alta incidencia en el funcionamiento hidrológico superficial y subterráneo. Las fallas del Tigre Muerto, Alejandro-Pampayasta y Saladillo definen las principales depresiones tectónicas donde descarga el agua subterránea y la superficial de ríos y arroyos que nacen en la Sierra de Comechingones o en la llanura, originando importantes áreas húmedales en la región: Bañados de la Amarga, complejo de lagunas Chanchera- Santa Ana - La Brava, Bañados del Saladillo, Sistema lagunar La Felipa y Bañados del Tigre Muerto.

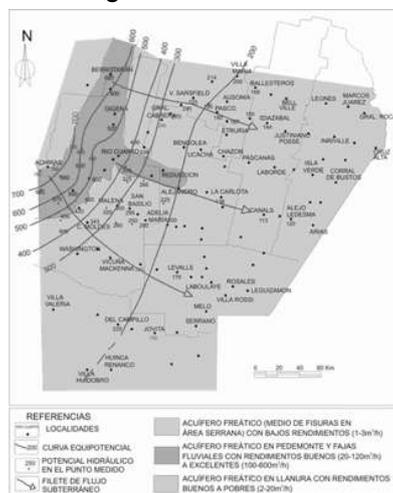


Figura 3. Mapa equipotencial. Acuífero freático. Sur de Córdoba.

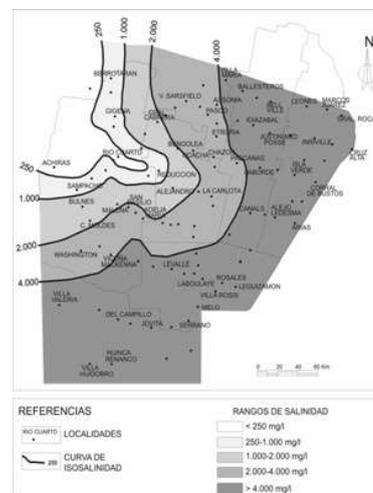


Figura 4. Mapa de salinidad. Acuífero freático. Sur de Córdoba.

El mapa de potenciales del acuífero freático (Fig. 3) que se presenta para el Sur de Córdoba muestra que la dirección general de escurrimiento del agua subterránea es principalmente NW-SE. Coincidente con esta dirección de circulación se observa (Fig. 4) un aumento en la salinidad del agua subterránea desde áreas de recarga (sierra de Comechingones y piedemonte) hasta zonas de descarga al Sureste provincial. De esta manera se encuentran aguas dulces (menos de 1,5 g/l de sales) y del tipo geoquímico bicarbonatadas cálcicas y sódicas, en sectores topográficamente más altos, y aguas salobres y hasta saladas (más de 15 g/l) y del tipo geoquímico sulfatadas y cloruradas sódicas al Este y Sur de la provincia. Este aumento de salinidad y cambio del carácter geoquímico se debe principalmente al largo recorrido del agua en el acuífero, lo que genera un ataque químico mayor por parte del agua a los sedimentos por los que transita y por lo tanto una mayor incorporación de sales disueltas totales. Otro condicionante importante sobre la calidad del agua es el tipo de sedimentos que componen el acuífero (principalmente especies minerales y tamaño de grano), observándose la presencia de aguas dulces vinculadas a la faja fluvial del río Cuarto debido al predominio de materiales de granulometrías gruesas (arenas y gravas), mientras que las aguas más saladas son las que dominan en todo el Sur de Córdoba y se encuentran alojadas en sedimentos finos, el típico loess pampeano (limos y arenas muy finas). Si se considera que el límite de aptitud para consumo es de 1,5 g/l (CAA) de sales disueltas totales, queda claro que gran parte del Sur de Córdoba posee aguas freáticas no aptas.

ARSÉNICO Y FLÚOR EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL SUR DE CÓRDOBA

Existen condicionamientos hidrogeológicos diversos para que estos oligoelementos entren en disolución, tales como la relación con los distintos circuitos de flujo de agua subterránea, con las litologías del acuífero, con la profundidad de captación, con el paso del tiempo y con el carácter hidráulico del acuífero. Según Smedley and Kinninburg (2002), Nicolli et al. (1997), Blarasin (2003), entre otros, la fuente principal de As y F en el agua de



Figura 5- Áreas con elevadas concentraciones de As y F⁻ en aguas subterráneas del Sur de Córdoba.

la llanura Chaco-Pampeana son los componentes principales de los sedimentos loésicos, tales como vidrio, minerales y fragmentos líticos volcánicos, y su presencia en solución se debe a procesos de disolución e intercambio de iones. Los primeros autores consideran que el As puede encontrarse adsorbido a coprecipitado con óxidos e hidróxidos de metales (especialmente de Fe y Mn, pudiendo generarse la desorción y su paso al agua bajo altos pH), adsorbido a la superficie de minerales arcillosos y asociado con carbono orgánico. As y F presentan normalmente una alta afinidad geoquímica (elevado coeficiente de correlación positiva) y los elevados tenores de ambos están vinculados a condiciones geoquímicas que favorecen su movilización, en general relacionadas a acuíferos instalados en sedimentos muy finos (loésicos), bajas velocidades de circulación, pH altos, ambientes oxidantes y aguas bicarbonatadas sódicas.

Al Sur de Córdoba se ha detectado la presencia de estos oligoelementos en numerosos lugares, superando en muchos de ellos ampliamente los límites admitidos por el CAA y DIPAS, lo cual genera problemas cuando se necesita disponer de agua potable para comunidades rurales y urbanas. En la Fig. 5 y en la Tabla 1 se citan ejemplos de los sectores rurales más comprometidos, hasta ahora relevados.

Tabla 1. Tenores de F y As en el acuífero freático del Sur de Córdoba

Área rural	F mg/l	As µg/l
Laguna Oscura	0,65 – 5,00 mg/l	Vestigios-400 µg/l
San Basilio	0,33 – 2,45 mg/l	50 – 250 µg/l
Adelia María	1,85 – 7,40 mg/l	50 – 300 µg/l
Mte. de Los Gauchos	2,00 – 4,00 mg/l	50 – 400 µg/l
Cca. alta y media Ao Achiras-Del Gato	1,3 - 5,0 mg/l	0 – 100 µg/l
Cuenca media y baja arroyo Barranquita	0,70 – 5,50 mg/l	10 – 400 µg/l
Cuenca Ao Knutsen	1,30 – 5,30 mg/l	10 – 400 µg/l
Alejo Ledesma	1,25 – 11,00 mg/l	Vestigios-1.700 µg/l
Río Cuarto	0,20 – 15,1 mg/l	0 – 700 µg/l
Cca. alta Ao Chucul	0,52 – 11,00 mg/l	0 – 400 µg/l
Cuenca Los Jagüeles	1,40 – 10,60 mg/l	20 – 500 µg/l
Gral. Levalle	0,30 – 5,40 mg/l	50 – 400 µg/l
La Colacha	1,60 – 9,50 mg/l	0 – 250 µg/l
La Brianza	0,95 - 5,00 mg/l	0 – 300 µg/l
Cca. arroyo Barreal	0,30 - 9,29 mg/l	0 – 900 µg/l
Cca. arroyo Chaján	1,75 - 18,00 mg/l	0 – 400 µg/l
Vicuña Mackenna	0,16 – 10,5 mg/l	Vestigios – 300 µg/l
Coronel Moldes	2,05 – 7,20 mg/l	54 - 293 µg/l
Malena	1,53 - 8,75 mg/l	100 µg/l
Cca. media y baja Ao Achiras-Del Gato	0,31 – 6,83 mg/l	0 – 550 µg/l

De manera de contribuir a la determinación de la línea de base ambiental para el Sur de Córdoba, en primera instancia y siguiendo a Manzano et al. (2003), se establecieron umbrales o “fondos naturales” para As y F, en diferentes sitios estratégicamente seleccionados. Se consideró conveniente calcular el fondo natural a través de la mediana de la muestra, así como su variabilidad en función de los percentiles 2,3% y 97,7%, debido a que, en general, la distribución de datos en los distintos sitios elegidos no responde a una ley normal o lognormal. Se procesaron en general, más de 30 datos en cada localidad, de manera de contar con muestras estadísticamente representativas, y si bien en dos áreas la cantidad de datos procesados fue menor, por no contarse, hasta el momento, con la información necesaria computarizada, las mismas fueron igualmente consideradas

en el análisis debido a que el estudio estadístico aquí presentado es de carácter exploratorio, y consiste en un análisis descriptivo que tiende a la búsqueda de la ley de regularidad que siguen los fenómenos, considerándose a la información obtenida base preliminar para el inicio del establecimiento del fondo natural en cada sitio. Como se indicó, cuando se estudian algunos elementos químicos es necesario excluir muestras de agua que se saben están contaminadas, sin embargo en este caso, para realizar los cálculos en cada área, se utilizó la muestra completa de datos ya que, en función de la información disponible y de los modelos hidrogeoquímicos conceptuales elaborados, apoyados con análisis estadísticos uni y multivariados, As y F son considerados componentes netamente naturales de la calidad del agua y no derivados de contaminación antrópica.

En la Tabla 2 se muestran los estadísticos más representativos obtenidos en las áreas seleccionadas. Se consideró conveniente representar la variación del fondo natural en los diferentes sitios, a través de diagramas de cajas (“box plot”) de manera de mostrar gráficamente las variaciones del valor de la mediana entre sitios y la variabilidad del As y del F respecto a la mediana en cada área seleccionada (Fig. 6 A y B). Los gráficos muestran comportamientos diferentes en cada localidad, aspectos basados en las características geológicas, geomorfológicas e hidrológicas propias de cada zona (principalmente litología del acuífero, velocidades de flujo, carácter geoquímico del agua y pH).

Comportamiento del arsénico

Alejo Ledesma, con rasgos hidrogeológicos particulares determinados por trayectos y tiempo de tránsitos diferenciales de flujos de circulación regionales y locales, resalta por presentar la mayor variabilidad en los tenores de As con respecto a la mediana (300 µg/l), con una distribución simétrica en el 50 % de los datos centrales (datos contenidos entre los percentiles 25 y 75% de 70 y 500 µg/l respectivamente), y asimétrica con fuerte sesgo positivo en el resto de los datos comprendidos entre el percentil 2,3 y 97,7%, encontrándose tenores mínimos de 5 µg/l y máximos fuera del intervalo de confianza, lo que determina la aparición de valores anómalos o “outliers” de hasta 1.700 µg/l.

Se contraponen a este comportamiento, la localidad de Moldes que muestra la mínima variabilidad respecto a la mediana, lo que responde a la notoria homogeneidad de rasgos

geológicos (litología y geomorfología) y aspectos hidrodinámicos determinados en la zona (superficie potenciométrica prácticamente planar), con una mediana de 50 µg/l y variabilidad simétrica entre el percentiles 25 y 75% (de 30 a 80 µg/l) con un leve sesgo negativo, con valores mínimos de prácticamente 0 µg/l y “outliers” de 250 µg/l. Cabe aclarar que para las determinaciones de As, en todas las áreas estudiadas se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica cuyo límite de detección es de 0,029 µg/l, motivo por el cual en las tablas

Tabla 2. Estadísticos más importantes calculados para diferentes áreas estudiadas del Sur de Córdoba.

Área	Estadístico	As µg/l	F ⁻ mg/l
Cuenca Los Jagüeles	media	173,0	4,2
	desvío	137,0	2,0
	mediana	100,0	3,6
	Percentil 2,3	20,0	1,7
	Percentil 97,7	473,0	8,5
	máx.	500,0	10,6
	mín.	0,0	1,4
Vicuña Mackenna	media	80,9	3,2
	desvío	96,6	1,8
	mediana	50,0	2,5
	Percentil 2,3	0,0	1,2
	Percentil 97,7	300,0	6,5
	máx.	300,0	6,5
	mín.	0,0	1,2
Zona rural Alejo Ledesma	media	412,0	4,0
	desvío	417,0	2,1
	mediana	300,0	3,7
	Percentil 2,3	5,0	1,3
	Percentil 97,7	1.562,0	10,0
	máx.	1.700,0	11,0
	mín.	5,0	1,3
San Basilio - Monte de Los Gauchos	media	150,0	2,5
	desvío	110,0	1,7
	mediana	100,0	2,2
	Percentil 2,3	50,0	0,5
	Percentil 97,7	361,0	6,6
	máx.	400,0	7,4
	mín.	50,0	0,3

del análisis estadístico las tablas redondearon a cero. Similar comportamiento refleja la cuenca del Barreal, con una mediana de 45 µg/l, sesgo más positivo y la aparición de valores outliers de mayor tenor (hasta 900

µg/l), aspecto que refleja la geología de la cuenca que si bien tiene depósitos loésicos distribuidos homogéneamente, presenta un sector central de descarga hidrológico en donde se aloja un humedal con características particulares.

Con una tendencia similar en la variación de los tenores de As se pueden citar las cuencas Chaján, Jagueles y la zona rural de San Basilio - Monte de los Gauchos (medianas 70, 100 y 100 µg/l respectivamente) y tenores variables del conjunto de datos comprendidos entre los percentiles 25 y 75% entre 40 y 225 µg/l, 50 y 263 µg/l y 50 y 238 µg/l respectivamente, sin la ocurrencia de “outliers” y máximos dentro del intervalo de confianza de 400, 500 y 400 µg/l respectivamente. En los tres casos abundan los materiales loésicos en el acuífero freático estudiado y la variabilidad de los datos responde a la aparición de aspectos locales como paleoderrames o paleocauces de materiales finos sepultados. Debe advertirse que en el caso de Chaján aparecen valores de prácticamente 0 µg/l para las nacientes serranas en donde no hay materiales

loésicos sino afloramiento rocosos. Similar comportamiento a este grupo se muestra en la cuenca La Colacha aunque la caja se encuentra achatada mostrando menor variabilidad en los datos. Vicuña Mackenna es un caso intermedio entre el comportamiento del grupo anterior y el reflejado en Río Cuarto (que se describe más adelante) con una mediana de 50 µg/l, y variabilidad simétrica entre el percentil 25% (coincidente con tenores mínimos de prácticamente 0 µg/l) y 75% (100 µg/l), y leve sesgo hacia valores altos de hasta 282 µg/l en el intervalo de confianza (percentil 97,7%) y la presencia de “outliers” de 300 µg/l estos últimos vinculados a aguas sulfatadas sódicas en plena zona de descarga hidrológica regional.

La zona rural aledaña a Río Cuarto se muestra totalmente diferente con una distribución muy asimétrica y con fuerte sesgo positivo, su mediana coincide con el valor mínimo y el percentil 25% (0 µg/l), y los percentiles 75% y 97,7% son de 60 y 446 µg/l respectivamente, se observa mayor aparición de outliers, algunos de ellos superan en más de tres veces la longitud de la caja intercuartílica, y alcanzan tenores máximos de 750 µg/l. Este comportamiento está claramente condicionado por la fuerte huella litológica que se presenta en la zona sobre la calidad del agua. En esta área se distinguen dos ambientes hidrogeológicos diferentes: uno constituido por arenas gruesas y gravas de origen fluvial en donde no se registra valores de As (lo que justifica el valor de la mediana de prácticamente 0 µg/l), y otro correspondiente a la planicie eólica, conformado por litologías de granulometrías finas de tipo loésicas en donde se determinan los valores extremos de hasta 750 µg/l.

Tabla 2. Continuación

Área	Estadístico	As µg/l	F ⁻ mg/l
Zona rural Moldes	media	63,0	3,4
	desvio	57,0	2,5
	mediana	50,0	2,9
	Percentil 2,3	7,0	0,7
	Percentil 97,7	250,0	10,0
	máx.	250,0	12,0
	mín.	0,0	0,5
Cuenca Arroyo El Barreal	media	107,8	2,8
	desvio	175,8	2,1
	mediana	45,0	2,2
	Percentil 2,3	14,4	0,5
	Percentil 97,7	526,3	7,7
	máx.	900,0	9,3
	mín.	0,0	0,3
Cuenca La Colacha	media	93,5	4,3
	desvio	57,7	2,5
	mediana	77,6	3,4
	Percentil 2,3	27,9	1,6
	Percentil 97,7	223,1	10,4
	máx.	238,9	10,5
	mín.	27,0	1,5
Cuenca Arroyo Chaján	media	136,0	8,1
	desvio	116,0	4,3
	mediana	70,0	7,5
	Percentil 2,3	10,0	1,8
	Percentil 97,7	378,7	18,0
	máx.	400,0	18,0
	mín.	0,0	1,8

Comportamiento de fluoruros

En cuanto al F⁻, los “box plot” muestran un comportamiento que resalta por su gran variabilidad en la cuenca del Chaján (percentil 2,3 y 97,7% de 1,8 y 18 mg/l de F⁻ respectivamente), con una mediana de 7,5 mg/l, sin outliers y valores máximos (18 mg/l) dentro del intervalo de confianza. Esto se debe a que si bien As y F tienen alta afinidad porque ambos están relacionados a la composición mineralógica del loess, en el caso de F se ha demostrado ya que hay también una condicionante importante a partir de minerales derivados de rocas ígneas y metamórficas. Éstos, por procesos de disolución e intercambio iónico pueden aportar F al agua (Villalba, 1999, Andreazzini, 2002 y Cabrera y Blarasin, 2005) tanto en acuíferos en medio fisurado (basamento) como en materiales acuíferos no loésicos, por ejemplo paleocauces de materiales arenosos gravosos. En el caso del Chaján la alta dispersión en F se debe justamente a que es una cuenca de gran extensión que atraviesa muy diferentes ámbitos geológicos en todos los cuales se ha registrado algún tenor de F, a

diferencia de lo que ocurre con el As que estaba restringido a algunos sectores.

La cuenca del Barreal, La Colacha Los Jagüeles, la zona rural de Moldes y Mackenna presentan comportamientos similares con medianas de 2,2; 3,4; 3,6; 2,5 y 2,9 mg/l de F⁻ respectivamente, algo asimétricas con leve sesgo hacia los valores altos y aparición de outliers de hasta 9,3, 10,5, 10,6 y 12 mg/l, respectivamente, excepto Mackenna que no registra outliers. En general, todos comparten la característica de un acuífero conformado por materiales loésicos muy homogéneos a escala regional, aunque algunos datos de bajo tenor se corresponden con intercalaciones de estratos delgados de materiales más gruesos o alguna zona de recarga cercana. Alejo Ledesma y San Basilio-Monte de los Gauchos presentan similar variabilidad entre ellas, con medianas de 3,7 y 2,2 mg/l pero San Basilio muestra una caja más achatada y outliers de menor tenor lo que en términos generales demuestra menor variabilidad de sus datos, coherente con el hecho de los diversos circuitos de flujo ya mencionados para Alejo Ledesma.

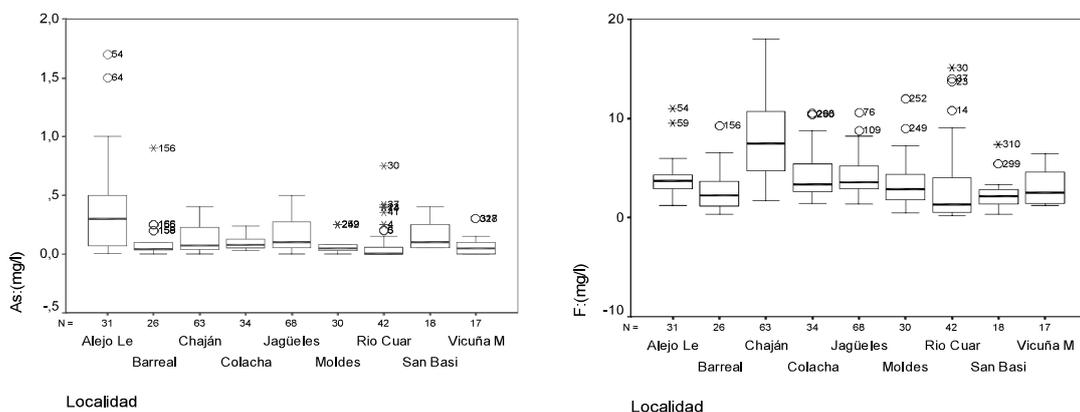


Figura 6. Diagrama de Cajas para As y F⁻

Río Cuarto se destaca por presentar una mediana cuyo valor (1,3 mg/l de F⁻) es bajo respecto de las restantes localidades, con fuerte sesgo positivo, con máximos fuera del intervalo de confianza cuyos tenores alcanzan los 15,1 mg/l. Esto se explica por la fuerte huella litológica ya explicada para Río Cuarto, aunque a diferencia de lo que ocurre para el As, los valores de F⁻ para el ambiente fluvial son más elevados (los clastos de minerales de rocas ígneas y metamórficas aportan tenores de F⁻ al agua, en el orden de 1 mg/l o menos).

Efectos de fluoruros en el agua de consumo humano al Sur de Córdoba

En áreas urbanas, algunos municipios o cooperativas de aguas, para dar solución a este grave problema, han implementado sistemas de potabilización del agua (ósmosis inversa) o han invertido en estudios hidrogeológicos exploratorios (por ejemplo, Alejandro Roca) para la búsqueda de nuevas fuentes de abastecimiento con la calidad apropiada. En otros casos, los encargados de la distribución de agua de algunas localidades, aunque conocen la mala calidad del recurso, no invierten en tecnologías ni en estudios específicos para dar solución a este problema. Ante esta situación hay pobladores, sobre todo los de bajos ingresos, que consumen el agua, ya sea por desconocimiento o aún conociendo su escasa aptitud, mientras que otros la utilizan para otros fines (lavado, riego, etc.). Tal es el caso de Moldes en donde el agua de red presenta tenores de F⁻ que superan el límite establecido para consumo humano por el CAA. Vinculado a ello se observa que niños que sólo han consumido agua de red, presentan síntomas de fluorosis dental (Fig. 7), aspecto que fue oportunamente avisado por los autores de este trabajo a la Cooperativa de aguas local y al propio Municipio.



Figura 7. Evidencia de fluorosis dental de un menor de edad de Moldes que ha consumido exclusivamente agua de red.

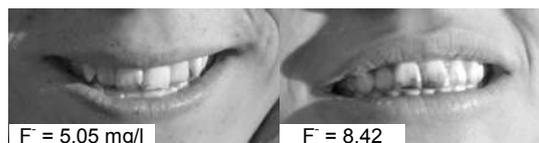


Figura 8. Evidencias de fluorosis dental en adolescentes y tenores de F⁻ del agua subterránea que consumen. Malena

En áreas rurales esta problemática es aún más preocupante ya que la mayor parte de los pobladores consume agua que no es apta y por lo tanto es necesario realizar estudios de exploración hidrogeológica para conseguir nuevas fuentes de abastecimiento que sean potables o desarrollar tecnologías de escala doméstica y económicas para el tratamiento de aguas. Si bien en el presente trabajo se acompañan los datos hidrogeológicos sólo con evidencias de fluorosis dental al Sur de Córdoba (por tratarse de un resultado en la salud más sencillo de documentar y perceptible aún por no especialistas) (Fig. 8), no implica que no haya casos de HACRE, sino que para descartarlos sería necesario contar con estadísticas y estudios epidemiológicos específicos para la zona.

CONCLUSIONES

- Se necesita una gran dosis de conocimiento geológico y geoquímico que permita entender el origen y movilidad de elementos trazas en el ambiente y sus relaciones e implicancias en la salud humana y/o animal, ya que como se ha indicado para que los elementos estén biodisponibles, primero deben estar geodisponibles.
- En relación al As y F, dos elementos ampliamente distribuidos en aguas subterráneas (en menor medida en aguas superficiales), los estudios hidrogeológicos llevados a cabo en la llanura del Sur de Córdoba permitieron determinar que su presencia está sujeta a diversos aspectos, por ejemplo litología y mineralogía del acuífero en explotación y ambiente geoquímico. En general, se ha establecido que As y F en aguas subterráneas tienen un origen relacionado a los componentes principales de los sedimentos loésicos (vidrio, minerales y fragmentos líticos volcánicos). F además puede derivar de minerales ígneos y

metamórficos. Además su disolución en el agua (geodisponibilidad) y los más altos tenores, están favorecidos por las bajas velocidades de circulación del agua subterránea, pH preferiblemente altos (7,70-8,50), ambientes oxidantes y aguas bicarbonatadas sódicas.

- Una buena aproximación al establecimiento de línea de base ambiental de la calidad del agua en una zona, es definir fondos naturales para cada elemento componente y principalmente para aquellos que generan riesgos en la salud de las personas que la consumen. En el caso de As y F, la experiencia de haber calculado el fondo natural con la mediana como parámetro más ilustrativo del valor de un componente, si bien es parte de un estudio estadístico descriptivo, permitió tener resultados de gran utilidad para comparar las medianas de muestras correspondientes a distintas localidades y la variabilidad en cada una de ellas. Así, los diagramas de caja ("box plot") permiten visualizar la variabilidad de As y F en diferentes sitios y para un mismo sitio la variabilidad en los diferentes componentes de la calidad del agua. Debe advertirse que para el cálculo se tuvo en cuenta a la muestra completa ya que estos elementos se consideran componentes naturales de la calidad del agua y no derivados de contaminación antrópica, por lo que los valores atípicos ("outliers") son parte del fondo natural de la composición del agua.

- Un aspecto a destacar es que la mediana como parámetro ilustrativo del valor característico de As en el acuífero freático resultó muy similar para todo el Sur de Córdoba entre prácticamente 0 y 100 µg/l destacándose sólo como valor más alto la mediana de Alejo Ledesma con tenor de 300 µg/l. Todas las localidades muestran sesgo positivo lo que indice abundancia de valores por encima de este valor característico y que exhiben más valores extremos o outliers aquellas en donde hay más heterogeneidad litológica y de circuitos de flujo del agua. Para F⁻, se observa mayor variabilidad de la mediana (entre 1,3 y 7,5 mg/l), destacándose la cuenca del Chaján con la más alta (7,5 mg/l) y la de Río Cuarto con la más baja (1,3 mg/l) en ambos casos determinadas por la fuerte huella litológica. Además, una característica importante de todas las muestras es la mayor variabilidad con respecto a este estadístico central.

- El estudio del recurso hídrico subterráneo al Sur de Córdoba y específicamente del estado de la calidad del agua, muestra que son numerosos los pobladores rurales y en algunos casos urbanos, que consumen aguas no aptas para bebida, en la mayoría de los casos por desconocimiento de la calidad y/o las posibles afectaciones que a la salud produce la presencia de altos tenores de sales, nitratos, As, F, etc. El agua es esencial para sostener la vida humana y los ecosistemas y debe ser considerada además de un recurso natural un derecho social. Por ello, los habitantes de la región deben tener acceso al conocimiento de la calidad del agua que consumen y a los trastornos que a la salud genera el consumo de aguas no aptas.

- La ética profesional obliga a los investigadores de diversas disciplinas a encontrar posibles soluciones a esta problemática y a poner en conocimiento de la sociedad los resultados de las investigaciones, de un modo claro y comprensible para el público en general, debiendo contar para ello con el apoyo institucional. Esto generaría el consenso necesario en la gente que obligue a los gobernantes a la toma de decisiones para una mejor calidad de vida.

- Es necesario desarrollar en la región estudios que relacionen el conocimiento hidrogeológico de las diferentes fuentes de abastecimiento (acuífero freático, confinados, semiconfinados) en cuanto a materiales que lo componen, calidad del agua, profundidades y diseños de las captaciones, etc., con las patologías que presentan los habitantes que las utilizan (aspecto que además, es variable de una región a otra). De esta manera se podrán determinar más acabadamente las relaciones entre las causas y los efectos para poder tomar las correspondientes medidas.

- Una herramienta clave en esta cuestión es incorporar y vincular en los procesos de gestión y planificación del recurso hídrico un enfoque integrado del problema en el que participen

políticos, profesionales (hidrogeólogos, médicos, trabajadores sociales, etc.), y la gente involucrada, tratando de determinar más acabadamente las relaciones causas-efectos.

- En el conocimiento que los pobladores tienen de esta problemática, juega un rol importante el periodismo, aunque la experiencia al Sur de Córdoba indica que es necesario mejorar la llegada de información a la gente, ya que aparece en muchas ocasiones muy distorsionada.

- Un instrumento importante para reducir el riesgo a la exposición de aguas de consumo no aptas es invertir en los estudios hidrogeológicos para la búsqueda de nuevas fuentes de abastecimiento de alta calidad y en el diseño de sistemas económicos que permitan el tratamiento de aguas no aptas cuando la geología del lugar no ofrece aguas de buena calidad. La provisión de agua de buena calidad, a partir de captaciones bien ubicadas y diseñadas, sobre la base de investigaciones geológicas e hidrogeológicas locales, no requiere tratamiento y es la opción más barata. En los países desarrollados, los problemas de baja calidad del agua pueden evitarse con métodos de tratamiento tecnológicamente avanzados. En los países en desarrollo, esta opción es menos probable, y los métodos de tratamiento pueden fallar por cuestiones de mantenimiento o de fondos disponibles.

- Los organismos internacionales y nacionales deberían revisar los criterios al establecer los valores límites de aptitud en agua de bebida asumiendo riesgos aceptables para diferentes tiempos de exposición compatibles con las realidades hidrogeológicas y socioeconómicas de la región, basándose en estudios epidemiológicos locales. La actualización de estos límites debería realizarse acompañados de políticas socio-económicas que permitan a los habitantes suplantar su fuente de abastecimiento, lo que evidencia la necesidad de mejorar la concreción de políticas públicas para solucionar este problema.

REFERENCIAS

- Andreazzini J.**, 2002. "Estudio de Impacto Amb. en Minería, con énfasis en los Asp. Geológ. Caso de estudio: mina fluorita Co Negros. Sa. Comechingones, Cba.". Tesis de UNRC. Inédito. 150 pp.
- Aswathanarayana U.**, 1995. *Geoenvironment, an introduction*. Balkema. Róterdam. 270 pp. ISBN 9054106085.
- Biagini R., Salvador M., de Qüerio R., Torres C., Biagini M., A. Diez**, 1993. Hidroarsenicismo crónico. Casos diagnosticados en el período 1972-1993. Arch. Arg. Dermat. 1995; 45: 47 – 52.
- Blarasin M.**, 2003. Geohidrología ambiental del Sur de Córdoba, con énfasis en la ciudad de Río Cuarto y su entorno rural. Tesis Doctoral. UNRC. Inédito.
- Cabrera A., Blarasin M.**, 2005. "Evaluación sobre posible contaminación del río Quillinzo en inmediaciones de Villa Cañada del Sauce". Informe técnico. UNRC.
- Código Alimentario Argentino**, 1994. Res.494/94. Bol.Of. N° 27.932, 1a Sección. Art. 982 modif.
- DIPAS**, 1993. Normas de calidad de aguas. Dirección Provincial de Aguas y Saneamiento.
- Edmunds W.**, 1996. Indicators in the groundwater environment of rapid environmental change. En *Geoindicators, Assessing rapid environmental changes in earth systems*. 135-150. Berger & Iams (Eds.). Balkema. Róterdam.
- Hernandez, M., L. Giacconi y N. González**, 2002. Línea de base amb. para las aguas subterf. y superf. en el área minera de Tandilia. "Groundwater and human development". ISBN 9875440639.
- Manzano M., Custodio E., Nieto P.**, 2003. El fondo de la calidad del agua subterfnea. I Sem. Hisp.-Latinoam. de temas actuales de Hidrol. Subterf. Rosario. ISBN 9506733953.
- Ng J., Wang J., Shraim A.**, 2003. A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52, 1353-1359.
- Nicolli H., Smedley P., Tullio J.**, 1997. Aguas subterfneas con altos contenidos de F, As y otros oligoelementos en el Norte de La Pampa. Congreso Internacional del Agua. Bs. As. Arg.
- Nriagu J.O.**, 1994. *Arsenic in the Environment, Parts I, Cycling and characterization*. New York. John Wiley and Sons Inc. 430 pp.
- Smedley P. and Kinniburgh D.**, 2002. Source and behaviour of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17 517-568.
- Villalba G.**, 1999. Estudio geohidroológico con énfasis en la geoquímica del fluor de la cuenca del arroyo El Talita. Dpto. Río Cuarto, Córdoba. Trabajo Final de Lic. UNRC. Inédito. 180 pp.

PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA PAMPA

Carlos J. SCHULZ^{1,2,4}, Eduardo C. CASTRO^{2,3}, Eduardo MARIÑO²

¹Facultad de Ciencias Humanas (UNLPam).

²Facultad de C. Exactas y Naturales (UNLPam).

³Comisión Provincial de Aprovechamiento Hídrico (L.P)

⁴Secretaría de Recursos Hídricos de la Pampa (L.P)

Uruguay 153, 6300 Santa Rosa, La Pampa. Argentina. Tel +54-2954-425166

E-mail: cjschulz@cpenet.com.

Resumen

La presencia de arsénico y otros elementos en las aguas para consumo humano en la Provincia de La Pampa plantean una serie de interrogantes que nos lleva a establecer nuevas líneas de razonamiento que tiendan a establecer otras pautas de control y eliminación de los mismos, en aquellos casos en que sus guarismos son superiores a los permisibles. A raíz de ello, se han llevado a cabo multitud de trabajos de investigación a fin de conocer los mecanismos de acción de este elemento, ya sea por exceso o por defecto. Se plantea así una cuestión muy difícil de resolver al tratar de definir zonas con distintos valores de estos elementos, por la complejidad antes descritas, o sea tanto horizontal como verticales, aunque hay áreas que sobresalen del resto por su elevado contenido como son Arata, Luan Toro, Conelo, norte de Santa Rosa, etc. (Schulz y Lastiri, 1992). Por otra parte es casi imposible poder lograr una definición clara y concisa del comportamiento del arsénico en el agua subterránea, pero si podemos deducir que generalmente en acuíferos cercanos a la superficie (freáticos) las aguas son de excelente calidad, salvo por los elevados tenores de este elemento. Por el contrario en aguas alojadas en profundidad y principalmente las separadas por una capa impermeable se observa una disminución del contenido de estos, aunque se nota un incremento en sulfatos y dureza. Ejemplos de la anarquía de patrones hidrogeológicos e hidroquímicos que presenta el arsénico en nuestro medio, tanto en lo que respecta a su distribución areal como vertical, se verifican en casos en que en un mismo sector se pueden localizar valores de 0,05 mg/l en la parte superior del acuífero y 0,30 mg/l en profundidad o exactamente el fenómeno a la inversa. Asimismo, también es importante determinar en que estado de valencia se encuentra, si como arsénico trivalente o pentavalente, ya que de ello depende en gran parte su nocividad o toxicidad que afecta a la salud humana. anárquico

Palabras claves: La Pampa, arsénico, hidroquímica

Abstract

Groundwater is the main consumption resource in La Pampa Province. In spite of this dependence and the economic limitations, this resource is the main element for the development in the area. Urban areas have water services. Most areas in our province can't obtain potable water because of high arsenic and fluorine contents exceed the regulated values. Water exploitation is extremely restricted being very difficult to found resources of adequate quality due to the unpredictable behavior of arsenic distribution in vertical and horizontal dimensions as well as in relation to geomorphology, hydrogeology or lithology.

Keywords: La Pampa, arsenic, hydrochemistry

INTRODUCCIÓN

A efectos de la localización de las actividades humanas, el agua ha de considerarse desde tres puntos de vista: como recurso, como medio receptor de residuos y como ecosistema. Desde el punto de vista del recurso, el agua debe ser inventariada fundamentalmente en términos de cantidad y calidad en función al uso que se le destine.

Se ha definido a la calidad del agua como resultado de dos mecanismos principales: 1) las acciones antrópicas y 2) la dinámica del ciclo hidrológico, y de sus interacciones en el espacio y en el tiempo. Por tanto, la gestión de la calidad de las aguas debe considerar ambos mecanismos que puedan ser descritos como procesos estocásticos, en la medida que uno u otro mecanismo estén gobernados por las leyes de cambio. Así, la calidad del agua, desde una perspectiva amplia de gestión, pueda ser considerada como una variable aleatoria. La calidad del agua, como calidad ambiental, debe ser interpretada en clave humana. (Castro et al., 1997).

Hay elementos en el agua subterránea, tales como el arsénico y otros que, cuando su presencia supera determinados límites, se convierten en tóxicos, en tanto que su ausencia también origina inconvenientes en la salud.

El agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de toda la Provincia de La Pampa, gran parte de la Provincia de Córdoba y prácticamente todo el Oeste Bonaerense. Ello significa que tales áreas dependen casi exclusivamente de este recurso que constituye un elemento primordial para el sustento y desarrollo de la misma (Schulz et al., 1998).

Extensas regiones de las tres provincias mencionadas ven disminuidas las posibilidades de obtener agua potable por presentarse éstas con elevados contenidos principalmente de arsénico, Flúor y Vanadio, lo que las hace no aptas para el consumo humano.

El problema del arsénico en el agua de bebida se viene tratando en Argentina desde hace varios años cuando epidemiólogos de Córdoba y otras provincias de ese país evidenciaron y asociaron la enfermedad del HACRE (daños a la piel) con la presencia del arsénico en el agua de bebida.

EL AGUA POTABLE EN LA PROVINCIA DE LA PAMPA

La cobertura de los servicios alcanzaba a fines de la década del '80 al 70% de la población, con una fuerte tendencia al crecimiento dado por la construcción de las obras de abastecimiento de agua potable en las dos ciudades más grandes de nuestra Provincia, tales como Santa Rosa y General Pico, donde se localizaba el 80% de la población sin suministro de agua.

De acuerdo a los datos suministrados por la Dirección de Estadísticas y Censos de La Pampa a la fecha la población total provincial se estima en aproximadamente 300.000 habitantes, con 277.497 urbanos, de los cuales Santa Rosa tiene 100.000 y General Pico 50.000, lo que implica que más de la mitad de la población urbana habita en estas dos ciudades, confirmándose la tendencia nacional a la concentración en los centros más poblados determinando un total de 258.072 conexiones, que representa un porcentaje de cobertura cercano al 93 %, mientras que el resto habita en el sector rural dependiendo también casi exclusivamente de estos acuíferos.

La explotación se encuentra sumamente restringida por el contenido de los elementos arsénico, flúor y vanadio. Representa un alto grado de complejidad poder delimitar zonas con distintos valores, ya que su comportamiento es distinto según se lo considere en su distribución horizontal o vertical.

Es importante destacar que son numerosas las áreas que sobresalen del resto por su elevado contenido arsénico, todas ellas ubicadas en el sector centro-este de la provincia concordantes con la misma región hídrica del oeste de Buenos Aires, sur de Córdoba y sureste de San Luís y análogas con la presencia del Acuífero Pampeano (Fig. 1) (Schulz et al., 2002).

No obstante lo citado precedentemente, también se presenta en menores cantidades en otras zonas y departamento de la provincia, coexistiendo con sectores acuíferos portadores de aguas de muy buena calidad, fundamentalmente aquellas ligadas a áreas arenosas, de médanos o de recarga, de donde se extrae el agua para los servicios de provisión. En aquellos casos que las poblaciones no tienen la posibilidad de tener agua de buena calidad, cuentan con plantas de tratamiento por el sistema de ósmosis inversa para consumo humano.

Los sistemas de saneamiento, agua potable y cloacas, son en la actualidad importantes reflejos del grado de desarrollo de una sociedad y la falta de estos trae aparejado importantes problemas que derivan en enfermedades de origen hídrico, de allí la importancia de la participación comunitaria.

La prestación de los servicios de provisión de agua la hacen las cooperativas en mas del 80% de los casos, y los municipios y/o Comisiones de Fomento al resto de la población. La calidad del agua que se consume es un dato de enorme significación dado que es muy frecuente la presencia en exceso de flúor y arsénico en los acuíferos disponibles para su explotación. La falta de disponibilidad de fuentes alternativas de explotación ha llevado a buscar otras soluciones para mejorar la calidad del agua de consumo.

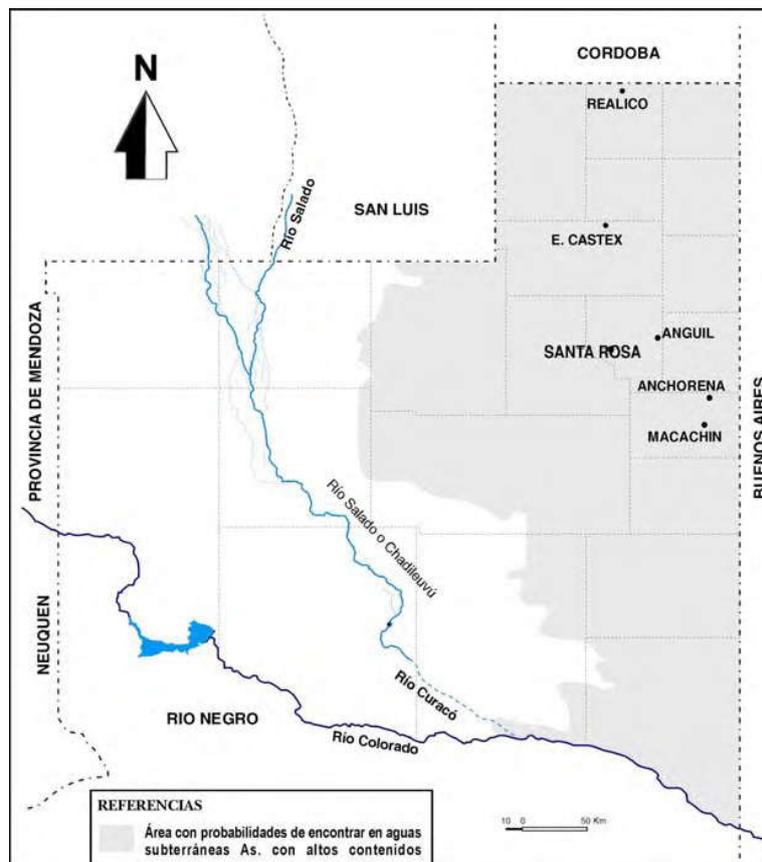


Figura 1. Ubicación del área problemática.

En forma permanente, el organismo de aplicación provincial realiza exploraciones a fin de detectar acuíferos aceptables y cuando ello no es posible, se trata de instalar plantas de tratamiento a través del proceso de ósmosis Inversa para producir agua potable solo para consumo humano. Dichas plantas son de tipo modular, efectuándose la distribución a través de envases inviolables a cada usuario (Castro et al., 1997)

EL ARSÉNICO EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

El comportamiento generalmente errático del arsénico demuestra la complejidad extrema sobre la determinación de su presencia y su predicción. Existen serias dificultades para relacionar las variaciones de las concentraciones de estos elementos con los restantes iones mayoritarios en el agua debido a la anarquía de patrones de distribución en los acuíferos.

No obstante hay dos factores condicionantes que hacen a la presencia o no de este elemento e inclusive de otros tales como selenio, uranio, vanadio, etc. (Nicolli et al., 1997), tales como **el espacio**, distribuido en tres aspectos fundamentales que son: a) factores climáticos, b) factores geológicos (estructurales y litológicos) y c) geomorfología, y **el tiempo**, dependiente del primer factor, fundamentalmente de la lluvia (Schulz et al., 2002).

El principal almacén hidrogeológico de la región, con carácter predominantemente acuitado, lo constituye la formación Cerro Azul (Linares et al., 1980) y a la que podría asignarse una edad del Mioceno Superior (Goin et al., 2000). Ésta se caracteriza por constituir una secuencia sedimentaria integrada por arenas muy finas y limosas, en sus términos superiores, en tanto que en profundidad se hace más limosa hasta limo-arcillosa. Esta formación está cubierta por una capa arenosa eólica de espesor variable de granulometría gruesa en la base y de fina a media en la mayor parte del perfil. En algunos sectores esta capa tiene una potencia muy reducida y no participa como roca almacén del agua subterránea pero incide fundamentalmente en el proceso de infiltración del agua de lluvia.

Si bien el escurrimiento subterráneo regional es hacia el este, la configuración geomorfológica expuesta determina distintas situaciones en cuanto a la dinámica del agua subterránea. Las formas elevadas del relieve se comportan como áreas de recarga, en tanto que las depresiones de ubicación intermedanas actúan como áreas de descarga, formando lagunas o bañados, permanentes o temporales. Las áreas de conducción se localizan en los sectores intermedios entre los anteriores, tienen un relieve predominantemente llano y pendiente oriental. Las áreas de recarga constituyen importantes acuíferos para la región, algunos de ellos objetos de explotación intensiva o parcial, para la atención de servicios públicos de provisión de agua potable. Su baja salinidad y contenido aceptable de elementos perniciosos se extiende solamente hasta profundidades de 25 ó 30 m, más allá de las cuales, si bien se mantiene un contenido salino apropiado, se hace notorio el incremento, tanto del flúor como del arsénico. Las aguas de descarga, por el contrario, resultan en muchos sectores, prácticamente inaprovechables, tanto por los elevados tenores salinos o por excesos marcados de los oligoelementos mencionados, aun en aguas de moderada salinidad.

En las Figuras 2, 3 y 4 podemos observar la variación del contenido de arsénico en los pozos de explotación de tres localidades, Realicó, Eduardo Castex y Macachín. Si bien estos pozos tienen la ascendencia de la explotación de agua potable por las distintas localidades creemos que esta extracción no tiene influencia sobre la recarga del mismo. No obstante estas variaciones son de carácter preliminar ya que pueden tener errores analíticos o de muestreo. La variación espacial constituye un rasgo característico. La distribución de los pozos con más alto contenido de arsénico no parece responder a ningún patrón de agrupamiento. Esta característica podría atribuirse a una multiplicidad de factores (climáticos, hidroquímicos, litológicos e hidráulicos) y también a la acción combinada de todos o algunos de ellos (Schulz et al., 1998).

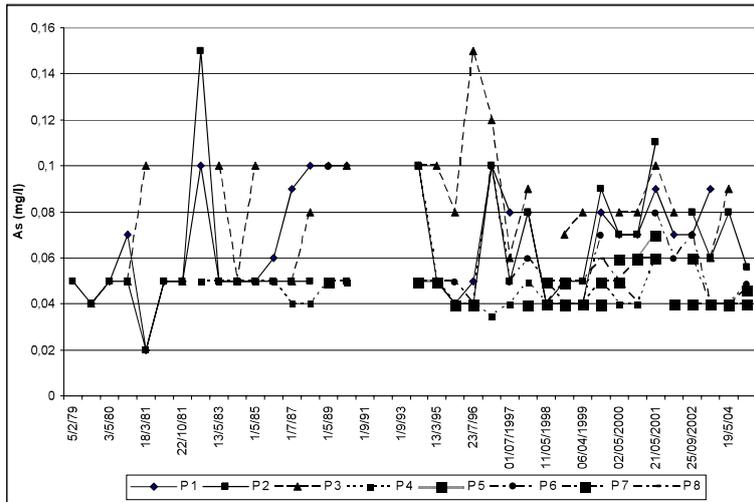


Figura 2. Evolución en el contenido de As en Macachín.

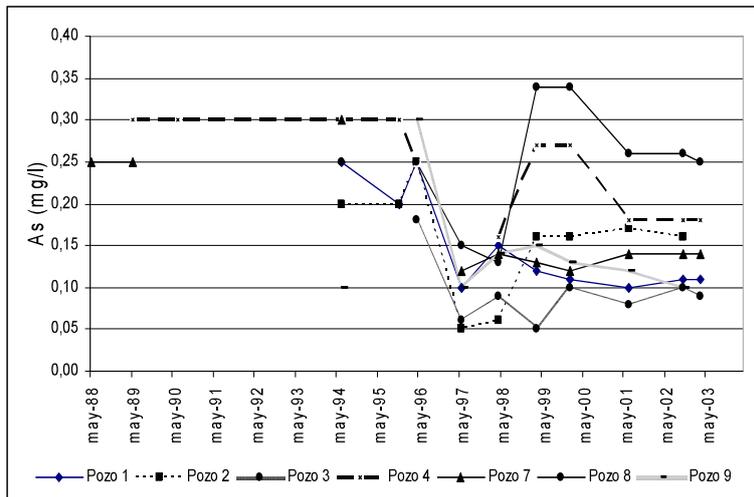


Figura 3. Evolución en el contenido de As en Eduardo Castex.

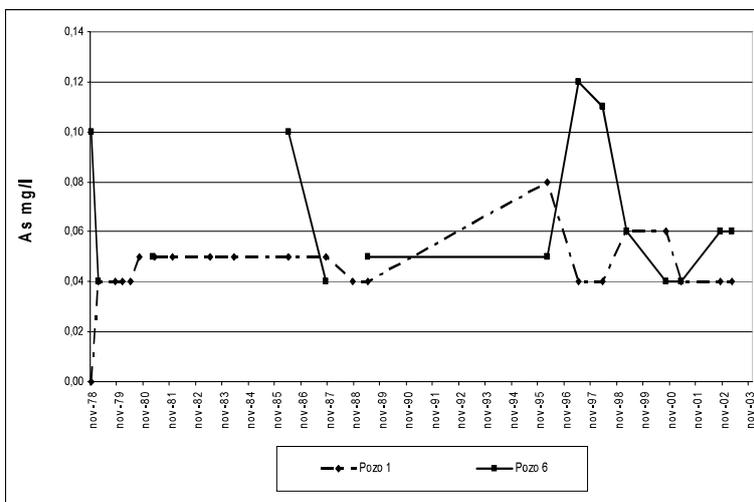


Figura 4. Evolución en el contenido de As en Realicó.

Si se tiene en cuenta que la roca base que da origen a los sedimentos que forman el acuífero del cual se extraerá agua, es lógico suponer que pueda contener minerales con cantidades importantes y que contengan arsénico y además que potencialmente puedan ser liberados al flujo subterráneo.

El comportamiento generalmente errático del arsénico demuestra la complejidad extrema sobre la determinación de su presencia y su predicción. Existen serias dificultades para relacionar las variaciones de las concentraciones de este elemento con los restantes iones mayoritarios en el agua, debido a la anarquía de patrones de distribución en los acuíferos (Schulz et al., 2001). Si puede citarse que las variables principales que definen el mayor o menor grado de interacción del arsénico con el medio sólido, son: el pH, la solubilidad de minerales portadores de arsénico y la composición de las soluciones percolantes (Schulz y Lastiri, 1992).

El análisis de los datos suministrados por la perforación de la localidad de Anchorena (La Pampa), sirven para una aproximación al comportamiento hidroquímico en sentido vertical. De allí surge (Figura 5) que para los tres primeros niveles ensayados se verifica una estratificación hidroquímica que podríamos denominarla normal, con aumento de la salinidad en profundidad, acompañado por un ablandamiento del agua y un consecuente incremento del arsénico. Como se observa, en el nivel más profundo no se mantiene esa tendencia, lo que se atribuye a que se trataría de una zona de mezcla entre los dos niveles acuíferos presentes en la región (Schulz et al., 2002).

En la perforación de la localidad de Anguil (Figura 6), a la inversa del ejemplo anterior, hay una marcada disminución en los contenidos de arsénico hasta los 55 metros, a partir de los cuales se hace casi homogéneo hasta el final. En cuanto a la dureza, calcio y magnesio, se verifica un incremento progresivo y a los 55 y 80 metros se producen cambios más o menos bruscos aumentando la concentración (Castro y Tullio, 1989).

Por otra parte se ha comparado en dos localidades, Macachín situada en el centro este de la Provincia y Realicó al norte de la misma, las concentraciones de arsénico con la de distintos iones presentes en el agua subterránea. Los datos fueron suministrados por la Administración Provincial del Agua de La Pampa. Podemos observar una tendencia positiva en su relación con el flúor, bicarbonatos, sulfatos, pH la salinidad, y levemente negativa para la dureza, todos estos para Macachín. Por otra parte, en Realicó observamos una tendencia negativa para los bicarbonatos, pH y dureza.

Esta anarquía de patrones de comportamiento del arsénico, puede de alguna manera explicarse mediante el concepto del equilibrio parcial o local postulado por Kraynov et al. (1980) que indica que un sistema que regionalmente se encuentra en desequilibrio (como es el caso de acuíferos de nuestra provincia), puede ser dividido o sectorizado en varias partes menores o celdas que cumplen con la condición de equilibrio químico en un momento dado. Esta zona mas pequeñas que se encuentran en equilibrio local, no están en equilibrio entre sí, lo que reflejaría el estado de desequilibrio general del sistema hidroquímico mayor.

Esta situación podría explicar, en alguna manera, los desequilibrios que presentan algunos acuíferos en nuestra provincia cuando en muy poca distancia y a las mismas profundidades, las variaciones del arsénico son por demás significativas como para interpretarse y relacionarlas solamente a variaciones temporales ó al producto de los efectos de las precipitaciones y/o explotaciones.

EVOLUCION HIDROGEOQUIMICA EN PROFUNDIDAD

Anguil (La Pampa)

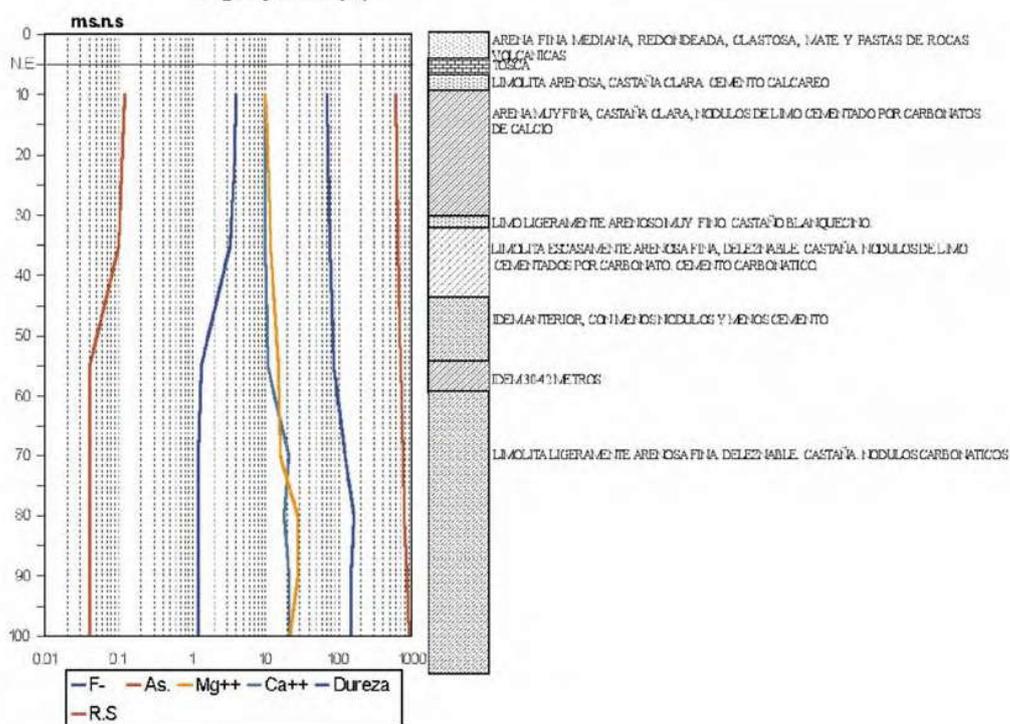


Figura 5. Evolución hidroquímica en profundidad para Anchorena (valores expresados en mg/l).

EVOLUCION HIDROQUIMICA EN PROFUNDIDAD

Anchorena (La Pampa)

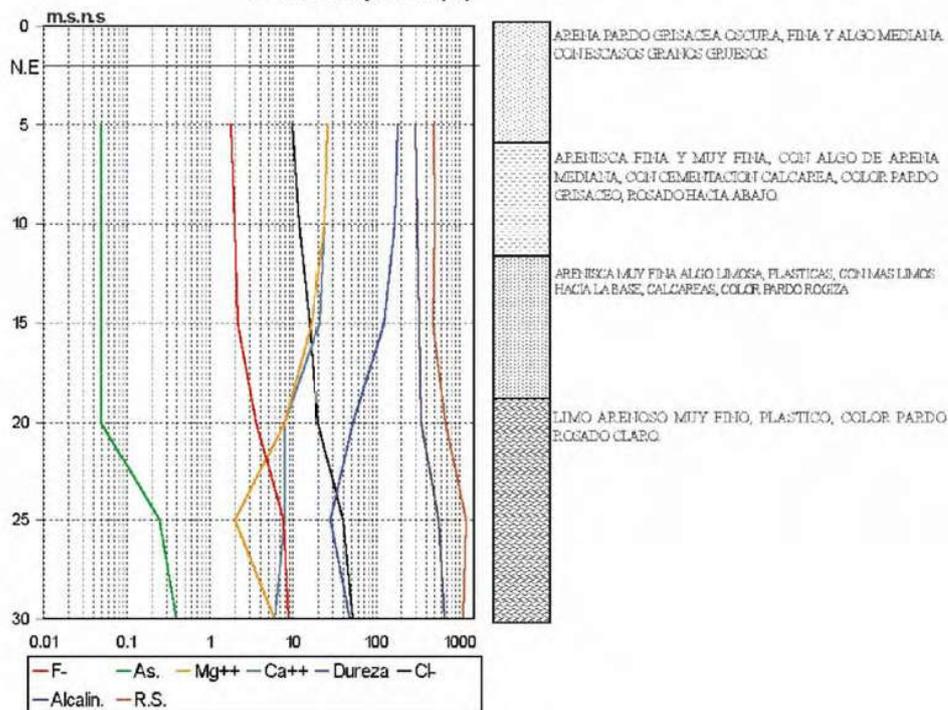


Figura 6. Evolución hidroquímica en profundidad para Anguil (valores expresados en mg/l).

Por lo expuesto, no resulta para nada sencillo, ni geoquímica ni hidrogeoquímicamente, establecer los mecanismos que gobiernan el aporte de sales por parte de los sedimentos que conforman la zona no saturada (ZNS) y zona saturada (ZS), ni el tiempo de contacto entre el agua y el material que la contiene. En este fenómeno y a criterio de los autores, deben contemplarse además una serie de factores y parámetros, tales como la alterabilidad de los materiales ante el disolvente universal, las condiciones climáticas, la química de las aguas de recarga, los tiempos de contacto, la sinuosidad del camino recorrido, los procesos biológicos que se han llevado a cabo en su transcurso, los parámetros hidrogeológicos tales como la transmisividad, permeabilidad, coeficiente de almacenamiento, etc., todos factores éstos que escapan a los propósitos del presente trabajo.

Finalmente y para concluir con este punto, el estudio de la hidrogeoquímica del arsénico en el área en cuestión debe abordarse con preferencia en la discriminación detallada de la estratificación hidroquímica y de los procesos modificadores actuantes durante la infiltración. A partir de estos conceptos es de destacar que los estudios hidrogeológicos, con especial énfasis en la hidroquímica son de mucha importancia, ya que el conocimiento detallado de una zona implicaría sumar o restar importantes volúmenes de agua de reservas estimadas, permitiendo de esta manera evitar la mala explotación del recurso que en última instancia afectaría su marco de sustentabilidad.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

- Las conclusiones que se mencionan son un resumen, ya que el total de las mismas se puede encontrar en las publicaciones mencionadas anteriormente.
- Se puede afirmar, en función de los datos expuestos, que vastos sectores del centro-este de La Pampa presentan aguas subterráneas con elevados tenores de arsénico. Este inconveniente se ve agravado en función de que el arsénico se presenta en forma cuantitativamente muy heterogénea y su distribución varía en forma vertical y horizontal.
- La configuración geomorfológica expuesta determina distintas situaciones en cuanto a la dinámica del agua subterránea. Las formas elevadas del relieve se comportan como áreas de recarga, en tanto que las depresiones de ubicación intermedanasas actúan como áreas de descarga, formando lagunas o bañados, permanentes o temporales. Las áreas de conducción se localizan en los sectores intermedios entre los anteriores, tienen un relieve predominantemente llano y pendiente oriental.
- La mayor incertidumbre de la evolución química, se manifiesta en sentido vertical, pues presenta una estratificación hidroquímica muy pronunciada. Concordante con ello, se observa con cierta recurrencia que en zonas de rápida infiltración (zonas medanosas) el arsénico se presenta en bajas cantidades, aumentando en el sentido de flujo y en los niveles inferiores del acuífero madre (pampeano). Por lo contrario en otros sectores, donde el cordón medanoso es sumamente escaso o no existe, puede ocurrir lo opuesto.
- Se evidencia, aunque de manera genérica que, de acuerdo a las distintas regiones geomorfológicas estudiadas, encontramos patrones hidrogeoquímicos distintos con relaciones iónicas diferentes que evidencian otros sistemas de control ya sea hidráulico, litológico, etc. Este efecto es notable en algunos lugares, tanto en sentido lateral como vertical.
- No hay un patrón que controle la relación del arsénico con los demás iones. Su comportamiento se resume a las particularidades locales.

- La presencia del arsénico no tiene relación con las características hidrogeológicas regionales, sino más bien parece estar relacionadas con particularidades de tipo local.
- El mecanismo que controla la disolución del arsénico es una combinación de factores de velocidad de flujo (hidráulicos) y reacciones físico-químicas con la superficie del mineral en mayor medida.
- No existe relación ni patrones hidrogeoquímicos que nos permitan relacionar, con rigurosidad científica, el comportamiento homogéneo o sistemático, con otros iones presentes en las aguas.
- Lo expuesto, aunque surgido de manera preliminar, resalta la necesidad de tomar medidas preventivas y apoyar las investigaciones, serias y profundas, sobre el particular. Es necesario encontrar vías y medios adecuados para difundir la información básica tendiente a crear conciencia sobre la naturaleza de toda esta problemática.

BIBLIOGRAFIA

- Castro E., Schulz C.**, 1997. Caracterización Hidrogeoquímica de las Aguas Subterráneas de la Provincia de La Pampa. Diagnóstico del flúor y arsénico. Trabajo de Investigación de la Facultad de Ciencias Humanas de la UNLPam. Inédito. 130 pp.
- Castro E., Tullio J.**, 1989. Estudio Hidrogeológico Anguil-Catriló. Etapa II del Plan Director Agua Potable y S. Ambiental de Santa Rosa. Dirección Recursos Hídricos. APA. Santa Rosa, La Pampa.
- Dirección de Estadística y Censo de La Pampa, 2005. Censo de 2005. Referencia URL: <http://www.lapampa.gov.ar/> [Consulta: 15 de septie,bre de 2005].
- Goin F., Montalvo C.I., Visconti G.**, 2000. Los marsupiales (Mammalia) del Mioceno Superior de la Formación Cerro Azul (provincia de La Pampa, Argentina). Estudios Geológicos, 56 (1-2), 101-126.
- Kraynov S., Ryzhenko B., Shvarov Y., Vasilikova I., Kraynova L.**, 1980. Hydrodynamic conditions for computer simulation of physicochemical interactions in a water-rock system in hydrochemical forecasting: Application to CaF₂ with solutions of various compositions. Geochem. Internat. 17(3), 17-29.
- Linares E., Llambías E.J., Latorre C.O.**, 1980. Geología de la provincia de la Pampa, República Argentina y geocronología de sus rocas metamórficas y eruptivas. Asociación Geológica Argentina, Revista, XXXV (1), 87-146.
- Malán J.**, 1981. Aspectos Geohidrológicos mas salientes de la Provincia de la Pampa. 1º Jornadas de Geología de la Provincia de La Pampa. Fascículo 5. Universidad Nacional de La Pampa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Santa Rosa. La Pampa.
- Nicolli H., Smedley P., Tullio J.**, 1997. Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As y otros oligoelementos en el norte de La Pampa. En: Actas del Congreso Internacional del Agua. Buenos Aires, Argentina.
- Schulz C., Lastiri N.**, 1992. Sobre Flúor y arsénico. El Agua en La Pampa. Revista de la Administración Provincial del Agua N° 1 y 2. Santa Rosa. La Pampa.
- Schulz C., Castro E., Mariño E.**, 1998. El Agua Potable en la Provincia de La Pampa. Consecuencias por problemas en Flúor y arsénico. Actas de la 2º Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio. Instituto de Geología y Minería. Universidad Nacional de Jujuy, pp. 43-55.
- Schulz C., Castro E., Mariño E., Dalmaso G.**, 2002. El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por presencia de arsénico. Work Shop sobre arsénico en Aguas Subterráneas. XXXII Congreso Internacional de Hidrología Subterránea y V Congreso Latinoamericano de Aguas Subterráneas. Asociación Internacional de Hidrogeólogos y Asociación Latinoamericana de Hidrología Subterránea para el Desarrollo, Mar del Plata, 21-25 de Octubre de 2002.

EL ARSÉNICO EN LAS AGUAS TERMALES DEL SUR DE LA CUENCA DEL RÍO SALÍ, TUCUMÁN, ARGENTINA

G. GALINDO¹, J.L. FERNÁNDEZ-TURIEL², D. GIMENO³

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires - CONICET, Pabellón II, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina. grigace@gl.fcen.uba.ar

²Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, CSIC, Solé i Sabaris s/n, 08028 Barcelona, España

³Fac. de Geología, Universitat de Barcelona, Martí I Franquès s/n, 08028 Barcelona, España

Resumen

Se ha evaluado la distribución del arsénico en las aguas superficiales y subterráneas del sur de la cuenca del Río Salí en la Provincia de Tucumán, Argentina. Se muestrearon 47 pozos y 11 aguas superficiales. Existe una amplia variación composicional que va desde aguas superficiales y subterráneas de tipo bicarbonatado-cálcico a aguas subterráneas termales de tipo sulfatado-sódico. Se han modelado las interacciones entre las aguas superficiales y las aguas subterráneas atermas y termales. La recarga subterránea se produce mediante aguas superficiales que se infiltran desde el W-SW y el N. Las concentraciones de arsénico varían entre 1 y 125 µg/l en las aguas superficiales y subterráneas. Un 24% de las muestras supera los 50 µg/l de As (umbral máximo del Código Alimentario Argentino de 1994); un 57% tiene entre 10 (valor máximo recomendado por la OMS para aguas destinadas a consumo humano) y 50 µg/l de As; y un 19% muestra concentraciones inferiores a 10 µg/l. Las concentraciones más elevadas se concentran en el campo geotérmico del borde oriental y meridional de la cuenca. El arsénico tiende a mostrar un comportamiento geoquímico conservativo, lo que de confirmarse podría convertirlo en un trazador de gran interés en los procesos hidrogeológicos regionales. No está correlacionado con Fe, Mn y Al. En cambio, tiende a mostrar una buena correlación con B, Mo y V. El origen del arsénico no está relacionado con la recarga actual de la cuenca. La reconstrucción paleogeográfica y, particularmente, la paleohidrológica durante el Holoceno serán claves en la constatación del origen del arsénico no sólo en la cuenca estudiada sino en toda la Llanura Chaco-Pampeana.

Palabras claves: arsénico, campo geotérmico, Tucumán, Argentina

Abstract

Forty-seven wells and 11 surface waters were sampled to analyze the arsenic distribution in the Sali river southern watershed (Tucuman Province, Argentina). Water composition varies from bicarbonate-calcium type in surface and athermal groundwater to sulfate-sodium type in thermal groundwater. Interactions among surface and athermal and thermal groundwater have been modeled. Surface waters from W-SW and N recharge the basin aquifers. Arsenic concentration ranges between 1 and 125 µg/l in surface and groundwater. A 24% of samples exceeds 50 µg/l of As (Argentinean standard for drinking water), 57% is between 10 (maximum value in drinking water recommended by WHO) and 50 µg/l, and 19% shows concentrations lower than 10 µg/l. Higher concentrations occur in the geothermal field located in the eastern and southern basin borders. Arsenic seems to show a conservative geochemical behavior. The confirmation of such feature could result in a very interesting regional hydrogeological tracer. Arsenic is not correlated to Fe, Mn and Al. However, it is correlated to B, Mo and V. Arsenic source is unrelated to present recharge basin pathways. The paleogeographical and, particularly, paleohydrological Holocene reconstruction seem to be key factors to understand the arsenic source not only for the study basin but also for the Chaco-Pampean Plain.

Keywords: arsenic, geothermal field, Tucuman, Argentina

INTRODUCCIÓN

El área estudiada de la Llanura Oriental tucumana se ubica aproximadamente entre los 27°10'-27°50'S y 64°50'-65°40'W. Es una depresión estructural rellena con una secuencia sedimentaria cenozoica de gran espesor (Pomposiello et al., 2000) y forma parte de la cuenca hidrográfica del río Salí (Tineo, 1987; Tineo et al., 1998). Está limitada al oeste por el sistema del Aconquija (5500 m); al este por la sierra de Guasayán (600 m) en la provincia de Santiago del Estero y en el sudoeste y sur por las Sierras del Sudoeste y el macizo de Ancasti, provincia de Catamarca; todas pertenecientes al Sistema de las Sierras Pampeanas (Fig. 1). En la parte sur de esta planicie se ubica un campo geotérmico de baja temperatura (30-50°C) en el que existen un gran número de pozos semisurgentes y surgentes en un área de alrededor de 3200 km² (Stappenbeck, 1915; Iglesias et al., 1989, 1990; Vergara et al., 1998; SEGEMAR, 2000). El clima en la llanura es templado y la temperatura anual promedio es de 19° C. La precipitación disminuye gradualmente hacia el SE desde 1200 mm/año en las sierras a 500 mm/año en el área de Río Hondo.

El conocimiento de la estratigrafía de la cuenca sedimentaria está basado en la información suministrada por estudios geofísicos, perforaciones y la observación de las unidades aflorantes en los bordes de cuenca. Sobre un basamento ígneo-metamórfico del Precámbrico-Paleozoico inferior, se disponen discordantemente secuencias marinas y lacustres del Mioceno. La información de perforaciones y geofísica (Pomposiello et al., 2002) permite inferir que los sedimentos Miocenos se encuentran entre 700 y 2500 m de profundidad. Se trata de limos y arcillas de color rojizo con importantes secuencias evaporíticas (halita, yeso y sulfato de sodio) y de limolitas verdes y margas gris verdosas (Bossi y Gavriloff, 1998). Los sedimentos Miocenos albergan el Acuífero Salado o Inferior. Sobre estos materiales se han depositado arenas cuarzosas y arcillas pardo rojizas a pardo amarillentas de origen fluvial, con un espesor variable de 350 a 700 m y edad Pliocena. Estas series Pliocenas alojan el Acuífero Termal Surgente, con temperaturas entre 30 °C y 50 °C. Durante el Cuaternario se desarrollaron grandes conos aluviales, provenientes de las sierras del oeste y sudeste. Los materiales Pleistocenos son limo-arcillosos, loessoides, rojizos a pardo rojizos, con espesores entre 200 y 400 m e incluyen acuíferos de buena calidad. Los sedimentos Holocenos están constituidos por arcillas parduzcas con arenas, gravas cuarzo-líticas, con un espesor de 150 m, contiene acuíferos de excelentes caudales y calidad. Esta cuenca hidrográfica cuenta con una densa red de ríos y arroyos permanentes que drenan hacia el Embalse de Río Hondo (Galindo et al., 2001; Fernández-Turiel et al., 2003). En cambio, en la zona más baja de la llanura los drenajes son más deficientes por la escasa pendiente. El extremo sur de la cuenca recibe los aportes de los ríos Huacra-San Francisco, El Abra y Ovanta, que nacen en territorio catamarqueño y forman importantes depósitos de abanicos aluviales (Tineo et al., 1998).

La recarga se produce en las sierras por la infiltración de las precipitaciones (lluvia y nieve). Las aguas subterráneas circulan en dos direcciones preferenciales de oeste-este y sudoeste-noreste; mientras que la descarga se produce mediante las perforaciones con niveles positivos. El agua meteórica que alimenta la cuenca artesiana desciende hasta alcanzar niveles profundos, en donde se mezcla con fluidos calientes que se mueven a lo largo de fallas por encima de la fuente de calor regional. La anomalía térmica regional se relaciona con un adelgazamiento de la corteza sin volcanismo (Pomposiello et al., 2000). En estas condiciones, el agua se energiza por la alta presión y temperatura e interacciona con las rocas del relleno sedimentarios de la cuenca. El resultado son fluidos que pueden llegar a alcanzar 135 °C.

El objetivo de este trabajo es evaluar las aguas superficiales y subterráneas del Sur de la cuenca del Río Salí respecto al arsénico para determinar los factores que controlan su distribución.

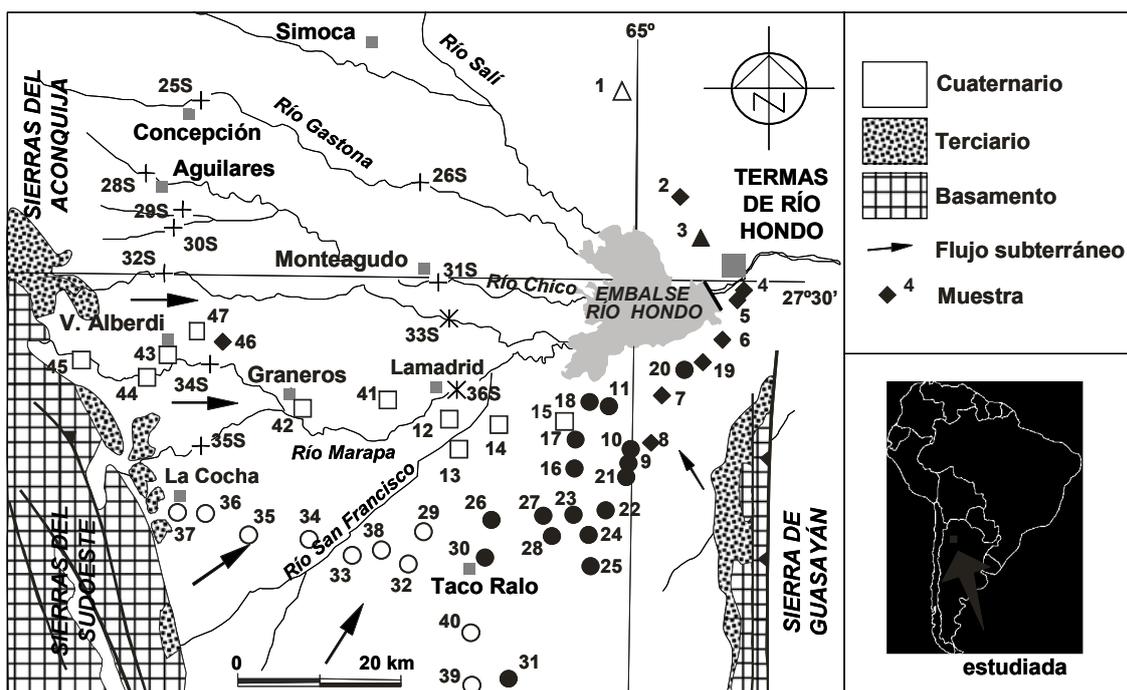


Figura 1. Área estudiada. Los símbolos de las muestras se explican en la Figura 2.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se muestrearon 47 perforaciones en áreas rurales y urbanas y 11 muestras de aguas superficiales (Fig. 1). Estas aguas se usan para abastecimiento a la población rural, tanto para consumo humano como para las actividades agropecuarias.

En el campo se determinaron temperatura, pH y conductividad específica. Los parámetros químicos mayoritarios y trazas se determinaron mediante espectrometría de masas y de emisión óptica con fuentes de plasma acoplado por inducción (ICP-MS e ICP-OES) y potenciometría de electrodos específicos: Ca, Mg, Na, K, Si, Cl, SO_4 , HCO_3 , Li, Be, B, Al, P, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th y U. Asimismo se determinaron en las aguas subterráneas los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ por espectrometría de masas de relaciones isotópicas.

En este trabajo se adoptó el criterio de agua termal indicado en el Catálogo de Manifestaciones Termales de la República Argentina (SEGEMAR, 2000), donde se entiende por agua termal “aquella que emerge de la superficie de la Tierra a una temperatura que supera en 10 °C como mínimo a la temperatura media anual de la comarca en la que halla situada”. Siguiendo este criterio, en el área estudiada las aguas termales son todas aquellas cuya temperatura sea superior a 29 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al observar en su conjunto la composición de las aguas muestreadas en el diagrama $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)]$ vs. $[(\text{HCO}_3^-) - (\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})]$ de Chadha (1999) (Fig. 2), lo primero que se constata es una amplia variación composicional que va desde aguas superficiales y subterráneas de tipo bicarbonatado-cálcico a aguas subterráneas termales de tipo sulfatado-sódico.

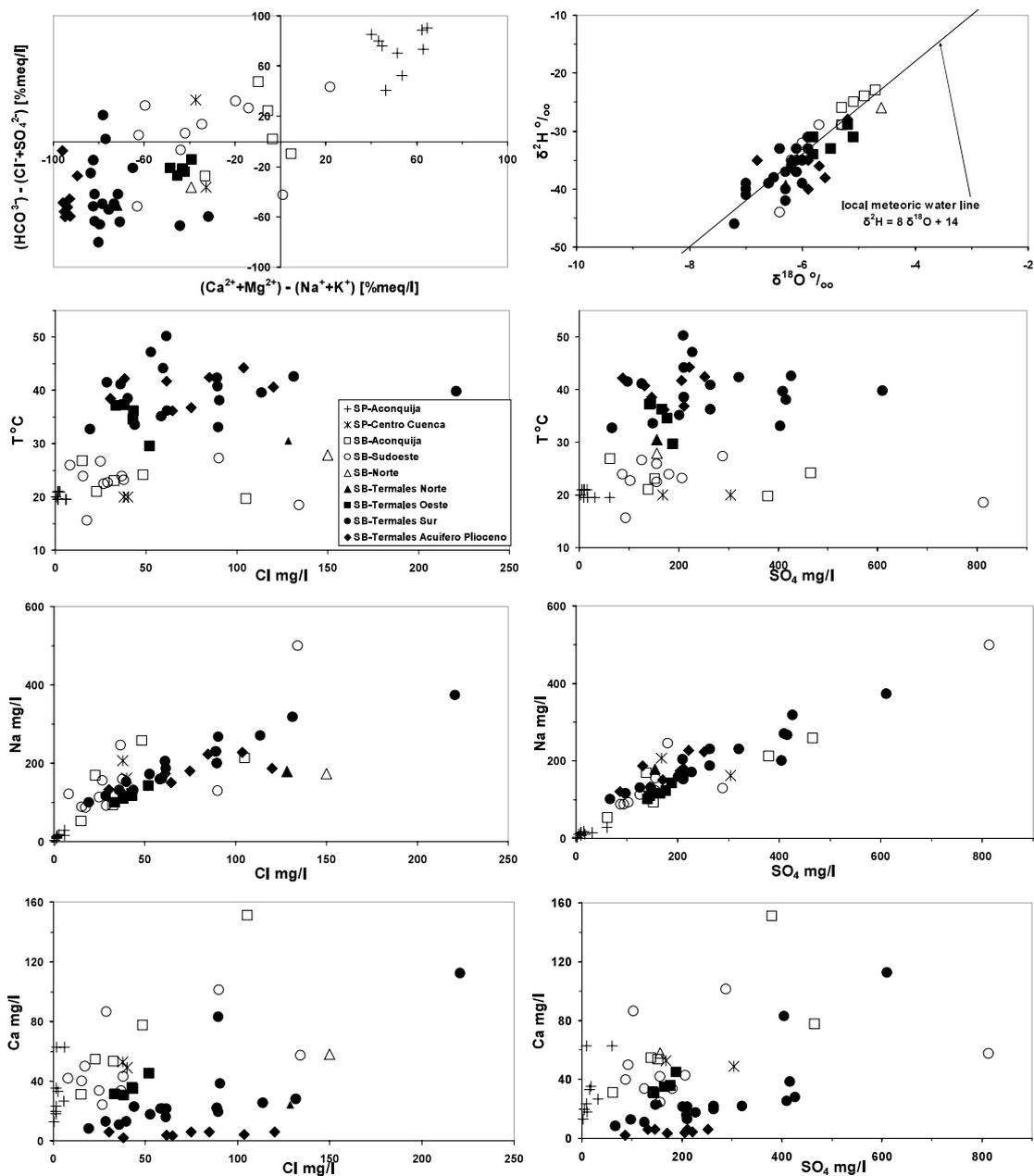


Figura 2. Variación de algunos parámetros hidroquímicos en las aguas estudiadas.

Tomando en consideración el quimismo del agua, si son superficiales (SP) o subterráneas (SB), si son o no termales y la posición geográfica se ha elaborado un modelo conceptual que explica las variaciones observadas (Fig. 3). Las aguas superficiales se infiltran desde el W-SW y el N. El agua del oeste procedente de la Sierra del Aconquija (muestras del Subgrupo SP-Aconquija) se infiltra en el acuífero Cuaternario (Subgrupo SB-Aconquija) y también continúa su recorrido por distintos ríos hacia el centro de la cuenca. En este recorrido la evaporación transforma el quimismo del agua (Subgrupo SP-Centro Cuenca). El agua superficial se va infiltrando y se mezcla con el agua subterránea del acuífero Cuaternario. Siguiendo el flujo subterráneo y estando ya en el campo geotérmico, comienza a experimentar el incremento de la temperatura y evoluciona a agua termal de la parte occidental del campo geotérmico (SB-Termales Oeste). El efecto del progresivo incremento de la temperatura de este agua y su recorrido por el relleno sedimentario de la cuenca hace

que adquiera el quimismo de las aguas termales del sur de la cuenca (Subgrupo SB-Termales Sur). En el campo composicional del Subgrupo SB-Termales Sur acaba convergiendo también la recarga del sudoeste, tras atravesar el acuífero Cuaternario sur-occidental (Subgrupo SB-Sudoeste). Finalmente adquieren la composición del Subgrupo SB-Termales del Acuífero Plioceno.

Respecto a la recarga de las aguas subterráneas con aportes desde el norte, el quimismo del agua es distinto. El origen del agua es también meteórico (ver gráfico $\delta^{18}\text{O}-\delta^2\text{H}$ en Fig. 2). La región septentrional es llana, la red de drenaje está mal desarrollada y las aguas meteóricas no tienen un gran recorrido superficial. La interacción con el medio geológico les proporciona una huella hidroquímica distinta a la de las aguas de las Sierras del Aconquija y del Sudoeste. Se infiltran (Subgrupo SB-Norte) y fluyen hacia el sur hacia el campo geotérmico, evolucionando al quimismo del Subgrupo SB-Termales Norte y, finalmente, al del Subgrupo SB-Termales del Acuífero Plioceno.

En cuanto a los parámetros hidroquímicos mayoritarios, el Na presenta una correlación positiva con Cl^- y SO_4^{2-} (Fig. 2). La disolución de las evaporitas (yeso, sulfato sódico, halita) presentes en el relleno de la cuenca explicaría esta situación. En cambio, K, Mg y Ca no muestran tendencias bien definidas respecto a tales aniones. Los valores más bajos de Ca y Mg se presentan en las muestras SB-Termales del Acuífero Plioceno, así como las de HCO_3^- . Estas aguas están saturadas respecto a calcita y su quimismo parece estar controlado por la reacción del carbonato cálcico. Es probable que en estas condiciones la calcita llegue a precipitar, lo que explicaría la disminución de las concentraciones de Ca y HCO_3^- , junto con las de Mg y Sr.

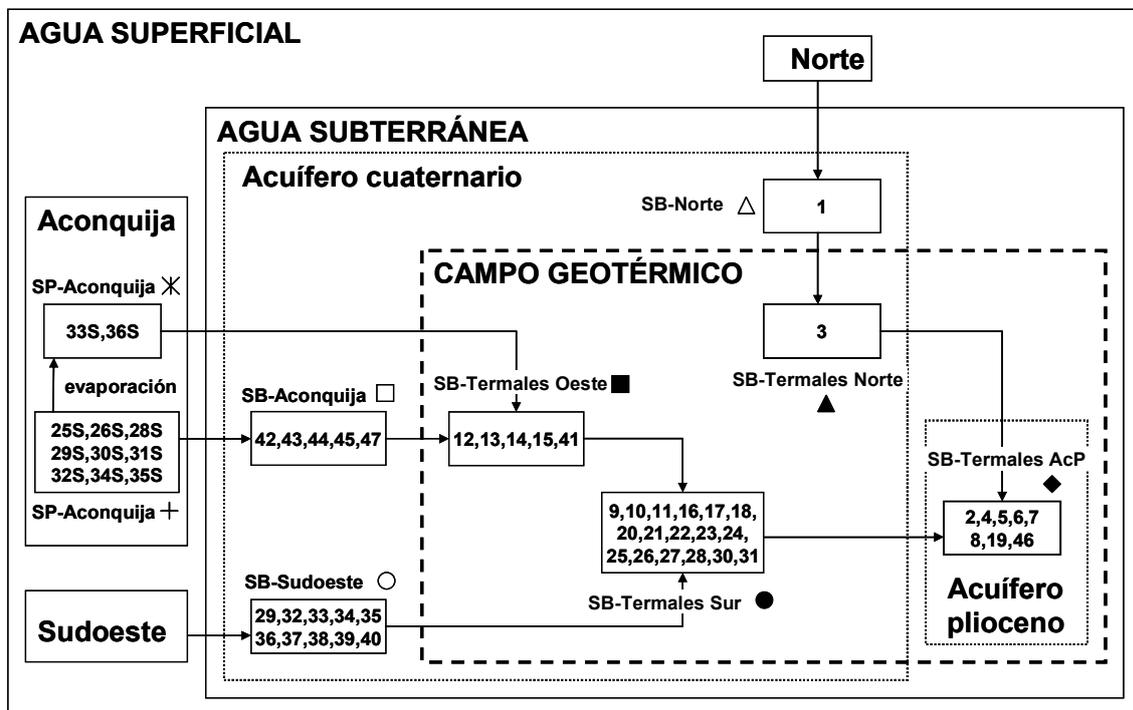


Figura 3. Modelo conceptual de las relaciones entre aguas superficiales y subterráneas atermales y termales.

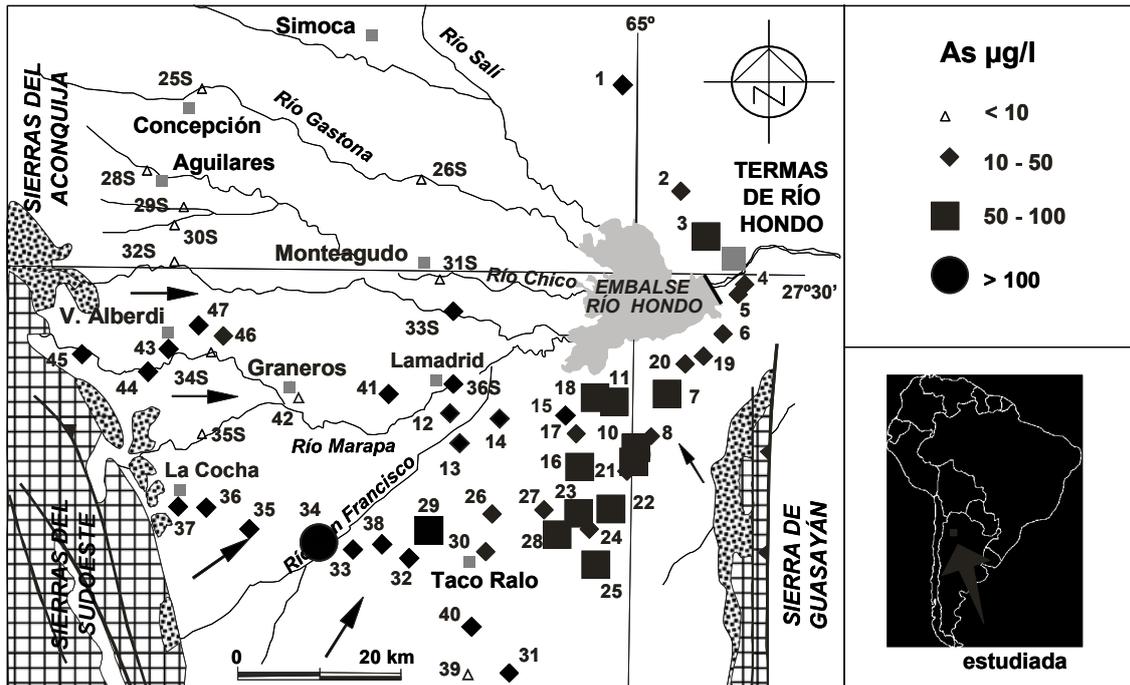


Figura 4. Distribución de las concentraciones de arsénico.

Las concentraciones de arsénico varían entre 1 y 125 µg/l. Estas concentraciones son manifiestamente más bajas que las encontradas en otras regiones con aguas subterráneas arsenicales, como por ejemplo en las provincias de Córdoba y La Pampa (Nicolli et al., 1989; Smedley et al., 2002). De las 58 muestras tomadas, un 19% mostraron concentraciones inferiores a 10 µg/l, un 57% la tenían entre 10 y 50 µg/l y en un 24% superaban 50 µg/l (Tabla 1). Es decir, las muestras superan mayoritariamente (81%) los valores máximos recomendados por la OMS para aguas destinadas a consumo humano (10 µg/l As; WHO, 2004) y un 24% la legislación argentina (50 µg/l As; MSA-ANMAT, 2005). La distribución regional muestra como las concentraciones más elevadas se concentran hacia la zona de termalismo, que es en el este del área estudiada y, en menor medida, hacia el sur de la cuenca (Fig. 4). Este aspecto se refleja en la mayor concentración de arsénico observada en las aguas subterráneas termales, particularmente en los Subgrupos SB-Termal del Acuífero Plioceno y SB-Termal Sur. En un gráfico temperatura del agua versus concentración de arsénico puede comprobarse como en las aguas termales esta concentración es aproximadamente doble que en las aguas atermal (Fig. 5).

Tabla 1. Mediana, mínimo y máximo de las concentraciones de arsénico. Calidad del agua respecto a los valores máximos recomendados por la OMS (10 µg/l As; WHO, 2005) y la legislación argentina (50 µg/l As; MSA-ANMAT, 2005).

	Mediana µg/l As	Mínimo µg/l As	Máximo µg/l As	Muestras <10 µg/l As	Muestras 10 a 50 µg/l As	Muestras >50 µg/l As
Aguas superficiales	3	1	41	9	2	0
Aguas subterráneas atermal	23	5	125	2	17	2
Aguas subterráneas termales	48	21	75	0	14	12
Total				11	33	14

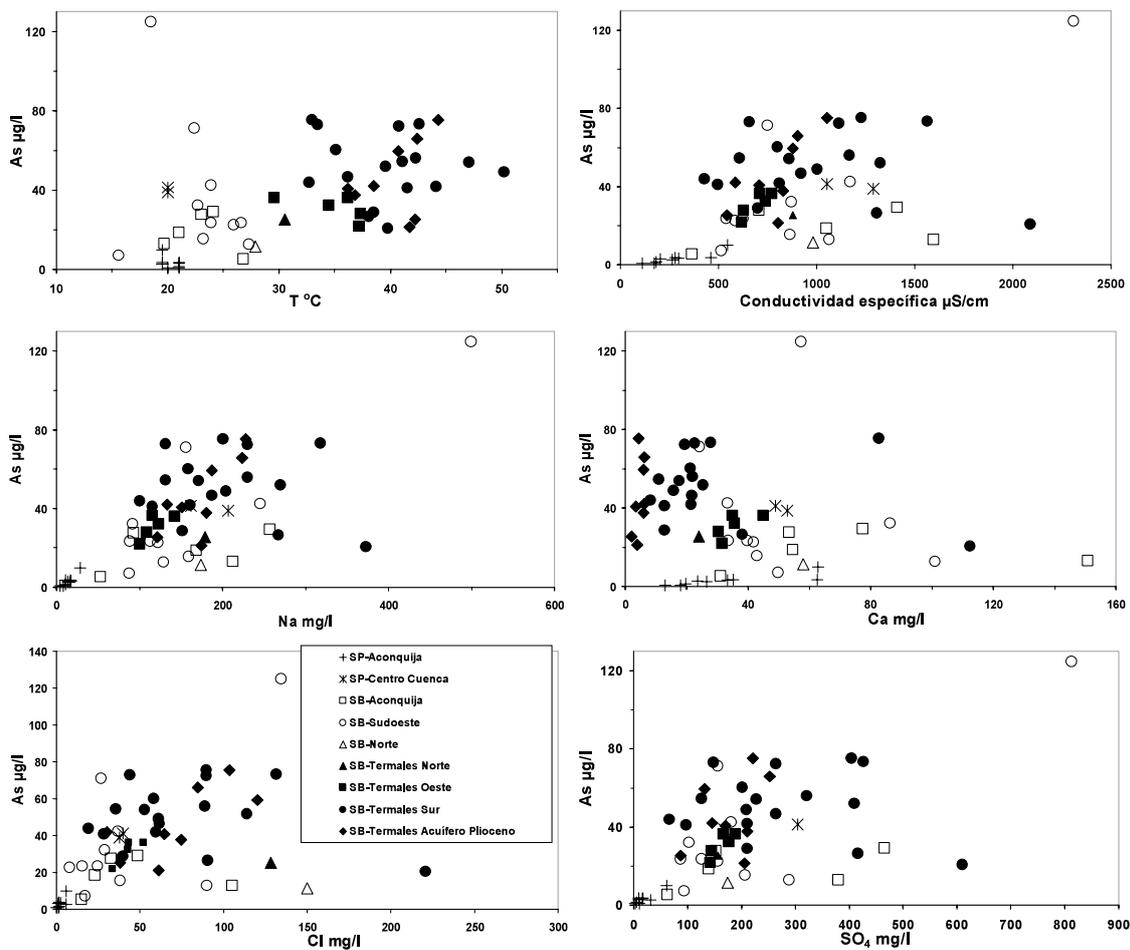


Figura 5. Variación de algunos parámetros vs. arsénico en las aguas estudiadas.

Las muestras superficiales son las que tienen concentraciones más bajas de arsénico. Estas aguas superficiales y las subterráneas más directamente influidas por ellas se distinguen bien del resto en todos los diagramas de As versus prácticamente cualquier parámetro que se considere. La tendencia general es a incrementar la concentración de As al mismo tiempo que se incrementa la de otros parámetros mayoritarios, pero mostrando una acentuada dispersión de puntos para las aguas subterráneas (Fig. 5). Una excepción destacable es el caso del Ca. En las aguas superficiales muestra una tendencia de correlación positiva respecto al As, pero en cambio tiende a ser negativa para las aguas subterráneas. El arsénico tiende a comportarse como un elemento conservativo y el gráfico Ca-As reflejaría la remoción de Ca del agua subterránea. Lo mismo se observa para HCO_3^- , Mg y Sr. El resultado sería la precipitación de calcita.

En relación a otros elementos minoritarios y trazas, la correlación es inexistente con Fe, Mn y Al, de forma similar a las observaciones realizadas en aguas subterráneas de La Pampa (Smedley et al., 2002). La similitud con tales aguas también se da en algunos de los elementos correlacionables como B, V y Mo (Fig. 5), pero no se cumple en el caso del U, que en la cuenca tucumana estudiada no se correlaciona bien con el As. Por otra parte, no disponemos de datos de F para verificar su correlación con el As, aunque otros autores indican este hecho en áreas próximas al norte (Blesa et al., 2002).

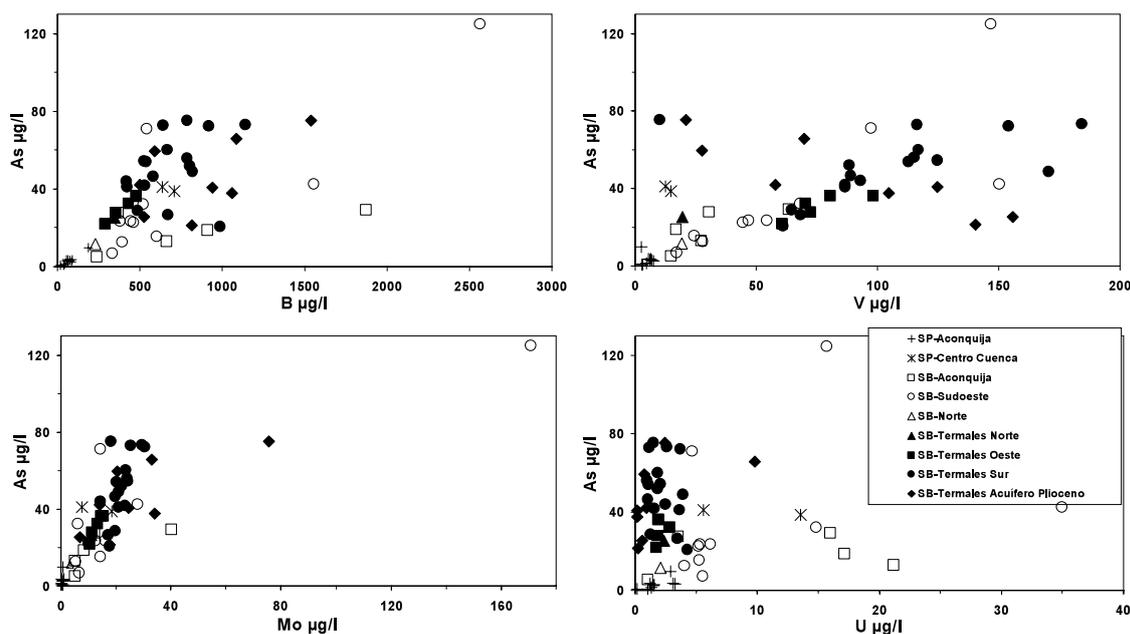


Figura 5. Continuación.

Los diagramas de As vs. B, Mo y V reflejarían también el carácter conservativo de este elemento, que se vería obliterado por la interacción del agua con los sedimentos que rellenan la cuenca, bien por la fijación de elementos al sedimento (como en el caso del Ca), bien por su transferencia al agua, tal como parece suceder en ocasiones para el B (Fig. 5). En el caso del V parece que ambas situaciones, fijación en el sedimento y liberación al agua, se dan en diferentes muestras a escala de la cuenca. De confirmarse este aspecto, el arsénico se convertiría en un trazador de gran interés en el seguimiento de los procesos hidrogeológicos regionales.

El origen del arsénico es controvertido. Por una parte, está claro que en la actualidad el arsénico no está siendo aportado por las aguas superficiales del W y SW. Tampoco el Río Salí lleva en la actualidad concentraciones elevadas de este elemento (Fernández-Turiel et al., 2003). Se dispone así de unas aguas subterráneas con relativos altos contenidos de arsénico, pero sin recarga actual con arsénico. Una posible explicación es que el arsénico provenga de la meteorización de materiales volcánicos incorporados por vía atmosférica al sedimento que conforma el acuífero (niveles de cenizas, loess con vidrio volcánico). Los volcanes parentales se hallarían en la Zona Volcánica Central de la Cordillera de los Andes. Esta fuente de arsénico ha sido propuesta reiteradamente para explicar las aguas arsenicales de la Llanura Chaco-Pampeana. Una posible alternativa al aporte atmosférico y subsecuente meteorización es el aporte por aguas superficiales desde la misma zona de los Andes (Fernández Turiel et al., 2005). El arsénico junto con elementos como el B o el V llegarían en forma disuelta desde las áreas fuentes en las que el incremento de actividad magmática e hidrotermalismo asociado, favorecidos por la última deglaciación, habrían aportado estos elementos al ambiente superficial. Los procesos hidrológicos durante el Holoceno serían así clave en la distribución del arsénico a escala regional.

CONCLUSIONES

Las concentraciones de arsénico varían entre 1 y 125 µg/l en las aguas superficiales y subterráneas, atermales y termales, del sur de la cuenca del río Salí. Un 24% de las muestras (total=58) supera los 50 µg/l de As (umbral máximo del Código Alimentario

Argentino de 1994); un 57% tiene entre 10 (valor máximo recomendado por la OMS para aguas destinadas a consumo humano) y 50 µg/l de As; y un 19% muestra concentraciones inferiores a 10 µg/l.

Las concentraciones más elevadas se concentran en el campo geotérmico del borde oriental y meridional de la cuenca. Este aspecto se refleja en la mayor concentración de arsénico observada en las aguas subterráneas termales, particularmente en los Subgrupos SB-Termales del Acuífero Plioceno y SB-Termales Sur.

La interacción de las aguas subterráneas atermales y termales con el sedimento que conforma el acuífero se manifiesta en el incremento de la concentración de Na, Cl y SO₄²⁻ en el agua por disolución de evaporitas y la disminución de Ca, Mg, HCO₃⁻ y Sr posiblemente por precipitación de calcita. El arsénico se mantiene al margen de estos procesos y tiende a mostrar un comportamiento conservativo, lo que de confirmarse podría convertirlo en un trazador de gran interés en los procesos hidrogeológicos regionales. No está correlacionado con Fe, Mn y Al. En cambio, tiende a mostrar una buena correlación con B, Mo y V.

El origen del arsénico es controvertido, pero en cualquier caso no relacionado con la recarga actual de la cuenca. Las aguas superficiales provenientes de las Sierras del Aconquija en el oeste y de las Sierras del Sudoeste aportan contenidos muy bajos de arsénico. Una hipótesis es que haya entrado a las aguas subterráneas a través de la meteorización de material volcánico procedente de la Cordillera de los Andes e incorporado en la secuencia sedimentaria por vía atmosférica. Otra hipótesis es que haya llegado ya en forma disuelta a través de las aguas superficiales durante el Holoceno desde la misma zona de los Andes. La reconstrucción paleogeográfica y, particularmente, la paleohidrológica serán claves en la constatación del origen del arsénico no sólo en la cuenca estudiada sino en toda la Llanura Chaco-Pampeana.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Dra. C. Dapeña y la Dra. M.C. Pomposiello de INGEIS por su inestimable colaboración en los trabajos analíticos.

REFERENCIAS

- Blesa M.A., García M.G., Hidalgo M.V.**, 2002. Argentina. In: Litter M., Relevamiento de comunidades rurales de América latina para la aplicación de tecnologías económicas para la potabilización de aguas – Proyecto OEA AE 141/2001. CNEA, Buenos Aires, pp. 10-23. http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/aqua-pura/3_archivos/relevamiento1.pdf [Consulta: 20/06/2005].
- Bossi G.E., Gavriloff I.J.**, 1998. Terciario – Estratigrafía, bioestratigrafía y paleontología. In: Gianfrancisco M., Puchulu M.E., Durango de Cabrera J., Aceñolaza G. (eds.), Geología de Tucumán. Public. Esp., Colegio de Graduados en Ciencias Geológicas de Tucumán, Tucumán, 2ª edición, 87-110.
- Chadha D.K.**, 1999. A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeology Journal*, 7: 431-439.
- Fernández-Turiel J. L., Pérez-Miranda C., Almada G.H., Medina M.E., Riviere C.A., Gordillo M.A.** 2003. Surface Water Quality for the Salí River watershed in NW Argentina. *Env. Geol.*, 43(8), 941-949.
- Fernández-Turiel J.L., Galindo G., Parada M.A., Gimeno D., García-Vallès M., Saavedra J.**, 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea -IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 25-28 octubre 2005. Argentina.

- Galindo G., Fernández Turiel J.L., García J., Tineo A.**, 2001. Contribución al conocimiento de elementos trazas en el sistema hidrogeológico del río Lules (Prov. de Tucumán, Argentina). III^o Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio. I^a Reunión de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio del Area del Mercosur. Mar del Plata, Buenos Aires. Ed.: Julio Luis del Río. Publicado en CD-ROM Interactivo. ISBN: 987-544-003-5.
- Iglesias E., Tineo A., Durán M., Verma M., García J., Falcón C., Barragán M.**, 1989. Geochemical survey of the Llanura Tucumana Geothermal Area, Argentina. Geothermal Resources Council Transactions, 13, 165-171.
- Iglesias E.R., Tineo A., Duran M., Verma M., Garcia J., Barragan R.M., Falcon J.C.**, 1990. Temperature distribution of underground waters in the Llanura Tucumana geothermal area Argentina. Geothermal Resources Council Transactions, 15, 55-61.
- MSA-ANMAT** (Ministerio de Salud y Ambiente – Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica), 2005. Código Alimentario Argentino-Capitulo XII - Bebidas Hidricas, Agua y Agua Gasificada - Agua Potable - Artículo 982 - (Res Msys N° 494 Del 7.07.94). <http://www.anmat.gov.ar/principal.html> [Consulta: 20/06/2005].
- Nicolli H.B., Suriano J.M., Peral M.A.G., Ferpozzi L.H., Baleani O.A.**, 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace-elements in an area of the Pampa, Province Of Cordoba, Argentina. Environ. Geol. Water Sci., 14(1), 3-16.
- Pomposiello M.C., Galindo G., Sainato C.**, 2000. Modelo geotérmico y evaluación del recurso en la llanura Tucumana-Santiagueña. XX Reunión Científica de la Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas. Pp. 175-179.
- Pomposiello M.C., Favetto A., Sainato C., Booker J., Li S.H.**, 2002. Imaging the sedimentary basin of the Tucuman Plain in the Northern Pampean Ranges. J. Appl. Geophys, 49(1), 47-58.
- SEGEMAR**, 2000. Catálogo de manifestaciones termales de la República Argentina (Jujuy, Salta, Catamarca, Tucumán, Santiago del Estero, La Rioja y San Juan). Vol. 1 – Región Noroeste.
- Smedley P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O.**, 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. Appl. Geochem., 17(3), 259-284.
- Stappenbeck R.**, 1915. Las aguas subterráneas del Sur de la Provincia de Tucumán, Boletín Oficial de la Casa Gobierno de la Provincia de Tucumán, 17: 1-37.
- Tineo A.** 1987. Características geológicas de la cuenca geotermal de la Llanura Tucumana., Argentina. Proc. International Symposium on Development and Exploitation of Geothermal Resources, Instituto de Investigaciones Eléctricas / Commission of European Communities. Cuernavaca, México. 332-337.
- Tineo A., Falcón C., García J., D'Urso C., Galindo G., Rodríguez G.**, 1998. Hidrogeología. In: Gianfrancisco M., Puchulu M.E., Durango de Cabrera J., Aceñolaza G. (eds.), Geología de Tucumán. Public. Esp., Colegio de Graduados en Ciencias Geológicas de Tucumán, Tucumán, 2^a edición, 259-274.
- Vergara G.A., Hidalgo M.V., Balegno de Vergara M.T., Masmut M.P.**, 1998. Corte geotérmico transversal de la provincia de Tucumán – Perfil geotermométrico entre Juan bautista Alberdi y Villa de Río Hondo. In: Gianfrancisco M., Puchulu M.E., Durango de Cabrera J., Aceñolaza G. (eds.), Geología de Tucumán. Public. Esp., Colegio de Graduados en Ciencias Geológicas de Tucumán, Tucumán, 2^a edición, 161.178.
- WHO** (World Health Organization), 2004. Guidelines for drinking-water quality. Volume 1, Recommendations. 3rd edition. 515 pp.

VARIACIÓN TEMPORAL DE LOS CONTENIDOS DE ARSÉNICO EN LA BATERÍA DE POZOS QUE ABASTECE A GENERAL PICO, LA PAMPA, ARGENTINA

Melina MEDUS¹, Eduardo E. MARIÑO¹, Carlos J. SCHULZ^{1,2}

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UNLPam. Uruguay 151, Santa Rosa, La Pampa. E-mail: melimedus@hotmail.com

²Facultad de Ciencias Humanas- UNLPam. Cnel. Gil 353, Santa Rosa, La Pampa

RESUMEN

El área de estudio comprende una porción del denominado acuífero de General Pico-Dorila, donde se distribuye una batería de 50 perforaciones que abastecen de agua potable a la primera de las localidades mencionadas, aunque la calidad del suministro se ve condicionada por la presencia de significativos tenores de arsénico. El objetivo de este trabajo se orienta a analizar la variación temporal de los valores de arsénico en los pozos del sistema de abastecimiento y a identificar las principales variables que la controlan. Los datos hidroquímicos utilizados en éste trabajo fueron provistos por el Laboratorio de Calidad de Aguas del ente prestador del servicio (CORPICO). Los muestreos fueron realizados mensualmente, en la totalidad de la batería de pozos, durante los años 2000, 2001 y 2002 y las determinaciones se realizaron según métodos analíticos estandarizados. Se observó una variación temporal en los contenidos de arsénico que aparece en el historial de la mayoría de las perforaciones analizadas y se expone a través de dos casos representativos. Tales variaciones estarían relacionadas con características hidrogeológicas puntuales que se potencian con el efecto producido por el régimen de explotación al que es sometido cada pozo. Así, podría establecerse una relación entre los caudales extraídos de los pozos estudiados y la variabilidad temporal de las concentraciones de arsénico.

Palabras clave: arsénico, variación temporal, régimen de explotación

ABSTRACT

This study belongs to the exploitation area of General Pico-Dorila aquifer where 50 boreholes are distributed, which extract groundwater for urban consumption although the water quality is restricted by high levels of arsenic. This paper analyse temporal variations of arsenic values in the boreholes and it trend to identify the main factors that control the variability. Hydrochemical data were provided from CORPICO Water Quality Control Laboratory. Water samples were obtained monthly between 2000 and 2002 and chemical parameters were determined by standard analytical methods. Temporal variations in arsenic contents were observed in the majority of boreholes and it is showed through two representative cases. This variability is related to local hydrogeological conditions and also to the pumping rate of each hole. Last relationship is notable especially in periods of high water consumption.

Keywords: arsenic, temporal variability, pumping rate

INTRODUCCIÓN

El agua, no sólo es un elemento imprescindible para el mantenimiento de la vida, sino que forma parte esencial de la inmensa mayoría de las actividades del hombre. Ambos aspectos otorgan especial importancia a los problemas ambientales vinculados a la misma (Balestri, 1998).

En la provincia de La Pampa, el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento humano. Ello significa que el consumo provincial depende casi exclusivamente de este recurso, que aun con limitaciones económicas coyunturales, constituye un elemento primordial para el desarrollo de la misma (Schulz et al., 2001).

En la mayor parte de la provincia, con excepción de su extremo oeste, los ambientes medanosos constituyen los principales reservorios del agua subterránea que se aloja en sedimentos con un comportamiento hidráulico variable, desde netamente acuífero hasta acuitardo. En estas zonas, de interés por tratarse de fuentes para el abastecimiento urbano y rural, surgen limitaciones derivadas de la calidad de sus aguas y los estudios exploratorios muestran una variabilidad espacial significativa de la configuración química y de la presencia en distintas concentraciones de elementos perjudiciales para la salud humana, tales como flúor y arsénico (Mariño, 2003).

Este trabajo se orienta a analizar la variación temporal de los valores de arsénico en los pozos del sistema de abastecimiento y a identificar las principales variables que la controlan.

El área de estudio comprende una porción del acuífero General Pico-Dorila, el cual se localiza en el noreste de la provincia de La Pampa y abastece de agua potable a la ciudad de General Pico (Figura 1). La zona fue objeto de numerosos estudios hidrogeológicos como los realizados por Orlandini (1951), Larrechea (1966) y (1969), Comité de Investigación de Aguas Subterráneas (1970), Consultora del Plata-Ingemar SRL (1973), Sisul (1976), Malán (1980) y (1983), Consorcio EIH y ENE-I (1987), Consultora A.H. Risiga y Asoc. (1988) y Mariño (2003). Otros trabajos más específicos en su enfoque temático, son los realizados por Gai y Gatto Cáceres (1996), Mariño y Bonorino (1996), Gai y Hernández (1999), Balestri (1998), Dalmaso (1998), Dalmaso et al. (1999, 2000 y 2001).

CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA

La ciudad de General Pico está comprendida en la denominada “Región Hídrica Subhúmeda Seca” (Cano et al., 1980). De acuerdo a datos del campo anexo del INTA, para el período 1990-2002, los promedios anuales de precipitación y temperatura son de 877 mm y 16°C, respectivamente.

Desde el punto de vista edafológico (Cano et al., 1980), el área de estudio está ubicada dentro de la Unidad Cartográfica denominada “Planicie medanosa ondulada”. Los suelos se han clasificado como: “Haplustoles énticos, familia arenosa, mixta, térmica”, estimándose que cubren un 80% de la superficie de la Unidad, y “Ustipsamment típico, familia silíceo, térmica”, que ocupan el resto del área.

Las características geomorfológicas del área permiten incluirla en la “Subregión de las Planicies Medanosas” (Cano et al., 1980) o en la “Llanura Pampeana de Modelado Eólico Superimpuesto” (Calmels, 1996). El relieve suavemente ondulado responde a la acción de un proceso eólico, de acumulación y deflación, que depositó y modeló una cubierta arenosa de espesor variable.

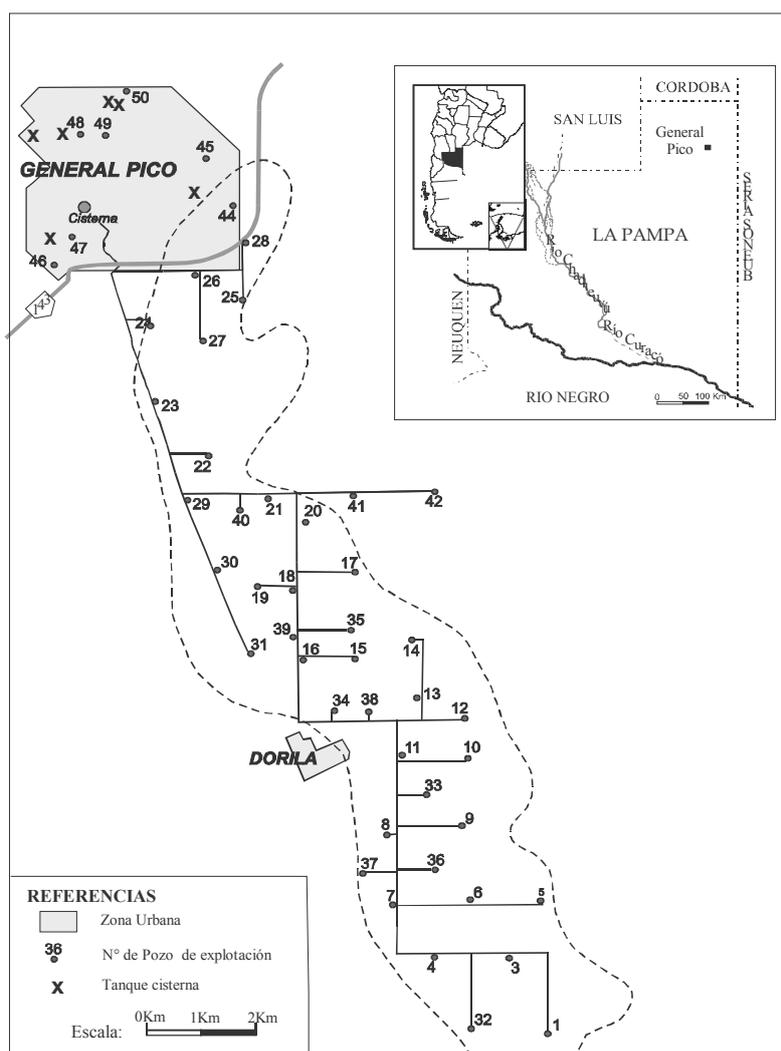


Figura 1. Mapa del área de estudio con la ubicación de los pozos de explotación.

El acuífero libre está conformado por una unidad alojada en la cubierta arenosa superficial y otra contenida en los sedimentos loésicos subyacentes. Si bien ambas secciones tienen características hidráulicas diferentes puede considerarse que componen un único acuífero multiunitario. El nivel freático se ubica a escasa profundidad que, de acuerdo a datos de los piezómetros instalados en la región, oscila de algunos decímetros hasta 4 metros. El sector donde la capa arenosa tiene mayor espesor y se dan las condiciones más favorables para la recarga coincide con el eje de una lente de baja salinidad ($< 1000 \text{ mg/l}$) y de menores tenores de flúor ($< 2 \text{ mg/l}$) y arsénico ($< 0,1 \text{ mg/l}$). Hacia las zonas de conducción y descarga se incrementa tanto el contenido de sales totales ($> 2000 \text{ mg/l}$) como el tenor de los elementos citados (hasta más de 10 mg/l de flúor y más de $0,3 \text{ mg/l}$ de arsénico). Lo mismo ocurre en profundidad, donde las concentraciones aumentan en una proporción considerable, ya que el flúor varía entre $3,8$ y 6 mg/l y el arsénico supera los $0,3 \text{ mg/l}$ (Malán, 1983).

METODOLOGÍA

Los datos utilizados en este trabajo fueron provistos por el Laboratorio de Calidad de Aguas de CORPICO, que es una entidad cooperativa prestataria del servicio de agua potable a la localidad de General Pico. Los muestreos fueron realizados mensualmente, en la totalidad

de la batería de 50 pozos, durante los años 2000, 2001 y 2002. El conjunto de datos analizados comprende 1370 muestras de agua subterránea, de las cuales se analizaron iones mayoritarios y minoritarios (excepto potasio) empleando métodos analíticos estandarizados.

Una segunda base de datos fue confeccionada únicamente con los contenidos de arsénico registrados durante el período seleccionado en cada uno de los pozos, lo cual permitió visualizar la variación temporal en los niveles de dicho elemento. Además, el análisis detallado del historial de explotación de cada una de las perforaciones permitió determinar los períodos en los cuales se encontraban en funcionamiento o detenidas por problemas técnicos o de calidad del agua extraída.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA BATERÍA DE POZOS

En la Tabla 1 se resumen los valores medio, extremos y la desviación típica de las principales variables hidroquímicas.

Tabla1. Parámetros estadísticos de las principales variables hidroquímicas. Las concentraciones se expresan en mg/l.

	Media	Máximo	Mínimo	Desv. Típica
Residuo seco	512,4	784,9	361,2	83,8
Conductividad	723,2	1041,2	505,2	114,5
Ph	8,1	8,6	7,6	0,2
Cloruro	26,3	57,5	13,4	10,4
Sulfato	38	100	17,7	14,6
Carbonato	7,7	30,1	1,9	6,1
Bicarbonato	350	448	246,6	45,9
Dureza	117,4	229,8	37,7	38,5
Calcio	22,2	43	6,2	7,5
Magnesio	15,8	30,9	5	5,4
Sodio	235,1	315,5	120,6	58,3
Nitrato	17,7	37,6	7,8	7,6
Fluoruro	2,4	3,8	1,2	0,6
Arsénico	0,1	0,2	0	0

El diagrama de Piper (Figura 2), permite visualizar que las muestras de agua subterráneas se clasifican como bicarbonatadas sódicas. Tal configuración resulta relevante a los fines de este trabajo, ya que en un estudio realizado en el norte de la provincia de La Pampa (Smedley et al., 2000) se estableció que el desarrollo de aguas subterráneas con altos valores de pH y alcalinidad favorecerían la incorporación de importantes cantidades de arsénico y otros elementos. En el mismo sentido, Cabrera y Blarasin (2001), en una investigación hidrogeoquímica en el sur de la provincia de Córdoba, concluyen que los valores más altos de arsénico coinciden con el “predominio de materiales loésicos, la presencia de aguas bicarbonatadas sódicas y la alta relación Na/Ca”.

COMPORTAMIENTO DEL ARSÉNICO EN EL ÁREA DE ESTUDIO

La distribución espacial de los pozos con más alto contenido de arsénico no parece responder a ningún patrón de agrupamiento. Esta característica podría atribuirse a una multiplicidad de factores (climáticos, hidroquímicos, litológicos e hidráulicos) y también a la acción combinada de todos o algunos de ellos. Según Schulz et al. (2002), la ocurrencia de arsénico en las aguas subterráneas de la provincia de La Pampa constituye un problema

hidrogeoquímico complejo, ya que se comporta de manera diferente de acuerdo a las distintas regiones y su variación en profundidad es errática. Además, existen serias dificultades para relacionar sus concentraciones con la de los restantes iones mayoritarios.

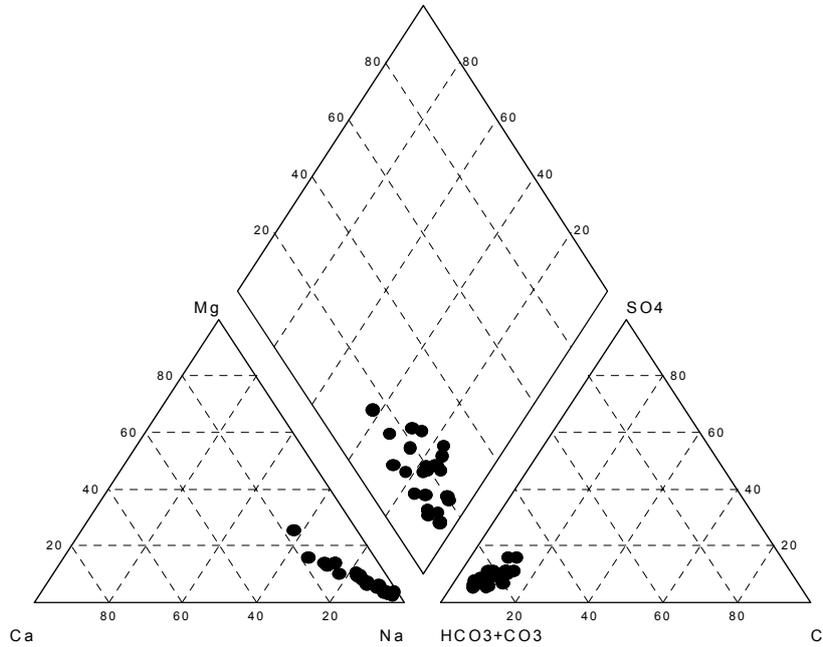


Figura 2. Diagrama de Piper de las aguas subterráneas.

La variación temporal en los contenidos de arsénico está presente en el historial de la mayoría de las perforaciones analizadas, aunque 18 de ellas responden a un patrón similar, que se presenta, a modo de ejemplo, a través de los pozos 24 (Figura 3) y 18 (Figura 4). Este grupo de perforaciones se localiza en la porción central y norte del área de explotación. Cabe aclarar que los meses sin dato son aquellos en que la perforación se encontraba en recuperación, debido a la detección de tenores de arsénico o de otro elemento que excedían los valores límites fijados por la normativa provincial referida a la calidad del agua para consumo humano. La excepción la constituyen los primeros meses del año 2002 en los que, por problemas operativos del laboratorio, no se realizó la determinación de arsénico, aunque los pozos siguieron funcionando normalmente.

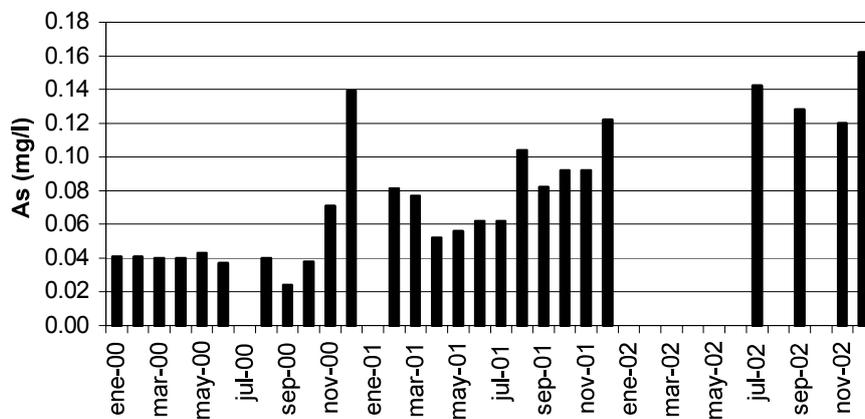


Figura 3. Evolución temporal de los niveles de arsénico en el pozo N° 24.

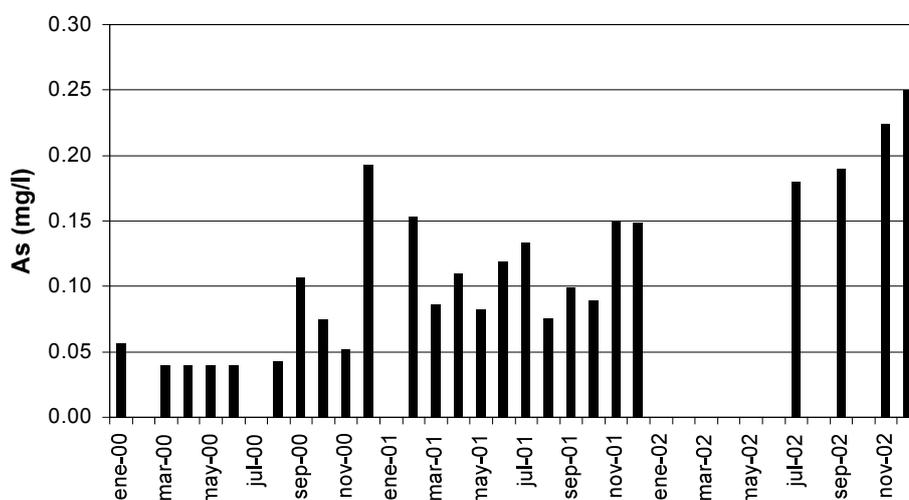


Figura 4. Evolución temporal de los niveles de arsénico en el pozo N° 18.

En diciembre de 2000 se aprecia, por primera vez, un ascenso notorio en el contenido de arsénico y a partir de allí, comienza una tendencia ascendente. En el caso del pozo N°24, el historial comienza con un valor de 0,05 mg/l y finaliza con 0,25 mg/l, mientras que el del pozo N°18 se inicia con un registro de 0,04 mg/l, alcanzando un valor de 0,16 mg/l al final del período estudiado. En ambos casos se verifica una disminución en los niveles de arsénico luego que los pozos permanecen en recuperación, durante enero de 2001, pero el incremento gradual continúa cuando las perforaciones entran nuevamente en servicio.

RELACIÓN ENTRE LA PRODUCCIÓN DE AGUA Y EL COMPORTAMIENTO DEL ARSÉNICO

El comportamiento descrito en el punto anterior llevó a considerar que el régimen de explotación de los pozos podría constituir una de las variables que condicionan el comportamiento del arsénico en el área de estudio.

En tal sentido, Aragonez Sanz et al. (2001), en un estudio sobre la red de abastecimiento a la comunidad de Madrid, advirtieron sobre la existencia de un comportamiento estacional de los niveles de arsénico que atribuyeron al régimen pluvial o a otras variables tales como las condiciones de explotación, que se intensifican en la temporada estival, y la profundidad de captación.

Por otra parte, según un estudio realizado por Balestri (1998), uno de los problemas de índole hidrológica que afecta a la localidad de General Pico, es satisfacer los volúmenes extraordinarios de demanda que se dan en ciertos horarios “pico” de la temporada estival.

Dado que no se dispuso de un registro de los caudales extraídos de cada pozo, se trabajó con los datos mensuales de macromedición obtenidos por CORPICO durante el período seleccionado (2000-2002), utilizándolos como estimadores indirectos del consumo, el que a su vez determinaría el régimen de bombeo aplicado a la batería de pozos. Los datos que se exhiben en la figura 5 son los volúmenes medios mensuales de agua despachada a la red de distribución urbana.

La producción de agua promedio por día es de 8.566,61 m³, con picos en el mes de diciembre de hasta 11.500 m³ aproximadamente. Esta dotación abastece a unos 16.900 usuarios, un 90,7% de los cuales corresponde a conexiones domiciliarias. El consumo promedio es de 522 litros, por día y por usuario (entendiéndose que cada usuario corresponde a una conexión), con picos de hasta 700 litros, por día y por usuario, en el mes de diciembre.

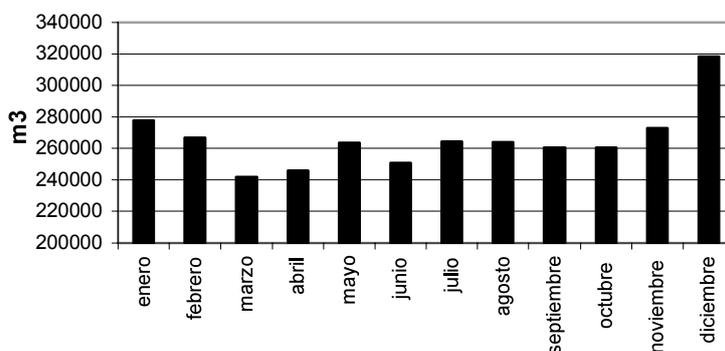


Figura 5. Volúmenes medios mensuales de agua distribuida (Período 2000-2003).

Si se relaciona el gráfico anterior (Figura 5) con los de las figuras 2 y 3 surge que el mes de diciembre, cuando se registran los consumos más importantes, es el que produce un mayor impacto en el incremento gradual del contenido de arsénico.

Para satisfacer esa mayor demanda de agua es probable que el régimen de bombeo de los pozos se intensifique, especialmente a través del acortamiento o la supresión de los períodos de detención diarios. Este hecho da lugar a una modificación de la situación hidrodinámica en el entorno de la perforación, que parece incidir en las características químicas del agua extraída y particularmente en los tenores de arsénico.

Para comprender esto, debe atenderse a las características del acuífero explotado y al diseño de las obras de captación. Como ya se expresó, se trata de un acuífero en el que se verifica una estratificación hidroquímica evidenciada por un cambio en las concentraciones de flúor y arsénico, a unos 25 metros de profundidad. Por ello, es razonable asumir que aquellas perforaciones con una penetración cercana a dicho nivel, extraigan una mezcla cuyos términos extremos sean las aguas situadas por encima y por debajo de la interfase mencionada y que la participación del segundo miembro de la mezcla aumente con el cambio del régimen de bombeo, dando lugar a los incrementos de arsénico registrados.

CONCLUSIONES

La variación temporal en los niveles de arsénico se presenta casi como una constante en las aguas subterráneas bajo estudio, aunque al estado de conocimiento actual, y con los datos disponibles, tal comportamiento no puede dilucidarse con certeza.

La aparente inexistencia de características hidrogeológicas regionales que condicionen un mayor o menor contenido de arsénico en las aguas subterráneas, lleva a pensar en particularidades de tipo local. Estas, a su vez, se potenciarían con el efecto producido por el régimen de explotación al que es sometido cada pozo. De manera que podría establecerse una relación directa entre los caudales extraídos de los pozos estudiados y el aumento y variabilidad de las concentraciones de arsénico en el tiempo.

Por lo expuesto, se hace necesario realizar estudios que permitan establecer cuales son las condiciones óptimas de utilización de cada pozo en particular y mientras tanto poner énfasis en un estricto control químico del agua extraída, que constituye el indicador más sensible e inmediato para una adecuada gestión del recurso.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio de Agua Potable y Saneamiento Urbano de CORPICO y en especial a la Directora del Laboratorio de Calidad de Aguas, Lic. Mónica Holgado, por la información suministrada para elaborar este trabajo.

REFERENCIAS

- Aragonez Sanz N., Palacios Diez M., Avello de Miguel A., Gómez Rodríguez P., Martínez Cortés M., Rodríguez Bernabeu M.J.**, 2001. Nivel de Arsénico en abastecimientos de aguas de consumo de origen subterráneo en la comunidad de Madrid. Rev. Esp. Salud Pública, 75, 421-432.
- Balestri L.A.**, 1998. El producto agua potable. Prestación del servicio de distribución de agua potable a través de cooperativas de usuarios. En: El Agua en el 2000. Simposio sobre planificación, gestión y economía de los recursos hídricos. Santa Rosa, La Pampa, 75-106.
- Cabrera A., Blarasin M.**, 2001. Geoquímica de flúor y arsénico en el agua subterránea del sur de Córdoba, Argentina. En: A. Medina, J. Carrera (eds.): Las caras del agua subterránea, IGME, Madrid, 17-25.
- Calmels A.P.**, 1996. Bosquejo Geomorfológico de La Provincia de La Pampa. UNLPam, Santa Rosa. 106 pp.
- Cano, E., Casagrande G., Conti H.A, Fernández B., Hevia R., Lea Plaza J.C., Maldonado Pinedo D., Martínez H., Montes M.A., Peña Zubiate C.A.**, 1980. Inventario Integrado de los Recursos Naturales de la Provincia de La Pampa. INTA-Gobierno de La Pampa-UNLPam, Santa Rosa. 493 pp.
- Comité de Investigación de Aguas Subterráneas**, 1970. Informe técnico hidrogeológico de la provincia de La Pampa. Convenio C.F.I.-Buenos Aires-La Pampa, La Plata. Inédito.
- Consorcio EIH y ENE-I**, 1987. Estudio Integral para el Saneamiento Urbano y Suburbano de la Ciudad de General Pico. Administración Provincial del Agua, Santa Rosa. Inédito.
- Consultora A.H. Risiga y Asociados**, 1988. Estudio para ajustar el conocimiento hidrogeológico del acuífero Pico-Dorila y el funcionamiento hidráulico de la batería de pozos que abastecerán al servicio de agua potable de la ciudad de General Pico. Informe Final. Ministerio de Obras y Servicios Públicos, Tomos 1 a 9, Santa Rosa. Inédito.
- Consultora del Plata-Ingemar SRL**, 1973. Investigación de agua subterránea de General Pico. 30 p, Santa Rosa (Inédito).
- Dalmaso M.G.**, 1998. Hidrogeología ambiental del sector nororiental de la ciudad de General Pico, provincia de La Pampa. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales- UNLPam, Santa Rosa. Inédito. 82 p.,
- Dalmaso M.G., Martínez D.E., Mariño E.E.**, 1999. Contaminación por efluentes de la industria frigorífica: El caso del acuífero arenoso de General Pico. En A. Tineo (ed.): Hidrología Subterránea. Serie de Correlación Geológica, 13, 187-194.
- Dalmaso M.G., Mariño E.E., Malán J.M.**, 2000. Calidad del agua subterránea en el área urbana de General Pico, provincia de La Pampa, República Argentina. 1º Congreso Mundial Integrado de Aguas Subterráneas, Fortaleza. Trabajo 202, 9 pp.
- Dalmaso M.G., Mariño E.E., Martínez D.E., Cerón J.C.**, 2001. Consideraciones sobre la hidroquímica del agua subterránea de General Pico (La Pampa, Argentina). En: A. Pulido Bosch, P.A. Pulido Leboeuf, A. Vallejo Izquierdo (eds.): V Simposio sobre El Agua en Andalucía, Almería, t. II, 217-224.
- Giai S., Gatto Cáceres R.**, 1996. Ajuste de un modelo para registros freaticos mensuales en General Pico-La Pampa. IV Jornadas Geológicas y Geofísicas Bonaerenses, La Plata. Actas 2, 221-227.

- Giai S.B., Hernández M.A.**, 1999. Aproximación de la curva recarga-precipitación en zonas medanosas. En: A. Tineo (ed.): Hidrología Subterránea. Serie de Correlación Geológica, 13, 353-360.
- Larrechea C.**, 1966. Informe del relevamiento hidrogeológico de la hoja General Pico. Dirección de Hidrogeología y Perforaciones, Santa Rosa. Inédito. 8 pp.
- Larrechea C.**, 1969. Informe sobre el aforo de los pozos de exploración en General Pico. Departamento de Aguas Subterráneas, Santa Rosa. Inédito. 5 pp.
- Malán J.M.**, 1980. Resumen sobre los principales aspectos geohidrológicos en el área Pico-Dorila y sus adyacencias, con determinación de las posibilidades de explotación de sus acuíferos para el abastecimiento de agua potable a la ciudad de General Pico. Administración Provincial del Agua, Santa Rosa. Inédito.
- Malán J.M.**, 1983. Estudio hidrogeológico para el abastecimiento de agua potable a la localidad de General Pico, departamento Maracó, provincia de La Pampa. Informe Preliminar. Coloquio de Hidrología de Grandes Llanuras, Olavarría. Actas III, 1449-1457.
- Mariño E.**, 2003. Sistema hidrogeoquímico de un acuífero libre en ambiente medanoso en el área General Pico-Dorila, provincia de La Pampa. Tesis Doctoral en Ciencias Geológicas. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, 142 pp.
- Mariño E.E., Bonorino A.G.**, 1996. Estimación de la infiltración eficaz en un acuífero en ambiente medanoso a partir de mediciones periódicas del nivel freático. XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Buenos Aires. Actas IV, 405-408.
- Orlandini L.**, 1951. Estudio hidrogeológico en General Pico, provincia de La Pampa. Obras Sanitarias de la Nación, Buenos Aires. Inédito. 4 pp.
- Schulz C.J., Castro E., Mariño E., Dalmaso M.G.**, 2001. Occurrence of fluoride in groundwater for human consumption in the province of La Pampa, República Argentina. En: K.P. Seiler, S. Wohnlich (eds.): New Approaches Characterizing Groundwater Flow. A.A. Balkema Pub., The Netherlands. Vol. 1, 637-639.
- Schulz C.J., Castro E.C., Mariño E.E., Dalmaso M.G.**, 2002. El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por presencia de arsénico. Actas del XXXII Congreso de Aguas Subterráneas y Desarrollo Humano. Mar del Plata, Argentina.
- Sisul A.**, 1976. Relevamiento Hidrogeológico de la zona de General Pico. Consejo Provincial del Agua, Santa Rosa. Inédito. 3 pp.
- Smedley P.L., McDonald D.M.J., Nicolli H.B., Barros A.J., Tullio J.O., Pearce J.M.**, 2000. Arsenic and Other Quality Problems in Groundwater from Northern La Pampa Province, Argentina. British Geological Survey, Technical Report WC/99/36, 176 p.

DISTRIBUCION DEL ARSENICO Y OTROS ELEMENTOS ASOCIADOS EN AGUAS SUBTERRANEAS DE LA REGION DE LOS PEREYRA. PROVINCIA DE TUCUMÁN, ARGENTINA

H.B. NICOLLI¹, A. TINEO², C. M. FALCÓN², J.W. GARCÍA²

¹CONICET- Instituto de Geoquímica – Centro de Investigaciones San Miguel - Fuerza Aérea Argentina - Av. Mitre 3100 - San Miguel (Bs. As.)-hbnicolli@fullzero.com.ar

²Cátedra de Hidrogeología - Facultad de Cs. Naturales e I.M.L. (UNT) - INSUGEO-CIUNT- Miguel Lillo 205- S.M. de Tucumán TEL/FAX: 0381-4330633 - atineo@csnat.unt.edu.ar; falcon@csnat.unt.edu.ar; jogaba@csnat.-unt.edu.ar

Resumen

La zona de Los Pereyra se localiza en el sector Este de la Provincia de Tucumán. Los centros urbanos cercanos o vecinos explotan agua de buena calidad mediante perforaciones profundas, mientras que los grupos familiares, solo cuentan con agua de dudosa calidad proveniente de pozos cavados que explotan el acuífero freático. Se analizaron 40 muestras de agua de pozos freáticos y profundos que permitieron caracterizar los distintos acuíferos del sector. Los resultados indican que los acuíferos profundos son aptos para consumo humano, mientras que las aguas del acuífero libre presentan valores elevados de arsénico, flúor y otros elementos, desaconsejándose su uso para bebida. Los elementos determinados están concentrados en materiales de origen volcánico, que forman parte de los sedimentos loésicos cuaternarios re trabajados por procesos fluviales y eólicos, que constituyen el acuífero libre (Nicolli et al., 2001 a y b).

Palabras claves: arsénico, freático, Tucumán

Abstract

The rural zone called Los Pereyra is located in the East sector of the Tucuman province. While the urban centers exploit water of good quality from deep wells, the dispersed family groups living in rural area as Los Pereyra, they consume water of low quality coming from the phreatic aquifer through digged wells. Forty water samples were taken in phreatic and deep wells to characterize the aquifers of the area. Results show a good water quality to supply drinking water from the deep wells whereas the high concentrations of arsenic, fluorine and other elements in the water from the phreatic aquifer made such use inadvisable. These elements are concentrated in materials of volcanic origin included in Quaternary loessic sediments which are reworked by fluvial and eolian processes. These sediments make up the phreatic aquifer (Nicolli et al., 2001 a y b).

Keywords: arsenic, phreatic, Tucuman

INTRODUCCIÓN

El área de estudio se ubica en el sector Este de la provincia de Tucumán y se extiende por espacio de 30 km a lo largo de la ruta provincial N° 319. Por el norte se accede desde San Miguel de Tucumán por ruta provincial N° 303, hasta su empalme con ruta N° 319 en la localidad de Cañete y por el sur, por ruta provincial N° 320 hasta su empalme con ruta N° 319 en la localidad de Estación Aráoz. Una densa red caminera vecinal posibilita acceder a toda el área de muestreo (Fig. 1).

La zona de Los Pereyra presenta un relieve de suaves lomadas elongadas en sentido noroeste-sudeste, que forman el "Espolón de Tacanas" (Tineo et al., 1998), estructura

profunda que separa la cuenca Hidrogeológica del río Salí al Sur de la cuenca Hidrogeológica de Burruyacu al Norte. El espolón está surcado por extensos cañadones transversales a la estructura. Este sector de la provincia se destaca por la actividad agrícola con un uso intensivo de las aguas subterráneas. Los centros urbanos explotan agua de buena calidad mediante perforaciones profundas, mientras que los grupos familiares dispersos, como en el área de Los Pereyra, solo cuentan con agua de dudosa calidad proveniente de pozos cavados a poca profundidad.

El objetivo de este trabajo es la caracterización físico-química de las aguas subterráneas en la zona de Los Pereyra, con especial atención en las aguas freáticas y su contenido en elementos perjudiciales para la salud.

El arsénico y su relación con las aguas subterráneas

El arsénico está presente en la mayoría de las aguas subterráneas, aunque generalmente en cantidades pequeñas. En países que presentan serios problemas de contaminación con arsénico, su detección es un tema de gran interés. Existen menciones de enfermedades hídricas asociadas a su presencia en diversas regiones del mundo: Antofagasta (Chile), Minas Gerais (Brasil), Salvador de Arriba y Coahuila (México), Taiwan, Formosa y posiblemente en Perú y Bolivia en la Puna de Atacama (Wong et al., 1998).

El arsénico es tóxico y carcinogénico (Brown et al., 1989) Consecuentemente, la USEPA (1993a y b) y la CEC (1980) establecen en 50 $\mu\text{g/l}$ su contenido máximo en aguas de bebida. La OMS reduce este límite a un valor provisional de 10 $\mu\text{g/l}$ (WHO, 1998) en atención a las últimas investigaciones que destacan el riesgo de contraer cáncer por consumo de aguas con contenidos mayores. Estas normas han sido largamente discutidas, lo que condujo a sugerir límites tan extremos como 2 $\mu\text{g/l}$ (Cantor, 1996)

La ingesta prolongada de aguas con altos contenidos de arsénico puede acarrear serios problemas a la salud de la población. Casos bien documentados de envenenamiento crónico con arsénico son conocidos en el sudoeste de Taiwán (Chen et al., 1996), China (Wang y Huang, 1994) y Bengala Occidental, en la India. En América Latina han sido registrados en México, Chile y en Argentina, dónde las primeras manifestaciones patológicas de principio del siglo XX eran conocidas como "enfermedad de Bell Ville".

El mejor conocimiento de esta enfermedad estableció la pauta de que la zona afectada era mayor, abarcando las provincias de Buenos Aires, Córdoba, La Pampa, Santa Fe, Santiago del Estero, Chaco, Salta, Tucumán, Catamarca, Formosa y San Luis (Biagini, 1975, Baliña et al., 1981, Bocanegra et al., 2002).

En toda la zona de la llanura chaco-pampeana (centro y norte del país), diversos autores han adjudicado el origen del arsénico en el agua subterránea a la presencia de ceniza y vidrio volcánico en los sedimentos loésicos de la región (Nicolli et al., 1997; Smedley et al., 2000).

En la región centro-norte de la provincia de Buenos Aires se hallan contenidos de arsénico que frecuentemente superan los 0,05 mg/l. En el sudoeste, alcanzan hasta 0,15 mg/l, presentándose de manera anárquica y frecuentemente independiente de la salinidad y profundidad del nivel acuífero explotado. Las variaciones hidroquímicas espaciales podrían relacionarse al modo de transporte y depositación de la ceniza volcánica, al tipo, composición química y edad de la erupción así como también a la dinámica del agua subterránea y las condiciones climáticas de cada sector (Carrica y Albouy, 1999).

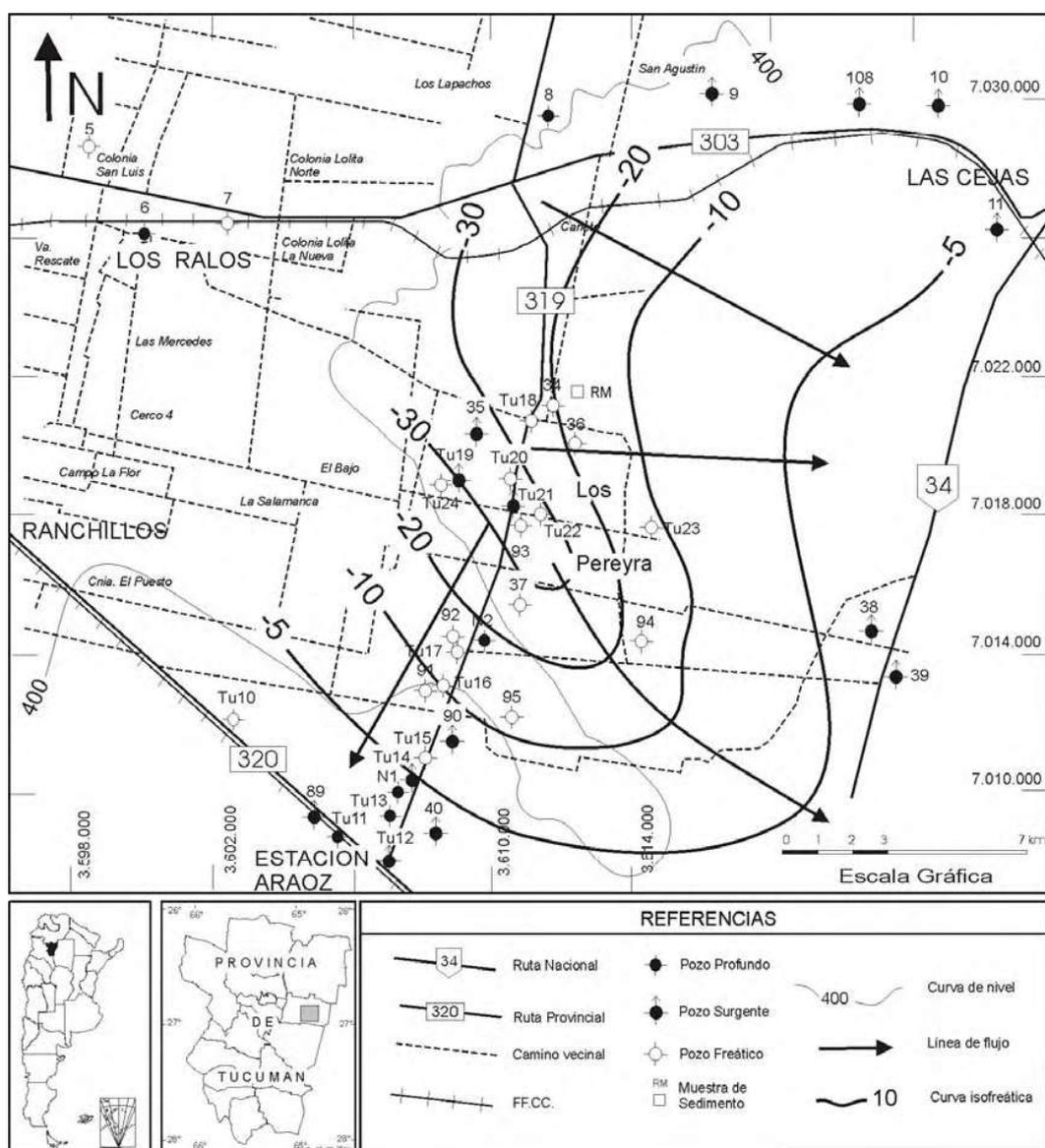


Fig. 1. Localización de los puntos de muestreo en el área de Los Pereyra.

En el sur de la provincia de Córdoba (Cabrera y Blarasin, 2001) se encontraron contenidos de arsénico de hasta 0,5 mg/l en un acuífero freático constituido por sedimentos eólicos cuaternarios.

En el noreste de la provincia de Tucumán, se han determinado valores extremos de arsénico en el acuífero libre de 1,6 mg/l, el que es intensamente explotado por la población rural, de carácter disperso (Nicolli et al., 2001b).

En los departamentos La Banda y Robles, provincia de Santiago del Estero, se detectaron casos de hidroarsenicismo desde el año 1983, reportándose defunciones provocadas por la presencia de este elemento en el agua subterránea, que supera valores de 1 mg/l (Herrera et al., 1999). El nivel de la capa freática fue aumentando como consecuencia del incremento del riego a partir del año 1970. Allí existe un horizonte de cenizas volcánicas entre los 2 y 3,50 m de profundidad y el contenido de arsénico en el agua subterránea se ha incrementado debido a que las mismas quedan incluidas en la zona de saturación.

En la provincia de Mendoza se determinó arsénico en gran parte del departamento Lavalle (Alvarez, 1985; Alvarez, 1993) en concentraciones que varían desde 0,01 mg/l al sur hasta 0,22 mg/l al noreste y noroeste, sin diferenciarse en los distintos horizontes acuíferos explotados. Los estudios efectuados indican que el arsénico en el agua subterránea proviene de las cenizas volcánicas que acompañan los sedimentos aluviales de numerosas cuencas hidrográficas ubicadas en la vertiente oriental de la precordillera.

METODOLOGÍA

El estudio planteado en este trabajo consistió en el muestreo y análisis de aguas de más de 40 pozos freáticos y profundos especialmente seleccionados, que permitieron caracterizar químicamente los distintos acuíferos del sector de Los Pereyra. Se determinaron las variables físico-químicas de temperatura, turbidez, pH, conductancia específica, sólidos disueltos totales, Eh, dureza, O₂ disuelto, D.Q.O., D.B.O., alcalinidad, Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄⁻, Cl⁻, SiO₂, CO₂, NO₃⁻ y NO₂⁻, y los elementos As, F, V, U, Mo, Sb, B, Be, Se, Fe y Mn.

Las muestras fueron analizadas en laboratorios del Instituto de Geoquímica (INGEOQUI) del Centro de Investigaciones San Miguel dependiente de FFAA. Las operaciones de muestreo en los puntos seleccionados y las técnicas y procedimientos utilizadas en laboratorio han sido normalizadas de acuerdo a pautas del U.S. Geological Survey (1979); Environmental Protection Agency (1993a y b) y bajo normas de la APHA et al. (1992).

HIDROGEOLOGIA

La llanura oriental de Tucumán, que incluye al área de Los Pereyra, presenta una importante cubierta loésica de 10 a 30 m de espesor, que interdigita frecuentemente con depósitos aluviales arenosos finos y niveles de ceniza volcánica y tosca. En ella se desarrolla el acuífero libre de la región (Falcón, 2004). Estos depósitos corresponden al loess Subtropical definido por Sayago (1995) destacando las marcadas coincidencias en cuanto a composición mineralógica y química con el loess Pampeano (Teruggi, 1957), pero lo diferencia de este último por su granulometría, limo arenosa para el Pampeano y limo arcilloso para el Subtropical.

Sayago y otros (1998) destacan las marcadas similitudes existentes entre los loess pleistocénicos y holocénicos, especialmente en sus características intrínsecas (mineralogía y tamaño de grano) y extrínsecas (color, consistencia, forma de erosionarse). Resalta que el loess holocénico tiene una menor homogeneidad textural y que en ambos, predominan la illita y la caolinita en la fracción arcilla. Proponen que el loess holocénico es producto de la denudación y retransporte del loess pleistocénico.

Martín (1989) reconoce la existencia de este acuífero en el sector noroccidental de la provincia de Santiago del Estero y lo equipara con la Formación Pampa (Frengüelli, 1920) de edad cuaternario. También sería equivalente a lo que Bonaparte y Bobovnikov (1974) denominan Formación Tucumán, a la que asignan una Edad Mamífero Lujanense (Pleistoceno tardío) basados en su contenido paleontológico (*Glyptodon* cf. *Glyptodon reticulatus*).

El factor topográfico controla la profundidad del nivel freático y también influye en la velocidad y dirección del flujo subterráneo. Mediciones realizadas en el campo, determinaron niveles freáticos entre 1,5 y 25 m de profundidad, con un flujo que diverge desde la divisoria de aguas dada por la dorsal, tanto al noreste como al sudoeste. La existencia de cañadones interpuestos a la estructura principal, determina áreas menores con comportamientos hidráulicos propios (Falcón, op cit.)

Los niveles más profundos se presentan en el filo de la dorsal, que se eleva hasta 30 m por encima del relieve circundante. Aquí, la profundidad del nivel limita la explotación del acuífero por tratarse de pozos excavados a pico y pala y sin revestimiento interior. La ausencia de revestimiento obedece a la relativa estabilidad que presentan los materiales limo-loésicos que constituyen las paredes del pozo. La extracción del agua se realiza a balde para niveles someros y con pequeñas bombas de aspiración para niveles profundos. Los caudales de explotación son pequeños.

La recarga del acuífero libre ocurre en la región pedemontana de las serranías del oeste, existiendo recargas localizadas cuando el acuífero se interdigita con materiales permeables de los numerosos paleocauces que recorren la llanura. Cerca del límite con Santiago del Estero se observan depresiones semicirculares que actúan como cubetas de alimentación, favoreciendo la infiltración y aumentando el nivel freático en esos puntos. Son el producto de una red de drenaje centrípeta, que aprovecha cubetas de deflación preexistentes.

El comportamiento de las curvas de isopiezas para perforaciones profundas también refleja la influencia de la Dorsal, con un flujo que diverge desde ella en dirección noreste y sudoeste y niveles piezométricos que varían entre -40 m y + 5m.

HIDROGEOQUIMICA

Las determinaciones hidrogeoquímicas permitieron establecer que las aguas de niveles profundos son aptas para consumo humano, mientras que las aguas freáticas presentan valores elevados en F, As y otros elementos, según normas nacionales e internacionales (CAA, 1994; OMS. y USEPA.) que hacen desaconsejar su utilización por parte de la población (Falcón, *op cit.*). Los contenidos mínimos, máximos, media aritmética y mediana de elementos en pozos freáticos, profundos y sedimentos loésicos del área de estudio son expuestos en las Tablas 1, 2 y 3.

En aguas subterráneas oxidantes, como la de Los Pereyra, la mayor parte de los elementos tienden a movilizarse como aniones complejos (molibdato, vanadato, borato, uranato, etc.) y otros complejos de F con B, Fe⁺³ y Al. Esas aguas son bicarbonatadas mayoritariamente, con altos valores de pH (entre 7,2 y 8,6) y controladas por la reacción de los carbonatos (Nicolli, *op cit.*).

Tabla 1. Contenido de elementos en pozos freáticos.

Elemento	Mínimo	Máximo	Media aritm.	Mediana
F (µg/l)	149	8.740	1.380	683
As (µg/l)	15,8	1.610	160	43,2
V (µg/l)	17	1.090	148	70,4
U (µg/l)	5,9	155	37	23,7
B (µg/l)	244	6.740	2.130	1.410
Sb (µg/l)	0,05	0,46	0,16	0,14
Mo (µg/l)	0,5	90,1	18,1	8,2

Tabla 2. Contenido de elementos en pozos profundos.

Elemento	Mínimo	Máximo	Media arit.	Mediana
F (µg/l)	140	658	286	212
As (µg/l)	15,7	28,6	20,46	19,5
V (µg/l)	19,2	69,9	36,43	28,4
U (µg/l)	2,24	7,39	4,6	4,24
B (µg/l)	223	760	487,1	516
Sb (µg/l)	0,06	0,11	0,08	0,08
Mo (µg/l)	4,5	21,1	10,72	8,3

Tabla 3. Contenido de elementos en sedimentos loésicos.

Elemento	Mínimo	Máximo	Media arit.	Mediana
F (µg/l)	534	862	704	750
As (µg/l)	6	14	9,8	10
V (µg/l)	53	99	81	85
U (µg/l)	3,62	12,4	5,1	4
B (µg/l)	42	72	59	62
Sb (µg/l)	0,5	1	0,8	0,8
Mo (µg/l)	<2	<2	<2	<2

Esas aguas están subsaturadas con respecto a especies minerales de As. Se aprecia la ocurrencia de variadas especies con una alta capacidad de sorción (mica-K, caolinita, montmorillonita cálcica, illita, clorita) a las que se agregan óxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Al (hematita, goethita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a), gibbsita) que, por su alta capacidad de sorción, retienen As y otros elementos asociados, restringiendo su movilidad en las aguas subterráneas y regulando su distribución en esos acuíferos. El fenómeno de sorción indicado, se ve limitado por aguas con altos valores de pH y contenido de HCO_3^- (Figs. 2 y 3). En ellas pueden ocurrir fenómenos de desorción que liberan As y otras especies aniónicas, aumentando sus contenidos en aguas de niveles someros (Nicolli et al., 2001a).

El F excede las normas de aptitud de USEPA en el 60 % de las muestras de aguas freáticas, con contenidos máximos de 8.740 µg/l, en tanto que la totalidad de las aguas de niveles profundos están dentro de las normas, con contenidos máximos de 658 µg/l y mediana de 212 µg/l. Para aguas freáticas más del 50% de las muestras tienen contenidos de As que exceden los límites de USEPA. Los mayores valores alcanzan los 1.610 µg/l. Las aguas de niveles profundos están en su mayoría dentro de los límites establecidos para As, con máximos de 28,6 µg/l y mediana de 19,5 µg/l.

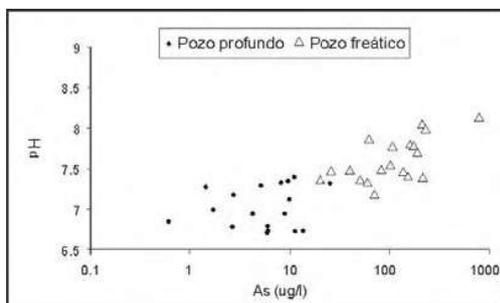


Figura 2 - Relación Arsénico vs. PH

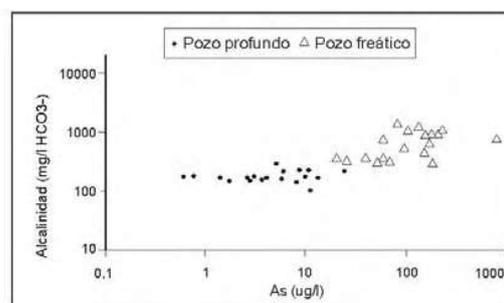


Figura 3 - Relación Arsénico vs. Alcalinidad

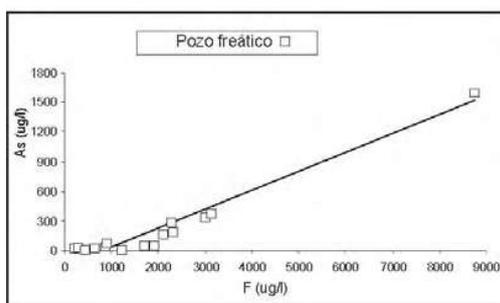


Figura 4 - Relación Flúor vs. Arsénico

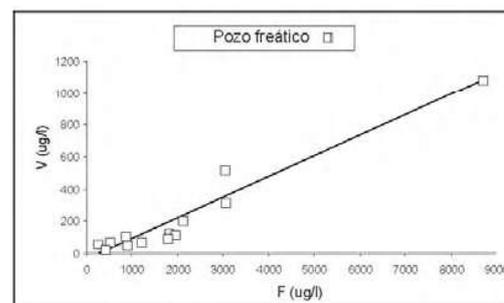


Figura 5 - Relación Flúor vs. Vanadio

Las correlaciones establecidas para elementos en aguas freáticas son todas lineales positivas, con excelentes ajustes en las curvas de regresión de F vs. As (Fig. 4) con $R^2 = 0,95$ y $r = 0,98$ y F vs. V (Fig. 5) con $R^2 = 0,95$ y $r = 0,97$, ajustes próximos al 100%. El As vs. U y V presenta índices $R^2 = 0,86$ y $0,95$ y $r = 0,94$ y $0,98$ (Falcón, *op cit.*), que indican una estrecha relación entre estos elementos, su origen y movilidad. En aguas profundas se destaca la correlación fuertemente negativa entre pH vs. F y As ($r = -0,79$ y $-0,82$), donde a una disminución del pH, aumenta el contenido de estos elementos, debido a una disolución mayor de HCO_3^- .

En cuanto a la composición química, más del 70% de las muestras de aguas freáticas son bicarbonatadas sódico-potásicas. Las restantes presentan aguas sulfatadas cálcicas y sulfatadas sódico-potásicas, apreciándose en ellas una escasa evolución química, con aporte del substratum terciario que las enriquece en yeso. Para aguas de niveles profundos la diferenciación alcanza hasta los cloruros con un 5 % y un 57% de aguas sulfatadas sódico-potásicas. El resto corresponde a aguas bicarbonatadas cálcicas y sódico-potásicas.

CONCLUSIONES

1. No hay una tendencia regional de la distribución de elementos en el acuífero freático, jugando un papel fundamental los fenómenos geomorfológicos y topográficos locales.
2. Se comprobó una correlación altamente significativa entre As, F y V ($r > 0,90$) Todos se concentran en aguas bicarbonatadas y pH altos (entre 7,2 y 8,6, mediana 7,7).
3. Los elementos mencionados se concentran en materiales de origen volcánico que forman parte de los sedimentos loésicos cuaternarios, re TRABAJADOS por procesos fluviales y eólicos, que constituyen el acuífero freático y son la fuente de esos elementos (Nicolli et al., 2001).
4. La ingesta de este tipo de aguas expone a la población a graves enfermedades como el HACRE (“HIDRO ARSENICISMO CRÓNICO REGIONAL ENDÉMICO”).
5. La dificultad de abastecer a los pobladores con agua potable de red y una cultura arraigada en la explotación del acuífero libre, dificultan la erradicación del HACRE en el área de Los Pereyra y regiones vecinas de Tucumán y Santiago del Estero.
6. La remediación del HACRE en la zona de estudio debe incluir un plan de reemplazo de las captaciones someras por otras profundas con aguas de mejor calidad y una evaluación médica de la enfermedad. Hasta la fecha, se desconocen en la provincia los efectos y magnitud de esta enfermedad, en especial en los sectores más vulnerables (niños y ancianos).

BIBLIOGRAFÍA

- Alvarez A.**, 1985. Arsénico en el agua subterránea en el área cultivada del departamento Lavalle, provincia de Mendoza. CRAS (IT-61).
- Alvarez A.**, 1993. Salinización de acuíferos y contenido de flúor, arsénico y nitrato en la zona norte de la provincia de Mendoza. CRAS (DI-214).
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Waterworks Association), WPCF (Water Pollution Control Federation)**, 1992. Métodos normalizados para el análisis para aguas potables y residuales. Traducción del Inglés, Ed. Díaz de Santos. 760 p. Barcelona.
- Baliña L.M., Valdez R.P., Costa Córdoba H.**, 1981. El arsénico y sus complicaciones. Revista Argentina de Dermatología: 62, 169-175.
- Biagini R.E.**, 1975. Hidroarsenicismo crónico en la República Argentina. Med. Cut. I.L.A., Vol. 6, 423-432. Buenos Aires.
- Bocanegra O.C., Bocanegra E. M., Alvarez A.A.**, 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. Groundwater and Human Development. Copia en CD: 21-27. Mar del Plata.

- Bonaparte J.F., Bobovnikov J.**, 1974. Algunos fósiles pleistocénicos de la provincia de Tucumán y su significado estratigráfico. *Acta Geológica Lilloana*. Vol. XII (11), 169-188.
- Brown K.G., Boyle K.E., Chen C.W., Gibb H.J.**, 1989. A dose response analysis of skin cancer from inorganic arsenic in drinking water. *Risk Anal.* Vol. IX, 519-528.
- Cabrera A., Blarasín M.**, 2001. Geoquímica del flúor y arsénico en el agua subterránea del sur de Córdoba, Argentina. In: Medina A., Carrera J., Vives L. (Eds.), *Congreso Las Caras del Agua Subterránea*. Tomo I, 17-25. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- Cantor K.P.**, 1996. Arsenic in Drinking Water: How Much is Too Much? *Epidemiology*, VII, 113-114.
- Carrica J., Albouy R.**, 1999. Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en localidades del partido de Púan, provincia de Buenos Aires. *Hidrología Subterránea*. Serie Correlación Geológica, N° 13, 221-230.
- Chen S.L., Dzeng S.R., Yang M.H., Chiu I.CH., Shieh G.M., Wai C.M.**, 1996. Arsenic species in groundwater of the Blackfoot disease area, Taiwan. *Environmental Science Technology*, XXVIII, 877-881.
- CAA (Código Alimentario Argentino)**, 1994. Calidad de aguas de bebida. Capítulo XII. E-243, DNPH. 5 p. Buenos Aires.
- 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 Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales e IML. Universidad Nacional de Tucumán (Inédita).
- Frenguelli J.**, 1920. Contribución al conocimiento de la geología de Entre Ríos. *Boletín Academia Nacional de Ciencias de Córdoba*, Tomo I (24), 55-57.
- Herrera H., Farías B., Martín R., Cortés J., Storniolo J., Thir J.M.**, 1999. Origen y dinámica del arsénico en el agua subterránea del departamento Robles, provincia de Santiago del Estero. *Hidrología Subterránea*. Serie Correlación Geológica, N° 13, 263-272.
- Martín A.**, 1989. Hidrogeología de la región chaqueña semiárida de Santiago del Estero. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales e IML. Universidad Nacional de Tucumán (Inédita).
- Nicolli H.B., Smedley P.L., 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 (Resúmenes) III-4. Buenos Aires.
- Nicolli H.B., Tineo A., Falcón C.M., Merino M.H.**, 2001a. Movilidad del arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la Cuenca de Burruyacu, provincia de Tucumán, República Argentina. In: Medina A., Carrera J., Vives L. (Editores). *Congreso Las Caras del Agua Subterránea*. Tomo I: 27-33. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- Nicolli H., Tineo A., García J.W., Falcón C.M.**, 2001b. Trace-element quality problems in ground water from Tucumán, Argentina. In: Cidu R. (Ed.), *Proceedings of the 10° International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI 10)*. Tomo II, 993-996. A.A. Balkema Publishers. Lisse. The Netherlands.
- Wong S.S., Tan K.Ch., Goh Ch.L.**, 1998. Cutaneous manifestations of chronic arsenicism: Review of seventeen cases. *J. Am. Acad. Dermatol.*, 38,179-185.
- Sayago J.M.**, 1995. The Argentine neotropical loess: an overview. *Quaternary Sciences Reviews*, XIV, 755-766. London.
- Sayago J.M., Powell J.E., Collantes M.M., Neder L.V.**, 1998. Capítulo Cuaternario: Libro Geología de Tucumán. Publicación Especial Colegio de Graduados en Ciencias Geológicas de Tucumán. 2° Edición, 111-128. San Miguel de Tucumán.
- Smedley P., Macdonald H., Nicolli H.B., Barros A., Tullio J., Pearce J.**, 2000. Arsenic and other quality problems in groundwater from northern La Pampa province, Argentina. Nottingham. TR WC/99/36. British Geological Survey.
- Tineo A., Falcón C.M., García J.W., D'Urso C., Rodríguez G.**, 1998. Capítulo Hidrogeología: Libro Geología de Tucumán. Publicación Especial Colegio de Graduados en Ciencias Geológicas de Tucumán. 2° Edición, 259-274. San Miguel de Tucumán.
- Teruggi M.**, 1957. The nature and origin of Argentine loess: In: Smaley I. (Ed.), *Loess lithology and genesis*, 195-295. London.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency)**, 1993a. Subsurface Characterization and Monitoring Techniques. A desk reference guide Vol. I: Solids and Ground Water, App. A and B. EPA/625/R-93/003a.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency)**, 1993b. Subsurface Characterization and Monitoring Techniques. A desk reference guide Vol. II: The Vadose Zone, Field Screening and Analytical Methods, App. C and D. EPA/625/R-93/003b.

- U.S. Geological Survey**, 1979. Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments. In M.W. Skougstad, M.J. Fishman, L.C. Friedrnan, D.E. Erdmann, y S.S. Duncan (Eds.) U.S. Geol. Survey Techniques of Water-Resources Investigations. Book 5, chapter A1, 626 p. USA.
- Wang L., Huang J.**, 1994. Chronic arsenics from drinking water in some areas of Xinjiang, China. In: J.O. Nriagu (Ed.) Arsenic in the environment. Part 11: Human health and ecosystem effects, 159-172. Wiley, New York.
- World Health Organization**, 1981. Environmental Health Criteria 18: Arsenic. W.H.O. Géneve.
- WHO (World Health Organization)**, 1998. Guidelines for drinking-water quality. Addendum to 1993 WHO, volume. Géneve.

CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y PRESENCIA DE ARSÉNICO EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA CUENCA DEL RÍO SALÍ, PROVINCIA DE TUCUMÁN, ARGENTINA

Hugo B. NICOLLI^{1,2}, Alfredo TINEO^{2,3}, Jorge W. GARCÍA³, Carlos M. FALCÓN³

¹Instituto de Geoquímica (INGEOQUI); Av. Mitre 3100, (1663) San Miguel, provincia de Buenos Aires, Argentina, tel. 54-11-4784-0816, e-mail: hbnicolli@fullzero.com.ar

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

³Cátedra de Hidrogeología, Facultad de Ciencias Naturales e Instituto M. Lillo, Universidad Nacional de Tucumán; CIUNT; INSUGEO (CONICET); Miguel Lillo 205, (T4000JFE) San Miguel de Tucumán, Argentina, tel. 54-381-423-9456, e-mail: atineo@csnat.unt.edu.ar

RESUMEN

La cuenca hidrogeológica del río Salí (6000 km²) se ubica en el sector central y sur de la Llanura Oriental tucumana. Ha sido rellenada por sedimentos loésicos, retrabajados por procesos fluviales y eólicos, que alcanzan hasta 300 m de espesor. En el flanco oriental de las Sierras del Aconquija las precipitaciones son del orden de los 2000 mm anuales y en el piedemonte los sedimentos tienen elevada porosidad y permeabilidad, asegurando la recarga efectiva de los acuíferos de la cuenca. Se han reconocido diferentes sistemas acuíferos, desde niveles someros a escasa profundidad, niveles confinados más profundos con presión artésiana y un sistema acuífero alojado en sedimentos de edad terciaria superior, con anomalías termales y surgencia natural. Se han observado variaciones en las características hidráulicas y químicas de los diferentes sistemas. Los contenidos de arsénico varían entre 12,2 y 1660 µg l⁻¹ en las aguas someras y entre 11,4 y 107 µg l⁻¹ en los niveles profundos; los contenidos de flúor, en cambio, varían entre 50 y 3790 µg l⁻¹ en las aguas someras y entre 51 y 7340 µg l⁻¹ en niveles profundos. Vanadio, uranio y boro muestran una fuerte correlación con arsénico. Con la finalidad de preservar este importante recurso hídrico es necesario, en el futuro, un control adecuado de su explotación, actualmente irracional, por los llamados “pozos surgentes”, los que se encuentran abiertos y en producción permanente, con pérdidas de agua y presión.

Palabras claves: aguas subterráneas, hidrogeoquímica, contaminación, arsénico, loess

ABSTRACT

The hydrogeological basin of the Salí river (6000 km² area) is located in the central-southern part of the Tucumán Eastern Plain. It has been filled by loess sediments, reworked by fluvial and aeolian processes, which reach up to 300 m thickness. On the eastern slope of the Sierra del Aconquija annual precipitations are of the order of 2000 mm and in the piedmont high porosity and permeability of the sediments ensure the effective recharge of the basin aquifers. Different aquifer systems have been found: shallow groundwaters at small depths, deeper confined levels with artesian pressure and an aquifer system hosted in upper tertiary sediments, with thermal anomalies and natural upwelling. Variations in the hydraulic and chemical characteristics of the different systems have been found. Arsenic contents range from 12.2 to 1660 µg l⁻¹ in shallow waters and from 11.4 to 107 µg l⁻¹ at deep levels; on the other hand, fluorine contents range from 50 to 3790 µg l⁻¹ in shallow waters and from 51 to 7340 µg l⁻¹ at deep levels. Vanadium, uranium and boron exhibit a strong correlation with arsenic. In order to preserve this important resource it is necessary, in the future, to establish an appropriate control for the development, irrational at present, of the so called “artesian wells”, that are open and in permanent production, with water waste and pressure losses.

Keywords: groundwater, hydrogeochemistry, contamination, arsenic, loess.

INTRODUCCIÓN

La cuenca hidrogeológica del río Salí se desarrolla en el sector central y sur de la provincia de Tucumán, entre las Sierras del Aconquija, las Cumbres Calchaquíes y las Sierras de San Javier por el oeste, y las Sierras de Guasayán, en la provincia de Santiago del Estero, por el este. Hacia el sur el límite es la Sierra de Ancasti en el norte de la provincia de Catamarca. Presenta elevaciones máximas superiores a 5.000 m sobre el nivel de mar en los Nevados del Aconquija y cotas de 500 m s.n.m. en el valle central y de 250 m la zona de Termas de Río Hondo. Desde el punto de vista geomorfológico se pueden distinguir tres ambientes dominados principalmente por la topografía. El ambiente de borde corresponde a la zona escarpada de las sierras que conforman los bordes de cuenca, con afloramientos de rocas cristalinas del basamento y de la cobertura cretácico-terciaria, en parte cubierta por relictos de niveles aterrazados antiguos (¿Pleistoceno?). Las elevadas pendientes, del orden de 10 %, asociadas a las altas precipitaciones, sobre todo en el período de primavera-verano, facilitan el escurrimiento y los procesos de transporte fluvial de material sólido.

El ambiente de piedemonte, ubicado aproximadamente entre cotas de 500 y 350 m s.n.m., con pendientes del orden de 2 %, se caracteriza por presentar depósitos modernos, abanicos aluviales y niveles aterrazados de granometría decreciente hacia la llanura donde se interdigitan con depósitos más finos. La presencia, en superficie, de sedimentos gruesos con elevada permeabilidad en un área con pendientes moderadas favorece la infiltración del agua para la recarga de los acuíferos de la cuenca. El brusco cambio de pendiente facilita la depositación del material sólido que transportan los ríos, generando desbordes e inundaciones en sectores densamente poblados donde se ubican las ciudades más importantes de la provincia: Tafí Viejo, San Miguel de Tucumán, Monteros, Concepción, Aguilares y Alberdi, entre otras.

El ambiente occidental de la llanura se ubica entre las cotas de 350 y 250 m s.n.m. con pendientes muy suaves, del orden del 0,2 %. Presenta depósitos fluviales y eólicos modernos de llanura aluvial y de interfluvios caracterizados por arenas y gravas con intercalaciones de limos loésicos y arcillosos. Las escasas pendientes hacia el este, la presencia de las Sierras de Guasayán y la dorsal de Tacanas, sumado a la presencia en superficie de suelos densos, mal drenados, originan pantanos y bajos salitrosos, sobre todo en sectores próximos al embalse de Termas de Río Hondo.

El objetivo de la presente investigación ha sido la caracterización geoquímica de los acuíferos de la cuenca, determinando la distribución y movilidad del arsénico, y de los oligoelementos asociados, en esos medios.

GEOLOGIA

Los bordes de la cuenca del río Salí están constituidos por rocas del basamento ígneo-metamórfico, de edad precámbrica superior-cámbrica inferior, que constituyen las Sierras del Aconquija, Cumbres Calchaquíes y Sierras de San Javier, por el oeste; las Sierras de la Ramada y Medina, por el norte; la Sierra de Ancasti por el sur y la Sierra de Guasayán al este y su continuación en subsuelo con el máximo estructural de la dorsal de Tacanas (Fig. 1). Adosados al basamento se observan afloramientos, elongados en sentido norte-sur, de sedimentitas cretácico-terciarias que constituyen estructuras de tipo monoclinales. Las sedimentitas cretácicas, de granometría más gruesa, constituidas por brechas, conglomerados, areniscas y pelitas de colores castaño-rojizos, afloran principalmente en las Sierras de Medina y San Javier, y como pequeños relictos aislados en Cumbres Calchaquíes y Sierras del Aconquija. Las sedimentitas atribuidas al Terciario (Mioceno medio-superior) pertenecientes a la Formación Río Salí son predominantemente pelitas, arcilitas, margas, areniscas,

calizas, yesos y tobas verdes, amarillas y grises. Afloran, cubriendo en discordancia las unidades anteriores, en una ancha faja submeridional entre las sierras y la llanura, que abarca desde la zona de El Cadillal por el norte hasta la zona de La Cocha por el sur, y en el borde occidental de las Sierras de Guasayán por el sur. En discordancia sobre la Formación Río Salí, se encuentran potentes horizontes de sedimentitas continentales de la Formación India Muerta, atribuidos al Plioceno y constituidos por limos arcillosos pardos con arenas y gravas cuarzosas seleccionadas, con clastos de metamorfitas.

Cubren discordantemente las unidades litológicas anteriores niveles aterrazados del Cuaternario (¿Pleistoceno?), antiguos depósitos de abanicos aluviales y glacés intercalados con depósitos eólicos y fluvio-eólicos, constituidos por rodados, gravas, arenas y limos arcillosos, intercalados con niveles limo-loésicos. Los primeros niveles cuaternarios se depositaron sobre antiguas superficies de erosión labradas sobre sedimentitas de edad terciaria; esos depósitos se encuentran como relictos elevados topográficamente respecto de los cauces actuales y coronando las lomadas adosadas a las sierras. Los sedimentos cuaternarios del Holoceno ocupan los valles e interfluvios que constituyen la topografía actual y se encuentran representados por niveles de abanicos aluviales en el piedemonte y por depósitos de limos y loess hacia la llanura. La cubierta presenta un buen desarrollo de suelos.

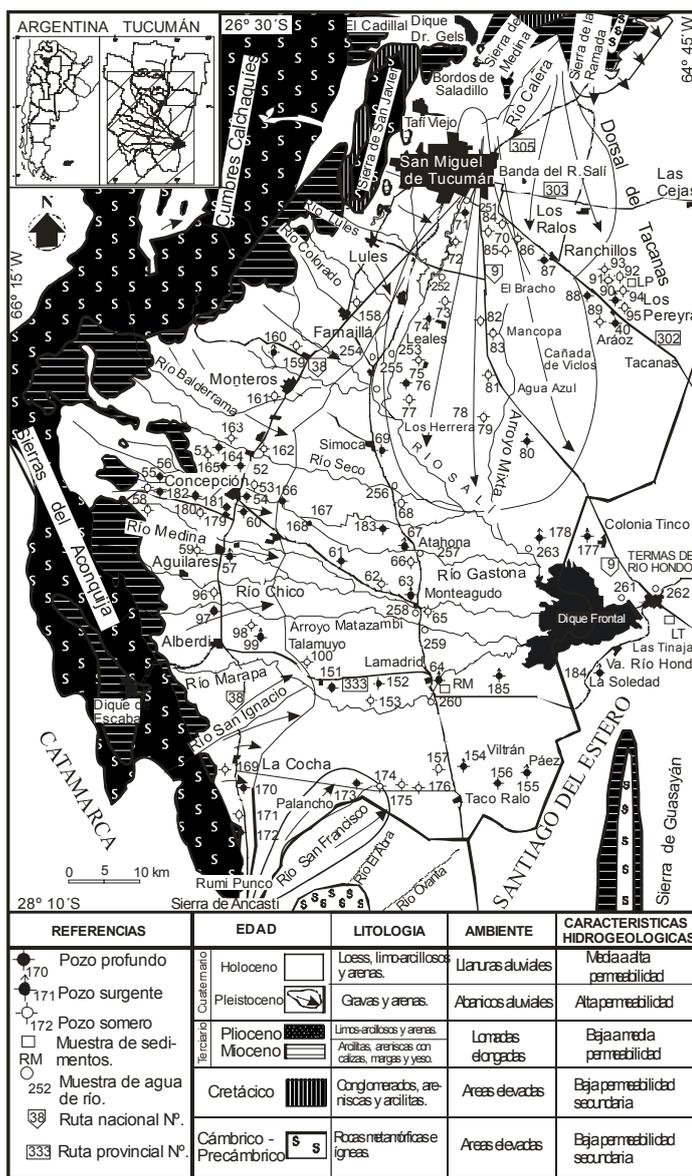


Fig. 1. Mapa hidrogeológico, litológico y de muestreo del área estudiada.

HIDROGEOLOGÍA

El borde occidental de la cuenca está marcado por afloramientos de basamento metamórfico desde la latitud de San Miguel de Tucumán hasta Rumi Punco al sur, con escasos afloramientos de sedimentitas cretácico-terciarias adosados al macizo montañoso y una cubierta cuaternaria bien desarrollada que, en el subsuelo, contiene los principales reservorios acuíferos de la cubeta. El Cuaternario, en su sección superior, está formado por una cubierta moderna con desarrollo de suelos limo-arenosos de hasta 2 m de espesor y paquetes limo-loésicos, con espesores variables, entre 3 y 30 m. Continúan niveles permeables, constituidos por gravas gruesas a conglomerados que disminuyen su granometría hacia el este, y es donde se encuentran los niveles acuíferos superiores. El Cuaternario basal está constituido

por gravas y arenas intercaladas con material limo-arcilloso que conforman acuíferos artesianos en la zona.

Desde el borde occidental presenta una serie de abanicos aluviales de gran magnitud que caracterizan esta cuenca, siendo los principales: el abanico aluvial del río Salí, el abanico de Lules y desde allí hacia el sur, hasta Alberdi-La Cocha, una serie de abanicos coalescentes de las cuencas afluentes del río Salí. El abanico aluvial del río Salí (Tineo et al., 1998) fue definido como uno de los reservorios de aguas subterráneas más importantes de la provincia. Se extiende desde la latitud de la Capital y Banda del Río Salí hacia el sudeste, con una superficie del orden de los 2.000 km². La zona apical, ubicada entre la Banda del Río Salí y San Andrés, presenta niveles de grava gruesa a conglomerádica con rodados de metamorfitas grises oscuras y escasos niveles limo-arcillosos. Tiene espesores variables, entre 70 y 150 m, con acuíferos de buen rendimiento.

La zona media se ubica a la altura de El Bracho-Mancopa hasta Agua Azul y Cañada de Viclos, con espesores que superan los 300 m de profundidad. Se caracteriza por niveles de arenas gruesas y gravas de rocas metamórficas grises oscuras, con intercalaciones limo-arcillosas rosadas, que le confieren un confinamiento. En esta zona se han determinado niveles de surgencia natural por debajo de los 80 m de profundidad. En El Bracho se ha realizado una perforación a 300 m de profundidad con una producción de 220 m³/h por surgencia natural; en la Cañada de Viclos, a 200 m de profundidad, se ha explotado un acuífero con 100 m³/h, con surgencia natural. En la zona distal del abanico aluvial los sedimentos son más finos, constituidos por arenas y gravas con importantes niveles limo-arcillosos intercalados, determinándose una zona de surgencia natural, aunque con menor caudal, en La Encrucijada, Campo Azul y Los Herrera. En toda el área que abarca el gran abanico aluvial del río Salí existe una elevada densidad de población que desarrolla una importante actividad agrícola, lo que facilitará, en el futuro, un mayor aprovechamiento de los recursos hídricos subterráneos.

El borde oriental de las sierras de San Javier presenta una serie de abanicos aluviales bien desarrollados, desde Tafí Viejo hasta Lules. Los sedimentos gruesos de estos abanicos cubren una importante superficie en el área pedemontana y se extienden hacia el este, con intercalaciones limo-arenosas y limo-arcillosas en la zona distal alcanzando la depresión del Bajo Hondo. En la zona, este complejo supera los 200 m de espesor, con niveles de surgencia natural. A partir del río Lules, una importante cantidad de afluentes del río Salí caracterizan la región con sus aportes hídricos, destacándose las cuencas de los ríos Colorado-Balderrama, Seco, Gastona, Medina y Marapa. En ese ambiente la presencia de horizontes permeables en profundidad y con la recarga antes mencionada, define las condiciones más adecuadas para la explotación de aguas subterráneas.

En estudios hidrogeológicos realizados a principios del siglo XX, que se citan en Tineo (1998), se ha demarcado la zona de surgencia que cubre toda la llanura tucumana. Desde la dorsal de Tacanas hacia el sur y por el oeste, y desde la línea de la ruta nacional N° 38, hacia el este, alcanza esas características, hasta las proximidades de Juan Bautista Alberdi. En la zona más baja de la cuenca se observan problemas de salinización de suelos como consecuencia del aumento en el nivel freático en épocas estivales y debido a un drenaje deficiente por la escasa pendiente de la llanura. La cuenca sedimentaria profunda tiene un buen desarrollo, habiéndose comprobado por métodos sísmicos de refracción, realizados por Y.P.F. en la zona de Atahona, una profundidad de más de 2.500 m hasta el basamento (Tineo, 1984); estos valores disminuyen hacia el este, siendo la Sierra de Guasayán, en la provincia de Santiago del Estero, el contrafuerte oriental de la cuenca.

En el sector sur de la provincia, la cuenca hidrogeológica cambia sus características, fundamentalmente a partir del río Marapa o Graneros hasta el límite con la provincia de Catamarca. Las pendientes predominantes, en sentido oeste-este en la zona central adquieren

nuevas direcciones que varían hacia el nordeste y el norte, y está influenciada por los afloramientos de las rocas del basamento del extremo sur de las Sierras del Aconquija y del extremo norte de la Sierra de Ancasti. En el borde de las cumbres mencionadas, afloran sedimentos limo-arcillosos de edad terciaria que se manifiestan en la zona pedemontana con suaves ondulaciones cubiertas con niveles cuaternarios de escaso espesor. Estos niveles cubren gran parte del área, con mayor desarrollo en profundidad, hacia la zona baja de la llanura. La zona cuenta con precipitaciones del orden de los 600 a 800 mm anuales y una serie de ríos temporarios y permanentes que, al alcanzar la zona baja, se pierden por infiltración en los terrenos permeables de edad cuaternaria. Al sur del río Marapa se encuentra el río San Ignacio, afluente de aquél, con caudal permanente sólo en su tramo superior, que drena las aguas de la sierra de Balcozna. Sus aguas son utilizadas para riego en la zona de La Cocha y sólo en épocas de crecidas alcanza a desembocar en el río Marapa, donde llega la parte distal del abanico aluvial del río San Ignacio (Tineo et al., 1998).

En el extremo sur, la cuenca recibe los aportes de los ríos Huacra-San Francisco, El Abra y Ovanta que nacen en territorio catamarqueño y forman importantes depósitos en abanicos que sobrepasan el límite con Tucumán, alcanzando la ruta N° 334 que une La Cocha con Taco Ralo. Se han determinado importantes reservorios de agua en la zona de Palancho, Colonia Nicolás Avellaneda y Los Vázquez, en territorio tucumano, y en Los Altos y Río Grande, en territorio catamarqueño con caudales específicos entre 30 y 50 m³/h/m y agua de buena calidad que se utiliza para riego.

Hacia el norte, en el área de la ruta provincial N° 334, mejoran las condiciones físicas de los acuíferos encontrándose perforaciones, entre los profundos, con buenos rendimientos y calidad en sus aguas. En los niveles freáticos se observa un aumento de la salinidad. Es de destacar que se encuentran niveles acuíferos con anomalías térmicas importantes que caracterizan las aguas profundas de la zona. Se pueden señalar los pozos surgentes de Talamuyo, en el departamento de Alberdi, que encontró niveles acuíferos a 450 m de profundidad con temperaturas de 38 °C; Taco Ralo, que explota agua semi-surgente a 398 m de profundidad, con temperaturas de 39 °C; Viltrán, surgente con 42 °C; Los Páez, también surgente con 46 °C y Puesto del Medio, a 4 km al sur del anterior, con un caudal de 100 m³/h por surgencia natural y una temperatura de 50 °C a 412 m de profundidad. Todos se ubican en el departamento Graneros (Tineo et al., 1989) y explotan niveles del Plioceno.

Sobre la base de las características expuestas, se han determinado tres sistemas acuíferos dentro de la cubeta sedimentaria de la Llanura Oriental tucumana: un sistema superior libre o freático; un sistema medio, confinado, y un sistema inferior que explota niveles permeables de los sedimentos pliocenos en la zona de llanura con anomalías termales y presión de surgencia.

HIDROGEOQUÍMICA

Para el estudio hidrogeoquímico se efectuó un muestreo de 250 puntos distribuidos en toda la cuenca del río Salí y sus afluentes, entre los que se seleccionaron muestras de aguas subterráneas, de los acuíferos libres o someros y profundos, surgentes y semi-surgentes, y superficiales. La selección de los puntos de muestreo se realizó teniendo en cuenta su distribución espacial en el área, con el fin de obtener una buena representatividad hidroquímica a diferentes profundidades. También se tuvo en cuenta la accesibilidad al punto y la disponibilidad de información técnica de las perforaciones. Todas las operaciones técnicas y los procedimientos fueron normalizados de acuerdo con pautas de organismos internacionales como la United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1993 a y b), el United States Geological Survey (USGS, 1979; Wood, 1976), y el Comité Conjunto de la American Public Health Association, la American Waterworks Association y la Water Pollution Control Federation (1992).

Los parámetros determinados son: concentraciones de iones mayoritarios y minoritarios, sílice disuelta, sólidos disueltos totales (SDT), conductancia eléctrica específica (CEE), temperatura, turbidez, pH, Eh, dureza, alcalinidad, demanda química de oxígeno (DQO), oxígeno disuelto (OD), dióxido de carbono y los oligoelementos siguientes: flúor, arsénico, vanadio, uranio, boro, selenio, antimonio, molibdeno, cromo, berilio, hierro, manganeso y aluminio. En la Tabla 1 se han resumido algunos resultados correspondientes a aguas subterráneas someras y profundas.

Tabla 1. Resumen estadístico de la composición de las aguas subterráneas.

Unidad	Aguas de niveles someros (42 muestras)				Aguas de niveles profundos (26 muestras)			
	Mín.	Máx.	Media	Mediana	Mín.	Máx.	Media	Mediana
pH	6,28	8,72	7,51	7,61	6,72	9,24	7,76	7,73
Eh mV	163	445	289	286	90,0	570	303	300
CEE μScm^{-1}	112	7110	1920	1340	121	1570	645	541
OD mg l^{-1}	1,8	6,1	3,5	3,0	2,0	6,1	3,8	3,7
Ca mg l^{-1}	9,78	445	80,5	59,9	4,49	125	46,6	40,9
Mg mg l^{-1}	2,07	80,2	19,2	12,7	0,49	19,2	8,32	7,78
Na mg l^{-1}	4,70	2270	388	218	4,97	261	85,5	40,0
K mg l^{-1}	3,30	84,2	16,3	10,1	2,09	16,0	5,86	4,95
HCO ₃ mg l^{-1}	50,0	1260	462	465	72,6	439	208	160
SO ₄ mg l^{-1}	4,83	5790	523	156	7,45	268	87,3	58,2
Cl mg l^{-1}	4,67	1100	154	63,9	3,66	216	56,1	14,9
SiO ₂ mg l^{-1}	28,2	138	69,1	68,3	2,58	132	56,7	55,2
NO ₃ mg l^{-1}	2,64	88,6	20,6	13,1	4,35	30,8	14,3	12,5
NO ₂ $\mu\text{g l}^{-1}$	<5	712	43,1	11,0	<5	137	11,9	<5
SDT mg l^{-1}	165	9240	1730	1200	146	1250	570	577
F $\mu\text{g l}^{-1}$	50	3790	780	621	51	7340	563	229
As $\mu\text{g l}^{-1}$	12,2	1660	159	45,8	11,4	107	37,9	33,7
V $\mu\text{g l}^{-1}$	30,7	300	95,6	77,3	48,4	113	74,7	72,4
U $\mu\text{g l}^{-1}$	0,032	125	24,4	14,2	0,115	13,2	3,76	3,27
B $\mu\text{g l}^{-1}$	34	9550	1590	490	35	1400	304	216
Se $\mu\text{g l}^{-1}$	0,2	9	2,29	2,05	0,2	3,5	2,1	2,05
Sb $\mu\text{g l}^{-1}$	0,04	0,46	0,18	0,17	0,04	0,3	0,11	0,095
Mo $\mu\text{g l}^{-1}$	0,2	727	70,4	10,9	0,4	93	11,1	4,0
Cr $\mu\text{g l}^{-1}$	79,4	232	161	164	129	250	197	199

Los datos de análisis químicos de muestras de aguas fueron proyectados en diagramas de uso corriente (Piper, 1944) lo que permitió determinar que existe una marcada diferenciación entre los diversos tipos de aguas: superficiales, subterráneas someras y profundas, y de pozos surgentes (Fig. 2). En ese diagrama se definen, en general las aguas superficiales y de acuíferos profundos como bicarbonatado sódicas, y las aguas del nivel freático y de pozos surgentes como de tipo intermedio (sin anión dominante) fuertemente sódicas. El radio de la circunferencia que representa el valor de SDT en las aguas del nivel freático es prácticamente el triple de los otros grupos. En efecto, ese parámetro varía de valores menores que 200 mg l^{-1} en las áreas de piedemonte hasta más de 4.000 mg l^{-1} en las áreas distales de borde de cuenca con un máximo de 9.240 mg l^{-1} . Las aguas de los acuíferos profundos semi-surgentes tienen una composición iónica de tipo bicarbonatado, que varían entre cálcico-sódicas en el área de piedemonte a sódicas en el área distal. Los SDT de estos acuíferos van, en la mayor parte de las muestras, desde 300 mg l^{-1} hasta un orden de 1.000 mg l^{-1} . Las aguas de los acuíferos profundos surgentes tienen una composición iónica de tipos bicarbonatado cálcicas y sódicas, con algunas variaciones a tipo intermedio (sin anión dominante) sódicas. Los SDT de estos acuíferos no superan, en ningún caso, los 1.000 mg l^{-1} . Finalmente las aguas de los cursos superficiales tienen una composición iónica de tipo bicarbonatado sódico-cálcicas, con SDT, en la mayor parte de los casos, del orden de 500 mg l^{-1} y valores máximos que no superan en ningún caso los 1.000 mg l^{-1} .

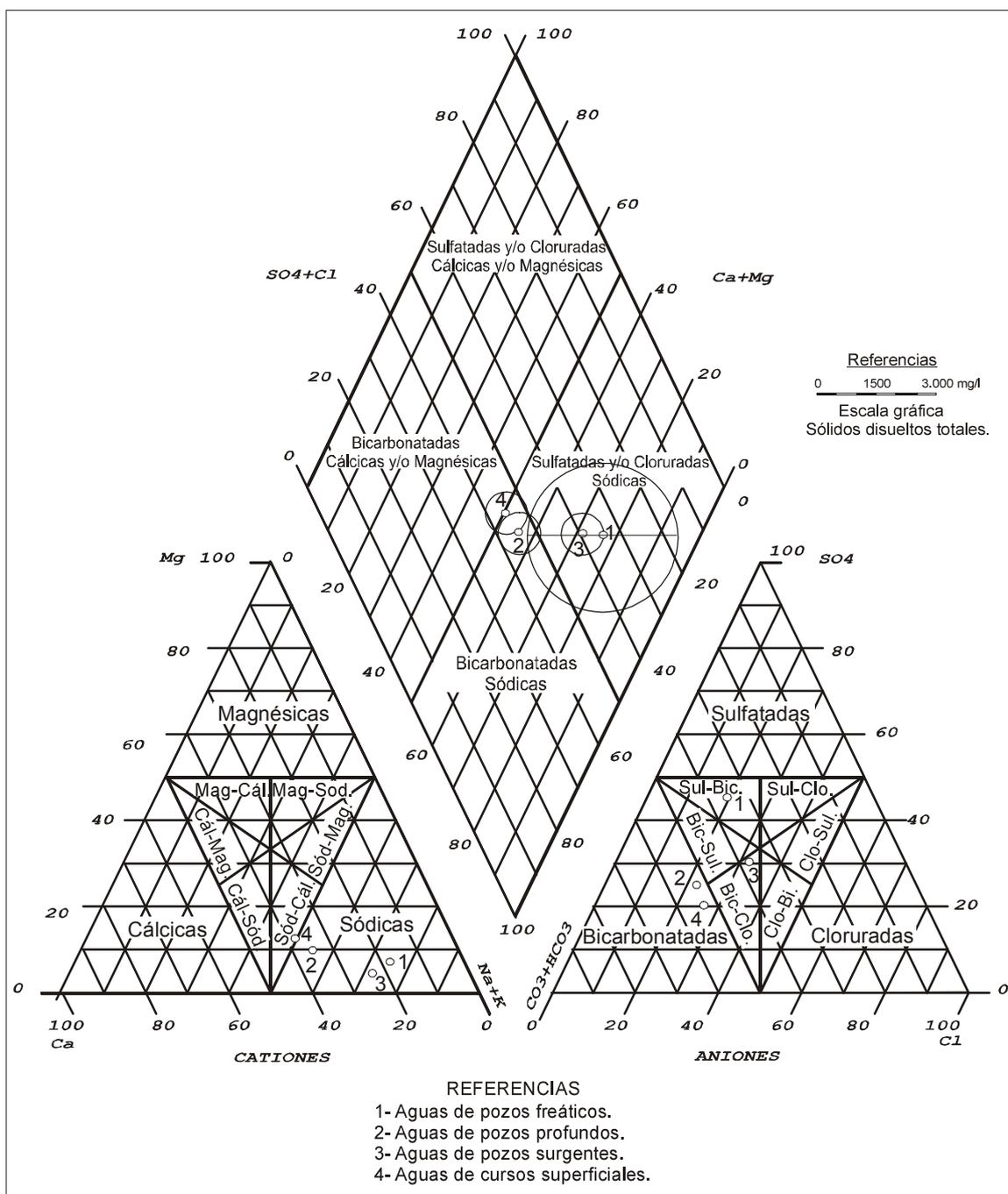


Fig. 2: Diagrama de Piper correspondiente a la composición iónica media de las aguas de la cuenca del Río Salí.

Por su parte, el contenido de oligoelementos marca claras diferencias entre los distintos grupos. En este sentido, flúor, arsénico, vanadio y uranio, presentan valores relativamente altos en las aguas del acuífero libre. Tanto la media como la mediana del flúor en aguas someras reflejan tal situación, siendo dichos valores menores en niveles profundos. Los valores máximos presentan relaciones distintas: $3.790 \mu\text{g l}^{-1}$ en niveles someros y $7.340 \mu\text{g l}^{-1}$ en niveles profundos. Los contrastes son más notables para el caso del arsénico: los valores de la media y la mediana para aguas someras son mucho mayores que para niveles profundos (Tabla 1). Los valores máximos, a diferencia del flúor, presentan la misma tendencia: $1.660 \mu\text{g l}^{-1}$ en el acuífero libre y $107 \mu\text{g l}^{-1}$ en el profundo. Los contenidos de vanadio, uranio

y boro son también significativamente mayores en aguas subterráneas someras. Con menores diferencias, antimonio y molibdeno participan de la misma tendencia.

En el mapa de la Fig. 3 se observa la distribución del flúor en el acuífero libre. Alcanza valores de $1.800 \mu\text{g l}^{-1}$ en El Cortaderal (Leales) y de $3.790 \mu\text{g l}^{-1}$ en Agua Azul (Leales); son registros elevados, superiores a $1.000 \mu\text{g l}^{-1}$, los de algunas localidades próximas a Taco Ralo (Graneros) como el Señor del Horcón, Alto Verde y Los Gómez, y El Huaico (La Cocha). El arsénico, también en el acuífero libre, tiene valores máximos, mayores que $1.600 \mu\text{g l}^{-1}$, en Agua Azul y en Los Pereyra (Cruz Alta), pero también se registran valores elevados, superiores a $1.000 \mu\text{g l}^{-1}$, en Pampa Muyo (Lamadrid) y entre 500 y $1.000 \mu\text{g l}^{-1}$ en las localidades próximas a Taco Ralo como en Señor del Horcón, Alto Verde y Los Gómez.

Los sedimentos del acuífero libre, portador de las mayores concentraciones de oligoelementos, son limos arcillosos y en parte arenosos con alta proporción material piroclástico, principalmente de composición dacítica, según los resultados del análisis químico de muestras obtenidas en las barrancas del río Marapa (Lamadrid), en el arroyo Las Tinajas (Termas de Río Hondo) y en un pozo cavado de $10,20$ m en Los Pereyra (Nicolli et al., 2000). Los sedimentos del pozo de Los Pereyra son similares, en composición, a los sedimentos limo-loésicos de otras áreas estudiadas en la Llanura Chaco-Pampeana, como la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba y el norte de la provincia de La Pampa (Nicolli et al., 1989, 2000). Los componentes de origen volcánico de esos sedimentos, en especial los vidrios, son los que producen el aporte de los oligoelementos contaminantes, en particular arsénico, flúor, vanadio, uranio, boro, selenio, antimonio, molibdeno, etc. Los procesos de lixiviación en los sedimentos limo-loésicos están favorecidos por el aumento del pH de las aguas y de los contenidos de bicarbonato, factores que facilitan la disolución de los vidrios volcánicos (Nicolli et al., 2001).

Por otra parte, la presencia de especies minerales sobresaturadas en las aguas subterráneas, especialmente en las aguas del acuífero libre, como arcillas y óxidos y oxi-hidróxidos de hierro y aluminio, con una amplia capacidad de sorción en su superficie, restringen la movilidad del arsénico y de los oligoelementos asociados. En el caso de las aguas freáticas de la cuenca del río Salí los valores de pH son altos, con valores medios de $7,51$ y máximos de $8,72$; y los contenidos de bicarbonatos son comparativamente, mucho mayores que en otros tipos de aguas, siendo la media de 462 mg l^{-1} y el contenido máximo de 1.260 mg l^{-1} . En esas condiciones, la sorción del arsénico y de otras especies aniónicas de los oligoelementos asociados se ve restringida. En efecto, en tales casos pueden ocurrir fenómenos de

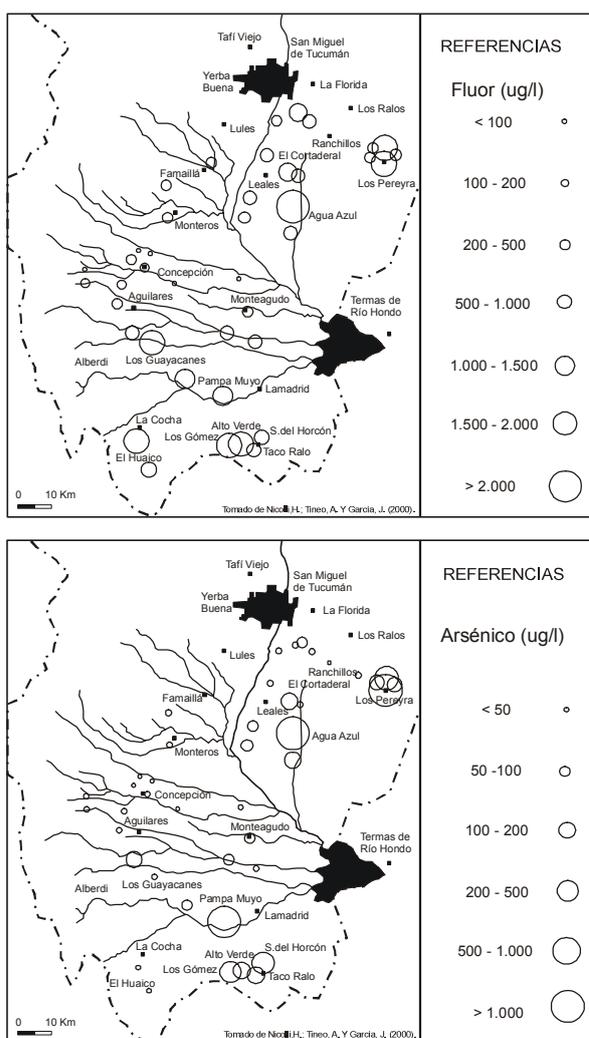


Fig. 3: Distribución de flúor y arsénico en aguas freáticas

desorción que liberan arsénico y otros oligoelementos asociados, aumentando sus contenidos en aguas de niveles someros.

Se ha comprobado, también, una contaminación generalizada con cromo en las aguas de la cuenca del río Salí, ya que la totalidad de las aguas subterráneas profundas, de pozos surgentes y de aguas superficiales y una alta proporción de las aguas subterráneas del acuífero libre superan el límite establecido por la USEPA ($100 \mu\text{g l}^{-1}$) para aguas de bebida. Las aguas de niveles profundos son las más deterioradas (ver Tabla 1). Aunque las fuentes de este oligoelemento sean pocas y puntuales (siempre de origen antrópico) su dispersión en toda la cuenca se explica por la existencia de aguas universalmente oxidantes en las que la especie dominante (Cr^{VI}) hace que la movilidad del oligoelemento sea máxima.

CONCLUSIONES

- La composición media de las aguas del acuífero libre es de tipo intermedio (sin anión dominante) fuertemente sódica, con SDT variables entre 165 y 9.240 mg l^{-1} , aunque la mayor parte de las muestras están comprendidas entre 200 y 4.000 mg l^{-1} . La composición media de las aguas de los acuíferos profundos semi-surgentes es bicarbonatado sódica con SDT de 300 a 1.000 mg l^{-1} y valores extremos de 146 y 1.250 mg l^{-1} . La composición media de las aguas de los acuíferos profundos surgentes es de tipo intermedia (sin anión dominante) sódica, con SDT entre 184 y 792 mg l^{-1} .

- El flúor en el acuífero libre alcanza valores elevados, superiores a $1.000 \mu\text{g l}^{-1}$ en localidades próximas a Taco Ralo (Graneros), en El Huaico (La Cocha), en El Cortaderal (Leales) y valores máximos de $3.790 \mu\text{g l}^{-1}$ en Agua Azul (Leales). Por su parte el arsénico en dicho acuífero, tiene valores superiores a $500 \mu\text{g l}^{-1}$ en localidades próximas a Taco Ralo (Graneros), en Pampa Muyo (Lamadrid) y valores máximos mayores que $1.600 \mu\text{g l}^{-1}$ en Agua Azul (Leales) y en Los Pereyra (Cruz Alta). Los contenidos de esos oligoelementos, en niveles profundos son significativamente menores. Los contenidos de vanadio, uranio y boro son también significativamente mayores en aguas subterráneas someras. Con menores diferencias, antimonio y molibdeno participan de la misma tendencia.

- No se observa una tendencia regional en la distribución de oligoelementos ya que los fenómenos locales, como pequeñas variaciones de la pendiente o cambios en la composición de los sedimentos, adquieren un papel muy importante en su control. Una correlación altamente significativa se ha observado entre arsénico, flúor y vanadio, y muy significativa de arsénico con boro y uranio. Todos ellos presentan los más altos contenidos en aguas con altos contenidos de bicarbonato y altos valores de pH.

- La fuente principal de los oligoelementos presentes la encontramos en sedimentos loésicos del Cuaternario, principalmente limos arcillo arenosos de composición dacítica, con una alta proporción de material piroclástico, especialmente vidrios volcánicos. Los procesos de lixiviación de los sedimentos limo-loésicos están favorecidos por el aumento de pH de las aguas y de los contenidos de bicarbonato, factores que facilitan la disolución de los vidrios volcánicos, pasando los oligoelementos al ciclo de las aguas subterráneas.

- Fenómenos de sorción del arsénico y de los oligoelementos asociados sobre la superficie de óxidos y oxi-hidróxidos de hierro y aluminio (hematita, goethita, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a), gibbsita) pueden restringir la movilidad de esos oligoelementos en los acuíferos de la cuenca. Sin embargo, esos fenómenos se ven limitados en aguas con altos valores de pH y altos contenidos de bicarbonato, como las del acuífero libre, en las que pueden producirse fenómenos de desorción, aumentando los contenidos de oligoelementos en aguas de niveles someros.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido desarrollada con fondos del PICT N° 7-9525 de la ANPCyT (Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica) y del PIP N° 2374 del CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas). El Sr. Arturo J. Barros, miembro de la Carrera del Personal de Apoyo del CONICET, ejecutó la mayor parte de los análisis químicos de aguas y sedimentos.

REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA), American Waterworks Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF)**, 1992. Métodos normalizados para el análisis para aguas potables y residuales. Trad. del Inglés, Ed. Díaz de Santos, Barcelona, 760 p.
- Nicolli H.B., Suriano J.M., Gómez Peral M.A., Ferpozzi L.H., Baleani O.M.**, 1989. Groundwater Contamination With Arsenic and Other Trace Elements in an Area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ. Geol. Water Sci.* 14: 3-16.
- Nicolli H.B., Tineo A., García J.W.**, 2000. Estudio hidrogeológico y de calidad del agua en la cuenca del río Salí, provincia de Tucumán. *Rev. Asoc. Arg. Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente* N° 15: 82-100; Buenos Aires.
- Nicolli H.B., Tineo A., Falcón C.M., Merino M.H.**, 2001. Movilidad del arsénico y de otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burreyacu, provincia de Tucumán, República Argentina. En: A. Medina, J. Carrera y L. Vives (editores), Congreso Las Caras del Agua Subterránea I: 27-33. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Piper A.M.**, 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analyses. *American Geophys. Union Trans.* V (25): 914-923; Washington.
- Tineo A., Fernández R., Guerrero C., de la Vega E.**, 1984. Hidrogeología. En: F. Aceñolaza, A. Toselli y G. Bossi (editores), Geología de la Provincia de Tucumán. Publ. Esp. Coleg. Grad. en Cs. Geológicas de Tucumán, Cap. XV: 133-142; S.M. de Tucumán.
- Tineo A., Iglesias E., Duran M., Verma M., García J., Falcón C., Barragán M.**, 1989. Geochemical Survey of the Llanura Tucumana Geothermal Area, Argentina. *Geothermal Resources Council Transactions*, Vol. XIII: 165-171, California.
- Tineo A., Falcón C., Galindo G., García, J.**, 1990. Ambientes Hidrogeológicos en la Cuenca del Río Salí. Provincia de Tucumán. XI° Congreso Geológico Argentino, T. I: 231-236; San Juan.
- Tineo A., Falcón C., García J., D'urso C., Rodríguez G.**, 1993. Hidrogeología de la Llanura Tucumana, Provincia de Tucumán. XII° Congreso Geológico Argentino, T. VI: 172-176; Mendoza.
- Tineo A.**, 1998. Los Acuíferos del Cono Aluvial del Río Salí, Prov. de Tucumán, R.A. IV° Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Vol. I: 14-24; Montevideo, Uruguay.
- Tineo A., Falcón C., García J., D'urso C., Rodríguez G.**, 1998. Capítulo de Hidrogeología, Libro Geología de Tucumán. Publicación Especial del Colegio de Geólogos de Tucumán, 2° Edición: 259-274, S.M. de Tucumán.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 1993 a. Subsurface Characterization and Monitoring Techniques. A Desk Reference Guide Volume I: Solids and Ground Water, Appendices A and B. EPA/625/R-93/003a.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 1993 b. Subsurface Characterization and Monitoring Techniques. A Desk Reference Guide Volume II: The Vadose Zone, Field Screening and Analytical Methods, Appendices C and D. EPA/625/R-93/003 b.
- USGS (United State Geological Survey)**, 1979. Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments. En: M.W. Skougstad, M.J. Fishman, L.C. Friedman, D.E. Erdmann, y S.S. Duncan (eds.), U.S. Geol. Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 5, chapter A 1, 626 p.
- Wood W.W.**, 1976. Guidelines for collection and field analysis of groundwater samples for selected unstable constituents. U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 1, chapter D2, 24 p.

EL ARSENICO EN LA PROVINCIA DE CATAMARCA, ARGENTINA

Fátima E. VILCHES, Luis I. PALOMEQUE, Graciela del V. CÓRDOBA, Susana E. FUENTES, Luis F. NAVARRO GARCÍA

Facultad de Tecnología y Ciencias Aplicadas. Universidad Nacional de Catamarca.

Maximio Victoria N° 55. (4700) Catamarca. Teléfono. N° (03833) 435112.

e-mail fvhidro@tecno.unca.edu.ar, sfuentes@tecno.unca.edu.ar, gracielaacordoba@cedeconet.com.ar

Resumen

La Provincia de Catamarca cuenta con aguas subterráneas y superficiales como fuentes de provisión para el consumo humano. La información disponible sobre el arsénico en las aguas superficiales y subterráneas de Catamarca se ha recopilado y se presenta en forma de mapa en el que se delimitan las áreas geográficas de riesgo en Catamarca de acuerdo a tres categorías de concentraciones de arsénico: menor a 0,050 mg/l, entre 0,050 mg/l y 0,100 mg/l y mayor a 0,100 mg/l. Las áreas anómalas se corresponden principalmente con las cuencas endorreicas de la provincia de Catamarca. Las investigaciones realizadas en estas cuencas, determinaron tenores anómalos de arsénico en agua subterránea, y en diversos cursos de agua y lagunas. Su origen se atribuye a la presencia de cenizas volcánicas en suelos, hacia donde fueron transportadas antiguamente desde zonas volcánicas por la acción eólica. La provincia de Catamarca carece de información epidemiológica específica derivada de la presencia de arsénico en el agua de consumo. Se desconocen asimismo las especies de arsénico presentes, siendo esta información básica para plantear el tratamiento de este agua. La información disponible indica que amplias áreas pueden presentar aguas con concentraciones superiores a 0,100 mg/l de arsénico. Esta situación aconseja profundizar en la evaluación de la distribución geográfica, el origen y la movilidad ambiental del arsénico en las aguas de Catamarca. Esta investigación servirá para plantear las soluciones más adecuadas para minimizar los riesgos derivados del consumo de aguas con elevadas concentraciones de arsénico.

Palabras claves: arsénico, agua, Catamarca, Argentina

Abstract

Catamarca Province uses surface and groundwater as supply sources for human consumption. The available data on arsenic in the surface and ground waters of Catamarca have been compiled and presented as a risk map taken into account their classification according: less than 0,05mg/l, between 0,05 mg/l and more than 0,10 mg/l. The anomalous areas correspond mainly to endorheic basins of the province. The studies carried out in these basins showed anomalous levels of arsenic in groundwater and in several water streams and lakes. The arsenic origin is attributed to the presence of volcanic ashes in the soil, where they have formerly been carried from volcanic zones by aeolian action. There are not epidemiological studies in relation to the arsenic content in drinking water. There is not information about arsenic speciation, a basic feature to implement arsenic removal treatments. According to the compiled data, large areas could be affected by concentrations exceeding 0,100 mg/l of arsenic in water. This situation makes necessary a more detailed study of the geographical distribution, origin and environmental mobility of arsenic in the water of Catamarca. This research will help to look for more appropriate solutions to minimize the risk derived from the consumption of water with high arsenic concentrations.

Keywords: arsenic, water, Catamarca, Argentina

INTRODUCCIÓN

La provincia de Catamarca posee recursos hídricos superficiales y subterráneos identificados dentro de las distintas cuencas hidrográficas configuradas en un territorio ocupado preponderantemente por montañas, rasgo geográfico que actúa como condicionante de los climas que caracterizan a la provincia y que son un factor de peso para la localización de los asentamientos poblacionales en los valles, utilizando el recurso hídrico para su desarrollo social y económico en una neta relación "hombre – agua". En los últimos años la demanda hídrica se ha incrementado notablemente a consecuencia del crecimiento demográfico, la localización de diferimientos industriales, la expansión de la frontera agropecuaria y los proyectos mineros que se instalaron sobre todo en el oeste provincial. Catamarca cuenta con una población de aproximadamente 290.000 habitantes que usan agua superficial y subterránea para consumo humano, riego, industrial, etc.

Es de conocimiento que numerosas áreas de la provincia de Catamarca presentan concentraciones por encima del nivel aceptable de arsénico, según datos procedentes del laboratorio Físico-Químico de Aguas, dependiente de la Dirección de Obras Hidráulicas de la Provincia, que ha realizado monitoreos en aguas superficiales y subterráneas; como también el estudio realizado por la Universidad de Siena (Italia), "Calidad de las Aguas de los Andes de Catamarca", que se refiere a la calidad de las aguas superficiales y de manantial de quince cuerpos hídricos de un sector de los Andes de Catamarca, en el límite Argentino – Chileno, explorado durante la expedición científica "Andes 92", por Francesco Mantelli y Claudio Scala (Mantelli y Scala, 1994).

Las determinaciones físico-químicas históricas y actuales, informan concentraciones de arsénico superiores al nivel guía propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) en el año 1983 y que es de 0,050 mg/l, en agua de bebida; valor que adopta a la fecha el Código Alimentario Argentino actualizado en 1994 y el comité privatizador O.S.Ca de la provincia de Catamarca.

El objetivo general de este trabajo es confeccionar un mapa con áreas geográficas en las cuales la presencia de arsénico en las aguas superficiales y subterráneas constituya un riesgo potencial para la población, de acuerdo a tres categorías de concentraciones de arsénico: menor a 0,050 mg/l, entre 0,050 mg/l y 0,100 mg/l y mayor a 0,100 mg/l. Se ha tratado y recopilado la información disponible con el fin de ver el estado general de la situación y afrontar la propuesta de posibles soluciones a la presencia de aguas con altos contenidos de arsénico en Catamarca.

METODOLOGÍA

La información histórica recopilada (Mantelli y Scala, 1994; LADOHPC, 2002), conjuntamente a la generada en la actualidad, se ha utilizado para confeccionar un mapa donde se delimitan áreas geográficas de riesgo en Catamarca de acuerdo a tres categorías de concentraciones de arsénico: menor a 0,050 mg/l, entre 0,050 mg/l y 0,100 mg/l y mayor a 0,100 mg/l.

RESULTADOS

Los datos recopilados se presentan en las Tablas 1 a 4. Estos datos se han sintetizado y presentado en la Figura 1. No se cuenta con estudios epidemiológicos que permitan evaluar el grado de afectación en la salud de la población, como tampoco se cuenta con estudios de especiación del arsénico en agua, para determinar de acuerdo a los antecedentes cual es la especie potencialmente tóxica predominante. Sin embargo, la información disponible deja claro que en numerosas áreas de la Provincia de Catamarca se exceden los 0,100 mg/l de arsénico en aguas subterráneas.

Tabla 1. Valores de concentración de arsénico total (valor medio \pm SD) en algunas de las aguas superficiales. Sector del Valle de Chaschuil y Paso de San Francisco, muestreadas en el curso de la expedición F. Santon "Condor 90".

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
Laguna de San Francisco	24,233 \pm 0,404
Río Cazadero Grande	0,071 \pm 0,013
Río Aguas Calientes	0,048 \pm 0,014
Río Las Grutas	0,034 \pm 0,010
Río Las lozas	0,018 \pm 0,004
Arroyo sin nombre Campo Ojos del salado	0,010 \pm 0,002

Tabla 2. Concentraciones de arsénico total obtenido del análisis de muestras de agua recogidas en el territorio de los Andes de Catamarca. Dpto. Tinogasta, durante la expedición científica "Andes 92". (Mantelli y Scala 1994).

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
El Chorro	0,122
Real de Rasgido	0,239
Ojos del nacimiento	0,066
Laguna Tres Quebradas Pos. A	2,180
Laguna Tres Quebradas Pos. B	0,003
Laguna Tres Quebradas Pos. C	0,018
Ojito del Toro	0,042
Arroyo del medio	0,015
Arroyo de la Cuesta	0,023
Arroyo Principal	0,016
Arroyo Sin nombre	0,008
Río Salado	1,723
Pozo Termal	0,016
Arroyo Cazadero Grande	0,068
Arroyo Tres Quebradas	0,022

Tabla 3. Concentraciones de arsénico total en el Departamento Capital. Laboratorio Físico-químico de Aguas de la Dirección de Obras Hidráulicas de la Provincia de Catamarca.

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
La Calera – km 18 (Vertiente)	0,377
Río del Valle (a 300 m de salida cloacal)	0,080
Perforación entubada N° 3 (ex O.S.Ca)	0,020
Río del Valle (antes de salida cloacal)	0,040
Arroyo Choya	0,040
Arroyo La Florida	Vestigios
Perforación con bomba entubada (Fábrica de soda Ives)	0,020
Perforación con bomba entubada V.P	Vestigios
Barrio Jorge Bermúdez Perf. Con bomba entubada ex O.S.Ca N°13	Vestigios
Parque Adán Quiroga Perf. Con bomba entubada ex O.S.Ca N°34 Bis	0,080
Arroyo Fariñango	0,020
Río del Valle (altura Tres Puentes)	0,020
La aguada (vertiente)	0,010

Tabla 4. Concentraciones de arsénico total en los Departamentos Pomán, Andalgalá, La Paz, Ambato, Fray Mamerto Esquiú, El Alto, Santa Rosa y Capayán. Laboratorio Físico-químico de Aguas de la Dirección de Obras Hidráulicas de la Provincia de Catamarca.

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
Departamento de Pomán	
Río Colana (Retiro)	0,019
Río Colana (Agua de red)	0,020
Río Colana (origen)	0,020
Puesto Virgen del Valle (pozo cavado con brocal)	0,097
Puesto Agua Grande (pozo cavado con brocal)	0,058
Puesto La Esperanza (pozo cavado con brocal)	0,059
Canal río Pomán	0,020
El Pajonal (pozo público, perf. Con bomba entubada))	0,010
Río Joyango	0,050
Río San Miguel	0,080
Río Rincón	0,050
Río Mutquín	0,014
Arroyo Mischango	0,007
Los Pozuelos (vertiente)	0,120
Villanca	0,174
Suriyaco (surgente termal)	0,140
Surgente barrial de Villanca	0,080
Surgente agua del medio	0,190
Surgente los Pozuelos	0,120
Suriyaco (surgente fría)	0,250
Saujil	0,030
Puesto Juri	0,039
Puesto Brizuela	0,034
Puesto San Nicolás	0,030
Puesto Unquillo	0,033
Perforación N° 3	0,200
Perforación N° 4	0,200
Perforación N° 5	0,200
Perforación N° 10	0,080
Perforación pozo público	0,010
Puesto virgen del Valle	0,097
Puesto agua Grande	0,058
Puesto la esperanza	0,059
Pajonal. Perforación	0,010
Pto. San Antonio (Censo Hidroquímico Julio 1972)	0,120
La Pampichuela (Censo Hidroquímico Abril 1972)	0,120
El Unquillo (Censo Hidroquímico Abril 1972)	0,120
Balde de la Cruz (Censo Hidroquímico Juliol 1972)	0,120
Hornos de Taquisuyo (Censo Hidroquímico julio 1972)	0,120
Pto. Don Agustín (Censo Hidroquímico juliol 1972)	0,120
Aserradero El Barreal (Censo Hidroquímico Abril 1972)	0,120
El Barreal (Censo Hidroquímico Julio 1972)	0,120
Balde de Cayoral (Censo Hidroquímico Juniol 1972)	0,160
La Araña (Censo Hidroquímico Abril 1972)	0,160
Culanao N° 6 (Censo hidroquímico. Marzo 1973)	0,120
Culanao N° 1 (Censo Hidroquímico Agosto 1973)	0,120
Culanao N° 3 (Censo Hidroquímico Junio 1973)	0,160
Culanao N° 3 (Censo Hidroquímico Agosto 1973)	0,200
Culanao N° 3 (Censo Hidroquímico Noviembre 1973)	0,200
Culanao N° 11 (Censo Hidroquímico Junio 1973)	0,100
Culanao N° 11 (Censo Hidroquímico Noviembre 1973)	0,300
Culanao N° 7 (Censo Hidroquímico Agosto 1973)	0,120
Culanao N° 8 (Censo Hidroquímico Agosto 1973)	0,120
Culanao N° 9 (Censo Hidroquímico Agosto 1973)	0,160

Tabla 4. Continuación.

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
Departamento de Pomán	
Culanao N° 9 (Censo Hidroquímico Noviembre 1973)	0,120
Culanao N° 10 (Censo Hidroquímico Noviembre 1973)	0,120
Los pozuelos (Vertiente) (Censo Hidroquímico Nov. 1973)	0,120
Villanca (Vertiente) (Censo Hidroquímico Abril 1972)	0,350
Villanca (Vertiente) (Censo Hidroquímico Junio 1973)	0,160
Zuriyaco fría (Vertiente) (Censo Hidroquímico Nov. 1973)	0,300
Agua del medio (Vertiente) (CensoHidroquímico Nov. 1973)	0,250
Culanao N° 1 (Censo Hidroquímico Enero 1974)	0,120
Culanao N° 1 (Censo Hidroquímico Junio 1974)	0,120
Culanao N° 3 (Censo Hidroquímico Enero 1974)	0,080
Culanao N° 3 (Censo Hidroquímico Noviembre 1974)	0,160
Culanao N° 4 (Censo Hidroquímico Enero 1974)	0,120
Culanao N° 4 (Censo Hidroquímico Junio 1974)	0,120
Culanao N° 7 (Censo Hidroquímico Marzo 1974)	0,160
Culanao N° 8 (Censo Hidroquímico Marzo 1974)	0,120
Culanao N° 8 (Censo Hidroquímico Noviembre 1974)	0,160
Villanca (Vertiente) (Censo Hidroquímico Marzo 1974)	0,120
Agua del medio (Vertiente)(CensoHidroquímico Junio 1974)	0,120
Agua del medio (Vertiente) (CensoHidroquímico Nov. 1974)	0,120
Pto. San Antonio (Censo Hidroquímico Enero 1974)	0,120
La Pampichuela (Censo Hidroquímico junio 1974)	0,160
El Unquillo (Censo Hidroquímico noviembre 1974)	0,120
Aserradero El Barreal (Censo Hidroquím. Noviembre 1974)	0,160
Los Arbolitos (Censo Hidroquímico Junio 1974)	0,300
La Atulca (Censo Hidroquímico junio 1974)	0,160
Pozo Villanca (Censo Hidroquímico Enero 1974)	0,200
Pto. La Esquina (Censo Hidroquímico Junio 1974)	0,250
El Chivo (Censo Hidroquímico Junio 1974)	0,250
Pto. de Moreno (Censo Hidroquímico Junio 1975)	0,500
Pto. San José (Censo Hidroquímico Junio 1975)	0,160
Departamento Andalgalá	
Río Andalgalá	Vestigios
Pto. La Chilca	0,160
Pto. La Chilca 8vertiente)	0,080
Departamento La Paz	
La Dorada (vertiente)	0,037
La Dorada (pozo cavado con brocal)	0,076
La Dorada (pozo cavado con brocal)	0,050
La Aguadita	0,020
Departamento de Ambato	
Río Los Puestos (altura Singuil)	0,020
Departamento Fray Mamerto Esquiú	
Río del Valle (antes frigorífico Pomancillo)	0,020
Río del Valle (después del frigorífico pomancillo)	0,020
Departamento El Alto	
Arroyo Huayco Hondo	0,040
Arroyo corralito	0,040
Río Grande o del mal paso	0,040
Río grande	0,040
Río Guayamba	0,020
Río Guayamba (salida del dique)	0,080
Molle Yaco – Los Morteros	0,065

Tabla 4. Continuación.

Lugar de muestreo	Arsénico mg/l
Departamento El Alto	
Arroyo Huayco Hondo	0,040
Arroyo corralito	0,040
Río Grande o del mal paso	0,040
Río grande	0,040
Río Guayamba	0,020
Río Guayamba (salida del dique)	0,080
Molle Yaco – Los morteros	0,065
Departamento Santa Rosa	
Río Las Tunas (altura Bañado de Ovanta)	0,020
Departamento Capayán	
San Martín	0,250
San Martín Brizuela	0,250
Telarito N° 1	0,350
Telarito N° 2	0,080
San martín O.S.N	0,230
Carranza N° 119 C	0,900
Carranza N° 119 G	0,250
Carranza N° 1191	0,100
San martín El Cinco	0,600
Chañarito	0,060
Miraflores	0,060
Colonia Nueva Coneta N°7 Bis	0,060
Colonia Nueva Coneta. Centro Cívico	0,080
Miraflores	0,080

Las áreas anómalas se corresponden principalmente con las cuencas endorreicas de la provincia de Catamarca. Las investigaciones realizadas en estas cuencas, determinaron tenores anómalos de arsénico en agua subterránea y en diversos cursos de agua y lagunas. El Departamento Tinogasta presenta arsénico en la cuenca de la Laguna Verde con concentraciones mayores a 0,100 mg/l (ubicación 40); la cuenca del río Abaucán-Colorado-Salado presenta concentraciones de arsénico menores a 0,100 mg/l (ubicaciones 39, 41, 42, 43, 44).

La cuenca del Salar de Pipanaco en el Departamento de Belén presenta concentraciones de arsénico menores a 0,100 mg/l (ubicaciones 01, 02, 03) y en el Departamento de Pomán las concentraciones son mayores a 0,100 mg/l en las ubicaciones 9, 10, 11.

Las cuencas de los ríos y arroyos del este, ubicadas en los Dptos. El Alto (ubicación 37) y La Paz (referencias 18, 19, 20), presentan concentraciones de arsénico entre 0,050 mg/l - 0,100 mg/l.

En la cuenca del río del Valle, los afluentes y ríos de la falda oriental del Ambato que corresponden al Departamento Capital (referencias 35, 36) muestran concentraciones menores a 0,050 mg/l, mientras que en el Departamento Capayán (referencias 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29) las concentraciones de arsénico son mayores a 0,100 mg/l.

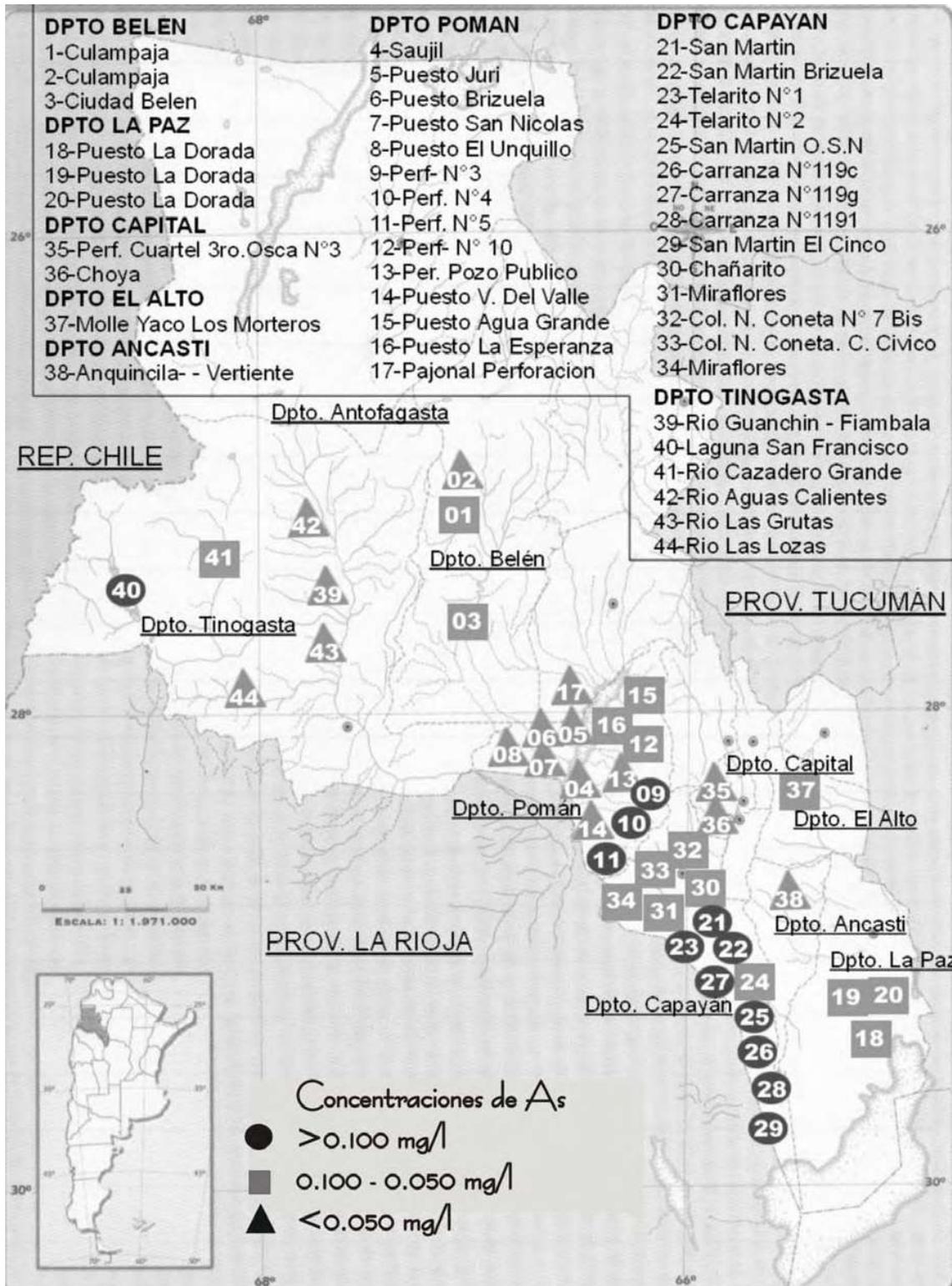


Figura 1. Distribución de las concentraciones de arsénico en la provincia de Catamarca. República Argentina. Los números corresponden a los listados de lugares de la parte superior del mapa. Los símbolos indican concentraciones de arsénico.

A la vista de estos resultados es evidente que amplias áreas pueden presentar aguas con concentraciones muy elevadas y superiores a 0,100 mg/l de arsénico. Esta situación aconseja profundizar los estudios e investigaciones sobre la distribución geográfica, el origen y la movilidad ambiental del arsénico en todas las cuencas provinciales. La investigación deberá plantear posibles soluciones al problema tendientes a minimizar los riesgos derivados del consumo de estas aguas con elevadas concentraciones de arsénico. Para encarar esta investigación, es importante determinar las variadas fuentes de provisión de este elemento, ya que desde el punto de vista geológico la provincia de Catamarca posee una gran variedad de especies mineralógicas, como diferentes litologías y estratigrafía. Desde el punto de vista geoquímico y a prima facie el origen del arsénico presente en las cuencas de Catamarca puede deberse:

1) A procesos de naturaleza volcánica, por ejemplo como resultado de emanaciones volcánicas (fumarolas); para confirmar este origen habrá que investigar los sedimentos, rocas, aguas y emanaciones gaseosas de los volcanes todavía activos, en lo que a fenómenos post-volcánicos se refiere. De existir emanaciones gaseosas arsenicales este elemento puede ser precipitado con el agua de lluvia. Es necesario prestar atención a las alteraciones hidrotermales, manantiales termales, también estrechamente vinculados a estos fenómenos post-volcánicos, pues en muchos ya se sabe que hay concentraciones elevadas de arsénico.

2) A la meteorización de las rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas, que pueden liberar los compuestos arsenicales bajo la forma de arseniatos o arsenitos u otros compuestos inorgánicos como el trióxido de arsénico. Estos tienen como característica su gran movilidad, migrando a veces a distancias considerables de la fuente de origen.

3) Si bien el arsénico es un elemento típicamente calcófilo, encontrándose en forma de diferentes sulfuros (arsenopirita, enargita, oropimente, rejalgar, etc.), también puede mostrar un comportamiento siderófilo, presentándose substituyendo al hierro en diversos minerales, por ejemplo en rocas ígneas. En este contexto, los filones metalíferos con sulfuros pueden ser un ejemplo típico de fuentes potenciales de arsénico.

4) Además del origen natural, el arsénico puede movilizarse a través de diferentes procesos antropogénicos. En este sentido, el beneficio de minerales puede dar lugar a fenómenos de contaminación en arsénico. Es importante también el inventariar aquellas actividades que puedan suponer un riesgo para el incremento de arsénico en el agua.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los datos recopilados, analizados y zonificados en áreas geográficas de riesgo, se concluye, que es necesario un estudio más detallado de la distribución geográfica y la geoquímica del arsénico en las aguas de Catamarca, proponiendo un monitoreo detallado en pozos y aguas superficiales en todos los Departamentos. Esta investigación ayudará a delimitar la problemática y plantear las soluciones más adecuadas para minimizar los riesgos derivados del consumo de tales aguas.

REFERENCIAS

- Censo Nacional de Población y Vivienda**, 1991. Dirección de Estadísticas y Censo.
- LADOHPC (Laboratorio de Aguas de la Dirección de Obras Hidráulicas de la Provincia de Catamarca)**, 2002. Datos de análisis físico-químicos de aguas de Catamarca 1972 – 2002. Informes Internos Inéditos..
- Mantelli F., Scala C.**, 1993. Calidad de las Aguas de los Andes de Catamarca (Argentina). Resultados de la expedición científica "Andes 92". Università' Degli Studi Di Siena. Istituto di Biología Generale Biostatistica. Working Paper 94.1. 15 de marzo 1994.

CARACTERÍSTICAS HIDROGEOQUÍMICAS, CON ÉNFASIS EN ARSÉNICO Y FLÚOR, EN EL ÁREA VICUÑA MACKENNA- BAÑADOS DEL TIGRE MUERTO, CÓRDOBA

Gabriela VILLALBA, Mónica BLARASIN y Mónica VILLEGAS

Dpto. de Geología. Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC). Ruta Nac. N°36, Km 601. (5800) Río IV, Córdoba. Argentina. Te:0358-4676198. Fax: 0358-4680280. Email: gvillalba@exa.unrc.edu.ar

RESUMEN

En la zona de los Bañados del Tigre Muerto, se realizó un estudio hidrogeoquímico según métodos convencionales, con el objeto de caracterizar la distribución y comportamiento espacio-temporal de arsénico total (As) y flúor (F) en aguas superficiales y subterráneas proveniente del acuífero libre. Se encontraron altos valores de As y F en toda el área estudiada con promedios de 60 µg/l de As y 2,9 mg/l de F⁻ para aguas superficiales; y 96 µg/l de As y 2,8 mg/l de F⁻ para aguas subterráneas. Si bien se localizaron áreas en donde As y F no presentan comportamientos análogos, en general se observa que en el acuífero freático los máximos de As y F están relacionados a áreas de descarga hidrológica con aguas cloruradas sódicas. Los mínimos tenores de As y F están asociados a áreas de recarga preferencial, vinculadas a médanos, y/o recarga inducida desde niveles de almacenamientos superficiales. Allí, los valores más bajos de As se dan en aguas bicarbonatadas sódicas y los más altos vinculadas a sulfatadas cloruradas sódicas o sulfatadas bicarbonatadas sódicas. Se compararon los tenores de As para los años 1982 y 2003 y se encontró que en las áreas de recarga preferencial los valores disminuyeron hasta 110 µg/l. Algunos de estos cambios tienen correspondencia con el aumento del volumen de agua contenida en el acuífero y el consecuente efecto de dilución, aunque este comportamiento no puede generalizarse a toda la zona. En el área de descarga el As aumentó hasta 110 µg/l en respuesta a la superposición de mecanismos de evolución geoquímica relacionados al aumento del tiempo de contacto agua-materiales debido a la baja permeabilidad y a la concentración por evaporación.

Palabras Claves: arsénico, cambios espaciales y temporales

ABSTRACT

The Bañados del Tigre Muerto wetland and the surrounding area was studied, in order to characterize the distribution of arsenic (As) and fluoride (F⁻) and their spatial and temporal behavior in surface water and groundwater from the phreatic aquifer. High tenors of As and F were found along the entire studied area with averages of 60 µg/l for As and 2,9 mg/l for F in surface water; and 96 µg/l for As and 2,8 mg/l for F⁻ in groundwater. In the most samples, As and F highest values are related to sodium chloride groundwater in hydrological discharge areas, although there are same areas where those elements present antagonistic behavior. As and F lowest values are related to sodium bicarbonate groundwater associated with recharge dune areas and/or induced recharge from surface water. In this area the highest As values are related to sodium sulfated-chloride or sodium sulphate-bicarbonate type. Arsenic tenors measured in 1982 and 2003 were compared, and a decrease of 110 µg/l was found in the recharge area, probably related to water volume increase in the phreatic aquifer and the consequent dilution effect. In the discharge area As tenors increased until 110 µg/l as a response to superposition of geochemical evolution mechanisms, that is increasing time of groundwater-sediment contact and the concentration effect by evaporation processes.

Keywords: arsenic, spatial-temporal changes

INTRODUCCIÓN

El Sur de la provincia de Córdoba está principalmente integrado por una serie de llanuras, que alternan con relieves deprimidos, de gradiente topográfico reducido y polaridad regional en sentido WNW/ESE. Estos ambientes reciben aportes de agua y sedimentos provenientes desde el extremo occidental de la provincia y presentan una evolución geoquímica de sus aguas del tipo normal en sentido del flujo. En consecuencia, aguas superficiales y subterráneas ganan componentes disueltos y pierden calidad para diferentes usos hacia el extremo sudeste de la provincia, en donde la presencia de altos contenidos en arsénico (As) y fluoruro (F^-) resultan una problemática muy frecuente. Así, se han encontrado As y F^- en cantidades y contextos hidrogeológicos muy diversos, tal como lo descrito en Blarasin et al. (2000, 2001), Cabrera y Blarasin (2001), Blarasin (2003); por lo que resulta de particular interés continuar con estudios tendientes a comprender su variabilidad, factores y procesos de control. En función de ello se seleccionó un área denominada Bañados del Tigre Muerto (BTM), que presenta la particularidad de constituir una descarga hidrológica regional compuesta por diferentes subambientes hidrológicos, para evaluar el comportamiento hidrogeoquímico general y su relación con estos elementos.

OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente contribución es caracterizar la distribución de arsénico total en los recursos hídricos superficiales y subterráneo proveniente del acuífero libre en el sector de BTM, abordar su variabilidad espacio-temporal y condiciones hidrogeológicas que regulan su comportamiento.

UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se ubica en el Sudeste del Dpto. Río IV, entre los $33^{\circ}50'$ y 34° de Latitud Sur y los $64^{\circ}30'$ y $64^{\circ}15'$ de Longitud Oeste. Posee una superficie de 1700 km^2 que coincide con las Cartas Topográficas N° 3363-31/1-2-3-4: "Tosquita"; "Ea El Mataco"; "La Cautiva" y "Vicuña Mackenna", del Instituto Geográfico Militar (IGM) a escala (E) 1:50.000. Se puede acceder a la misma por Rutas Nacionales N°35 y 7 (Figura 1).

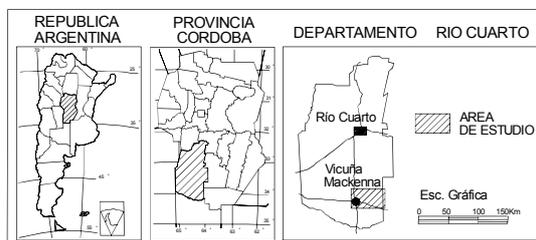


Fig. 1. Mapa de ubicación y acceso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se construyó la cartografía base a partir del tratamiento e interpretación de Imágenes Landsat 5 TM, (E 1:100.000), Cartas Topográficas del IGM (E 1:50.000) y trabajo de campo. Se trataron datos climáticos, geológicos, geomorfológicos, hidrogeológicos previamente obtenidos. Se hizo un relevamiento hidrológico superficial en cinco estaciones y relevamiento subterráneo del acuífero libre según inventario de 75 pozos, con determinación de niveles freáticos (m), toma de muestras y mediciones físico-químicas in situ.

Se seleccionó una población de 32 muestras para su análisis físico-químico completo. En laboratorio se determinaron, mediante técnicas convencionales, los componentes mayoritarios: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ y K^+ y los minoritarios: F^- , As y NO_3^- . Se diseñó una red monitorea de 12 estaciones de control para aguas subterráneas y 5 para superficiales, con una frecuencia anual, en donde se repitió el trabajo previamente descrito. La información obtenida fue tratada y volcada en diferentes cartas hidrogeológicas con programas gráficos específicos.

RESULTADOS

Características geohidrológicas del área

El clima varía de Oeste a Este de Subhúmedo-Seco a Subhúmedo-Húmedo, Mesotermal con pequeña a ninguna falta de agua. Los valores medios anuales oscilan alrededor de 773 mm de precipitaciones, 837 mm de evapotranspiración potencial, 720 mm de evapotranspiración real y 16,3 °C de temperatura.

La zona se caracteriza por presentar un sector occidental de morfología general plana, con variaciones locales a muy suavemente ondulada, de pendiente general larga y suave hacia el Sudeste ($< 0,5\%$) y génesis eólica. Se trata de las Planicies Eólicas Occidentales (PEO) que lateralmente pasan a un sector central deprimido, de pendiente del 0,13 % hacia el Sur, que constituye la Depresión del Tigre Muerto (DTM). En el extremo oriental se eleva una unidad morfoestructural denominada Bloque estructural de Levalle (BL), de pendiente corta y variable entre 0,4 a 0,6% hacia el Oeste. La vertiente oriental del bloque excede al área de trabajo. Estos sectores constituyen asociaciones geomorfológicas que a su vez contienen a 12 unidades cuya distribución se muestran en la Figura 2.

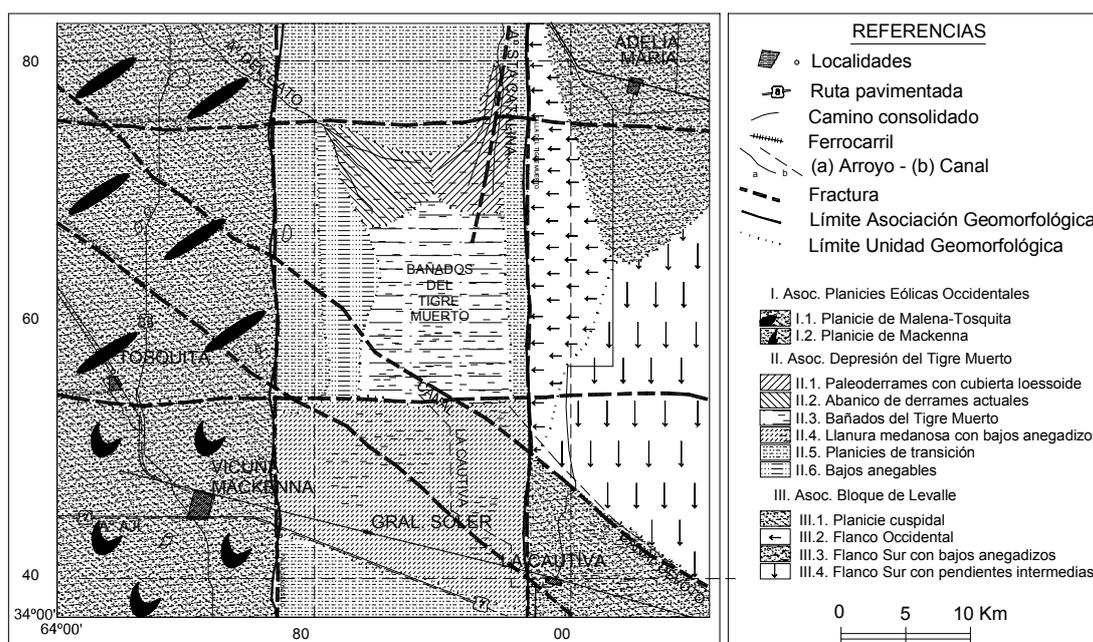


Figura 2. Mapa geológico-geomorfológico. Tomado de Villalba et al. (2002).

Las redes de drenaje son en general difusas, desorganizadas, controladas por surcos, caminos y canales. A la depresión llegan desde el Norte dos arroyos (del Gato y Santa Catalina) que salen hacia el Sur según dos canales (La Cautiva y Devoto) luego de una obra de contención denominada Presa Tigre Muerto; y además flujo no encauzado desde toda la periferia. Los sistemas encauzados son cursos de régimen permanente, con caudales líquidos que varían de 1 a 5 m³/seg y sólidos de 6 a 6000 g/segundo.

Los sedimentos aflorantes son de origen continental y edad cuaternaria. La porción superior conforma un acuífero freático de naturaleza silicoclástica, de espesor promedio de 70 m, constituido principalmente por sedimentos mantiformes arenosos finos-limosos eólicos (loess) que alternan con facies limo-arcillosas de génesis fluvial distal y lagunar. En la Tabla 1 y Figura 3 se presentan las características más importantes del acuífero libre.

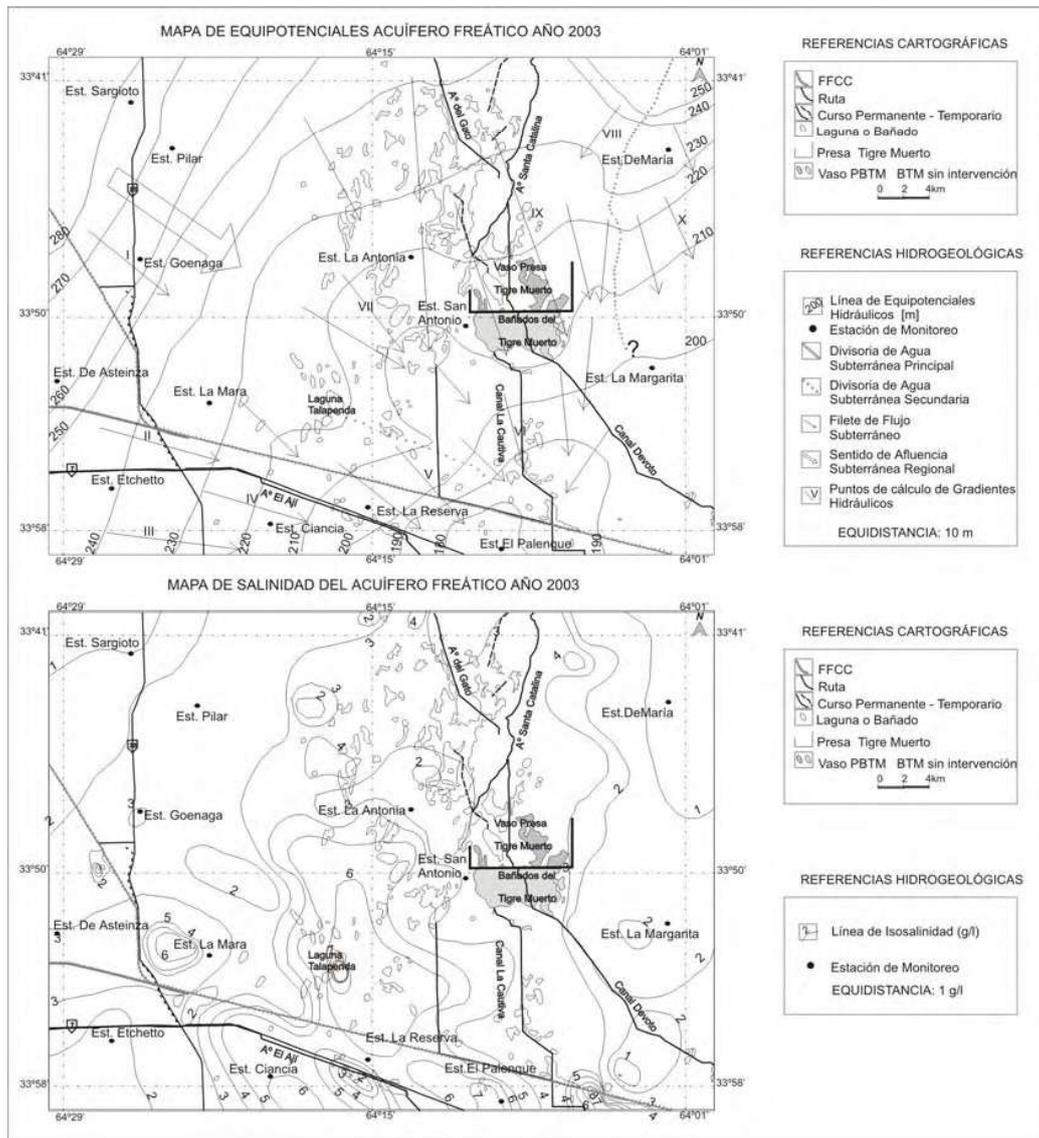


Figura 3. Mapa de potenciales hidráulicos y de salinidad del acuífero libre.

Tabla 1. Principales características hidrodinámicas y geoquímicas del acuífero libre.

	PEO	DTM	BL
Gradiente Hidráulico	0,2 %	0,1 a 0,3 %	0,3 %
Espesor de la Zona No Saturada	2-6 m	2-1 m	15-40 m
Sentido de Escurrimiento Subterráneo	NW-SE	N-S	NE-SW
Velocidad real de Escurrimiento	4,32 m/día	0,864 m/día	0,864 m/día
Funcionalidad	Fin de Zona de Conducción Regional	Zona de Descarga	Zona de recarga preferencial
Carácter geoquímico dominante	Sulfatadas y bicarbonatadas sódicas	Cloruradas y Sulfatadas sódicas	Bicarbonatadas sódicas

En esta zona se evaluó la presencia de arsénico en aguas superficiales y en aguas subterráneas provenientes del acuífero libre.

Arsénico en agua superficial

Se analizaron muestras de los arroyos del Gato, Sta. Catalina, Ají y canales Devoto y La Cautiva, cuyos resultados se presentan en se presentan en Tabla 2.

Tabla 2. Características geoquímicas de las aguas superficiales. Concentraciones expresadas en mg/l.

Muestra	Cond	SDT	pH	CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	As	F ⁻	NO ₃ ⁻	Carácter geoquímico
A° El Gato	1532	1072	7.43	0	450	210	109	222	11	38	18	0.05	1.9	0	Bicarbonatada Sulfatada Sódica
A° Sa. Catalina	1810	1267	7.75	0	475	298	97	273	12	36	18	0.05	2.2	0	
C. Devoto	2040	1428	8.63	22	453	228	126	293	12	35	20	0.05	2.3	0	
A° El Ají	1423	996	8.78	24	513	81	77	253	9	18	14	0.075	6	0	Bicarbonatada Sódica
C. La Cautiva	3390	2373	8.49	13	604	506	389	465	17	42	30	0.075	2.3	1.6	Clorurada Bicarbonatada Sódica
MEDIA	2039	1427	8.22	12	499	265	159	301	12	34	20	0.06	2.9	0.3	

El carácter geoquímico de las aguas superficiales depende de la relación de influencia-efluencia con el agua del acuífero libre, ya sea en la zona de trabajo y/o aguas arriba de la misma. Así, se torna más importante la presencia de los iones sulfatos y cloruros cuando el agua superficial interactúa con el agua subterránea de la zona de conducción o descarga hidrológica respectivamente.

Se encontró As en todas las muestras analizadas en tenores que superan el límite máximo de tolerancia dispuesto por el Código Alimentario Argentino (CAA) de 0,050 mg/l, *i.e.* 50 µg/l. En la Figura 4 se confrontan los resultados obtenidos para aguas superficiales con los hallados para aguas subterráneas.

Arsénico en agua subterránea

Los resultados obtenidos de las 32 muestras analizadas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Características geoquímicas de aguas subterráneas. Concentraciones expresadas en mg/l.

Ambiente hidrogeoquímico	Estadístico	Cond	SDT	pH	CO ₃ ⁼	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	CL ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	As	F ⁻	NO ₃ ⁻
Planicies Eólicas Occidentales	MÁXIMO	5230	3661	8.57	48	1108	1086	643	1011	310	68	66	0.3	7.7	250
	MÍNIMO	1310	917	7.49	0	507	24	49	207	7	8	7	0.01	0.9	0
	MEDIA	3268	2288	8	5	769	436	303	575	30	27	29	0.086	3.7	95
Depresión Tigre Muerto	MÁXIMO	13430	9401	8.57	36	1703	1376	2457	3236	82	164	129	0.5	11	263
	MÍNIMO	3460	2422	7.02	0	396	85	336	536	14	32	22	0	0.7	0
	MEDIA	8144	5701	8	6	805	1026	1334	1428	33	76	75	0.131	2.9	61
Bloque de Levalle	MÁXIMO	5310	3717	8.4	6	1182	1010	471	890	31	60	59	0	3.4	192
	MÍNIMO	1232	862	7.79	0	495	28	34	137	8	6	11	0.3	0.7	10
	MEDIA	2566	1796	8.04	1	678	356	197	397	14	35	28	0.071	1.9	84

Se encontró As en el 91 % de las muestras analizadas, el 25 % posee As en tenores inferiores a 50 µg/l, y el 66% restante superan el límite máximo de tolerancia antes mencionado. En la Figura 3 se presenta la variabilidad hallada y su relación con diferentes límites de tolerancia. Se volcaron los límites para consumo humano del CAA, de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), de la Dirección de Aguas y Saneamiento de la Provincia de Córdoba (DIPAS); y el límite propuesto por Bavera y Col (1979) para toxicidad en ganado bovino.

En general se observa un alto contenido de As en toda el área estudiada, donde PEO presenta un contenido medio de 86 µg/l, DTM 131 µg/l y BL 71 µg/l. En aguas superficiales el contenido medio es de 60 µg/l e incluyéndolas en la evaluación sólo el 27% de las

muestras analizadas presentan tenores de As por debajo del límite propuesto por CAA. Si se tuviera en cuenta límites más exigentes, tales como los de EPA y OMS, sólo el 8% presentarían condiciones de aptitud considerando sólo este requerimiento. Los valores máximos hallados en cada subambiente alcanzan el límite de toxicidad para animales.

As en el área de Bañados del Tigre Muerto

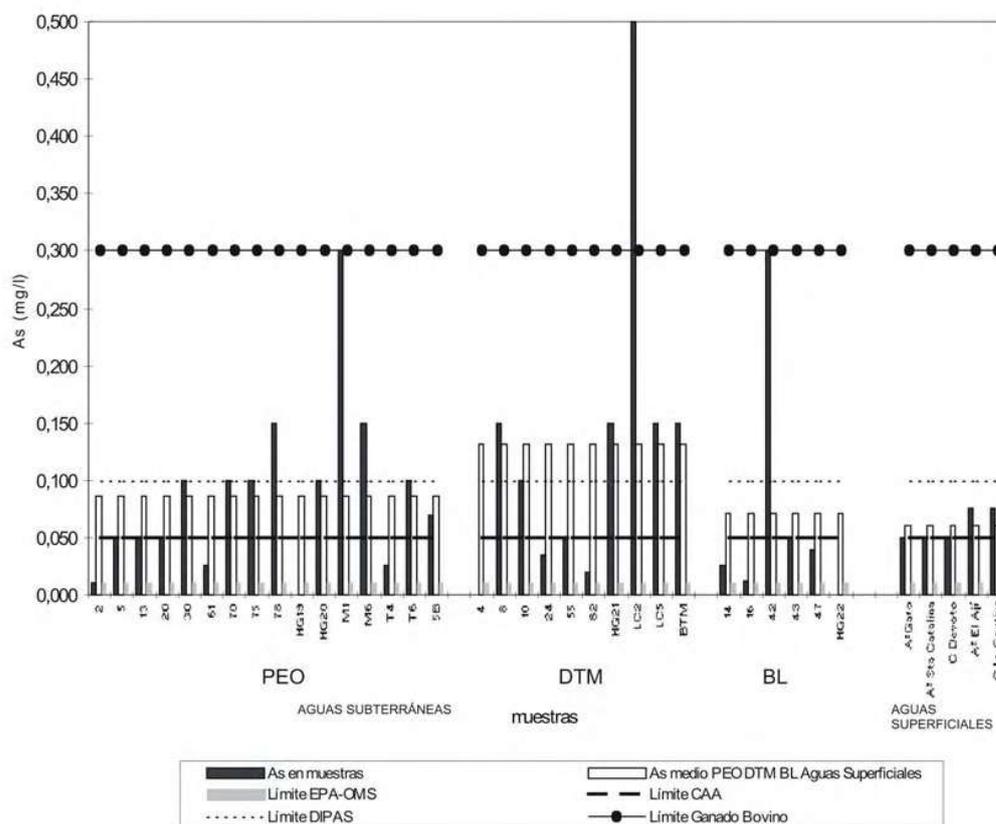
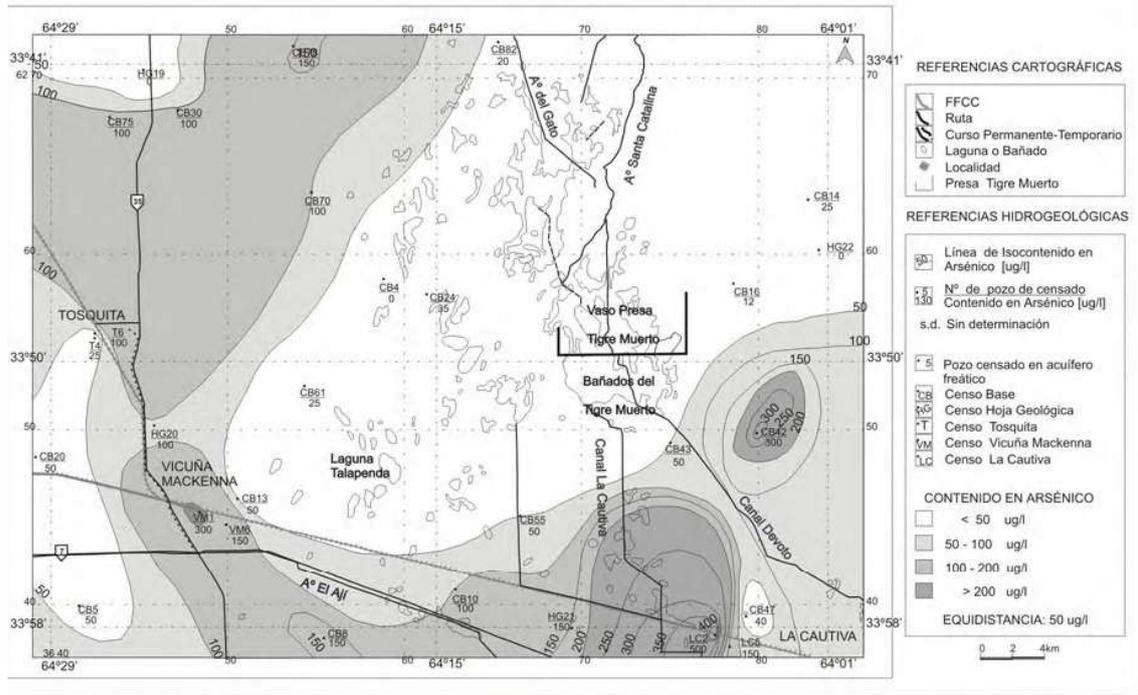


Figura 4. As en aguas superficiales y subterráneas.

Distribución Espacial de arsénico

En la Figura 5 se presenta la distribución espacial de As, conjuntamente con la variación hidroquímica. En ella se advierte que las zonas de mayor superficie con valores de As superiores a 50 µg/l se dan en todo el borde occidental del área estudiada (PEO), en la porción Sur de la depresión Tigre Muerto (DTM), y Sur del Bloque de Levalle (BL) entre los lineamientos estructurales de La Cautiva. El valor máximo hallado en ambas planicies eólicas (PEO y BL) es de 300 µg/l; y en DTM 500 µg/l. Estos puntos presentan la particularidad de encontrarse en áreas de circulación restringida debido a, ocupar sub-zonas más deprimidas controladas por estructuras en los primeros casos, y por acreción de sedimentos e influencia estructural en el segundo. El valor mínimo hallado para los tres ambientes es de 0 µg/l y se dan en áreas de recarga preferencial vinculadas a médanos.

MAPA DE DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO ACUÍFERO LIBRE AÑO 2003



MAPA CON DIAGRAMAS DE STIFF ACUÍFERO LIBRE AÑO 2003

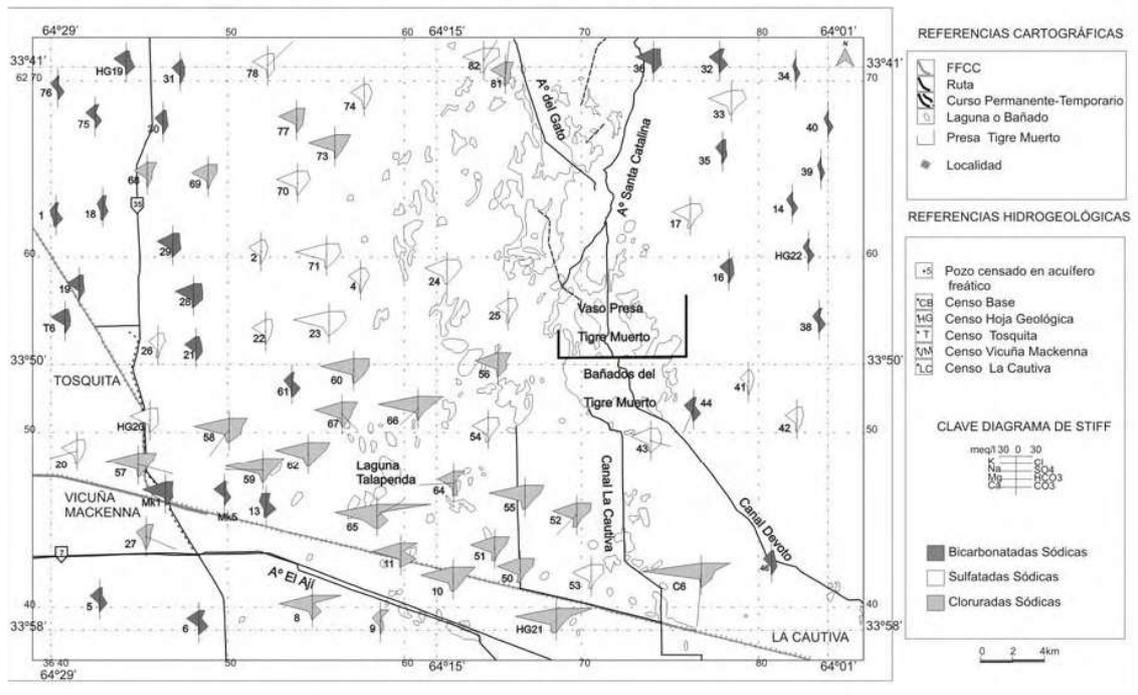
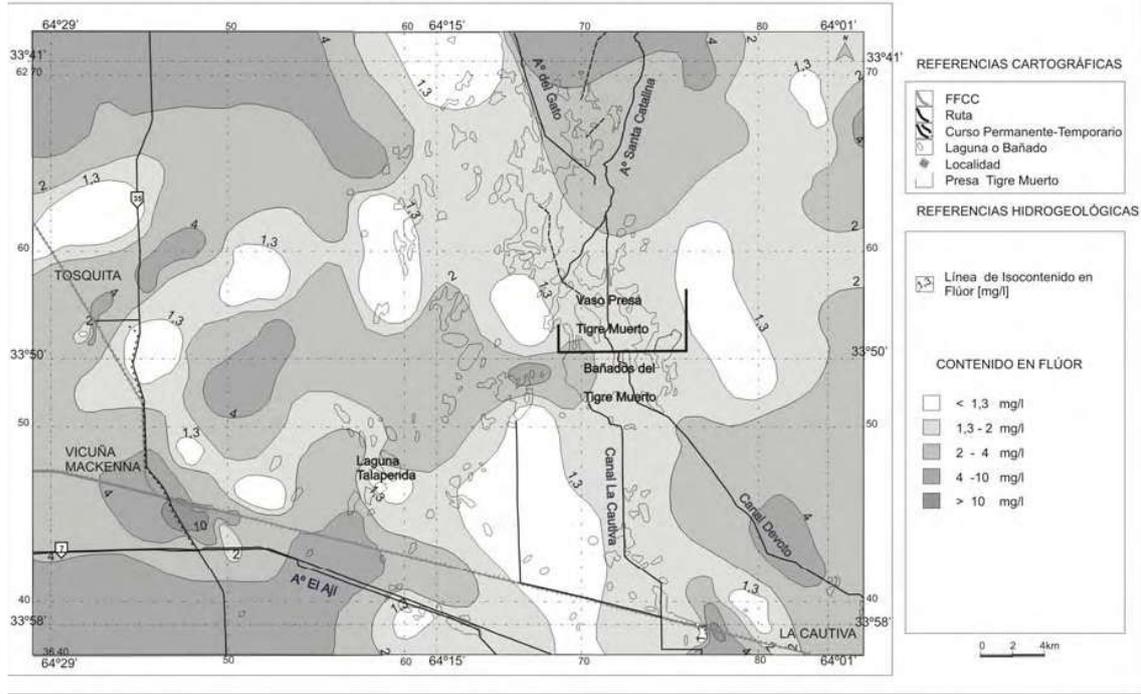


Figura 5. As en aguas subterráneas y caracterización de la composición geoquímica.

MAPA DE DISTRIBUCIÓN DE FLÚOR ACUÍFERO LIBRE AÑO 2003



MAPA DE RELACIÓN IÓNICA Ca⁺⁺/Na⁺ ACUÍFERO LIBRE AÑO 2003

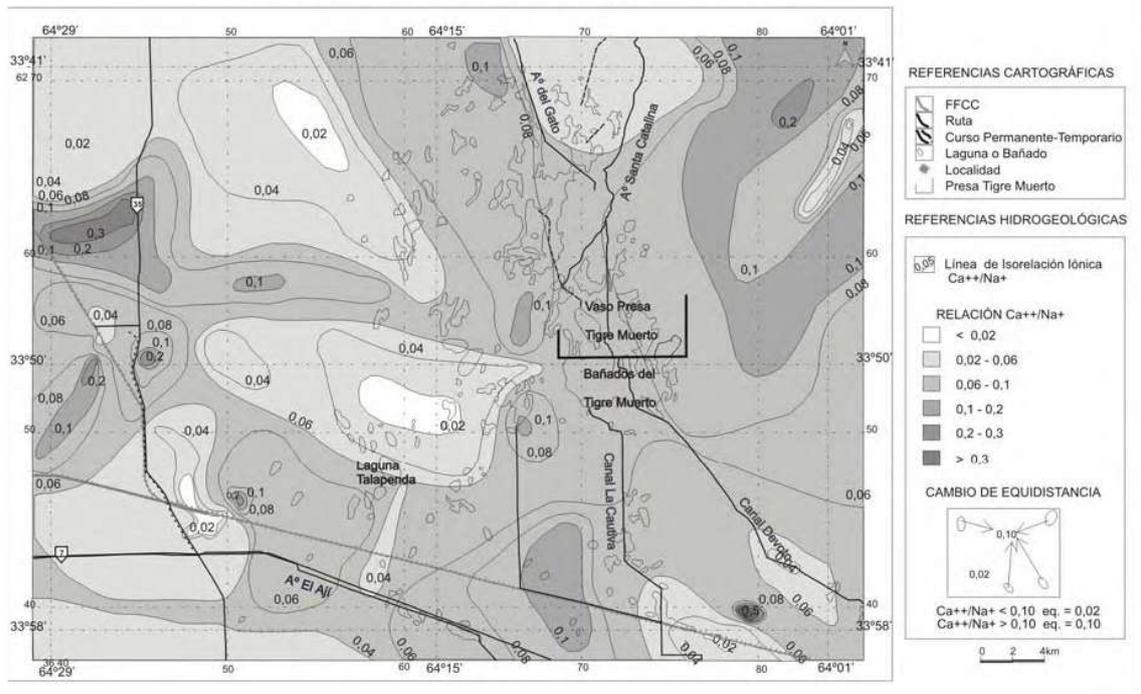


Figura 6. F⁻ y relación iónica Ca⁺⁺/Na⁺ en aguas subterráneas.

Distribución espacial de fluoruro

En la Figura 6 se presenta la distribución espacial de F⁻ conjuntamente con la variación de la relación iónica Ca⁺⁺/Na⁺, que denotan áreas más localizadas de solubilización de Ca⁺⁺. En general las concentraciones más bajas de F tienen correspondencia espacial con los valores más altos de la relación de estos dos cationes. Además se advierte que las zonas con valores de F⁻ superiores a 1,3 mg/l, valor máximo tolerable para consumo humano en esta región, se dan al igual que As en el borde occidental y oriental del área estudiada (PEO y BL) con valores máximos de 7,7 mg/l y 3,4 mg/l respectivamente. En la depresión ocurre lo contrario de lo observado para As, en donde las mayores concentraciones de F⁻ (con máximo en 11 mg/l) se dan en la porción Norte y Central de la misma. Los valores máximo y mínimo hallados se encuentran en las mismas particularidades hidrogeológicas mencionadas para As.

Asociaciones hidrogeoquímicas

Las muestras libres de As se encontraron en contextos hidrogeológicos relacionados a zonas de recarga preferencial, vinculadas a médanos de génesis histórica, dispuestos en PEO y en un pequeño sector en el Sur de BL. En este último se produce además recarga inducida del acuífero a partir de modestas obras de contención de agua de lluvia y manejo de aguas superficiales. En el resto del área estudiada el fondo regional es alto (>50 µg/l).

Se encontró F⁻ en todas las muestras analizadas y sólo se localizaron áreas aisladas, pequeñas, circunscriptas a campos de médanos, con valores inferiores a 1,3 mg/l. Se efectuó un análisis estadístico descriptivo cuyos resultados se presentan en la Tabla 4, donde se evalúa el comportamiento de As y F⁻ en cada uno de estos ambientes.

Tabla 4. Comportamiento de As y F⁻ en los diferentes ambientes hidrogeológicos.

Planicie Eólica Occidental	Carácter Geoquímico	Bicarbonatada Sódica	Sulfatada-Clorurada Sódica	Sulfatada-Bicarbonatada Sódica	Bicarbonatada-Sulfatada Sódica
	Frecuencia (%)	44	25	19	12
PEO	As medio (µg/l)	64	119	87	100
	F medio (mg/l)	3.8	3.5	3.0	4.4
Depresión Tigre Muerto DTM	Carácter Geoquímico	Clorurada Sódica	Sulfatada-Clorurada Sódica	Clorurada-Sulfatada Sódica	
	Frecuencia (%)	40	40	20	
	As medio (µg/l)	225	51	100	
	F medio (mg/l)	4.8	1.2	2.8	
Bloque Levalle BL	Carácter Geoquímico	Bicarbonatada Sódica	Sulfatada-Bicarbonatada Sódica	Bicarbonatada-Sulfatada Sódica	
	Frecuencia (%)	50	33	17	
	As medio (µg/l)	22	175	12	
	F medio (mg/l)	1.6	2.6	1.4	

En la Planicie Eólica Occidental se observa que el carácter geoquímico dominante es bicarbonatado sódico y asociado a estas aguas As presenta los valores más bajos de la unidad. Los tenores más altos se dan en aguas sulfatadas cloruradas sódicas y bicarbonatadas sulfatadas sódicas. El flúor presenta un comportamiento más homogéneo con los valores más altos en aguas bicarbonatadas sulfatadas sódicas (las menos frecuentes). En la Depresión Tigre Muerto aguas cloruradas sódicas y sulfatadas cloruradas sódicas son igualmente frecuente (40%) y los valores más altos de As están asociados a iones cloruros dominantes. El flúor presenta un comportamiento análogo a As en esta unidad; y en el Bloque de Levalle se observa, como en PEO, que dominan aguas Bicarbonatadas Sódicas y a ellas se asocian los tenores de As más bajos. Aquí, los mayores contenidos se presentan en aguas sulfatadas bicarbonatadas sódicas.

Distribución temporal de arsénico

A fin de abordar la variación temporal de As en aguas subterráneas se confrontan en la Figura 7, valores obtenidos en el año 2003 para 12 estaciones monitoras (ver ubicación en figura 3), en referencia a un censo efectuado en la región por Ceci (1982).

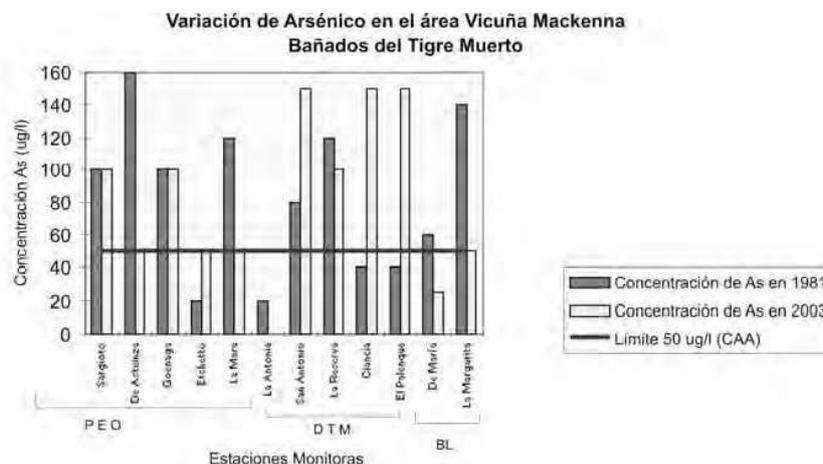


Figura 7. As en aguas subterráneas en los años 1981 y 2003.

Como se puede observar se han producido cambios importantes:

- En PEO los valores disminuyeron en un rango de 0 a 110 $\mu\text{g/l}$, a excepción de una estación en la que As subió 30 $\mu\text{g/l}$.
- En DTM los valores aumentaron en un rango de 70 a 110 $\mu\text{g/l}$, a excepción de una estación en donde As disminuyó 20 $\mu\text{g/l}$.
- En BL los valores disminuyeron 35 a 90 $\mu\text{g/l}$

En la Figura 8 se presenta además, la variación recabada para una de las estaciones monitora en el período 1989-2003, conjuntamente con la variación de las precipitaciones.

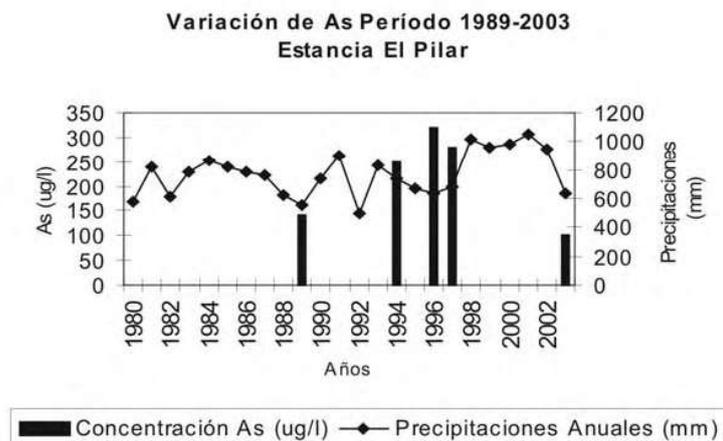


Figura 8. Variación As en aguas subterráneas en los años 1989 a 2003.

Si bien estos datos no conforman una serie de datos consistente, están mostrando una correspondencia entre un aumento de los valores de As y una disminución de las precipitaciones en la fase más seca ocurrida entre los años 1995 y 1997. Luego sobrevino una fase climática más húmeda (1998-2003), a cuyo fin se observa una disminución significativa en los tenores de As, aunque no se cuentan con registros que permitan seguir el comportamiento detallado de la disminución de As entre 1998 y 2001.

En la Figura 9 se confrontan los cambios de niveles freáticos experimentados en estas estaciones y los cambios en las concentraciones de As, ocurridos entre los años 1981 y 2003. Los cambios de niveles freáticos, al fin del período de tiempo considerado, son todos positivos y de magnitudes significativas (hasta 9,7 m). Los cambios de las concentraciones de As oscilan entre cambios positivos y negativos tal como se lo ha descripto previamente. No se observa un patrón de correlación homogéneo entre los cambios estudiados:

- En las planicies occidentales, para zona de médanos recientes, se dan escasos cambios de niveles freáticos y mínimos cambios de As (Sargioto-Goenaga). Etchetto pertenece a este contexto, sin embargo allí se da un aumento de As (es cercano a un campo de bombeo pero se desconoce su influencia) Para la estación La Mara no se registraron cambios de niveles importantes y sí una disminución importante en As.
- En la Depresión Tigre Muerto (estaciones San Antonio a El Palenque), se observa un marcado aumento de As, acompañando a variables aumentos del nivel freático. Las estaciones La Antonia y La Reserva muestran disminuciones en As, en concordancia a los mayores aumentos del nivel freático acaecido en esta unidad.
- En el Bloque de Levalle, se obtuvieron escasos datos, y reflejan un aumento importante del nivel freático y pequeña disminución de la concentración de As (estación De María).

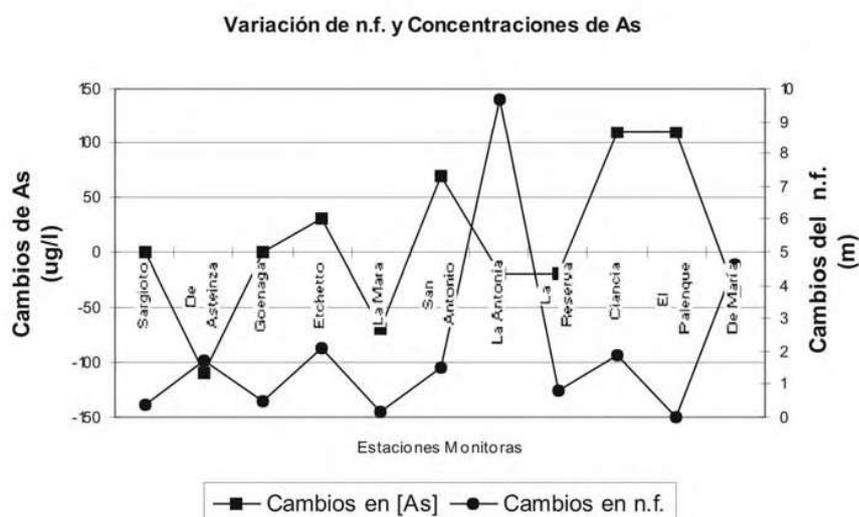


Figura 9. Variación de As y niveles freáticos en los años 1981 y 2003.

CONCLUSIONES

- Se observa un alto contenido de As en toda el área estudiada con valores medios de 60 µg/l para aguas superficiales y 86, 131 y 71 µg/l para los subambientes hidrogeológicos Planicies Eólicas Occidentales, Depresión Tigre Muerto y Bloque Levalle, respectivamente.
- F⁻ también está presente en toda el área estudiada en altos tenores y sólo se encuentran sectores aislados, relacionadas a médanos con recarga preferencial de agua de lluvia, que arrojan los menores valores hallados.
- En el acuífero freático los máximos de As están relacionados a áreas de descarga hidrológica cuya circulación está restringida debido a la presencia de sedimentos de baja permeabilidad que propician la mayor interacción agua-sedimentos. Los mínimos están controlados por áreas de recarga preferencial vinculadas a médanos y recarga inducida desde cursos superficiales.
- El contenido catiónico es siempre sodio dominante, mientras que para aniones se encontraron las siguientes relaciones espaciales vinculados a As: En las *Planicies Eólicas Occidentales* los valores más bajos de As se dan en aguas bicarbonatadas, los intermedios en sulfatadas bicarbonatadas y los más altos vinculadas a sulfatadas

cloruradas. En la *Depresión Tigre Muerto* los valores más altos de As están asociados a iones cloruros dominantes. En el *Bloque de Levalle* los mayores contenidos se dan en aguas sulfatadas bicarbonatadas y los mínimos en bicarbonatadas.

- Se considera fuente principal de As para: aguas Superficiales, La influencia del acuífero freático, la interacción con los materiales dispuestos en los lechos y márgenes (dominantemente loésicos); y los aportes de la zona no saturada; para las aguas subterráneas del acuífero freático estudiado, los aportes provienen del ingreso por transporte de As en el acuífero desde aguas arriba en sentido del flujo subterráneo; el aporte desde zona no saturada, en algunos sectores el aporte por reacción con los sedimentos más recientes transportados por cursos superficiales y depositados en la depresión. En PEO domina el primer y segundo mecanismo, en DTM el tercero y en BL el segundo.
- Se encontraron cambios en los contenidos de As para los últimos 20 años donde en general en PEO y BL los valores disminuyeron hasta 110 y 90 µg/l respectivamente; y en DTM aumentaron hasta 110 µg/l.
- En las planicies occidentales y orientales de la zona estudiada (PEO y BL) domina la disminución de As, que podría ser consecuencia del efecto de dilución experimentado a partir del aumento del volumen de agua contenida en el acuífero. Sin embargo este mismo razonamiento no puede extenderse a algunas de las estaciones (Etchetto, San Antonio etc.), donde hubo ascensos del nivel y además aumento del tenor de As.
- El aumento de As, particularmente localizado en la porción Centro-Sur de la depresión y extremo sur del bloque Levalle, podría estar respondiendo a la superposición de mecanismos de evolución geoquímica relacionados al aumento del tiempo de contacto agua-materiales debido a la baja permeabilidad y a la concentración por evaporación.
- Para la Estación El Pilar, ubicada en PEO, se encontró que los valores de As aumentaron notablemente durante la fase más deficitaria 1995-1997.
- F⁻ y As no presentan comportamientos análogos a lo largo de todos los ambientes estudiados por lo que se recomienda estudios más detallados para profundizar en esta problemática y discernir de manera más acabada los factores de control.

Agradecimientos

Los estudios que dan soporte a este trabajo fueron financiados por proyectos de la Agencia Córdoba Ciencia, Sociedad del Estado; y la Secretaría de Ciencia y Técnica-UNRC.

REFERENCIAS

- Bavera G. A.**, 2001. Manual de Aguas y Aguadas para el ganado. Edit. Hemisf. Sur ISBN 987-43-2856-8. 387 p.
- Blarasin M., Cabrera A., Degiovanni S.**, 2000. Hidrogeología Regional: el agua subterránea como recurso fundamental del Sur de la Prov. de Córdoba, Argentina. I Congreso Mundial Integrado de Aguas Subterráneas. Fortaleza. Brasil. Trabajo completo (20 pág.) editado en CD-ROM.
- Blarasin M., Cabrera A., Villalba G.**, 2001. Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Chaco-Pampeana Plain. Journal of Environmental Hydrology. ISSN: 1058-3912. Publicación de la International Association of Environmental Hydrology. Paper 6, Vol. 9, 9 p.
- Blarasin M.**, 2003. Geohidrología Ambiental del Sur de Cba, con énfasis en la ciudad de Río IV y su entorno rural. Tesis Doctoral. UNRC Inédito. 377 pp.
- Cabrera A., Blarasin M.**, 2001. Geoquímica de flúor y arsénico en el agua subterránea del Sur de Córdoba, Argentina. En: Las Caras del agua subterránea. Barcelona. Vol. 1, pág. 83-89, ISBN 84-7840-427-9- Edit. Instituto Geológico Minero de España.
- Ceci J.H.**, 1982. Estudio hidrogeológico de la cuenca baja del río Quinto. Informe Técnico. Comité de Cuencas Hídricas de los ríos Quinto y Conlara.
- Villalba G., Blarasin M., Degiovanni S., Villegas M., Cabrera A.**, 2002. "Características Hidrológicas Superficiales y Subterráneas en el área de Vicuña Mackenna-Bañados del Tigre Muerto, Córdoba. Argentina". Actas del Congreso XXXII IAH-VI ALHSUD. Mar del Plata, 10 pp.

EVALUACION Y SELECCION DE TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA REMOCIÓN DE ARSÉNICO

María Cristina D'AMBROSIO
E mail: Cristina.dambrosio@veoliawater.com

Resumen

En el presente artículo se revisan las tecnologías disponibles en la actualidad y los factores a considerar en el momento de la evaluación y selección de un proceso de tratamiento de agua para remoción de arsénico. Estas tecnologías son oxidación, precipitación/filtración, adsorción, intercambio iónico, membranas (ósmosis inversa, nanofiltración, ultrafiltración y microfiltración), electrodiálisis reversible, tecnologías biológicas y nuevos desarrollos. Se exponen las ventajas y desventajas de cada tecnología y su factibilidad desde el punto de vista Tecnológico, ambiental y económico.

Palabras claves: arsénico, tecnologías de remoción, factores para costo

Abstract

This article reviews the technologies presently available to remove arsenic from water and the factors to be considered when appraising and selecting a treatment process. These technologies are oxidation, precipitation/filtration, adsorption, ionic exchange, membranes (reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration and microfiltration), reversible electro dialysis, biological technologies and new developments. The advantages and disadvantages of each technology are shown as well as their feasibility from the technological, environmental and economical viewpoints.

Keywords: arsenic, remotion technologies, cost factors

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

Las aguas subterráneas en Argentina presentan altos valores de arsénico que hacen necesaria su remoción para hacerlas aptas para consumo humano. Las regulaciones internacionales tienden a ser cada vez más exigentes en cuanto al límite máximo admisible en agua potable (10 µg/l). A lo largo de los años se han utilizado distintos procesos y se estudian nuevas tecnologías para esta aplicación. La elección de la más adecuada dependerá de diversos factores económicos, ambientales y técnicos.

El presente estudio tiene como objetivo enumerar las tecnologías disponibles y brindar criterios que ayuden a la selección del proceso más adecuado en cada caso.

TECNOLOGÍAS DISPONIBLES

Los procesos disponibles para la remoción de arsénico son numerosos y están siendo estudiados y probados internacionalmente (USEPA, 2000, 2001, 2002a, 2002b, 2003, 2004a, 2004b) en los últimos años. Entre ellos encontramos:

Oxidación

Los procesos más eficientes remueven el arsénico en la forma de arsenato (As (V)) y no arsenito (As (III)) ya que éste típicamente no presenta carga por debajo de pH 9.2. Por lo

tanto el tratamiento de remoción de arsénico debe incluir una etapa de oxidación para convertir el arsenito en arsenato. La oxidación puede llevarse a cabo mediante:

- Aireación simple: éste es el método más simple y más comúnmente usado para incorporar oxígeno pero tiene limitada efectividad en la oxidación del arsénico. Durante este proceso se produce simultáneamente la oxidación del hierro, en caso de estar presente. Existen reportes de hasta un 25% de remoción de arsénico con un contenido rico en hierro disuelto (Ahmed, 2001).
- Otros agentes oxidantes: cloro, hipoclorito, ozono, permanganato de potasio, peróxido de hidrógeno, oxígeno puro, etc. Debe tenerse en cuenta la disponibilidad y costo de estos químicos en el momento de evaluar este tipo de solución.
- Radiación: La oxidación fotoquímica puede realizarse con generadores de UV en conjunto con los productos químicos antes mencionados. Se han reportado remociones de entre un 50% y 80% en estudios pilotos y a pequeñas escalas.

Es importante tener en cuenta otros subproductos que se generan durante la oxidación, por ejemplo por reacción del agente oxidante con materia orgánica.

El equipamiento involucrado en estas instalaciones consiste básicamente en un sistema de dosificación con un mecanismo adecuado de mezclado con el agua a tratar (mezcladores en línea, etc.)

Tecnologías de precipitación / filtración (incluye procesos de coagulación, filtración, ablandamiento con cal)

El proceso de coagulación y filtración es aquel mediante el cual material disuelto, suspendido o en forma coloidal se transforma resultando en partículas sedimentables por gravedad o pasibles de ser filtradas (Degremont, 1979). En la coagulación intervienen productos químicos que cambian las propiedades de cargas superficiales permitiendo que las partículas se aglomeren en un floc o partículas de mayor tamaño. Dado que la remoción del As III es menor que la lograda en As V, se recomienda evaluar la previa oxidación del primero. Varias tecnologías se basan en la afinidad de hierro con el arsénico. Por esta razón se utilizan sales como coagulante y medios filtrantes que retengan el arsénico.

Coagulación / precipitación

La coagulación es el fenómeno de desestabilización de las partículas coloidales que pueden formar los "flocs" capaces de ser retenidos en una fase posterior del tratamiento. Cuando los iones que se encuentran en solución pasan a forma insoluble por medio de una reacción química se produce una precipitación química. La co-precipitación ocurre cuando un contaminante inorgánico forma un complejo insoluble con el coagulante. Es fundamental en este tipo de reacción el pH y la valencia de los elementos presentes ya que influyen en la eficiencia de remoción del sistema.

Los mecanismos involucrados son: formación de compuestos insolubles, incorporación de especies solubles en el floc metálico y enlace electrostático del arsénico soluble en la superficie externa de los hidróxidos metálicos insolubles.

En el caso que nos ocupa, la coagulación convierte el arsénico soluble en un producto insoluble permitiendo su separación por sedimentación y/o filtración. Esta ha sido la tecnología más utilizada históricamente en el mundo. Los coagulantes más comunes son las sales metálicas. Entre ellas podemos mencionar:

- Sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio o de cobre. Por ejemplo el sulfato de aluminio muestra en general mayor eficiencia que el sulfato férrico.

- Sales de hierro, cloruro férrico, sulfato férrico, hidróxido férrico.
- Cal o cal hidratada. Opera en un rango de pH mayor a 10,5 y en algunos casos requiere un tratamiento secundario para lograr una calidad de agua consistente. Este proceso se conoce como ablandamiento con cal y depende fuertemente del valor de pH

Los factores que afectan la eficiencia del proceso son:

- Tipo y dosis de coagulante.
- Tiempo de mezcla.
- pH (se reduce la eficiencia a valores muy bajos o muy altos).
- Estado de oxidación y concentración del arsénico y relación de concentración entre As(III) y As(V).
- Temperatura
- Presencia de otros solutos inorgánicos (tales como sulfatos, fosfatos, carbonatos y calcio).

En general se conoce como sedimentación o coagulación "mejorada" cuando se realiza control de pH y/o dosis de coagulante. Esta tecnología requiere un operador calificado para el control de las variables que afectan el proceso. En algunos casos la coexistencia de hierro y arsénico en aguas de pozo mejora la eficiencia del tratamiento.

La sedimentación es la separación gravimétrica de los sólidos que se van depositando dentro del líquido y es complementaria del proceso de coagulación/precipitación.

Los equipos (ver figura 1) involucrados son en general sistemas de dosificación con el correspondiente mecanismo de mezclado con el agua a tratar que puede ser o bien un mezclador estático, una cámara de coagulación seguida eventualmente por una de floculación rápida y/o lenta y una batea de sedimentación (con o sin placas paralelas). La dosificación puede automatizarse en función de variables tales como el caudal, pH, potencial de oxidación-reducción, etc. El sistema se completa con el correspondiente post-tratamiento final del agua (ajuste final de pH, desinfección, etc.) y de barros generados.

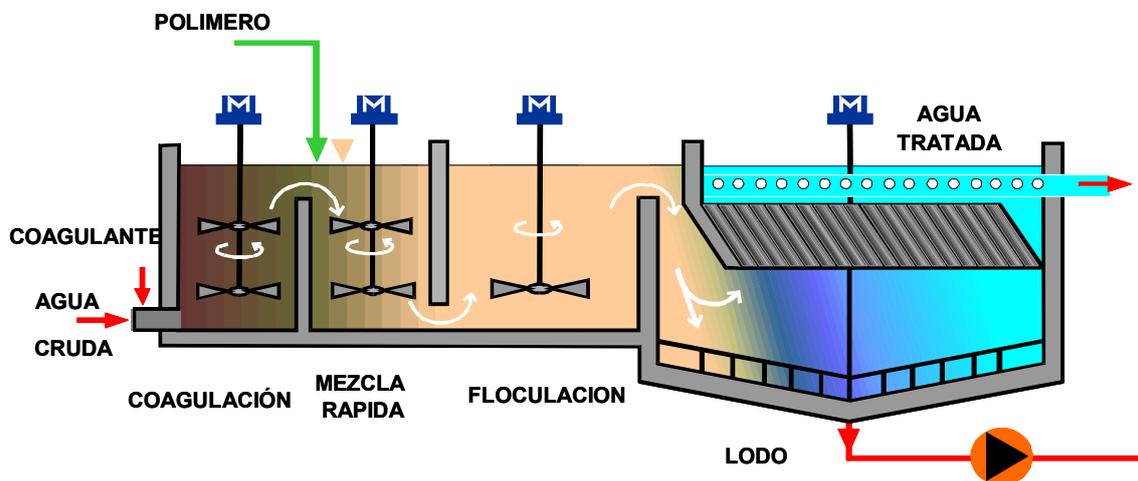


Figura 1. Esquema típico de Coagulación / Floculación / Sedimentación.

Filtración

La filtración convencional es la separación de partículas sólidas al atravesar un medio que retiene estas partículas. Este medio puede contener de diversos materiales, siendo los más utilizados: arena, antracita, granate, carbón activado, telas filtrantes, etc. Los filtros pueden ser clasificados de diversas maneras: de acuerdo al tipo de medio, a la hidráulica de los mismos, al lugar de acumulación de los sólidos, abiertos o cerrados (ver Figura 2), etc. La eficiencia de filtración dependerá de:

- Tipo de medio filtrante
- Tasa de filtración (caudal por unidad de superficie)
- Tiempo de contacto o volumen por unidad de caudal
- Sistema de contralavado (puede ser con agua solamente o con agua y aire)

La Tabla 1 muestra a modo de ejemplo (para el mismo porcentaje de remoción) el tamaño de partícula retenido en función de la granulometría del medio filtrante.

Los filtros pueden operarse en forma manual o automatizada con contralavados programados en función del ensuciamiento o tiempo transcurrido. En lugar de una filtración posterior a la sedimentación, se puede mejorar la eficiencia de retención de sólidos con membranas de microfiltración.

Tabla 1. Tamaño de partícula retenido en función de la granulometría del medio filtrante.

Granulometría medio filtrante	Tamaño de partícula removido (mismo porcentaje de remoción)
0,2 mm	5 micrones y mayores
0,3 mm	10 micrones y mayores
0,45 mm	12 micrones y mayores
0,6 mm	15 micrones y mayores
0,7 mm	20 micrones y mayores



Figura 2. Filtro automático de carbón a presión sanitizable con agua caliente

Adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa donde una sustancia es transformada desde la fase líquida a la superficie de un sólido y queda atrapada por fuerzas físicas o químicas. Este proceso ocurre sobre partículas sólidas en medios fijos. Es un fenómeno superficial y por lo tanto cuanto mayor es la superficie del medio mayor es la capacidad de acumular material.

El arsénico puede ser adsorbido en la superficie de varios adsorbentes. Estos pueden ser;

- **Medios especiales basados en alúmina activada.** Pueden ser regenerados típicamente con hidróxido de sodio, enjuagado y luego neutralizado típicamente con ácido sulfúrico. En ese caso debe considerarse el tratamiento de este efluente. Existen equipos no regenerables para uso doméstico. Los factores que influyen en el diseño y eficacia de este sistema son;
 - Otros iones que compiten en afinidad al medio (sulfatos, cloruros, fluoruros, sílice, hierro, etc.). Algunos aniones actúan en altas concentraciones como inhibidores.
 - pH
 - Tiempo de contacto de lecho (conocido como Empty Bed Contact Time o EBCT)
 - Ensuciamiento del medio con particulado o materia orgánica
 - Degradación de la capacidad del medio luego de las regeneraciones
 - Estado de oxidación del arsénico.
- **Medios especiales basados en adsorbentes con hierro y otros óxidos** (hierro modificado con sulfuro, hidróxido ferrico granular, óxido férrico, óxido de titanio, etc.). Se han desarrollado distintos medios con gran éxito en Estados Unidos y Europa. En general no son regenerables y se dispone el sólido agotado. En este grupo también se encuentran los filtros de arena verde (arena cubierta con óxido de hierro o de manganeso). En este caso en particular es necesaria la dosificación continua o intermitente de permanganato de potasio. Otros medios utilizan tierra diatomea con hidróxido férrico, el que también es regenerable.

En el diseño de los volúmenes de medio debe considerarse los siguientes factores:

- Capacidad del medio filtrante (mg As removido/ l de medio)
- Otros elementos adsorbidos por el medio (cromo, plomo, selenio, molibdeno, cobre, vanadio)
- Influencia de la temperatura
- Aunque no tan fuertemente como en el proceso con alúmina activada debe tenerse en cuenta la presencia de otros compuestos (en particular hierro, nitratos, fosfatos, sulfatos y sílice), la cantidad total de sólidos disueltos y el pH. Los límites cambian de acuerdo al medio seleccionado.
- Toxicidad del medio para disposición final (Por ejemplo aprobación TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) y NSF 61 en Estados Unidos).
- Posibilidad de regeneración
- Requerimientos de pre-oxidación
- Tiempo de contacto de lecho (conocido como Empty Bed Contact Time o EBCT)
- Tasa de filtración
- Presencia de otros metales pesados que pueden ser absorbidos (cadmio, molibdeno, selenio, etc.)

En función de estos parámetros se evalúa la vida útil del medio filtrante;

- Capacidad de adsorción (g As / g medio)
 - Tasa de filtración
 - Ensuciamiento del medio con particulado o materia orgánica
 - Degradación de la capacidad del medio luego de las regeneraciones
 - Estado de oxidación del arsénico.
- **Otros medios:** Bauxita, hematita, feldespato, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita, etc.), carbón de hueso, material celulósico, etc.

Los sistemas de filtración incluyen además del correspondiente filtro con cuadro de válvulas de maniobra, los sistemas de pretratamiento (oxidación, ajuste de pH, etc.) y postratamiento (desinfección, ajuste final de pH, etc). En los casos que sea necesario se agrega el sistema de regeneración y tratamiento de efluentes de contralavado.

Intercambio iónico

El intercambio iónico es el proceso fisicoquímico de intercambio reversible de iones entre fase líquida y sólida donde no hay un cambio permanente en la estructura del sólido. La solución se pasa a través del lecho hasta que se satura y comienza la fuga de contaminantes. En ese momento la resina (fase sólida) se reactiva con una solución de regenerante que lleva los contaminantes retenidos para disposición como efluente líquido. Las resinas de intercambio iónico se basan en la utilización de una matriz polimérica de enlace cruzado. Los grupos funcionales cargados se adhieren a la matriz a través de enlaces covalentes que pueden clasificarse en: ácidos fuertes, ácidos débiles, bases fuertes y bases débiles.

Existen resinas de intercambio iónico básicas fuertes para remoción de arsénico en forma ionizada. Las resinas sulfato selectivas convencionales son las más utilizadas para remoción de arsenatos. Las resinas nitrato selectivas también remueven arsenitos. Las tecnologías más modernas de intercambio iónico son las de lecho empacado con regeneración en contracorriente, que minimizan el exceso de regenerante y aumentan la eficiencia de cada regeneración. Los nuevos desarrollos tienden a buscar resinas cada vez más específicas pero se debe prestar mucha atención a las fugas que puedan ocurrir y la disposición del efluente de regeneración y de la resina.

En el diseño se debe considerar:

- pH
- Otras especies iónicas (sulfatos, cloruros, hierro, etc)

- Capacidad de intercambio (gr As /lt de resina)
- Tipo, concentración y tipo de inyección de regenerante
- Cantidad de regenerante por ciclo
- Ensuciamiento de resinas por materia orgánica o particulada
- Posibilidad de reuso de regenerante

Un sistema de intercambio iónico involucra el siguiente equipamiento: Columna de intercambio (que contiene la resina y el correspondiente cuadro de válvulas de maniobras), sistema de regeneración con soda cáustica (que debe ser calefaccionado en función de la temperatura de regeneración) y sistema de efluentes. Estos sistemas son generalmente automatizados mediante un Controlador Lógico Programable (PLC) PLC.

Membranas: ósmosis inversa / nanofiltración / ultrafiltración / microfiltración

Estos procesos de separación utilizan membranas semipermeables que permiten el paso de agua y separan ciertos solutos. Existen distintos tipos de membranas tales como microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa de acuerdo al tamaño de elementos a separar, como se indica en el gráfico de la Fig. 3. Se encuentran distintos tipos de membranas de acuerdo al material (poliamida, polisulfonas, etc.) o configuración física de las mismas (tubulares, fibra hueca, espiraladas). Por lo tanto el rechazo a las sales y la presión de operación del sistema serán función de la membrana utilizada;

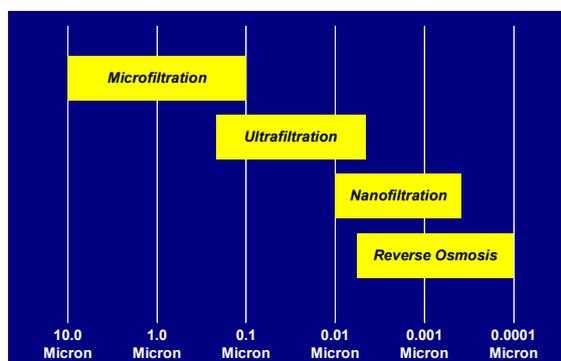


Figura 3. Campos de aplicación de los procesos de separación con membrana.

Tabla 2. Tabla comparativa de parámetros característicos de tecnologías con membranas.

Membrana	Rechaza monovalentes	Rechaza multivalentes	Rechaza orgánicos	Sólidos suspendidos	Presión de operación promedio bars
microfiltración	No	No	Parcial	Si	3 bars
ultrafiltración	No	No	Si	Si	7 bars
nanofiltración	Poco	Si	Si	Si	3 a 10 bars
ósmosis inversa	Si	Si	Si	Si	10 a 20 bars

La tecnología de ósmosis inversa se basa en la utilización de una bomba de alta presión para forzar una porción del agua de alimentación a través de una membrana semipermeable. La cantidad de agua de producto es función directa de la presión del agua de alimentación y la temperatura. Como el volumen de contaminantes del agua de producto queda en el lado de agua de alimentación de la membrana, con el tiempo se dañan las membranas. Por ello, una porción del agua de alimentación se deja drenar o recuperar. Este flujo se denomina agua de rechazo y la cantidad de agua de rechazo varía con la cantidad y es característica de los contaminantes en el flujo de alimentación. Cada fuente de agua de alimentación específica tendrá una recuperación máxima (o sea cantidad de agua de producto dividida por la cantidad de agua de alimentación a la unidad de ósmosis inversa) que será determinada a través de un análisis de laboratorio o en planta. El sistema se completa con una carcasa de cartuchos descartables a la entrada del sistema, tubos de presión que contienen las membranas, tableros de control y potencia, instrumentos de

conductividad, caudal y presión necesarios (Figura 4). En la Argentina, es uno de los métodos más utilizados a partir de fines de la década de los 70 (instalándose equipos en la Provincia de La Pampa) ya que en las zonas donde se encuentra arsénico, la salinidad del agua es elevada y deben removerse otros iones. Son numerosas las instalaciones en las provincias de Santa Fe, La Pampa, Buenos Aires y Santiago del Estero. En todos los casos y aún con valores mayores a 200 $\mu\text{g/l}$ se ha logrado llegar al valor requerido de menos de 50 $\mu\text{g/l}$.

En el diseño de los sistemas de ósmosis inversa se ha de considerar:

- Agentes oxidantes y materia orgánica: La presencia de agentes oxidantes fuertes como el cloro deterioran irreversiblemente la vida útil de las membranas, por lo tanto es necesaria su eliminación, previo al equipo o bien con carbón activo o con bisulfito de sodio.
- Recuperación del sistema: Dependerá de la naturaleza química del agua a tratar y el máximo dependerá de la solubilidad máxima que se pueda alcanzar. Para ello se utilizan antiescalantes que aumentan el grado de solubilidad. La dosificación de antiescalante se realiza para evitar la precipitación de sales en el concentrado
- Potencial de ensuciamiento: Como se sabe la frecuencia de lavado y la vida útil de las membranas dependerán, entre otros factores, de los sólidos en suspensión, materia orgánica y coloides presentes en el agua cruda de alimentación. El índice de ensuciamiento de las membranas está relacionado directamente con el S.D.I. (Silt Density Index). Este valor debe minimizarse con el pretratamiento adecuado para llegar a valores menores de 3, para minimizar la frecuencia de lavado de las membranas.
- Temperatura: La presión de operación aumenta aproximadamente un 3% por cada grado centígrado que disminuye el agua cruda.
- Origen: agua de pozo o superficial
- pH y estado de oxidación del arsénico; se observa mayor eficiencia de remoción como As (V).



Figura 4. Instalación de ósmosis inversa.

Electrodialisis reversible

Electrodialisis es el proceso en el cual los iones son transferidos a través de una membrana selectivamente permeable a cationes o aniones bajo la influencia de corriente continua. Los iones migran de una solución más diluida a una más concentrada. Las membranas están acomodadas entre electrodos opuestos alternando membranas de intercambio iónico catiónicas y aniónicas. De esta manera se restringe la movilidad de cationes y aniones resultando en juegos de compartimientos alternados que contienen agua con baja y alta concentración de iones. La electrodialisis reversa se basa en este proceso con reversión periódica de la polaridad de los electrodos y por lo tanto la dirección de pasaje de los iones. Se logra así un bajo ensuciamiento y minimiza la necesidad de pretratamiento. El equipo, además de las celdas, incluye sistema de bombeo, de reciclo, válvulas, regulación de presión y sistema de control. Es en general más caros que los equipos de ósmosis o nanofiltración. Los estudios realizados para evaluar la eficiencia en remoción de arsénico con este proceso no son concluyentes.

Tecnologías biológicas y otros nuevos desarrollos

Por medio de un tratamiento con microorganismos se logra la transformación, estabilización y remoción de arsénico. Se necesitan bacterias específicas en etapas de óxido/reducción, mineralización, detoxificación o metilación. Los factores críticos son energía, fuentes

carbonáceas, condiciones anóxicas, aeróbicas o anaeróbicas, temperatura, pH, etc. Entre las nuevas tecnologías se encuentran la fitorremediación y el tratamiento electrocinético.

DISPOSICIÓN Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES GENERADOS

Un factor muy importante en la decisión de la tecnología a utilizar es la disposición de los efluentes generados en el tratamiento. Se sintetizan brevemente y sólo con fines comparativos, los distintos métodos de tratamiento de efluentes generados y formas de disposición final. El objetivo buscado es lograr confinar los contaminantes removidos para disponerlos en la forma más segura posible, evitando el lixiviado del mismo.

Tratamiento de efluentes líquidos y barros

Los efluentes generados durante los procesos anteriormente descritos son tratados en:

- Espesadores por gravedad: Consisten en recipientes donde se incrementa el contenido de sólidos como primera etapa de concentración.
- Deshidratadores mecánicos: Entre ellos se pueden mencionar centrifugas, filtros prensa, filtros de banda y deshidratadores al vacío. Los filtros prensa son adecuados en grandes plantas para tratar barros de ablandamiento con cal y con sales de aluminio, con el agregado de productos químicos para floculación y/o ajuste de pH. Pueden llegar a lograr un rango del 40% al 70% de sólidos en ablandamiento y 35% en precipitación con sales de aluminio. En la Figura 5 se observa un esquema típico donde se combina espesamiento y deshidratación mecánica con agregado de productos químicos.
- Lagunas de evaporación y lechos de secado: Son las más utilizadas para las tecnologías de ósmosis inversa e intercambio iónico. Se buscan grandes superficies que favorezcan el proceso natural de evaporación. Se busca normalmente llegar a reducir de 1,25cm hasta 4 cm por año, hasta llegar a un valor de concentración que permita otro tipo de disposición. Es una buena solución para regiones con baja lluvia y humedad, alta temperatura y fuertes vientos.
- Lagunas de almacenaje de barros: Son la solución más común y en ellas se produce la decantación y/o evaporación del efluente.
- Los barros obtenidos de los procesos de coagulación / precipitación presentan un problema serio de disposición y son considerados residuos peligrosos.

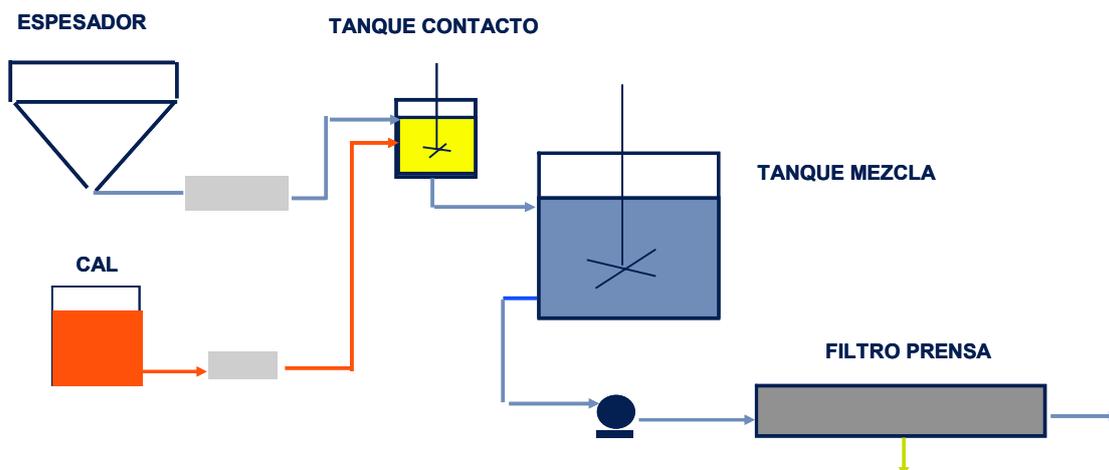


Figura 5. Esquema Típico de Sistema de Tratamiento de Barros

Disposición de efluentes líquidos y barros

En este punto en particular deberán considerarse especialmente las regulaciones nacionales y locales vigentes sobre disposición de residuos y es recomendable tener en cuenta las regulaciones internacionales ⁽⁹⁾

- Descarga directa a curso de agua para dilución en el mismo. Para ello deben tenerse en cuenta los límites permitidos de descarga en distintos tipos de curso.
- Descarga indirecta: A cloaca, teniendo en cuenta también los límites regulados para este tipo de descarga.
- Relleno de barros deshidratados en tierra: El barro deshidratado puede ser dispuesto en un relleno donde se lo reparte en la superficie del mismo. Esta solución depende de variables tales como tipo y permeabilidad de suelo, química del sólido a disponer, influencia en napas subterráneas y en el crecimiento o cultivo de especies en el terreno. Existen regulaciones sobre este tipo de opción.
- Rellenos sanitarios: Con esta solución también deben tenerse en cuenta los permisos necesarios, posibilidad de lixiviación y la disponibilidad de este tipo de rellenos.
- Relleno sanitario para residuo peligroso: cuando el residuo es tóxico se debe recurrir a esta opción y debe contemplarse un correcto aislamiento del residuo. La EPA cuenta con un procedimiento para identificar la toxicidad del lixiviado (TCLP) y deben considerarse las leyes sobre Tratamiento, Transporte y Disposición de Residuos Peligrosos.
- Reinyección en napa profunda: Esta solución debe tener en cuenta las características geológicas, normativas vigentes y el costo de energía.

COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS

Coagulación / filtración

Ventajas

- Hasta 90% de remoción de As (V)
- Sulfato férrico más eficiente que el de aluminio que necesita pre-oxidación
- Especial para aguas con alto contenido de Hierro y Manganeseo
- Baja inversión de capital

Desventajas

- Operación costosa y complicada
- Requiere operadores entrenados
- Tipo y dosis de productos químicos afectan la eficiencia
- Problemas en la disposición de efluentes
- Puede ser necesaria una etapa de pulido para asegurar calidad consistente
- Remoción limitada de As (III)

Ablandamiento con cal

Ventajas

- Alta remoción de As(V) con pH>10.5
- Químico fácilmente disponible

Desventajas

- Costoso y complicado
- Operador entrenado
- Ajuste continuo de pH
- Problemas en la disposición de efluentes

Tratamiento convencional Fe-Mn

Ventajas

- Remueve también otros contaminantes

Desventajas

- Problemas en la disposición de efluentes por toxicidad del residuo
- Operadores entrenados para evitar problemas aguas abajo

Alúmina activada

Ventajas

- Alta remoción de As(V) aún con altos TDS. Eficiencia del 95%
- Tecnología comercialmente disponible

Desventajas

- Competencia con sulfatos y cloruros
- Ajuste de pH
- Problemas de regeneración: 5-10% pérdida por carrera
- Problema manejo de químicos
- Ensuciamiento con sólidos suspendidos
- Problemas de efluentes potencialmente peligrosos

Intercambio iónico

Ventajas

- Tecnología sólo apropiada para sistemas con sulfatos < 25 mg/l y TDS < 500 mg/l
- Eficiencia del 95%
- No se requiere ajuste de pH
- Bueno para aguas con alto As y pH y bajos sulfatos y bicarbonatos
- Buena remoción de nitratos y cromatos

Desventajas

- Los sulfatos, TDS, selenio, fluoruros y nitratos compiten con el arsénico y afectan la carrera
- Sólidos suspendidos y precipitados de hierro tapan el medio
- Corrientes de subproductos en efluentes altamente concentrados pueden ser problemáticos
- No remueve As (III)
- Alto costo de inversión y operación
- Problemas de generación de efluentes potencialmente peligrosos

Osmosis inversa / nanofiltración

Ventajas

- Pueden llegar a remoción >95%
- Efectivo si se desea remover otros compuestos y TDS total
- Calidad consistente
- Equipamiento compacto y automatizado

Desventajas

- Baja recuperación de agua lleva al aumentar el caudal de agua cruda
- Descarga de concentrado de agua puede ser un problema
- Mayormente no remueve As (III)
- Mayor inversión de capital y cuidado en pretratamiento

Electrodiálisis reversible

Ventajas

- Puede alcanzar una remoción >80%

Desventajas

- Baja recuperación de agua lleva a aumentar caudal de agua cruda
- No competitivo en costo con la ósmosis inversa y la nanofiltración
- Mayor inversión de capital y cuidado en pretratamiento

Medios filtrantes especiales

Ventajas

- Diseño compacto
- Operación con atención mínima
- Bajo volumen de efluentes
- Cambios bruscos en la calidad de entrada no afectan el rendimiento
- Aprobado en pruebas de relleno sanitario
- Sin efluentes líquidos con As

Desventajas

- Mayores costos operativos

FACTORES A TENER EN CUENTA EN LA SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS

En la etapa de evaluación de la tecnología a utilizar se recomienda tener en cuenta los siguientes factores:

Técnicos

Calidad del agua cruda y tratada

Es necesario contar con una caracterización completa del agua a tratar incluyendo todos los iones o elementos que puedan afectar el funcionamiento o la eficiencia para cada tecnología a evaluar. No basta con los análisis habituales de potabilidad de agua, sino deben agregarse elementos que es imprescindible conocer (por ejemplo sílice, alcalinidad, etc.). A modo de ejemplo de elementos que influyen en la decisión de tecnologías a evaluar, se puede mencionar el caso de contenido de hierro. Tal como se mencionó anteriormente el hierro presenta una alta afinidad con el arsénico. Por lo tanto si el contenido es alto se puede pensar en utilizar un sistema de adsorción como arena verde o similar. En casos de contenido medio se prefiere un sistema de coagulación/filtración mientras que para bajos tenores, se optará por sistemas de membranas, medios especiales o intercambio iónico. Asimismo debe indicarse el objetivo de calidad requerido para evaluar la necesidad de diferentes etapas de tratamiento en el tren completo. Por ejemplo, aunque las normativas nacionales indiquen un valor máximo admisible, algunas industrias buscan cumplir normas más exigentes para poder exportar sus productos a países con requerimientos más exigentes.

Caudal de diseño

Se necesita conocer el caudal horario, diario y pico y evaluar la posibilidad de mezcla con agua cruda a efectos de disminuir la inversión de capital. Relativo a este punto es importante revisar la disponibilidad de agua, variaciones estacionales, picos de consumo, etc.

Factibilidad de utilización de tecnologías

Tal como se indicara anteriormente, algunas tecnologías no son aplicables en determinados casos de calidad de agua cruda. Como ejemplo podemos mencionar el caso de iones que inhiben la afinidad del elemento adsorbente con el arsénico. La tecnología seleccionada debe asegurar confiabilidad permanente en la calidad de agua tratada obtenida. Para ello deberá evaluarse también la combinación de más de una tecnología. En condiciones ideales, se recomienda realizar estudios piloto o de laboratorio que confirmen la factibilidad técnica de las tecnologías preseleccionadas.

Ambientales

Disposición y generación de efluentes

En este rubro se consideran tanto los costos de tratamiento de corrientes líquidas, barros y sólidos como los costos de adecuación, transporte y disposición final. De ellos se deben separar aquellos que contengan el arsénico removido del agua de aquellos que no presenten toxicidad (por ejemplo el caso de contralavado de filtros especiales o resinas de intercambio iónico). Asimismo se debe tener en cuenta el manejo de los químicos involucrados en los distintos procesos.

Estudio de Impacto ambiental

En todo proyecto se debe realizar el correspondiente estudio de impacto ambiental, ya sea en el caso de potabilización de agua para una comunidad, como para el tratamiento de agua industrial.

Selección de productos químicos

Al momento de seleccionar la tecnología debe evaluarse la ficha de cada producto químico (MSDS) y evaluar los riesgos de transporte y manipuleo para minimizar la probabilidad de accidentes en planta.

Económicos

Inversión en capital

En este rubro debe investigarse el costo del equipamiento, obras civiles, terreno, montaje, permisos, etc. El costo del equipamiento dependerá del grado de automatismo especificado, duración y vida útil esperada, materiales seleccionados, redundancia de equipamiento, etc.

Costos Operativos

a) Costo de productos químicos: Se deberá evaluar tanto el costo como la seguridad en el abastecimiento continuo en el emplazamiento de tratamiento, disponibilidad para almacenaje y eventual peligrosidad de manipuleo.

Los siguientes productos químicos (en caso de ser necesaria su aplicación) deben evaluarse;

- Oxidante: el producto químico más utilizado es hipoclorito de sodio pero debe evaluarse la formación de productos de desinfección no deseados.
- Coagulante: En el caso de la coagulación / precipitación se debe tener en cuenta la eficiencia de remoción de distintos químicos. Por eso se recomienda realizar estudios de Jar Test para evaluar la dosis y el tipo de coagulante durante la etapa de evaluación primaria del proyecto. Generalmente, los productos químicos más eficientes son aquellos que contienen hierro.
- Antiescalantes y reductores: en el caso de sistemas de ósmosis inversa debe prestarse atención al costo de estos productos químicos.

- Regenerantes: como es el caso de los químicos involucrados en la regeneración (intercambio iónico, alúmina activada, etc.)
- b) Costo de energía.** Debe considerarse el consumo eléctrico de las distintas etapas de bombeo (de pozo, entrada a tratamiento, alta presión en el caso de ósmosis inversa, etc.)
- c) Mano de Obra de operación**
- d) Reemplazo de medios filtrantes, membranas de ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico y otros consumibles.**
En cada tecnología deberá evaluarse la durabilidad de los elementos principales de la planta. Este es uno de los items que más influyen en el costo y es el reemplazo de membranas, medios filtrantes, resinas, etc.
- e) Operaciones de lavado y limpiezas eventuales**
Se de considerar los insumos de químicos y mano de obra para operaciones de lavado y limpieza de membranas, resinas de intercambio iónico, etc.
- f) Costo de agua cruda**
En este punto es importante evaluar las pérdidas de agua y rendimiento del sistema. Los sistemas de ósmosis inversa /nanofiltración son aquellos que mayores pérdidas de agua ocasionan ya que usualmente se trabaja con recuperaciones del orden del 75%.
- g) Costos de tratamiento de efluentes y disposición final**
En este punto se deben incluir costos de productos químicos de tratamiento, transporte y costos de disposición final de los efluentes generados

CONCLUSIONES

Existen diversas tecnologías disponibles para lograr la exigente remoción de arsénico requerida para el consumo humano de agua. Con la información completa de caudales y calidades del agua cruda y tratada, se buscará identificar dos o más tecnologías para el caso específico, a efectos de profundizar el análisis, si es posible con el soporte de estudios de laboratorio o pilotos. Es importante tener en cuenta el contexto general del proyecto (ubicación, recursos, aspectos legales). Para la decisión final sobre la tecnología a emplear, si bien la variable económica es determinante, no deben olvidarse los factores de cuidado del ambiente y la seguridad del personal. Una vez seleccionada la tecnología, deberá realizarse un cuidadoso diseño con una ingeniería básica y de detalle que aseguren confiabilidad operativa, mínimo mantenimiento y la vida útil especificada. En todo el proceso es recomendable contar con el apoyo de expertos para resolver el proyecto con solvencia técnica.

REFERENCIAS

- Ahmed A.**, 2001. An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. Bangladesh University of Engineering and Technology.
- Degrémont**, 1979. Manual Técnico del Agua. Degrémont. Bilbao. 4ª Edición.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2000. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Office of Water. EPA-R-00-028.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2001. Treatment of arsenic residuals from drinking water removal processes. National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development. EPA/600/R-01/033.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2002a. Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA 542-R-02-004.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2002b. Proven alternatives for aboveground treatment of arsenic in groundwater. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA-542-S-02-002.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency)**, 2003. Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems. Office of Water. EPA 816-R-03-014.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2004a. Technology selection and system design. USEPA Arsenic Removal Technology Demonstration Program Round 1. Office of Research and Development. EPA/600/R-05/001.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2004b. Capital costs of arsenic removal technologies. USEPA Arsenic Removal Technology Demonstration Program Round 1. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development. EEA/600/R-04/201.

DETERMINACIÓN DE UN MODELO DE RIESGO PARA NITRATOS Y ARSÉNICO EN AGUA SUBTERRÁNEA EN LA PROVINCIA DE SANTA FE

Carlos Daniel DELGADINO

Organismo de Dependencia: Area Profesional Hidrogeología
Ministerio de Asuntos Hídricos – Gobierno de la Provincia de Santa Fe
Dirección Postal: Avenida Almirante Brown 4751 - (3000) Santa Fe - Argentina
Teléfono: +54 - (0342) – 4574771/62
E-Mail: cdelgadino@yahoo.com

Resumen

La explotación del agua subterránea juega un papel muy importante en la Provincia de Santa Fe, ya que más del 90% de las localidades que tienen servicio de agua potable dependen de éste recurso. Es por ello que la calidad del agua brindada a la población santafesina debe ser evaluada dentro de los límites máximos permitidos por la Ley Provincial N° 11.220, a fin de no generar afecciones a la salud. Existen modernas teorías que a partir del empleo conjunto de modelos de riesgo y de un sistema de información geográfica, permiten la determinación del área demográfica potencialmente afectable. Se aplicó el modelo geográfico numérico SADA 4 (University of Tennessee Research Corporation) a la localidad de Totoras, inserta en el sector centro sur de la provincia de Santa Fe dentro del departamento Iriondo, explotando agua para consumo de un conjunto de perforaciones del orden de los 45 metros de profundidad de la formación Pampeana. La base para la generación del modelo matemático es la creación de un sistema de información geográfico. Por lo tanto, se valoró la concentración de los oligoelementos presentes (arsénico y nitratos), el valor de la tasa de ingestión diaria discriminada en adulto o niño, como de la misma forma el peso corporal para ambos casos. Los resultados esperados coinciden con la realidad sanitaria de esta población, es decir que si bien algunas de las perforaciones presentan valores que sobrepasan los límites permitidos, no se han observado efectos sobre la salud de la población.

Palabras claves: arsénico, nitratos, riesgo, GIS, salud

Abstract

Groundwater plays a very important in the drinking water supply system of Santa Fe Province, Argentina. More than 90% of towns depend on the supply from this resource. The water quality supplied to the populations of Santa Fe Province should be evaluated according the maximum limits allowed by the Provincial Law N° 11.220, in order to avoid affections to the health. New methods combining risk analysis and geographical information systems (GIS) allow the determination of the demographic area potentially of affectation. Continuing with this thematic one, the numeric geographical model SADA 4 was applied (University of Tennessee Research Corporation) to the city of Totoras, it inserts in the sector center south of the province of Santa Fe inside the Iriondo department, exploiting water of a group of perforations of the order of the 45 meters deep with consuming ends of the Pampeana formation; whose base for the generation of the mathematical pattern in order to evaluate a methodology of risk to the health, is the formation of a geographical system of information. Therefore, the concentration of the present oligoelement was valued (arsenic and nitrates), the value of the rate of daily ingestion discriminated against in adult or infantile, as in the same way the corporal weight for both cases. The results prospective are equal with this population's sanitary reality, that is to say that although some of the perforations present securities that you/they surpass the admitted limits, they don't present risks of health for the population.

Keywords: arsenic, nitrates, risk, GIS, health

INTRODUCCIÓN

La explotación del agua subterránea juega un papel muy importante, ya que más del 90% de las localidades que tienen servicio de agua potable en la Provincia de Santa Fe dependen de éste recurso (Delgado y Palazzo, 2003).

Por lo tanto la calidad de la fuente subterránea cobra una importancia radical por su capacidad satisfactoria de usos consuntivos, para lo cual se debe evaluar la posible generación de afecciones a la salud humana.

Un análisis detallado a través de la implementación de un modelo georeferenciado de riesgo sanitario partiendo desde un Sistema de Información Geográfica (SIG) aplicado a un contexto urbano, visualiza la cantidad de personas afectables por un exceso de algún oligoelemento presente en la fuente que excede ampliamente los límites máximos obligatorios de las normas vigentes de calidad para consumo humano.

La Ley Provincial N° 11.220 fija en su Anexo A, los límites máximos obligatorios para **arsénico y nitratos**; siendo estos de 0,050 mg/l y 45 mg/l, respectivamente.

Estos límites máximos obligatorios, si bien fijan un resguardo sanitario al usuario, no constituyen un elemento íntegramente eficaz en la definición de niveles óptimos de calidad que determinan si un servicio de agua cumple o no con la respectiva norma.

Es así que se optó por una herramienta numérica georeferenciada integrada aplicada a un contexto urbano a los fines de analizar el posible riesgo sanitario a partir de la existencia o no de la generación de afecciones a la salud de una población.

OBJETIVOS

El objetivo impuesto fue aplicar el modelo numérico georeferenciado SADA 4 (University of Tennessee Research Corporation, 1996) a la localidad de Totoras, Departamento Iriondo, para analizar las bondades que ofrecen estas herramientas en la evaluación de la calidad del agua que se suministra a la población.

Al mismo tiempo se particularizaron los pozos de abastecimiento de agua pertenecientes a la cooperativa de agua potable a los fines, por un lado de estudiar los agrupamientos ofrecidos a través de un análisis de cluster imponiéndole la premisa de los pares de valores de nitratos y arsénico presentes en cada uno de ellos y por el otro lado; realizar un análisis de riesgo detallado de cada uno de ellos con relación a los parámetros mencionados.

UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y CONTEXTO GEOLÓGICO

La localidad de Totoras, se ubica en el NE del departamento Iriondo sobre la Ruta Nacional N° 34 que une la localidad de Rosario con la de Rafaela, cabeceras de los departamentos Rosario y Castellanos respectivamente. Dista a 165 kilómetros de la ciudad de Santa Fe, capital de la provincia. (Figura 1).

La llanura santafesina se encuentra cubierta por sedimentos cuaternarios continentales de decenas de metros de espesor, depositados sobre formaciones terciarias continentales y marinas (Iriondo, 1987). Esta acumulación de sedimentos de origen diverso, como eólico y fluvial, dio lugar a una sucesión de formaciones con características

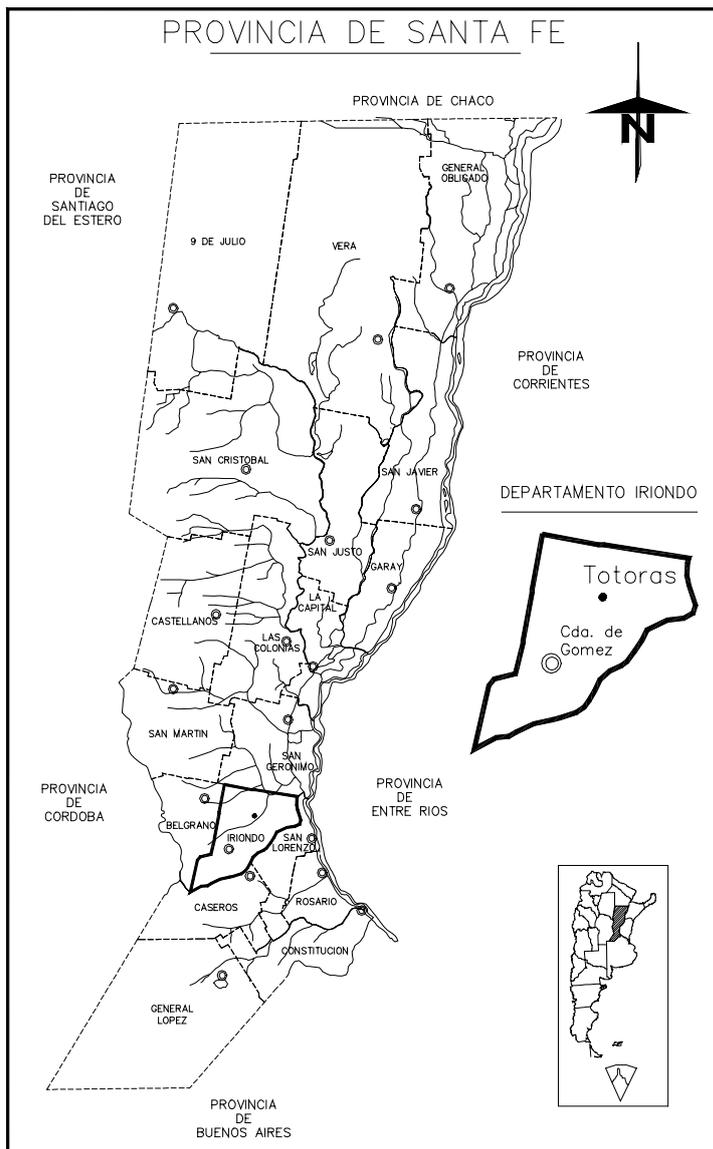


Figura 1. Ubicación geográfica.

físicas disímiles y por consiguiente de comportamiento hidráulico particular; factores que influyen en la calidad química de las aguas que almacenan.

Regionalmente la porción superior del departamento Iriondo esta formada por sedimentos limosos, limos arcillosos, y es frecuente observar intercalaciones de nódulos calcáreos de la Formación Pampeana. Este espesor es variable según el sector, de este a oeste varía entre los 30 metros a más de 60 metros; por lo que la calidad varía con la profundidad y en relación con la región donde se localice la captación.

Asimismo, Totoras se halla en una zona de transición donde la Formación Arenas Puelches incrementa el contenido de sales. Su perfil litológico lo constituyen limos arcillosos pardos claros a rojizos con intercalaciones de tosquillas a ciertas profundidades hasta los 50 metros, por debajo se encuentran arenas muy finas con lentes arcilloso-limosos (Palazzo et al., 2002).

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA METODOLOGÍA ADOPTADA

El análisis de riesgo es un procedimiento estructurado enmarcado dentro de una gestión hídrica, la cual se halla desagregada en diversas fases consecutivas que determinan el peligro potencial dado por la exposición de una sustancia química presente en el medio acuoso para un receptor humano (Figura 2).

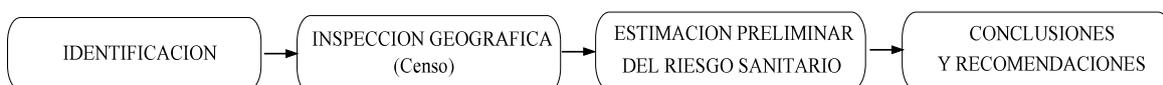


Figura 2. Fases de un análisis de riesgo

La estimación preliminar del riesgo sanitario manifiesto por dicha exposición tiene cinco elementos principales:

- Identificación del contaminante
- Análisis dosis / repuesta
- Estimación de la exposición
- Caracterización del riesgo
- Factores asociados al riesgo

Es por ello que, la evaluación de la exposición es una medida de la calidad del contacto entre la fuente de riesgo y el organismo expuesto (USEPA, 1992a); para lo cual se deberá cuantificar dicha evaluación a través una “Dosis Diaria Promedio” (DDP) en cualquier modelo georeferenciado aplicado a tal fin (ecuación 1) (OPS/CEPIS, 1999).

$$DDP = \frac{CfR * Tidf}{Pcie} \quad (1)$$

DDP =	Dosis Diaria Promedio (mg/Kg/día)
CfR =	Concentración de la fuente de riesgo (mg/lts)
Tidf =	Tasa de ingesta diaria de la fuente (lts/día)
Pcie =	Peso corporal del individuo expuesto (Kg)

La DDP es comparada con una dosis de referencia (RfD) y el cociente entre ambas es el “Coeficiente de Peligrosidad” (CP) que expresa cuando la población expuesta esta en peligro (ecuación 2).

$$CP = \frac{DDP}{RfD} \quad (2)$$

El peso corporal del individuo expuesto se discriminará a los fines de diferenciar a la población expuesta en infantil ($Pcie_{inf}$) y adulto ($Pcie_{ad}$), según la secuencia natural de crecimiento.

La población expuesta esta en peligro si el valor de CP excede la unidad, por lo que se determinará un coeficiente de peligrosidad para adultos y otro para infantil.

La aplicación de un modelo georeferenciado de riesgo, permite a través de ambas ecuaciones establecer una distribución espacial del posible riesgo manifiesto.

El Spatial Analysis and Decision Assistance (SADA) es un modelo que incorpora las herramientas de los campos de la valoración medioambiental en un problema eficaz que resuelve el ambiente. Estas herramientas incluyen los módulos integrados para la visualización, el análisis geoespacial, el análisis estadístico, la valoración de riesgo de salud humana, la valoración de riesgo ecológica, el análisis del costo / beneficio, el diseño del plan y el análisis de decisión.

Pueden usarse las capacidades de SADA independientemente o conjuntamente para estudiar los problemas específicos del sitio al caracterizar un ámbito geográfico contaminado, evaluando el riesgo y determinando la situación futura de escenarios antes la aplicación de una teoría estructurada de toma de decisiones.

RESULTADOS

Diagnóstico Macro: Análisis sobre el contexto regional - Modelo adoptado

Se partió para el análisis integral con el censo georeferenciado de las fuentes de agua subterránea efectuado a la localidad de Totoras por el Area Profesional de Hidrogeología del Ministerio de Asuntos Hídricos (Organismo Ejecutor) como ampliación del estudio de fuente; donde se midió profundidad del nivel de agua, conductividad eléctrica y se obtuvieron datos constructivos del pozo y/o perforación, diámetros, profundidades y caudales de explotación (Figura 3).

Se remitieron (23) muestras de agua de la totalidad censada (29) al laboratorio del Centro Regional de Investigación y Desarrollo (CERIDE) de la ciudad de Santa Fe, perteneciente al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) para su análisis fisicoquímico, con las determinaciones de Nitrato (NO_3^-) y arsénico (As) (Tabla 1). Asimismo como antecedentes, se contó con el historial de los protocolos de los análisis físicos químicos de cada uno de los pozos que extraen agua de la cooperativa de agua potable de dicha localidad con la determinación por parte de un laboratorio particular habilitado de la integridad de los elementos exigidos en la Ley Provincial 11.220, ante el requerimiento de la mencionada cooperativa.

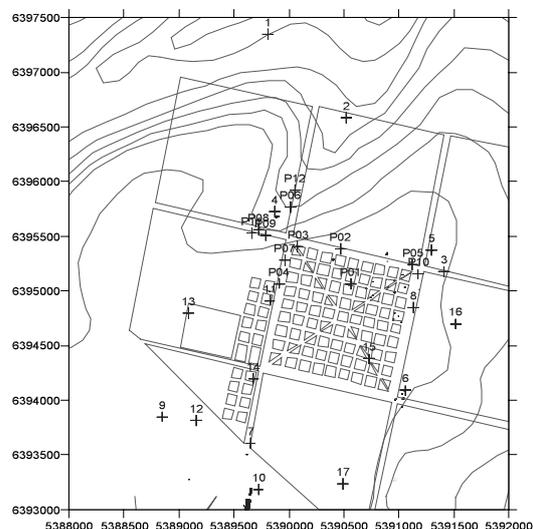


Figura 3. Ubicación de las perforaciones censadas.

Tabla 1. Censo hidrogeológico.

Punto	x	y	Propietario	Prof.	Alt. S/N.Mar	Altura	Alt. BROCAL y/o BASE	Alt. S/N.T.N.	N. FREAT./ PIEZOM.	S.T.D.	As	NO_3	
1	5389810,06	6397348,16	Lanati	27	43,5	3			3	2000			
2	5390517,22	6396579,49	Santiquia	24	46,2	4		3,8	42,4	1030	0,03	73,9	
3	5391406,77	6395171,73	Cooperativa	45	52,3	8,1		0	8,1	44,2	1330		
4	5389867,01	6395724,82	Club Union	41	51	8,6		0,4	8,2	42,8	1750	0,03	16,2
5	5391297,84	6395371,11	Soc. Rural	35	52,3	8,3		0,1	8,2	44,1	1580	0,05	54
6	5391055,70	6394086,82	COTAR SA	45	52,6	8,65		0,3	8,35	44,25	1620	0,04	53,5
7	5389647,13	6393608,87	Municipalidad	45	51,9	5,6			5,6	46,3	1460	0,04	56,3
8	5391131,65	6394842,08	Municipalidad	45	52,76	8,5			8,5	44,26	1390	0,03	28,6
9	5388849,29	6393846,71	Gutierrez	25	52,4	7,7			7,7	44,7	840	0,01	27,9
10	5389719,90	6393181,47	Curto - Metalurgica 34	25	52,4	7,9	0,25	7,65	44,75	1230			
11	5389824,04	6394911,10	Massei - Oceanica S.A.	30	52,31	8,75			8,75	43,56	1720	0,02	110
12	5389157,36	6393812,90	AFA	45	52,33	6,26			6,06	46,27	1690	0,04	25,1
13	5389081,61	6394794,98	Trotini	25	52,5	5,59		0,15	5,44	47,06	1430	0,05	13,4
14	5389677,55	6394194,82	Est. Serv. Shell S.A.	20	52,51	6,68			6,68	45,83	1470		
15	5390724,06	6394375,58	Imperatriz	25	52,51	8		0,4	7,6	44,91	1610	0,03	104
16	5391516,19	6394695,63	Trotini	25	52,3	8,5		0,15	8,35	43,95	1600	0,05	94,3
17	5390486,53	6393236,03	Ron	23	52,4	5,1			4,9	47,5	1920		
P01	5390560,73	6395060,95	Cooperativa	45	52,64	8,55	-0,15	8,7	43,94	1450			
P02	5390467,61	6395386,16	Cooperativa	45	52,21	9,24		0,1	9,14	43,07	1450	0,04	71
P03	5390079,06	6395403,89	Cooperativa	45	52	8,8		0,1	8,7	43,3	1640	0,08	59
P04	5389910,81	6395066,07	Cooperativa	45	52,33	8,8			8,8	43,53	1670	0,06	77
P05	5391124,12	6395236,35	Cooperativa	45	52,35	9,34		0,1	9,24	43,11	1660	0,04	39
P06	5390012,40	6395763,66	Cooperativa	45	50	7		0,2	6,8	43,2	1470	0,04	11
P07	5389960,41	6395279,03	Cooperativa	45	52,2	8,3			8,3	43,9	1470	0,06	68
P08	5389722,66	6395559,90	Cooperativa	45	52,3	9,5			9,5	42,8	1340	0,05	10
P09	5389783,12	6395502,60	Cooperativa	45	52,3	9,5			9,5	42,8	2000	0,04	39
P10	5391172,70	6395150,99	Cooperativa	45	52,36	8,6	0,35	8,25	44,11	1650	0,03	15	
P11	5389657,72	6395528,83	Cooperativa	40	52,5	9,5			9,5	43		0,09	3
P12	5390052,97	6395918,13	Cooperativa	40	48,5	6,8		0,3	6,5	42		0,02	9,6

Se vinculó esta base de datos con la carta IGM georeferenciada, en la cual se inserta la localidad de Totoras, a los efectos de construir primeramente un SIG dentro el modelo SADA. Esto permitió plotear los isocontenidos georeferenciados de arsénico (Figura 4) y de nitratos (Figura 5) aplicando el método de interpolación de kriging.

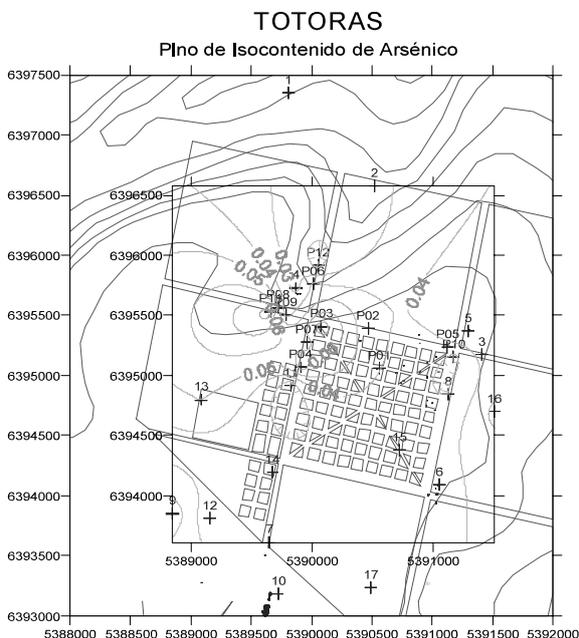


Figura 4. Plano de isocontenidos de As.

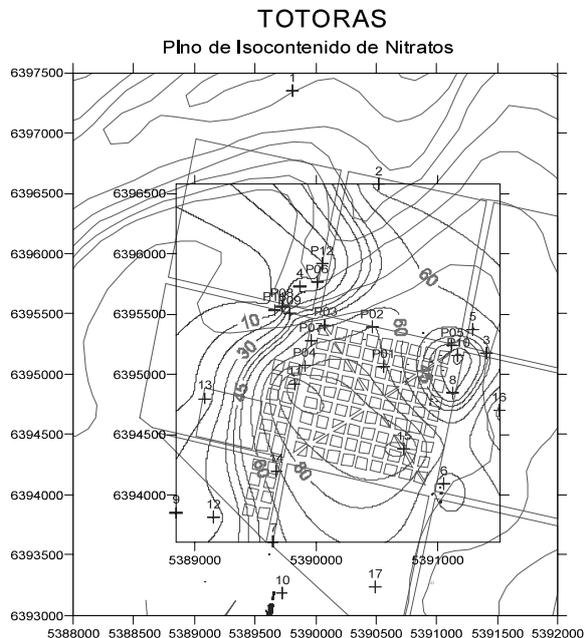
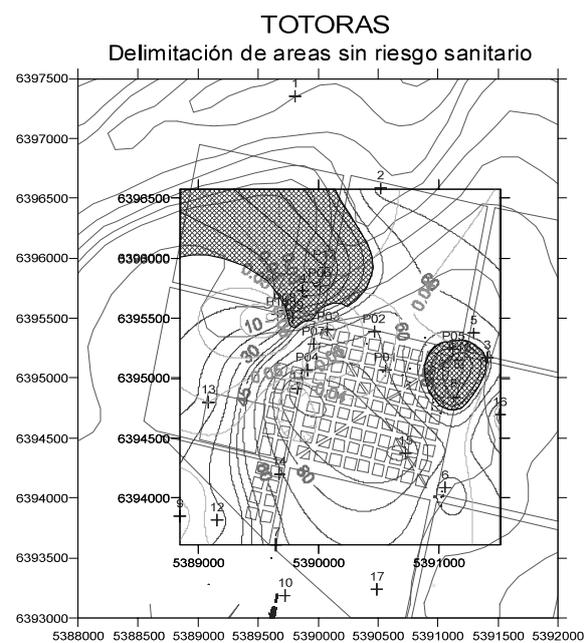


Figura 5. Plano de isocontenidos de NO₃.

Para ambos gráficos los isocontenidos se encuentran ploteados en una escala de menor (negro) a mayor (gris), excediendo este último ampliamente el límite obligatorio exigido para arsénico y nitratos.

Se le impuso dentro de las restricciones al modelo, los valores de los oligoelementos estudiados de todos los pozos que excedían los límites obligatorios y los geoestadísticos derivados de un análisis cluster por el método dual de muestras centradas con trasposición de datos, aplicando para ello el coeficiente correlativo de Pearson; a los fines de obtener un mapa modelado de zonas de aptitud para la construcción de nuevas perforaciones (Figura 6).

Es de destacar que si bien el total de las perforaciones correspondientes a la cooperativa se encuentran en el norte del casco urbano (Bv. Rivadavia e intersecciones con Bvs. Belgrano y Garay), su gran mayoría se hallan en las áreas de los menores isocontenidos de ambos parámetros.



Referencias:  Area sin riesgo sanitario
Figura 6. Delimitación de áreas sin riesgo sanitario.

Diagnóstico Micro: Análisis de los pozos pertenecientes a la cooperativa

Análisis de Cluster

Se efectuó un análisis cluster por la misma técnica descrita anteriormente (Figura 7), usando los valores de nitratos y arsénico correspondientes a las perforaciones que utiliza la cooperativa; con el objeto de estudiar los agrupamientos impuestos en función de los valores de los oligoelementos presentes. Es importante mencionar que tanto el agrupamiento primario como el secundario siguen un orden lógico en función de las cuantías de los oligoelementos con valores numéricos del coeficiente de Pearson de 1.00 y 0.50 respectivamente para todos los casos.

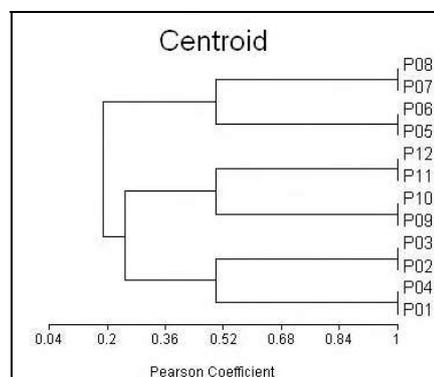


Figura 7. Análisis de cluster.

Análisis de riesgo

Con el fin de aseverar los resultados arribados de este modelo georeferenciado y análisis de cluster, se procedió a desarrollar la hipótesis del riesgo por exposición a ambos oligoelementos de que la población tomará agua de cada una de los pozos del servicio; para lo cual se recabaron datos poblacionales, estimación de peso corporal y tasa de ingesta diaria anual.

La población es de 9974 habitantes repartida en 3150 menores de 19 años y 6824 adultos según datos del censo poblacional del Instituto Provincial de Estadísticas y Censos en el año 2001, siendo el índice de crecimiento del 3.32 % (IPEC, 2001).

Para la estimación del peso corporal en ambos casos se tomaron los promedios de los pesos extraídos para niños y niñas cada cinco años de las gráficas para la evaluación del crecimiento infantil (Sociedad Argentina de Pediatría, 1987) y de tablas para el caso de adultos cada 15 años (Sociedad Medica Argentina, 1987).

Si bien el dato de tasa de ingesta diaria anual se establece por información directa dada por la mencionada cooperativa (Tidf: 1.2), se adoptó los valores de 2 litros/día para adultos y de 1 litros/día para población infantil. (USEPA, 1997).

Para las dosis de referencias RfD se tomaron los valores de 1.60 mg/kg-día (USEPA, 1997; Subsecretaria de Recursos Hídricos de la Nación, 2003) y 0.35 mg/kg-día (USEPA, 1992b; Subsecretaria de Recursos Hídricos de la Nación, 2004) respectivamente para nitratos y antimonio.

Los valores referenciales de dichas dosis parten de los estudios epidemiológicos iniciales planteados sobre metahemoglobinemia para nitratos (Walton, 1951) e ingesta basada en el menor nivel de exposición por el cual se observan efectos adversos (Schroeder et al., 1970) para el caso de arsénico; cuyo valor se encuentra relacionado con el descenso de longevidad y alteraciones de las concentraciones de glucosa y colesterol en sangre en ratas sometidas a exposición crónica oral a arsénico trivalente (As^{+3}) y a un factor de incertidumbre igual a 1000 (USEPA, 1992b).

Por lo tanto y aplicando las ecuaciones 1 y 2 descriptas precedentemente se obtienen los niveles de riesgo para nitratos (Tabla 2) y arsénico (Tabla 3) en cada uno de los pozos del servicio.

Tabla 2. Análisis de riesgo por exposición a nitratos en los pozos pertenecientes a la cooperativa.

Pobl. por Edad	Total Hab. (*)	Peso Corp. Prom. por Serie (Kg) (**)	Pozos																	
			1 (***)			2			3			4			5			6		
			Conc (mg/lts)	DDP (mg/kg-día)	CP															
0 a 4	732	13	102	7,85	4,90	71,3	5,48	3,43	78,1	6,01	3,75	110	8,46	5,29	79,5	6,12	3,82	11,6	0,89	0,56
5 a 9	752	23	102	4,43	2,77	71,3	3,10	1,94	78,1	3,40	2,12	110	4,78	2,99	79,5	3,46	2,16	11,6	0,50	0,32
10 a 14	837	40	102	2,55	1,59	71,3	1,78	1,11	78,1	1,95	1,22	110	2,75	1,72	79,5	1,99	1,24	11,6	0,29	0,18
15 a 19	829	55	102	1,85	1,16	71,3	1,30	0,81	78,1	1,42	0,89	110	2,00	1,25	79,5	1,45	0,90	11,6	0,21	0,13
20 a 24	831	60	102	3,40	2,13	71,3	1,19	0,74	78,1	1,30	0,81	110	1,83	1,15	79,5	1,33	0,83	11,6	0,19	0,12
25 a 29	615	65	102	3,14	1,96	71,3	1,10	0,69	78,1	1,20	0,75	110	1,69	1,06	79,5	1,22	0,76	11,6	0,18	0,11
30 a 34	657	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
35 a 39	581	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
40 a 44	635	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
45 a 49	552	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
50 a 54	587	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
55 a 59	475	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
60 a 64	473	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
65 a 69	402	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
70 a 74	416	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
75 a 79	316	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
80 a 84	172	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
85 a 89	82	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
90 a 94	27	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
95 a 99	3	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10
100 y +	0	70	102	2,91	1,82	71,3	1,02	0,64	78,1	1,12	0,70	110	1,57	0,98	79,5	1,14	0,71	11,6	0,17	0,10

Pobl. por Edad	Total Hab. (*)	Peso Corp. Prom. por Serie (Kg) (**)	Pozos																				
			7			8			9			10			11			12			Red (****)		
			Conc (mg/lts)	DDP (mg/kg-día)	CP																		
0 a 4	732	13	110	8,46	5,29	14,1	1,08	0,68	79,1	6,08	3,80	57,6	4,43	2,77	6,7	0,52	0,32	9,6	0,74	0,46	60,7	4,67	2,92
5 a 9	752	23	110	4,78	2,99	14,1	0,61	0,38	79,1	3,44	2,15	57,6	2,50	1,57	6,7	0,29	0,18	9,6	0,42	0,26	60,7	2,64	1,65
10 a 14	837	40	110	2,75	1,72	14,1	0,35	0,22	79,1	1,98	1,24	57,6	1,44	0,90	6,7	0,17	0,10	9,6	0,24	0,15	60,7	1,52	0,95
15 a 19	829	55	110	2,00	1,25	14,1	0,26	0,16	79,1	1,44	0,90	57,6	1,05	0,65	6,7	0,12	0,08	9,6	0,17	0,11	60,7	1,10	0,69
20 a 24	831	60	110	1,83	1,15	14,1	0,24	0,15	79,1	1,32	0,82	57,6	0,96	0,60	6,7	0,11	0,07	9,6	0,16	0,10	60,7	1,01	0,63
25 a 29	615	65	110	1,69	1,06	14,1	0,22	0,14	79,1	1,22	0,76	57,6	0,89	0,55	6,7	0,10	0,06	9,6	0,15	0,09	60,7	0,93	0,58
30 a 34	657	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
35 a 39	581	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
40 a 44	635	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
45 a 49	552	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
50 a 54	587	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
55 a 59	475	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
60 a 64	473	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
65 a 69	402	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
70 a 74	416	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
75 a 79	316	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
80 a 84	172	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
85 a 89	82	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
90 a 94	27	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
95 a 99	3	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
100 y +	0	70	110	1,57	0,98	14,1	0,20	0,13	79,1	1,13	0,71	57,6	0,82	0,51	6,7	0,10	0,06	9,6	0,14	0,09	60,7	0,87	0,54
Total:	9974																						

(*) Estimación 2005 sobre datos del IPEC 2001

(**) Datos de pesos obtenidos de graficos y tablas (Sociedad Argentina de Pediatría y Sociedad Médica Argentina)

(***) Pozo fuera de servicio en año 2002

(****) Sin conexión Pozos N° 11 y 12 (Ubicados en zona de limitación sin NO3 y As por Censo Hidrogeoquímico)

De estas tablas se deduce que el único posible riesgo por exposición a nitratos no es relevante, ya que los pozos que exceden ampliamente el límite obligatorio fueron dejados fuera de servicio, usando una mezcla con los restantes y enviándola a través de la red.

A su vez, el organismo ejecutor a fin de contrastar con los resultados químicos del agua de la red y aplicando un balance de masas; diagramó un bombeo óptimo de pares de pozos (N° 2-3-8-10 / 5-6-7-9). Los resultados arribados son ligeramente superiores a los establecidos en la red (Tabla 4)

Es de destacar que los pozos N° 11 y 12 realizados con la inspección del organismo ejecutor dentro del área propuesta del censo hidrogeoquímico, carecen de riesgo alguno de lo que se desprende del análisis efectuado.

Con relación al arsénico, se ha demostrado la carencia total de riesgo tanto para cada pozo como así también en la mezcla ofrecida al usuario en la red.

Tabla 3. Análisis de riesgo por exposición a arsénico en los pozos pertenecientes a la cooperativa.

Pobl. Por Edad	Total Hab. (*)	Peso Corp. Prom. Por Serie (Kg) (**)	Pozos																	
			1 (***)			2			3			4			5			6		
			Conc (mg/l)	DDP (mg/kg-día)	CP															
0 a 4	732	13	0,04	3,1E-03	0,009	0,04	3,1E-03	0,009	0,05	4,1E-03	0,012	0,05	3,8E-03	0,011	0,041	3,2E-03	0,009	0,04	3,1E-03	0,009
5 a 9	752	23	0,04	1,7E-03	0,005	0,04	1,7E-03	0,005	0,05	2,3E-03	0,007	0,05	2,2E-03	0,006	0,041	1,8E-03	0,005	0,04	1,7E-03	0,005
10 a 14	837	40	0,04	1,0E-03	0,003	0,04	1,0E-03	0,003	0,05	1,3E-03	0,004	0,05	1,3E-03	0,004	0,041	1,0E-03	0,003	0,04	1,0E-03	0,003
15 a 19	829	55	0,04	7,3E-04	0,002	0,04	7,3E-04	0,002	0,05	9,6E-04	0,003	0,05	9,1E-04	0,003	0,041	7,5E-04	0,002	0,04	7,3E-04	0,002
20 a 24	831	60	0,04	1,3E-03	0,004	0,04	6,7E-04	0,002	0,05	8,8E-04	0,003	0,05	8,3E-04	0,002	0,041	6,8E-04	0,002	0,04	6,7E-04	0,002
25 a 29	615	65	0,04	1,2E-03	0,004	0,04	6,2E-04	0,002	0,05	8,2E-04	0,002	0,05	7,7E-04	0,002	0,041	6,3E-04	0,002	0,04	6,2E-04	0,002
30 a 34	657	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
35 a 39	581	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
40 a 44	635	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
45 a 49	552	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
50 a 54	587	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
55 a 59	475	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
60 a 64	473	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
65 a 69	402	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
70 a 74	416	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
75 a 79	316	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
80 a 84	172	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
85 a 89	82	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
90 a 94	27	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
95 a 99	3	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002
100 y +	0	70	0,04	1,1E-03	0,003	0,04	5,7E-04	0,002	0,05	7,6E-04	0,002	0,05	7,1E-04	0,002	0,041	5,9E-04	0,002	0,04	5,7E-04	0,002

Pobl. por Edad	Total Hab. (*)	Peso Corp. Prom. Por Serie (Kg) (**)	Pozos																				
			7			8			9			10			11			12			Red (****)		
			Conc (mg/lts)	DDP (mg/kg-día)	CP																		
0 a 4	732	13	0,049	3,8E-03	0,011	0,046	3,5E-03	0,010	0,033	2,5E-03	0,007	0,032	2,5E-03	0,007	0,060	4,6E-03	0,013	0,017	1,3E-03	0,004	0,042	3,2E-03	0,009
5 a 9	752	23	0,049	2,1E-03	0,006	0,046	2,0E-03	0,006	0,033	1,4E-03	0,004	0,032	1,4E-03	0,004	0,060	2,6E-03	0,007	0,017	7,4E-04	0,002	0,042	1,8E-03	0,005
10 a 14	837	40	0,049	1,2E-03	0,004	0,046	1,2E-03	0,003	0,033	8,3E-04	0,002	0,032	8,0E-04	0,002	0,060	1,5E-03	0,004	0,017	4,3E-04	0,001	0,042	1,1E-03	0,003
15 a 19	829	55	0,049	8,9E-04	0,003	0,046	8,4E-04	0,002	0,033	6,0E-04	0,002	0,032	5,8E-04	0,002	0,060	1,1E-03	0,003	0,017	3,1E-04	0,001	0,042	7,6E-04	0,002
20 a 24	831	60	0,049	8,2E-04	0,002	0,046	7,7E-04	0,002	0,033	5,5E-04	0,002	0,032	5,3E-04	0,002	0,060	1,0E-03	0,003	0,017	2,8E-04	0,001	0,042	7,0E-04	0,002
25 a 29	615	65	0,049	7,5E-04	0,002	0,046	7,1E-04	0,002	0,033	5,1E-04	0,001	0,032	4,9E-04	0,001	0,060	9,2E-04	0,003	0,017	2,6E-04	0,001	0,042	6,5E-04	0,002
30 a 34	657	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
35 a 39	581	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
40 a 44	635	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
45 a 49	552	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
50 a 54	587	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
55 a 59	475	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
60 a 64	473	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
65 a 69	402	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
70 a 74	416	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
75 a 79	316	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
80 a 84	172	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
85 a 89	82	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
90 a 94	27	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
95 a 99	3	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
100 y +	0	70	0,049	7,0E-04	0,002	0,046	6,6E-04	0,002	0,033	4,7E-04	0,001	0,032	4,6E-04	0,001	0,060	8,6E-04	0,002	0,017	2,4E-04	0,001	0,042	6,0E-04	0,002
Total:	9974																						

(*) Estimación 2005 sobre datos del IPEC 2001

(**) Datos de pesos obtenidos de graficos y tablas (Sociedad Argentina de Pediatría y Sociedad Médica Argentina)

(***) Pozo fuera de servicio en año 2002

(****) Sin conexión Pozos N° 11 y 12 (Ubicados en zona de limitación sin NO3 y As por Censo Hidrogeoquímico)

Tabla 4. Valores de As y NO₃ para pares de pozos, red y bajada de tanque (Laboratorio CERIDE, CONICET).

muestra	arsénico (µg/l)	nitratos (mg/l)
2-3-8-10	46	72.00
5-6-7-9	45	70.70
Red	42	60.70
Bajada de Tanque	42	58.50

CONCLUSIONES:

Teniendo presentes los resultados arribados a través del diagnóstico macro (modelo adoptado) y del micro (análisis de cluster y de riesgo), existe ampliamente una coincidencia al expresar que el área suburbana noroeste de esta localidad posee las mejores condiciones para la exploración de nuevas perforaciones.

Esto se fundamenta, ya que los agrupamientos primarios y secundarios del análisis de cluster demostraron una similitud de apareamiento entre los nuevos pozos N° 11 – 12 ejecutados dentro de esta área a pedido del organismo ejecutor.

Al mismo tiempo el modelo adoptado con la totalidad de las restricciones impuestas, demostró una formal coincidencia geográfica con lo expresado anteriormente.

Finalmente el análisis de riesgo al agua suministrada por red ha demostrado la no relevancia de riesgo a exposición a nitratos y arsénico, gracias a la mezcla óptima lograda.

BIBLIOGRAFÍA

- Delgadino C. D., Palazzo R.**, 2003. Evaluación y análisis del comportamiento de los recursos hídricos subterráneos como fuente de abastecimiento de agua potable, en la Provincia de Santa Fe. XI Reunión Nacional de arsénico. Córdoba, Argentina.
- IPEC (Instituto Provincial de Estadísticas y Censos)**, 2001. Censo Poblacional 2001. Referencia URL: www.santafe.gov.ar/gobernacion/ipec/anuario03/poblacion/c0201001.xls [Consulta: 15 setiembre 2005].
- Iriondo M.**, 1987. Geomorfología y Cuaternario de la Provincia de Santa Fe (Argentina), D'ORBIGNYANA N° 4. PRINGEPA – CONICET, Corrientes, Argentina.
- OPS/CEPIS**, 1999. Metodologías de identificación y evaluación de riesgos para la salud en sitios contaminados. OPS/CEPIS/PUB/99.34
- Palazzo R, Sosa D. Colaboradores: Bernal G., Delgadino C. D., Genesio M., Monteverde M.**, 2002. Recopilación de información hidrogeológica de la Provincia de Santa Fe, Convenio D.P.O.H. S.P.A.R. – I.N.A. C.R.L.
- Schroeder H. A., Mitchner M. and Nasor A. P.**, 1970. Zirconium, niobium, antimony, vanadium and lead in rats: Life term studies. Journal Nutrition. 100: 59-66. En USEPA. IRIS,1992b. USEPA/0006/Antimony.
- Sociedad Argentina de Pediatría**, 1987. Graficas para la evaluación del crecimiento. 2° Edición. Comité Nacional de Crecimiento y Desarrollo. Referencia URL: www.sap.org.ar [Consulta: 15 setiembre 2005].
- Sociedad Médica Argentina**, 1987. Tablas para la evaluación del peso en adultos. Referencia URL: www.ama-med.org.ar [Consulta: 15 setiembre 2005].
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación**, 2004. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a antimonio.
- Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación**, 2003. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a nitratos y nitritos.
- University of Tennessee Research Corporation**, 1996. User's Guide to Spatial Analysis and Decision Assistance (SADA 4).
- USEPA (United States Environmental protection Agency)**, 1992a. Guidelines for Exposure Assessment. USEPA Federal Registry N° 57:22888 – 22938.
- USEPA**, 1992b. Integrated Risk Information System (IRIS). USEPA/0006/Antimony.
- USEPA**, 1997. Drinking Water Criteria Document for Nitrates / Nitrites. Integrated Risk Information System (IRIS). USEPA/0076/Nitrite.
- Walton G.**, 1951. Survey of literature relating of infant methemoglobinemia due to nitrate – contaminated water. American Journal Public Health. 41: 986-996. En USEPA. IRIS, 1997. USEPA/0076/Nitrite.

TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRÁNEAS ARSENICALES PARA PEQUEÑAS POBLACIONES DE LA PROVINCIA DE SANTA FE

Ing. Andrea A. GÓMEZ

Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas (FICH) – Universidad Nacional del Litoral (UNL) – Ciudad Universitaria Paraje “El Pozo”, 3000, Santa Fe, Argentina. TEL: (0342) 4575244. Int. 199. FAX: (0342) 4575244. Int. 198. E-mail: aagomez@fich1.unl.edu.ar

Resumen

En los acuíferos de la franja oeste de la provincia de Santa Fe se identificaron aguas subterráneas arsenicales, con concentraciones de arsénico que exceden ampliamente el límite recomendado de 50 ($\mu\text{g/l}$) en agua para bebida. Dicha zona se caracteriza por ser un área netamente rural. El objetivo principal del presente trabajo fue adaptar alguna tecnología de remoción de arsénico, tanto del agua de bebida como de los residuos generados durante el tratamiento, a las condiciones socioeconómicas presentes en dichas poblaciones, donde no se justifican grandes inversiones en plantas de tratamiento centralizado. Se seleccionó una localidad piloto, donde se llevó a cabo una campaña de análisis “in situ” y la toma de 11 muestras para los correspondientes análisis fisicoquímicos y de contenido de arsénico total. Las aguas pudieron clasificarse como bicarbonatadas – cloruradas – sódicas. Las concentraciones de arsénico encontradas alcanzaron valores máximos de hasta 0.51 (mg/l), con variaciones tanto espaciales como temporales. Además, estos valores variaron directamente en función del pH y la alcalinidad, e indirectamente con la dureza del agua. El tratamiento doméstico seleccionado se basa en el proceso de coagulación – coprecipitación utilizando sales coagulantes, compuestos oxidantes y arcillas. De acuerdo a la bibliografía consultada y a los materiales testeados el tratamiento se puede realizar utilizando Cloruro de Polialuminio (PAC 23, según su nombre comercial) y bentonita o arcillas naturales, alcanzando eficiencias de remoción de hasta un 98%. Dicho coagulante es el que, además, presenta menor costo. Por otra parte los residuos que se generen durante el tratamiento deben tratarse deshidratándolos antes de ser llevados al sitio de disposición final, mitigando de esta forma sus efectos adversos sobre el ambiente.

Palabras Clave: agua subterránea, arsénico, tratamiento

Abstract

The western groundwater fringe of the Santa Fe province (Argentina) presents high arsenic concentration levels, which exceed the regulatory limit of 50 ($\mu\text{g/l}$) for drinking water. The area is mainly rural, with important agricultural and cattle activities. The main objective of this work was adapting an inexpensive arsenic removal technology both, for groundwater and for the waste generated during the treatment, to the socioeconomic conditions of the region. Centralized water treatment plants are not cost-justified. A pilot town was chosen for a sample collection campaign and “in situ” measurements were performed. Samples were sent to laboratory for physicochemical analysis and total arsenic concentration determination. Groundwater was classified as rich in bicarbonate, chloride and sodium. The maximum arsenic level found was 0.51 (mg/l), presenting spatial and temporal variations, mainly related to pH and alkalinity, and an inverse relationship with groundwater hardness. The domestic treatment chosen was based on a coagulation – precipitation process, using coagulant salts, oxidant compounds and clays. Following the specific literature, the process achieved a 98 % removal efficiency using Aluminum Polichloride (being PAC 23 its commercial name) and natural clays. That coagulant, also, presents the lowest cost. The waste generated by the treatment should be dehydrated before being carried to the final disposal site, in order to minimize its adverse effects on the environment.

Keywords: groundwater, arsenic, treatment

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide altamente venenoso que se encuentra presente en rocas, suelo, agua, aire, plantas y animales. Puede ser liberado al medio a través de fenómenos naturales tales como la actividad volcánica, la erosión de rocas, los incendios forestales; o a través de procesos antrópicos como la fabricación del vidrio, la industria electrónica, la preservación de maderas o la manufactura de cobre y otros metales (WHO, 2001).

Desde el punto de vista de la salud pública, las exposiciones prolongadas a bajas concentraciones de arsénico en agua de consumo pueden ocasionar cáncer de piel, vejiga, pulmón y próstata. Entre los efectos no cancerígenos pueden mencionarse las afecciones cardiovasculares, la diabetes, la anemia, así como también efectos neurológicos, reproductivos, y el engrosamiento de piel en palmas y plantas, enfermedad conocida como queratoderma (Esparza y Medina, 1998). Las principales rutas de exposición de las personas al arsénico son la ingesta en agua de bebida o alimentos regados con aguas contaminadas, y la inhalación.

La presencia de arsénico en las aguas subterráneas es un problema que afecta a numerosas regiones del planeta. En este sentido, es posible mencionar el caso particular del estado de West Bengal en la India, y Bangladesh, en el sudeste asiático, donde más del 95% de la población (aproximadamente 80 millones de habitantes) depende del agua subterránea para subsistir. En esta región las concentraciones de arsénico son elevadas (mayores a 50 µg/l), lo que ha provocado numerosos casos de arsenicosis y daños en la piel de las personas (Burgess, et.al, 2002; Bhattacharya, 2002).

En la República Argentina, si bien hay varias regiones arsenicales, la zona más afectada es la llanura chaco-pampeana que ocupa el centro y norte del país, adjudicándose el origen del arsénico a la presencia de ceniza y vidrio volcánico en los sedimentos loésicos de la región (Bocanegra et. al., 2002).

En el caso particular de la provincia de Santa Fe, más del 90% de las localidades que cuentan con servicio de agua potable dependen del recurso subterráneo. A esto debe sumarse la población rural, que también utiliza los recursos hídricos subterráneos para abastecerse de agua (ENRESS, 2002).

El Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS) ha identificado una franja oeste dentro de la provincia (Figura No. 1) donde las concentraciones de arsénico exceden claramente el límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 50 µg/l, que es el valor tomado como referencia tanto en la Ley Nacional N° 18.284 (Código Alimentario Argentino) como en la Ley Provincial N° 11.220. Es por ello que se identifica dicha franja como un área de riesgo para la salud de la población, y más precisamente, los habitantes de zonas rurales que no cuentan con la posibilidad de acceder a servicios de agua potabilizada.

METODOLOGIAS

La localidad piloto seleccionada para el análisis fue el pueblo de Colonia Rosa, que está ubicado en el sur-oeste del departamento San Cristóbal, provincia de Santa Fe (Figura No. 1). Su población, según el censo 2001, es de 1127 habitantes, de los cuales solo 466 viven en el ejido urbano, lo que representa cerca del 42% del total (IPEC, 2001). La zona en estudio se caracteriza por tener un clima templado, con una temperatura media anual que ronda los 18-19 °C, y una precipitación media anual del orden de los 800-900 mm.

Debido a la relevancia económico-social de las actividades productivas de la zona (agrícola – ganaderas) y a la ausencia de fuentes superficiales de abastecimiento de agua, resulta de vital importancia la calidad de sus aguas subterráneas. Es por ello que en Mayo de 2004

entró en operación una planta de tratamiento de agua mediante ósmosis inversa, lo que acarreó un alto costo de inversión. Y que actualmente incluye un alto costo de operación debido al consumo de energía eléctrica y al recambio de membranas que se requiere una vez que estas se obturan.

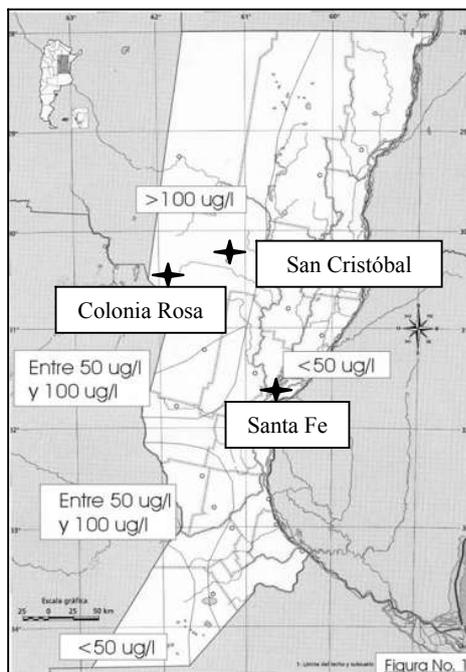


Figura 1. Concentraciones de arsénico y plano de ubicación.

En Noviembre de 2003 se llevó a cabo una salida a campo donde se tomaron 11 muestras de agua, extraídas de pozos freáticos domiciliarios (es decir de agua sin tratar) que se encontraban dentro del casco urbano, siguiendo las disposiciones y recomendaciones establecidas en diversos protocolos de muestreo. Los instrumentos y materiales utilizados se listan a continuación:

- Sonda freatimétrica Hidrokit.
- Medidor de conductividad y pH: pH Meter Horiba model D25 –9550 – 20D 2m.
- GPS (Global Positional System) Garmin, modelo eTrex@Vista.
- Jarra plástica.
- Probeta de 100 ml.
- Solución de ClNa de conductividad conocida (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- Botellas plásticas de muestreo (1 y 1.5 l).
- Conservadoras y hielo para refrigeración de las muestras.

En cada uno de los puntos de muestreo se midió el nivel de la capa freática con la sonda freatimétrica y se realizaron los análisis “in situ” de pH, conductividad eléctrica y temperatura.

Las muestras recogidas en las botellas plásticas se enviaron al Laboratorio Central de Servicios Analíticos de la Facultad de Ingeniería Química (FIQ - UNL) para los respectivos análisis fisicoquímicos y de contenido de Arsénico Total. Los parámetros fisicoquímicos que se solicitaron fueron: pH, Residuo Fijo, Dureza Total, Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio, Sulfatos, Nitrito, Nitrato, Amonio, Bicarbonatos, Carbonatos, Cloruros y Arsénico.

RESULTADOS

De los datos obtenidos en el campo se puede mencionar que la superficie freática se encuentra, aproximadamente, entre los 4,4 m.b.b.p. y los 4,8 m.b.b.p. (metros bajo boca de pozo). La temperatura del agua osciló entre los 22 °C en horas de la mañana y los 26 °C, pasado el mediodía. El pH medido denota la presencia de aguas levemente básicas (pH entre 7.2 y 8.1). Respecto al análisis bacteriológico dos muestras no cumplen con el límite de 0 ufc/100 ml establecido en la Ley N° 11.220 para suministro de agua potable.

A continuación se presenta una tabla, a modo de resumen, con los valores promedio de todos los parámetros analizados:

Tabla 1. Valores promedio de los parámetros analizados.

Parámetro	Valor Promedio
pH	7.56
Conductividad (uS/cm)	2795
Temperatura (°C)	24.20
Residuo Fijo (mg/l)	1836
Dureza (mg CaCO ₃ /l)	111.24
Sodio (mg/l)	620.60
Potasio (mg/l)	23.95
Calcio (mg/l)	20.30
Magnesio (mg/l)	13.29
Sulfatos (mg/l)	278.78
Nitritos(mg/l)	0.04
Nitratos (mg/l)	72.15
Amonio (mg/l)	0.05
Bicarbonatos (mg CaCO ₃ /l)	506.73
Carbonatos (mg CaCO ₃ /l)	329.90
Cloruros (mg/l)	193.14
Arsénico (mg/l)	0.18

Se puede comentar brevemente que los datos indican la presencia de aguas levemente básicas, de baja dureza y con un alto contenido de sólidos disueltos totales. El anión predominante es el ión bicarbonato (HCO₃⁻) y el catión predominante el sodio (Na⁺).

Para la clasificación y caracterización fisicoquímica del agua se procedió a la construcción de un diagrama de Piper. Como resultado de dicho diagrama surge que el agua es bicarbonatada – sódica, excepto la muestra 9 que tiene mayor tendencia a ser clorurada – sódica. Esto se correlaciona con la bibliografía consultada, donde se expone que las aguas se pueden clasificar como bicarbonatadas sódicas y bicarbonatadas cloruradas sódicas (M.O.S.P., 1986).

Respecto a los tenores de arsénico evidenciados, 9 de las 11 muestras superan el valor límite permitido en la legislación provincial, 1 excede el valor recomendado y la restante se encuentra por debajo del mismo. La concentración máxima encontrada fue de 0.51 (mg As/l). La Figura 2 muestra estos resultados.

En el resto de los parámetros analizados se evidenciaron disparidades entre las muestras. En la Figura 3 se muestran los resultados y la situación con relación a la legislación vigente.

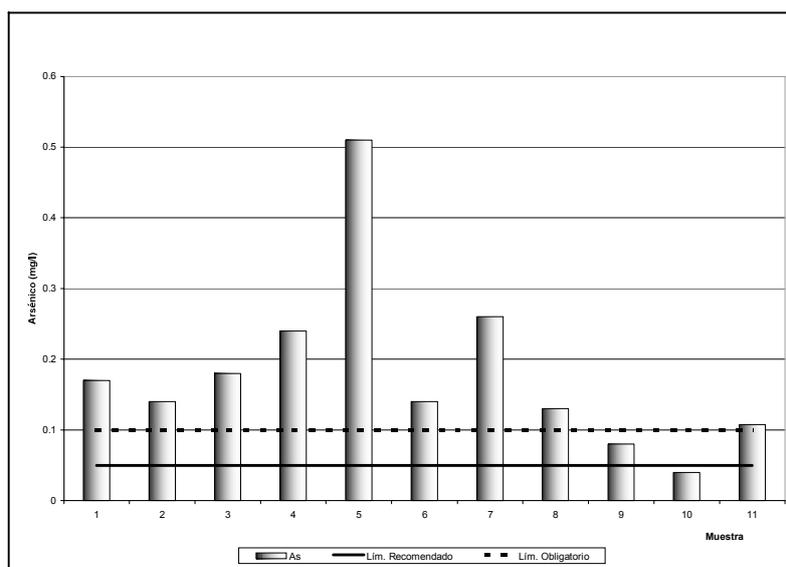


Figura 2. Concentración de Arsénico Total en cada una de las muestras. El método empleado para su determinación fue Espectrometría de Absorción Atómica con inyección de flujo y generación de hidruros.

En dicho gráfico se puede observar que la mayoría de las muestras presenta algún parámetro por encima del valor obligatorio establecido en la legislación. En el caso del contenido de Sodio las 10 muestras tienen exceso, con un valor máximo de 973 mg/l, que es casi 5 veces superior al valor límite de 200 mg/l. Respecto al contenido de Nitratos, 8 muestras se encuentran por encima de los 45 mg/l establecidos como límite obligatorio. Este alto contenido de nitratos indica condiciones oxidantes, confirmándose con el bajo contenido de amonio presente en todas las muestras. Los sulfatos en cambio fueron superados en 3 de las 11 muestras, y otras 2 se encontraron en el límite correspondiente. El contenido de Residuo Fijo fue el único parámetro superado en todas las muestras y en cantidades tan elevadas como de hasta 2954 mg/l, aproximadamente el doble del valor límite (1500 mg/l).

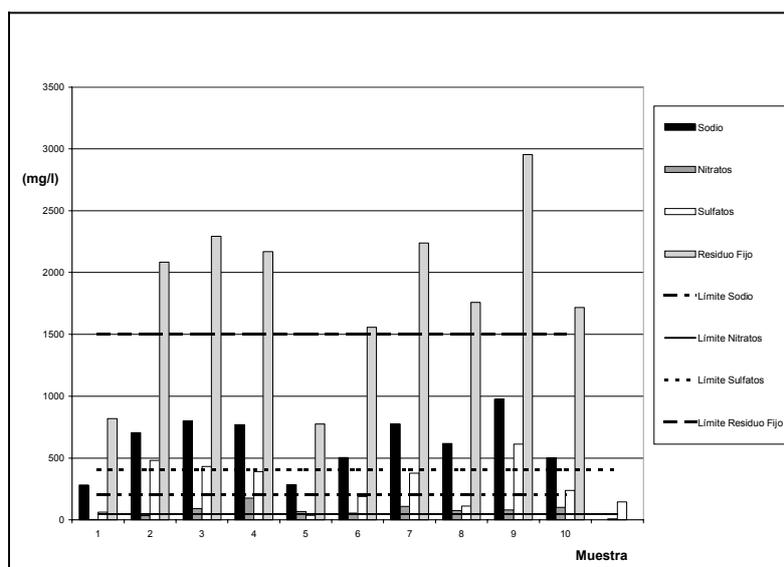


Figura 3. Parámetros fisicoquímicos analizados y situación en cada una de las muestras respecto a la Ley Provincial N° 11.220.

Por otra parte se analizó la posible correlación entre el contenido de arsénico y dureza, el pH, el contenido de carbonatos y bicarbonatos, y la concentración de sulfatos. En la Figura 4 se puede ver claramente que existe una relación inversa entre la dureza del agua y el contenido de arsénico. Los valores de dureza total medidos oscilan entre los 27 y 196 mg/l de CaCO_3 , lo que indica aguas poco duras, sumado a que las muestras que presentan las menores concentraciones de sales de Ca^{++} y Mg^{++} , son las que contienen más arsénico.

Besuschio (2002) expone que, en general, las aguas blandas (pobres en calcio y magnesio) y alcalinas por su riqueza en bicarbonato de sodio, son las que poseen más arsénico. Sin embargo, en este caso de estudio, no se pueden sacar conclusiones de la relación entre pH, alcalinidad y sulfatos respecto del contenido de arsénico total.

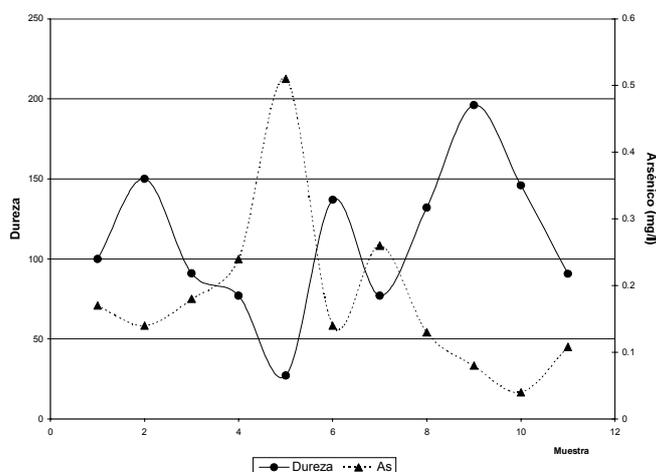


Figura 4. Correlación As – Dureza del agua en cada una de las muestras.

ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO

Entre las tecnologías de tratamiento de agua para bebida empleadas se encuentran procesos de precipitación (coagulación/filtración; oxidación Fe/Mg; ablandamiento con cal; etc), procesos de adsorción (alumina activada; óxidos de Fe recubriendo arenas), procesos de membrana (ósmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración, etc), y procesos de intercambio iónico, entre otros.

Las eficiencias de remoción de arsénico varían de un tratamiento a otro, pero todos ellos resultan más eficientes cuando el arsénico se encuentra en su forma oxidada de As(V). La especie presente en medios reductores, como lo son la mayoría de las aguas subterráneas, es el As(III), por ende, se incorpora, al tratamiento a seleccionar, una etapa previa de oxidación, que puede ser llevada a cabo con hipoclorito de sodio diluido u otros compuestos oxidantes.

Por otro lado, el manejo y disposición de los residuos que se generan en dichos procesos de tratamiento depende de la caracterización del efluente y de las especificaciones del cuerpo receptor. Es importante mencionar que dichos residuos tienen como característica común un elevado contenido de arsénico que podría tornarse perjudicial si no se diseña un correcto sistema de tratamiento y disposición final. Entre las tecnologías utilizadas para tal fin se encuentran la deshidratación mecánica o por gravedad, las lagunas de estabilización o lechos de secado, los rellenos sanitarios y los rellenos controlados de residuos peligrosos (EPA, 1999).

En referencia a los tratamientos a escala doméstica se puede citar que bajo el ámbito del Ministerio de Salud de la Nación se están desarrollando actividades cuyo objetivo es “promover la búsqueda de tecnologías apropiadas de abatimiento de As en agua de consumo humano, destinada a población rural dispersa”, para ello se han implementado pruebas pilotos en las provincias de Salta y Santiago del Estero, donde se han utilizado sales de abatimiento (coagulantes) provistas por la CEPIS/OPS/OMS a los pobladores de la zona (Esparza, et. al., 1998; M.S.N., 2003).

ENSAYO DE REMOCIÓN DE ARSÉNICO

Debido a que la mejor alternativa, en orden de alcanzar los objetivos del trabajo, es la que se desarrolla a escala doméstica, se realizó un ensayo de laboratorio con dos objetivos principales:

- 1) Verificar que la remoción de arsénico para el agua particular de Colonia Rosa es efectiva, probando dos coagulantes diferentes: PAC 23 (cloruro de polialuminio) y SO_4Al_3 (sulfato de aluminio), para comprobar cuál es el más eficiente. Se seleccionaron estos coagulantes debido a las recomendaciones propuestas en Esparza y Medina (1998) e Ingallinella, et. al. (2003), y a la disponibilidad de los mismos en el momento del ensayo.
- 2) Evaluar la factibilidad de realizar el proceso en condiciones similares a las que se tendrían en los hogares de la zona en estudio.

El procedimiento consistió en la toma de dos muestras adicionales en la zona en Julio de 2004 (8 meses después del primer muestreo). La primera de la red de grifos comunitarios instalada en el pueblo, es decir del agua tratada mediante Osmosis Inversa (OI). Y la otra en uno de los puntos donde se detectó la presencia de arsénico excediendo el límite recomendado en la Ley 11.220 en el muestreo inicial. El punto elegido presentó una concentración de 140 ($\mu\text{g As/l}$) en la primera campaña.

A esta última muestra se la sometió a dos ensayos de remoción, uno con cada coagulante seleccionado. Por último, se enviaron las 4 muestras resultantes (agua sin tratar, agua tratada mediante OI, agua tratada con SO_4Al_3 y agua tratada con PAC 23) al laboratorio analítico para la correspondiente evaluación del contenido de arsénico total.

Además de estos dos coagulantes también se utilizaron otros dos reactivos: hipoclorito de Sodio (agua lavandina) y arcilla natural o bentonita.

Resultados

La Tabla 2 muestra los valores de contenido de arsénico total encontrados en las 4 muestras analizadas.

Tabla 2. Resultados analíticos.

Muestra	As ($\mu\text{g/l}$)	Eficiencia de remoción (%)
Agua potable, tratada mediante OI (N° 1)	25	77*
Agua cruda (N° 2)	236	-----
Agua de la muestra N° 2 tratada con PAC (N° 3)	< 4	> 98
Agua de la muestra N° 2 tratada con SO_4Al_3 (N° 4)	14	94

* Eficiencia calculada en base a la concentración inicial de arsénico medida en el mismo punto en la campaña previa (Noviembre de 2003), que fue de 108 ($\mu\text{g As/l}$).

En primer lugar debe notarse la gran variabilidad que hubo en el punto muestreado en el lapso de los 8 meses (Noviembre de 2003 a Julio de 2004). La diferencia del contenido de arsénico en el agua sin tratar es de casi 100 ($\mu\text{g/l}$), lo que demuestra la variabilidad temporal que presenta este compuesto (Shulz, et. al., 2002). Lamentablemente no se puede concluir acerca de los factores que desencadenaron tal variación, aunque se puede inferir un aumento en el nivel freático durante los meses más húmedos del otoño, entrando más en contacto el agua subterránea con los depósitos geológicos portadores del arsénico.

En términos del tratamiento de las aguas arsenicales, el proceso de ósmosis inversa (OI) permite bajar las concentraciones de arsénico, cumpliendo de esta forma con la legislación vigente, con una eficiencia del 77%.

En cambio las eficiencias de remoción del tratamiento doméstico con PAC y SO_4Al_3 son mucho mayores, alcanzando valores de 98 y 94 %, respectivamente. Particularmente, en el caso de la muestra N° 3 el contenido de arsénico cumple con todas las legislaciones vigentes, incluso las previstas a futuro en algunos sitios (10 $\mu\text{g/l}$). Por otro lado, dicha muestra no necesitó el paso previo de oxidación, lo que implica una mayor simplicidad de aplicación.

Debido a que las remociones con ambos coagulantes son óptimas y similares, la decisión de cuál debería usarse se tomó basándose en los costos que acarrea cada uno. A continuación se presenta la Tabla 3 con el detalle de los costos que se tendrían utilizando ambos coagulantes ensayados. Los costos unitarios fueron brindados por droguerías de la ciudad de Santa Fe que no comercializan grandes volúmenes de productos.

Tabla 3. Costos mensuales y anuales de tratamiento.

Insumo	Dosis	Costo (\$ / kg de producto)	\$ / m ³ de agua tratada	\$ mensual / grupo familiar	\$ anual / grupo familiar
PAC	100 mg/l	5.40	0.54	2.60	31.10
Bentonita	1000 mg/l	0.32	0.32	1.54	18.40
Total			0.86	4.14	49.50

Grupo familiar: 4 habitantes. Dotación: 40 (l/hab.día). Consumo: 0.16 m³/día.
Consumo: 4.8 m³/mes = 57.6 m³/año.

Insumo	Dosis	Costo (\$ / kg de producto)	\$ / m ³ de agua tratada	\$ mensual / grupo familiar	\$ anual / grupo familiar
SO_4Al_3	50 mg/l	260.00	13.00	62.40	748.80
Bentonita	1000 mg/l	0.32	0.32	1.54	18.40
Hipoclorito de sodio	1 m/l	1.00	1.00	4.80	57.60
Total			14.32	68.74	824.80

Resulta evidente que la opción más económica es realizar el tratamiento con PAC, que además de ser más sencillo de aplicar, su costo anual no resulta prohibitivo para los habitantes de áreas rurales como la localidad de Colonia Rosa.

Las condiciones del ensayo fueron similares a las que se tendrían en un hogar típico, lo que permite afirmar que el tratamiento es fácil de implementar. El costo operativo del mismo sería de \$49.50 anuales por cada grupo familiar, teniendo en cuenta una familia tipo de 4 integrantes. Asimismo, las autoridades locales podrían realizar trámites con las empresas proveedoras de los insumos para que otorguen beneficios (descuentos, bonificaciones, etc.)

a los pobladores que adquieran los productos en las mismas, economizando aún más el tratamiento.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El arsénico presente en el agua subterránea que se utiliza para bebida puede mitigarse mediante un tratamiento realizado a escala doméstica. El mismo consiste en el proceso de coagulación – coprecitación utilizando sales coagulantes, oxidantes y arcillas. De acuerdo a la bibliografía consultada y a los materiales testeados el proceso se puede realizar utilizando Policloruro de Aluminio (PAC 23, según su nombre comercial) y bentonita o arcillas naturales, alcanzando eficiencias de remoción de hasta un 98%. De esta forma se cumple con la Ley provincial N° 11.220 que fija en 50 µg/l el límite recomendado de arsénico en agua potable.

Por otra parte los residuos que se generan durante el tratamiento deben deshidratarse antes de ser llevados al sitio de disposición final, mitigando de esta forma sus efectos adversos sobre el ambiente.

El proceso doméstico planteado para Colonia Rosa es factible de implementar en otras localidades pequeñas, siendo de fácil aplicación y seguro en términos de calidad sanitaria del agua tratada. Para ello es necesario mencionar ciertas recomendaciones, o aspectos a tener en cuenta.

Las autoridades de salud, junto a diversos especialistas en el tema, deberían llevar a cabo monitoreos continuos y estudios detallados de la hidrogeoquímica de cada zona, teniendo en cuenta la variabilidad espacial y temporal del compuesto.

La aplicabilidad de este proceso a otras regiones o localidades debe evaluarse en función de la calidad del agua inicial. Y se deberían llevar a cabo pruebas pilotos y ensayos de laboratorio con cada agua particular para verificar que la eficiencia del tratamiento sea satisfactoria.

La implementación del tratamiento debe ir acompañada de un programa de concientización y capacitación técnica de los habitantes de cada zona, que son en definitiva los que llevarán a cabo el tratamiento.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Leticia Rodríguez y al Dr. Carlos Vionnet (investigadores del Proyecto FLAGS), por guiar a la autora en la selección y desarrollo del tema, y por el soporte financiero en la salida a campo y los análisis hidroquímicos.

REFERENCIAS

- Besuschio S.**, 2002. Hidroarsenicismo crónico regional endémico (H.A.C.R.E.) en Argentina. Disponible en: www.dsostenible.com.ar/tecnologias/hacre.html. Acceso en: 18-10-2003.
- Bharracharya P.**, 2002. Arsenic contaminated groundwater from the sedimentary aquifers of south-east Asia. Actas del XXXII IAH & VI ALHSUD Congreso 2002 Aguas subterráneas y Desarrollo Humano, Mar del Plata, Argentina.
- Bocanegra O.C., Bocanegra E.M., Alvarez, A.**, 2002. Arsénico en aguas subterráneas: Su impacto en la salud. Actas del XXXII IAH & VI ALHSUD Congreso 2002 Aguas subterráneas y Desarrollo Humano, Mar del Plata, Argentina.
- Burgess W., Ahmed K. M., Cobbing J., Cuthbert M., Mather S., McCarthy E., Chatterjee D.**, 2002. Anticipating changes in arsenic concentration at tubewells in alluvial aquifers of the Bengal

- Basin. Actas del XXXII IAH & VI ALHSUD Congreso 2002 Aguas subterráneas y Desarrollo Humano, Mar del Plata, Argentina.
- Ente Regulador de Servicios Sanitarios (ENRESS)**, 2002. Estudio epidemiológico sobre efectos crónicos en salud por exposición al arsénico a través del consumo de agua. Provincia de Santa Fe, Argentina. Informe Final. Dr. Germán Corey, consultor especialista OMS/OPS. Convenio Cooperación Técnica No Reembolsable N° ATN/MT 5613 AR. Santa Fe.
- EPA (Environmental Protection Agency)**, 1999. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. Publicación EPA 815-P-01-001.
- Esparza M.L., Medina, M.W. de**, 1998. Abatimiento de Arsénico en aguas subterráneas para zonas rurales. XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria. Lima, Perú.
- Ingallinella A.M., Fernández R.G., Stecca L.M.**, 2003. Proceso ARCIS – UNR para la remoción de arsénico y flúor en aguas subterráneas: una experiencia de aplicación. Partes 1 y 2. Revista AIDIS Argentina – Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 66: 36-40, 67: 61-65.
- IPEC (Instituto Provincial de Estadísticas y Censos)**, 2003. Datos Censo 2001. Disponibles en: www.santafe.gov.ar/gobernacion/ipec/index.html. Acceso en: 11-12-2003.
- Ministerio de Obras y Servicios Públicos (M.O.S.P.) – Secretaría de Recursos Hídricos – Instituto Nacional de Ciencia y Técnicas Hídricas (INCyTH) – Centro Regional Litoral**, 1986. Caracterización hidrológica de la cuenca del Río Salado, Programa: Hidrología de Llanuras. Editado por el Centro Regional Litoral, Santa Fe, 1986.
- Ministerio de Salud de la Nación (M.S.N.) - Departamento de Salud Ambiental, Dirección de Promoción y Protección de la Salud**, 2003. Programa de minimización de riesgos por exposición a arsénico en aguas de consumo. IX Reunión Nacional de Arsénico, Córdoba, 26 – 28 de Noviembre de 2003.
- Shulz C.J., Castro E.C., Mariño E., Dalmaso G.**, 2002. El agua potable en la provincia de La Pampa, consecuencias por la presencia de arsénico. Actas del XXXII IAH & VI ALHSUD Congreso 2002 Aguas subterráneas y Desarrollo Humano, Mar del Plata, Argentina.
- WHO (World Health Organization)**, 2003. Environmental Health Criteria, n° 224: Arsenic, 2001. Disponible en: www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_224.html. Acceso en: 18-10-2003.

REMOCION DE ARSENICO Y FLUOR. ESTUDIO DE UN CASO EN LA LOCALIDAD DE EDUARDO CASTEX – LA PAMPA

Miguel Ángel MUÑOZ, Elba Beatriz BUITRON, José Antonio de ORMAECHEA

Pfo XII N° 396 Santa Rosa-La Pampa, miguelm52@yahoo.com.ar; C. Rodríguez N° 1160 Santa Rosa -La Pampa, petybuitron@hotmail.com.ar.; Selva N° 385 Santa Rosa - La Pampa, jdeormaecha@hotmail.com.ar

RESUMEN

Los acuíferos subterráneos, única fuente de provisión de agua la Localidad de Eduardo Castex se hallan afectados por la problemática regional de tener altos contenidos de flúor y arsénico; por este motivo resulta prioritario encontrar un sistema para abatir estos elementos de modo tal que se alcancen tenores aceptables para la ingesta humana y resto de las actividades. Para abordar la problemática planteada se monitorearon todas las perforaciones existentes (doce) y la mezcla de ellas a la bajada del tanque de distribución, llegándose a la conclusión que se alcanzaban concentraciones de flúor y arsénico de 6,23 mg/l y 0,16 mg/l respectivamente. La investigación se orientó por una reacción de adsorción – floculación provocada por Policloruro de Aluminio (PAC 23) que al sedimentar en distintos ensayos de jarra en JAR TEST, permitieron analizar en el líquido sobrenadante la remoción de los analitos. A partir de la metodología descrita se procedió a realizar diferentes ensayos manteniendo fija una variable y modificando otras. De esta forma se lograron excelentes porcentajes de remoción para arsénico, mientras que para flúor se logró una disminución del 60 % respecto de la concentración del agua cruda.

PALABRAS CLAVES: remoción, flúor, arsénico, pH, polielectrolitos, PAC, floc, potable, salud

ABSTRACT

Ground water reservoirs, the water source in the city of Eduardo Castex, are affected by a regional problem: they contain high levels of fluorine and arsenic; for this reason it is a priority to find a system that combats these elements so that values acceptable for human consumption and other activities can be reached. For this study, all the existing wells (twelve) and their mix at the connection to the distribution tank were monitored, arriving at the conclusion that they reached concentrations of 6,23 mg/l y 0,16 mg/l of fluorine and arsenic, respectively. The research was addressed towards a reaction of adsorption and flocculation caused by Aluminum Polychloride (PAC 23) sedimentation in JAR TESTS, removal assessment was carried out on the treated water. Using this methodology various tests were carried out, maintaining a fixed variable and modifying others. In this way, excellent percentages of arsenic removal are obtained while fluorine could be lowered by 60 % with regard to non-treated water.

KEYWORDS: removal, fluorine, arsenic, pH, polyelectrolites, PAC, floc

INTRODUCCIÓN

La Localidad de Eduardo Castex se encuentra ubicada en el centro geográfico de la porción pampeana correspondiente a la llanura del mismo nombre, distando de Santa Rosa 85 Km. Fue creciendo en función de su principal actividad económica relacionada con la agricultura y la ganadería. Se fundó en el año 1908, desde entonces y hasta hoy, su fuente de aprovisionamiento de agua para todos sus usos, lo constituye el acuífero freático desarrollado entre la superficie y rocas graníticas o metamórficas impermeables a una profundidad aproximada de 150 metros. Como es común en toda la región, la porción más superficial del acuífero contiene aguas de baja salinidad pero comúnmente con altos tenores de flúor y arsénico. En el caso de Castex, este

fenómeno es particularmente importante ya que el acuífero en su porción más superficial se verifican intercalaciones de cenizas volcánicas a las que se les atribuye el aporte de estos elementos.

La localidad recién contó con un servicio de agua distribuido por cañerías, cuando el entonces Servicio Nacional de Agua Potable (SNAP) desarrolló las plantas de eliminación de flúor por adsorción en hueso molido. De este modo, para el año 1976 se construyó bajo una Operatoria B.I.D. la obra básica que hoy subsiste, constituida por 5 Perforaciones de 65 m de profundidad que entregaban 956 m³ /día con una concentración promedio de sales totales de 2 g/l, 7.5 mg/l de F⁻ y 0.20 mg/l de As los que se hacían pasar por la planta de hueso molido antes de ser distribuida por la red domiciliaria con micro medición.

Posteriormente y a consecuencia del incremento poblacional, la sobreexplotación del acuífero pero sobretodo por problemas de mantenimiento, se eliminó la planta de hueso distribuyéndose por la cañería agua no potable con solo tratamiento bacteriológico, mientras que para ingesta humana, se habilitó una planta de Osmosis Inversa que provee 20 litros de Agua Potable por habitante / día.

Esta es la situación que a casi 30 años de funcionamiento del servicio prevalece en la Localidad, solo que ahora el número de perforaciones ha aumentado a 12 con una producción diaria de 2000 m³ y la calidad del agua a la bajada del tanque está sujeta a la cantidad de pozos en funcionamiento y a las características físico químicas de los mismos.

OBJETIVO GENERAL

Lograr remover las concentraciones de flúor y arsénico del agua de consumo.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la dosis óptima de coagulante a emplear.
- Hallar el rango de pH óptimo para el ensayo a realizar.
- Proyectar el diseño de una planta piloto.

ESTUDIO DE UN CASO

El cuadro siguiente demuestra la gran variabilidad de la calidad físico química en la bajada del tanque de distribución para los últimos cinco años.

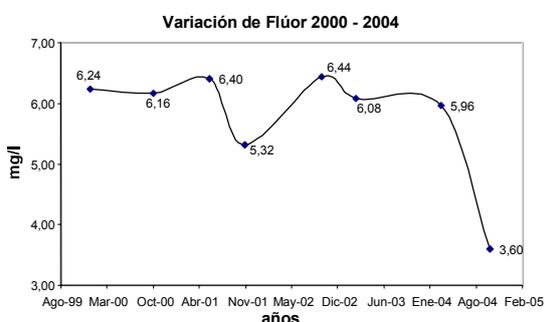


Fig. 1. Variación de la concentración de Fluor entre los años 2000 – 2004.



Fig. 2. Variación de la concentración de arsénico entre los años 2000 – 2004.

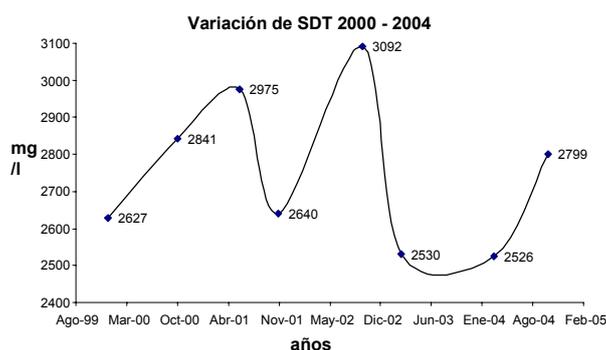


Fig. 3. Variación de la concentración de Sólidos Disueltos Totales entre los años 2000 – 2004.

El fenómeno antes descrito constituyó el primer escollo a salvar, ya que fue necesario seleccionar muestras para ensayos que no tuvieran variabilidad en el tiempo, optándose por elegir un par de pozos, que al ser mezclados en partes iguales respondieran aproximadamente a los valores promedios ponderados con el consumo según la época del año. Ellos son: arsénico 0,16 mg/l, flúor 6,3 mg/l, con un contenido promedio de sólidos disueltos totales de 2.700 mg/l. De esta forma se eligieron las perforaciones N° 5 y 7 como las muestras representativas a procesar.

METODOLOGÍA DE TRABAJO

Se realizaron muestreos, ensayos de laboratorio y a partir de los resultados obtenidos se confeccionaron tablas que se graficaron e interpretaron, para finalmente concluir con una propuesta de diseño de una planta piloto.

MUESTREO

Se acordó que las perforaciones a muestrear estuvieran en funcionamiento o en su defecto ponerlas en marcha durante un período no menor de 30 minutos. Fijadas estas condiciones, se utilizó un vehículo adaptado a estos fines.

Para la extracción se emplearon bidones de 5 lts. de capacidad, los que fueron rotulados y trasladados hasta el laboratorio a temperatura de 4 Grados Centígrados. Estas condiciones fueron mantenidas hasta el procesamiento de cada ensayo de jarras.

Las muestras fueron homogenizadas en un recipiente adecuado, obteniendo la muestra representativa para el ensayo, denominándosela “agua cruda”.

Los parámetros a determinar fueron temperatura, pH, conductividad, turbiedad y concentraciones de flúor, arsénico y aluminio.

Las técnicas analíticas empleadas responden a las especificadas en APHA, AWWA y WPCF (1998).

- Temperatura-pH: Electrometría-potenciometría.
- Conductividad: Conductimetría.
- Turbiedad: Espectrofotometría.
- Flúor (F): Espectrofotometría. Método del SPADNS (4500 FD)
- Arsénico (As): Espectrofotometría; método del Dietil ditiocarbamato de plata -SDDC- (3500 AsC).
- Aluminio: Espectrofotometría; método del eriocromo cianina R (3500 AID).

Tabla 1. Análisis de agua cruda.

Parámetro	Método	Unidad	Agua cruda
Color	Comparación visual		----
Olor	Prueba de umbral de olor		----
Sabor	Prueba de umbral de sabor		----
SDT	Por evaporación secado a 105 °C	mg/l	2728
Conductividad	Conductimétrico	Umho/cm	4340
pH	Potenciométrico	U. de pH	8.06
Bicarbonatos (CO ₃ H ⁻)	Titulométrico	mg/l	520
Alcalinidad Total	Titulométrico	mg/l	520
Dureza Total	Titulométricos-Versenato c/Negro E.T.	mg/l	208
Calcio (Ca ⁺²)	Titulométrico con Calcón Carboxílico	mg/l	25.6
Magnesio (Mg ⁺²)	Por diferencia entre Dureza T y Cálcica	mg/l	34.99
Cloruros (Cl ⁻)	Argentométrico - Mohr	mg/l	648
Sulfatos (SO ₄ ⁻²)	Gravimétrico c/combustión de residuos	mg/l	881.2
Hierro (Fe ⁺³)	Espectrométrico- Fenantrolina	mg/l	0.34
Nitratos (NO ₃ ⁻)	Espectrométrico- Reducción con Cd	mg/l	20
Nitritos (NO ₂ ⁻)	Espectrométrico- Por Diazotización	mg/l	0.008
Flúor (F ⁻)	Espectrométrico – SPADNS	mg/l	6.23
Arsénico total	Espectrométrico – SDDC	mg/l	0.160
Sodio (Na ⁺)	Fotométrico de emisión de llama c/patrón ref. int.	mg/l	1012
Potasio (K ⁺)	Fotométrico de emisión de llama c/patrón ref. int.	mg/l	9.8
Aluminio (Al ⁺³)	Espectrométrico- Eriocromo Cianina R	mg/l	*

* Interferencias en la determinación

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYOS

Se realizaron sobre las muestras de agua cruda, las que fueron retiradas de la heladera y llevadas a temperatura de trabajo, para proceder luego con las determinaciones de temperatura, conductividad y pH. Seguidamente se distribuyó en los 6 vasos de precipitado del Ensayo de Jarras, eligiendo pH o concentración de coagulante como variable en cada experiencia.

En todos los caso se procedió a las siguientes condiciones de mezclado:

- Agitación rápida: 1 minuto a 150 RPM.
- Agitación lenta: 10 minutos a 50 RPM
- Tiempo de sedimentación: mínimo 30 minutos.

PRIMERA EXPERIENCIA

Se procedió manteniendo constante la concentración del PAC y fijar como variable el pH entre un rango de 3 y 11 Usando como agente acidulante HCL y alcalinizante Na(OH), ambos con una concentración 0,1 N. De los análisis practicados en el sobrenadante del líquido tratado se obtuvo los valores que se representan en la Tabla 2 y Figura 2.

Los valores de arsénico revelados caen por debajo del límite inferior de detección fijado para la técnica analítica empleada (0,04mg/l As), siendo inferiores a lo establecido en Normativa Provincial, Ley 1027, (0,15 – 0,18 mg/l). Una situación diferente se comprobó para el abatimiento del flúor, ya que los resultados hallados seguían una línea sinusoidal descendente con la disminución de pH. Habiéndose detectado que existían interferencias a pH bajos, fue necesario rectificar el mismo con Na(OH) a efectos de eliminarlas. Corrección que puede observarse en la gráfica correspondiente a partir de pH 6. Lo antedicho determinó que el proceso se hiciera extensivo para el arsénico. En estas condiciones la

remoción alcanzada para el flúor fue del 61 %, restando solamente el 10,5% de remoción para alcanzar el valor fijado en la Normativa Provincial, Ley 1027 (1,2 – 1,8 mg/l). A partir de esta experiencia se determina como pH óptimo en valor de 6.

Tabla 2. Resultados de la primera experiencia.
(Concentración del PAC 1,2 g/l., pH variable entre 3-11, temperatura 25°C)

pH	F ⁻	F ⁻ sin correc.	As	As sin correc.	Turbidez
Unid. de pH	mg/l	de pH mg/l	mg/l	de pH mg/l	UNT
11	5,16	-----	< 0,04	-----	0
9,96	5,36	-----	0,04	-----	0
8,97	3,2	-----	< 0,04	-----	0
8,10	4,20	-----	< 0,04	-----	< 1,00
7,10	3,52	-----	< 0,04	-----	< 1,00
5,99	2,44	2,44	< 0,04	< 0,04	1,00
5,01	3,52	3,04	0,05 ?	< 0,04	6,00
4,08	3,20	2,52	< 0,04	0,05	2,00
3,01	3,18	2,20	0,16	0,16	1,00

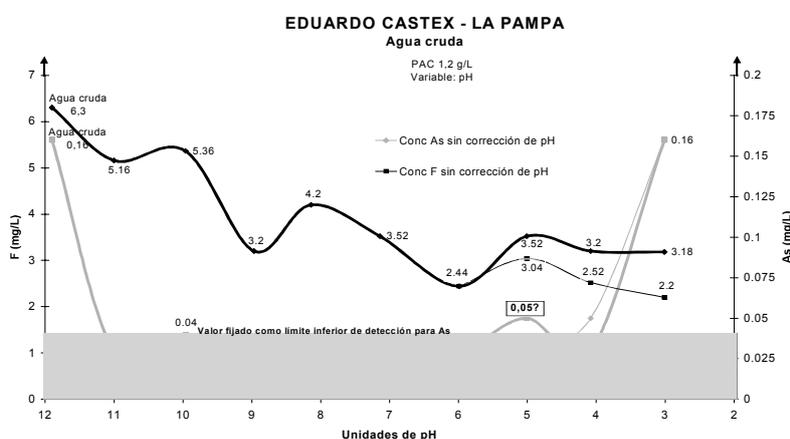


Figura 2. Resultados de la primera experiencia.

SEGUNDA EXPERIENCIA

Habiendo determinado en la primera experiencia el pH óptimo 6, se procedió a realizar una serie de corridas con concentraciones de PAC en el rango de 0,05 g/l a 0,8 g/l. De los resultados obtenidos del análisis en el líquido sobrenadante del ensayo, se confeccionó la Tabla 3 y Figura 3, donde puede observarse que para el rango de PAC comprendido entre 0,1 y 0,2 g/l se alcanzan valores óptimos para arsénico.

En cambio una situación diferente se plantea para el flúor, ya que sólo se obtienen tenores dentro de la normativa vigente, para concentraciones de PAC mayores a 0,6 g/l, estas concentraciones traería aparejado dos serios inconvenientes: un excesivo aporte de Aluminio al agua de consumo y el volumen de PAC a inyectar con el consiguiente costo que se genera.

Por lo expuesto y en razón de las incidencias sanitarias que conlleva la ingesta de estos elementos por parte de la población, es que se decidió tomar como concentración preferible de PAC al rango comprendido entre 0,10 – 0,20 g/l, ya que el abatimiento para el arsénico fue muy satisfactorio, mientras que los tenores de flúor fueron aceptables a pesar de ser superiores a los estipulados por Norma.

Tabla 3 – Resultados de la segunda experiencia.
(Concentración del PAC variable, pH 6, temperatura 25°C)

PAC g/l	F ⁻ mg/l	As mg/l	As mg/l Corrección por interferencia	Turbidez UNT
0,053	4,94	0,08	----	1,00
0,067	4,97	0,07	----	2,00
0,079	5,17	0,07	0,05	1,00
0,091	4,04	0,065	<0,04	1,00
0,106	3,9	0,045	< 0,04	2,00
0,12	3,70	0,06	----	< 1,00
0,20	3,60	0,05	----	< 1,00
0,30	3,50	0,05	0,05	1,00
0,40	3,00	< 0,04	<0,04	2,00
0,50	2,50	< 0,04	< 0,04	2,00
0,60	1,90	< 0,04	0,15	2,00
0,70	1,80	< 0,04		2,00
0,80	0,80	< 0,04	0,15	1,00

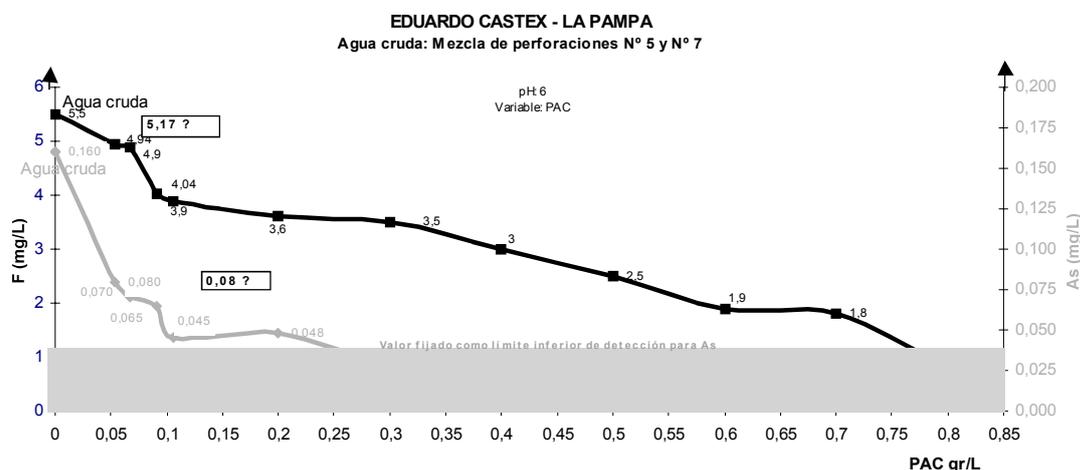


Figura 3. Resultados de la segunda experiencia.

TERCERA EXPERIENCIA

Respondiendo a lo planteado en la experiencia anterior es que se decidió trabajar con una concentración constante de PAC de 0,12 g/l y tomar como variable el pH en el rango de 3 a 8. Los análisis efectuados, como en los casos anteriores generaron la Tabla 4 y Figura 4, verificando con mayor precisión los valores obtenidos en la segunda experiencia. No obstante a pH 5 pareciera que se alcanza una mayor eficiencia en la remoción de arsénico, pero para el caso del flúor surge la necesidad de ajustar el pH por las interferencias en el método empleado, condición que se extendió a la determinación del arsénico.

La lectura de los valores alcanzados luego de haber efectuado la corrección señalada, demuestra que la tendencia para una mayor eficiencia es disminuir el pH. Por este motivo se resolvió efectuar una nueva experiencia aumentando la concentración de PAC a 0,20 g/l. para el mismo rango de pH.

Tabla 4. Resultados de la tercera experiencia.
(Concentración del PAC 0,12 g/l, pH variable entre 3 y 8, temperatura 25°C).

pH Unid. de pH	F ⁻ mg/l	F ⁻ sin corrección de pH mg/l	As mg/l	As sin corrección de pH mg/l	Turbidez UNT
7,90	4,12	-----	0,06	-----	< 1,00
7,03	4,08	-----	0,05	-----	< 1,00
6,04	4,09	3,70	0,06	0,06	< 1,00
5,03	3,74	2,60	<0,04	0,07	< 1,00
4,01	3,22	2,40	< 0,04	0,10	< 1,00
3,00	2,78	1,84	0,16	0,16	< 1,00

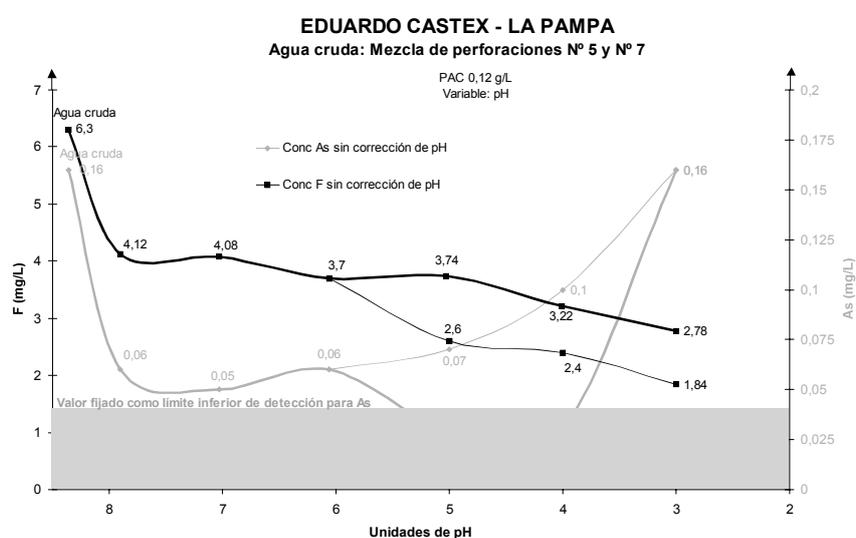


Figura 4. Resultados de la tercera experiencia.

CUARTA EXPERIENCIA

Continuando con el criterio fijado desde la segunda. Experiencia, se hizo una nueva corrida con 6 jarras a una concentración de PAC de 0,20 g/l y un rango de pH Variable entre 3 y 8, obteniéndose ahora la Tabla 5 y Figura 5.

Tabla 5 – Resultados de la cuarta experiencia.
(Concentración del PAC 0,2 g/l. Constante, pH variable entre 3 y 8, temperatura 25°C).

pH Unid. de pH	F ⁻ mg/l l	As mg/l	Turbidez UNT
8,10	5,20	0,04	< 1,00
7,00	4,10	<0,04	< 1,00
6,04	3,60	0,05	2,00
5,05	2,56	<0,04	< 1,00
4,01	2,47	< 0,04	< 1,00
3,06	2,09	0,15	< 1,00

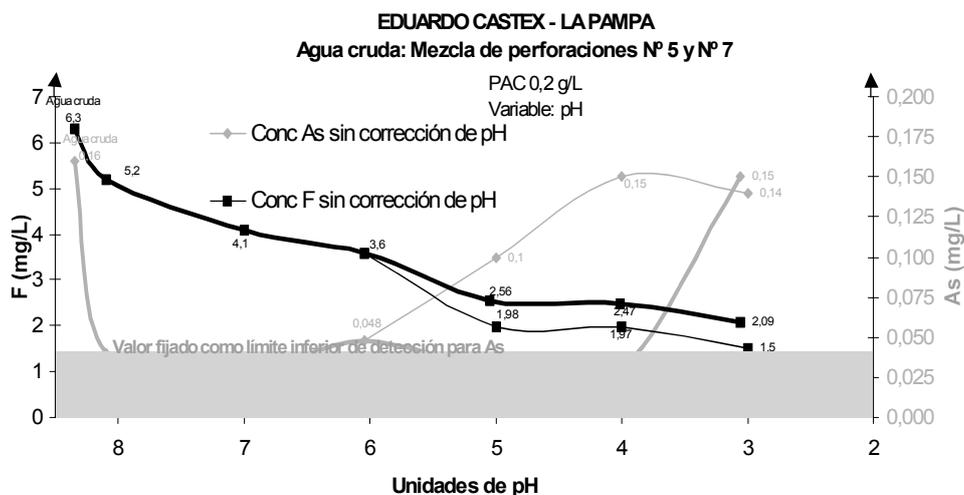


Figura 5. Resultados de la cuarta experiencia.

En esta oportunidad, como en la anterior, fue necesario realizar correcciones por pH, obteniéndose las curvas correspondientes, las mismas permiten observar que se produce una sustancial mejoría en el abatimiento de flúor y muy buenos resultados para el arsénico a un pH 5. Realizado el arreglo de pH como en las experiencias anteriores, se alcanza para el flúor un remoción del fue del 60 %, restando solamente el 11 % de remoción para alcanzar el valor fijado en la Normativa Provincial, Ley 1027 (1,2–1,8 mg/l). Porcentaje similar a la primera experiencia, pero con concentración de PAC esencialmente menor.

QUINTA EXPERIENCIA

Tratando de mejorar la eficiencia en el proceso de coagulación-floculación, se realizó un ensayo más con el agregado de bentonita con una concentración de 0,25 g/l, manteniendo como constante el pH 6 y eligiendo como variable la concentración de PAC en un rango 0,05 – 0,12 g/l (Tabla 6 y Figura 6). Las condiciones de este ensayo (agitación rápida y lenta) fueron las mismas que en el resto de las experiencias, sin embargo se observó que el tiempo de sedimentación disminuyo notablemente, de esta manera comprobamos que el agregado de este ayudante de floculación conduce a acortar los tiempos de floculación, mejorando el proceso en lo referente al diseño de las plantas de tratamiento. Los resultados de los análisis obtenidos admiten que en el flúor no hay remoción, al contrario los valores hallados en general son mayores a los detectados en iguales condiciones sin el agregado de bentonita. Atribuimos ello a que, al ser la bentonita un alúmino silicato, suponemos que se estaría aumentando la concentración de Aluminio interfiriendo con errores positivos en la determinación de flúor.

Tabla 6. Resultados de la quina experiencia.
(Concentración del PAC variable entre 0,05 y 0,12 g/l., pH 6, temperatura 25°C).

PAC Gr/l	F ⁻ mg/l	As mg/l	Turbidez UNT
0,053	4,94	0,08	< 1,00
0,067	4,97	0,07	< 1,00
0,079	5,17	0,07	< 1,00
0,091	4,04	0,04	< 1,00
0,106	3,90	0,08	< 1
0,119	3,70	0,08 ?	1,00

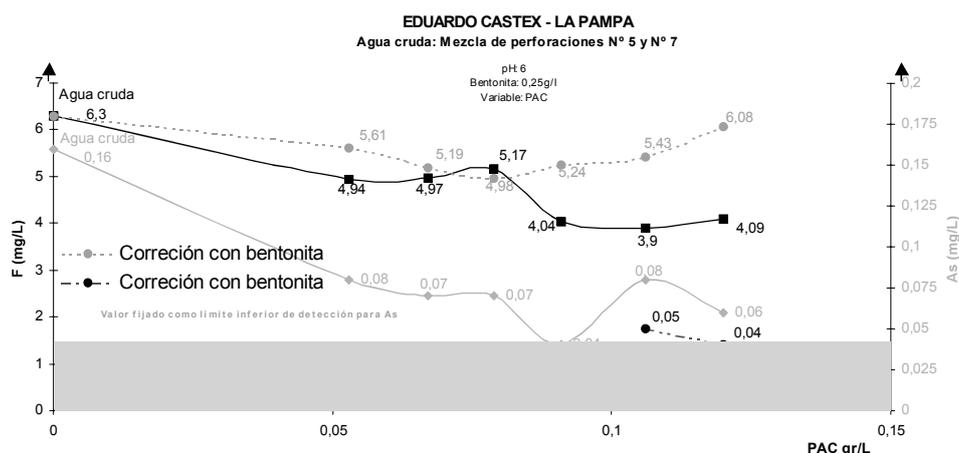
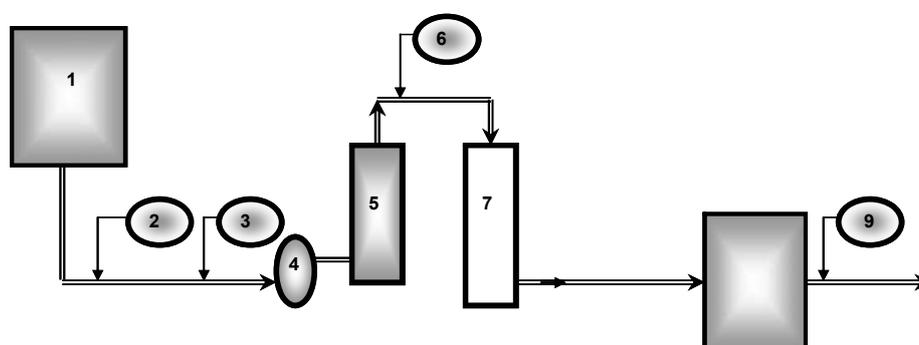


Figura 6. Resultados de la quinta experiencia.

Si bien en todas las experiencias que se efectuaron análisis para la determinación de Aluminio indicaron la presencia del metal, estos no fueron informados, ya que los valores hallados con la única técnica analítica disponible, presenta interferencias con las concentraciones de flúor presente en el agua en estudio.

PROPUESTA DE DISEÑO DE UNA PLANTA PILOTO

En razón de los resultados de laboratorio, la característica de los floc formados (livianos) y la bibliografía consultada, se optó por la instalación de una unidad de prefiltración ascendente por su alta eficacia en la remoción de este tipo de floc. (Figura 7). A su vez se pensó en alcalinizar el agua a un pH aproximado a 8, inyectando Na(OH), entre la unidad de prefiltración y el filtro rápido, corrigiendo el mismo antes de llegar al tanque de distribución. El hecho de haber realizado esta elección está basado en el criterio de que a pH 8 o mayores se produce una formación de $(OH)_3Al$, proveniente de los aluminios que han quedado en solución durante el proceso, derivados del agregado del PAC. De esta manera al formarse dichos hidróxidos quedarán retenidos en la unidad de filtración rápida, evitando la formación de "alguna turbiedad remanente". A ciencia cierta en los ensayos realizados en laboratorio con las muestras procesadas, al elevar el pH con $(OH)Na$, no se determinó variación importante de unidades UNT.



- | | | |
|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1) Sistema colector. | 4) Mezclador rápido. | 7) Unidad de filtración rápida. |
| 2) Dosificador de HCl (1N). | 5) Prefiltración ascendente. | 8) Tanque de distribución. |
| 3) Dosificador de PAC. | 6) Dosificador de Na(OH). | 9) Clorador. |

Figura 7. Esquema de la planta piloto.

CONCLUSIONES

En términos generales el sistema ensayado en gabinete, permitió alcanzar los objetivos propuestos.

- Se lograron excelentes porcentajes de remoción para el arsénico, 70% aproximadamente.
- Se comprobó que los resultados antes mencionados se logran en un amplio rango de pH, permitiéndose tratar directamente el agua cruda con el PAC.
- Los tenores de flúor alcanzados no son óptimos, pero sí se consideran aceptables, teniendo en cuenta su incidencia sanitaria en la población.
- El agregado de bentonita reduce los tiempos de floculación. Mejora el abatimiento de arsénico, pero produce aumentos en los tenores hallados en la determinación de flúor; supuestamente por la incorporación de Aluminio que interfiere en el método empleado.
- El coagulante utilizado PAC 23 incorpora Aluminio al agua tratada, concentración que no se cuantificó por no disponer de la metodología adecuada.
- Los costos de los reactivos promedian los 0,20 \$/m³, los que se consideraron aceptables frente a los abatimientos que ocurren.

De acuerdo a las experiencias de los ensayos realizados resultaría conveniente continuar con el trabajo a través de la implementación de la Planta Piloto propuesta para ajustar a nivel industrial todas las variables consideradas en estos ensayos de gabinete.

REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA), American Waterworks Association (AWWA), Water Pollution Control Federation (WPCF)**, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 20^a Edición.
- Arboleda Valencia J.**, 1988. "Teoría y Práctica de la Purificación del Agua". Capítulo 2 Teoría de la coagulación del agua. Ed. Mc Graw Hill.
- AWWA**, 1975. Manual de abastecimientos públicos de aguas. Control de Calidad y Tratamiento del Agua. Ed. Limusa. 3^a ed.
- Degrémont**, 1979. Manual Técnico del Agua. Degrémont. Bilbao. 4^a Edición.
- Fernández, R.G., Stecca L.M., Ingallinella A.M.**, 2004. "Arsenic and Fluorine removal from groundwater by coagulation with polyaluminum chloride and double filtration". Proceedings of the International Conference of Drinking Water Source contaminated with Arsenic. Universidad de Chile. Santiago de Chile.
- Ingallinella A.M., Fernández R.G., Stecca L.M.**, 2000. Proceso ARCIS-UNR para la remoción de arsénico y flúor en aguas subterráneas: Una experiencia de aplicación.
- Monti H., Maura F.**, 1971. Remoción de arsénico de Agua Destinadas a Consumo Humano. 3er. Congreso Argentino de Saneamiento, Córdoba.
- Scott K., Green J.; Do H., Mc Lean S.**, 1995. Arsenic removal by coagulation. Jour. AWWA, 87(4), 114-126.

SOBRE LOS CRITERIOS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE UMBRALES DE TOLERANCIA DE ARSÉNICO EN AGUAS DE BEBIDA

**Mario A. HERNÁNDEZ¹, Nilda GONZÁLEZ¹, María M. TROVATTO¹,
J. Horacio CECI², Lisandro HERNÁNDEZ³**

¹Cátedra de Hidrogeología UNLP, ²Hidroar SA, ³Cátedra Fundamentos de Geología UNLP
3 N° 584 (1900) La Plata - TeleFax 0221 4229923 E-mail igs2@unlpmuseum.speedy.com.ar

Resumen

El cambio del valor límite de arsénico en aguas de bebida humana en Provincia de Buenos Aires, desde 0.10 mg/l a 0.05 mg/l en consonancia con el valor guía de la OMS, ha dejado a gran parte del territorio con aguas subterráneas fuera de aptitud para provisión pública, involucrando a casi 900.000 habitantes servidos. Otras provincias limítrofes en condiciones hidrogeológicas, ambientales y socioeconómicas similares, cuentan con un umbral de tolerancia más elevado, librándose al servicio público agua con tenores de As por encima del valor guía de la OMS. Si bien esta norma tiende a proteger la salud, reduciéndose progresivamente los límites, surgen interrogantes sobre su aplicabilidad que se propone someter a discusión. Entre ellos, si la presencia de As en agua de bebida implica por sí sola existencia de HACRE. Si es correcto adoptar estándares internacionales sin estudios fisiológicos y ecotoxicológicos previos. Si puede abstraerse la cantidad de agua de ingesta en la fijación de los límites. Si pueden obviarse las características regionales (clima, etnia, régimen alimentario, dinámica poblacional) al fijar límites. Si deben establecerse tiempos para la entrada en vigencia de las normas, permitiendo adecuar el sistema de provisión. Si sería necesario realizar test de concentraciones de As en piel, uñas y cabellos de la población representativa antes de proponer valores guía y conducentes a compatibilizar umbrales entre jurisdicciones con similares condiciones regionales. Si los costos emergentes deben ser afrontados por los usuarios o el administrador del agua. Se proponen pautas generales basadas en estos interrogantes, incluyendo un análisis crítico de métodos de adecuación cuando no existen fuentes alternativas locales.

Palabras claves: aguas subterránea, arsénico, tolerancia, criterios

Abstract

Changes in the limit of arsenic in drinking water in Buenos Aires province from 0.10 to 0.05 mg/L, according to WHO's guideline value, has determined that the water supplied to a large part of the province, with a population of nearly 900,000 inhabitants, is no longer suitable for consumption. Other bordering provinces, with similar hydrogeological, environmental and socio-economic conditions, have a higher tolerance limit, supplying water with As levels above WHO's guideline value. Although the aim of this standard is to protect health by gradually decreasing the limits, a discussion on its applicability is proposed. In this respect, a number of questions arise, such as: 1) if the occurrence of As in drinking water implies the existence of Regional Chronic Endemic Hydroarsenicism (RCEHA); 2) if it is correct to adopt international standards lacking previous physiological and ecotoxicological studies; 3) if the quantity of consumed water is not considered when the limits are established; 4) if the regional characteristics (climate, race, food regime, population dynamics) can be overlooked; 5) if terms for the enforcement of the standards to adapt the supply system should be established; 6) if it is necessary to perform As concentration tests on skin, nails and hair in a representative population sample prior to the establishment of guideline values; 7) if it is useful to adopt similar thresholds among districts with similar regional conditions; 8) if the costs should be taken by water users or managers. General

criteria are proposed based on these questions, including a critical analysis of adaptation methods used when alternative local sources are lacking.

Key words: groundwater, arsenic, tolerance, criteria

INTRODUCCIÓN

La incertidumbre acerca de los valores guía aplicables a los contenidos tolerables de arsénico para uso humano, surge en gran parte de los sucesivos cambios y superposición de las normativas al respecto y de la disparidad de criterios utilizados, o simplemente la ausencia de otro criterio que la simple y llana adopción de valores a partir de estándares internacionales.

Una motivación para esta contribución es presentar a discusión, sobre la base de la experiencia de la Provincia de Buenos Aires, una serie de aspectos que si bien son fundamentales, han sido relegados quizás por las muy importantes discusiones técnicas y académicas respecto al tema.

En la Provincia de Buenos Aires se había creado ya en el año 1969 y en el ámbito del Ministerio de Obras Públicas, una Comisión Permanente para el establecimiento de umbrales de calidad, bajo la coordinación de la ex-Obras Sanitarias de la Nación.

En 1974 el Decreto 6553/74 aprueba las “Normas de control para Aguas de Bebida” con un Anexo de valores aconsejables, aceptables y tolerables. Para el caso del As eran de <0.01 mg/litro, 0.1 mg/litro y 0.10 mg/litro respectivamente. La administración del agua estaba a cargo del Estado Provincial (AGOSBA).

Como parte de un proceso de privatización, la Ley 11820 (1969) fija el marco regulatorio del servicio de agua potable y desagües, con límites tolerables exclusivamente, que para el As resulta de 0.05 mg/litro (límite provisorio porque *la información disponible sobre los efectos hacia la salud es limitada o cuando el factor de incertidumbre utilizado al establecer la Ingesta Diaria Tolerable IDT es superior a 1000*, sic). Esta Ley no deroga expresamente el Decreto 6553/74 ni la Ley 5965, por lo cual se hallarían vigentes pese a la derogación de la Ley 11820 por medio del Decreto 878/03.

El Decreto 508/02 autoriza a la prestadora ABSA, a la sazón sucesora de la ex Concesionaria AZURIX que reemplazó a AGOSBA, a utilizar el Decreto 6553/74 para los parámetros químicos y la Ley 11820 para los demás, hasta el 19-03-2005.

Se establece por Decreto 878/03 el nuevo Marco Regulatorio para la prestación de los Servicios Públicos de Provisión de Aguas Potable y Desagües cloacales. Surge por imperio de la Ley 12858, que habilita al Poder Ejecutivo para elaborar el nuevo marco regulatorio. Entra en vigencia el 01-01-2004, a través de su convalidación por el Art. 33 de la Ley 13154.

Este Decreto crea la Comisión Permanente de Normas de Potabilidad y Calidad de Vertidos de efluentes Líquidos y Subproductos que determina un plazo de seis meses para dictar las normas de calidad de agua potable, plazo fenecido a la fecha.

Ante consulta de la Subsecretaría de Servicios Públicos de la Provincia, la Asesoría General de Gobierno provee un dictamen por el que hasta tanto, deben observarse las normas que en cada caso se han acordado con los respectivos prestadores durante la vigencia de la Ley 11820, en el caso de algunos Municipios, el Decreto 6553/74.

Por Ley 13230 (19-08-2004), Buenos Aires adhiere a la Ley Nacional 18284 (Código Alimentario Argentino), que fija valores límite de 0.05 mg/litro para el arsénico. Aquella ley plantea un inconveniente de origen, ya que en su Art. 2º establece que la Autoridad de Aplicación será designada por el Poder Ejecutivo. Para el caso de las normas de potabilidad del agua, la autoridad de aplicación está regida por la Ley 12257 (Código de Agua), mientras que para otras disposiciones esta competencia atañe al Ministerio de Salud.

Emerge por lo hasta aquí visto una incongruencia visible, ya que si por la Ley 13230 se adoptan los límites fijados por el Código Alimentario Argentino, que sentido tendrían los que fijare la Comisión Permanente? Se halla plenamente vigente la Ley 13230 si no existe Autoridad de aplicación en el ámbito provincial?

DISCUSIÓN

La introducción que se refiere exclusivamente al ámbito físico de la Provincia de Buenos Aires resulta válida para muchas jurisdicciones de Argentina, donde como país de organización federal, las normas son potestad de cada Estado federado, salvo una adhesión expresa a leyes nacionales marco.

Surgen varias consideraciones acerca de los procedimientos para establecer los límites de tolerancia del arsénico y otros iones o compuestos en las aguas destinadas a consumo humano.

Si bien las normas de la OMS tienden a proteger la salud y por lo tanto los umbrales de aptitud son cada vez más bajos, cabe el interrogante si deben seguirse estrictamente esas pautas en vez de utilizar cada jurisdicción criterios propios, teniendo en cuenta las recomendaciones, pero avalados por estudios de base científica acerca de la tolerancia real a la ingesta de agua con contenidos de arsénico, cuando estos no son importantes en valor absoluto.

Una primera cuestión a plantear es la frecuente asociación del HACRE (Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico) de manera quasi automática con contenidos de arsénico relativamente moderados (0.05 mg/l o 0.10 mg/l en este caso) sin evidencias médicas ni ecotoxicológicas.

Nadie duda lógicamente de la reconocida existencia del HACRE en vastas regiones de Argentina (Tello, 1981), pero con tenores de As mucho más altos y efectos comprobados en la población (Besuschio, 2000), pero suponer que contenidos como los aludidos implican desde ya que la comunidad usuaria del agua va a contraer la afección, carece de sustento científico y desata alarmas muchas veces injustificadas.

Este juicio de valor implica razonar acerca de la forma en que se actualizan los valores guía por parte de la autoridad de aplicación. En el caso de Argentina, normalmente se adoptan los estándares de la OMS, recogidos por el Código Alimentario Argentino sin que medien las investigaciones necesarias. Hay provincias que se adhieren al Código (como más arriba se mencionara) y otras que adoptan sus propios límites, pero sin contar con los estudios básicos etiológicos, fisiológicos o ecotoxicológicos.

Surge así la paradoja de que pobladores de una misma región, afincados a escasos kilómetros unos de otros, beban agua con distintos contenidos de arsénico u otro oligoelemento tóxico,

siempre dentro de las normas de potabilidad de cada jurisdicción. Un ejemplo es la región limítrofe de las provincias de Buenos Aires, Córdoba y La Pampa, con límites para As en aguas de bebida de 0.05 mg/l, 0.10 mg/l y 0.15 mg/l respectivamente.

Dentro de los aspectos que merecen discusión está el de las características regionales de la población (etnias, clima, tipo y régimen alimentario, dinámica poblacional) como cuestión básica para decidir un umbral de tolerancia. En la región de la Puna, Dulout et al. (1996) y Vahter et al. (1995) demuestran que según el grupo étnico de que se trate la acumulación de As en el organismo es muy dispar, en función de las características del metabolismo, asociado además a las particularidades alimentarias y régimen de vida. Hay que recordar que la mayor parte del As inorgánico ingerido (60%) es eliminado metabólicamente en el término de 30 horas (Besuschio, 2000).

Otro criterio directamente vinculado con lo anteriormente mencionado, es la asociación del tenor de As con la ingesta de agua en volumen por cada consumidor, obviamente diferente en Tierra del Fuego que en la selva misionera, en la Ciudad de Buenos Aires que en el centro de la Patagonia Extrandina.

La tasa de As efectivamente incorporable al organismo está en relación indiscutible con la cantidad de agua ingerida, además de la concentración. Tanto el clima como la misma disponibilidad de agua (discrecional o forzosamente restringida) son condicionantes que es necesario tener en cuenta. Aportes de Cabrera y Blarasín (2001), Nicolli et al. (1997; 2001), Dulout et al. (1995), Hernández et al. (2005) entre muchos otros dan cuenta de las diferentes características generales que rodean al consumo de agua con diferentes tenores de As.

Una forma de comenzar a enfocar realmente la afectación que podría producir la incorporación de As por consumo de agua en el organismo humano, es la realización de test de niveles acumulados en cabellos, piel y uñas para una población representativa.

La representatividad estaría garantizada componiendo la muestra con individuos por una parte, probadamente residentes durante 30-40 años y consumidores de agua de red y por otra con idéntica residencia y abastecidos por la misma fuente individual. Por supuesto que sería necesario un "blanco" de personas usuarias de agua sin As o de contenidos mínimos, para poder apreciar los denominados "valores normales". Para tener una idea aproximada, Samles y Pate (en Besuschio, 2000) ofrecen tenores de 0.5 a 2.1 µg/g en cabellos, 0.82 a 3.5 µg/g en uñas de manos y 0.52 a 5.6 µg/g en uñas de pies y Smith 0.03 a 0.82 µg/g en cabellos, como valores "normales".

Desde ya que estos test primarios deberían tener un contexto regional, para poblaciones con una cierta identidad de arraigo ya que en las comunidades abiertas con un alto grado de trashumancia, como son las grandes ciudades, tendría que obedecer a las normas más protectivas.

No se trata de exculpar con los ensayos mencionados la incidencia de la ingesta de As en la salud, sino de utilizar criterios propios basados en la realidad regional para la adopción de niveles guía, junto con otros indicadores de clima, edad, consumo diario de agua y régimen alimentario.

Puede darse que los resultados coincidan con las normas estándar que brindan organismos internacionales, como también que puedan resultar en valores más exigentes, pero su

consistencia puede ayudar a la toma de decisiones en aquellos casos en que existe una única fuente disponible.

También van a proporcionar pautas para otorgar un plazo razonable para la entrada en vigencia estricta de las normas en función del riesgo, porque como en el caso de la provincia de Buenos Aires el límite de 0.05 mg/l involucra a más de 800.000 usuarios que requieren de una nueva infraestructura de provisión, no concretable en plazos demasiados cortos y mucho menos “a partir de la publicación de la Ley en el Boletín Oficial” como suele rezar en el texto de las leyes nacionales. Quien afrontaría su costo (el administrador del agua, la tarifa o ambos) es otra discusión latente al tratarse de un contaminante natural.

Es muy cuidadosa además, cuando resulta imprescindible, la adopción de la tecnología de tratamiento ya que debe contemplarse un destino seguro del rechazo de Planta por constituir en esencia un residuo peligroso, cuya disposición cuenta con importantes recaudos en la legislación nacional y provinciales.

Como podrá apreciarse, la fijación de normas de aptitud de agua para uso humano en general, y para oligoelementos como el arsénico en particular, amerita además de una discusión profunda, la adopción de criterios válidos y que vayan más allá de la simple adhesión a las que aún cuando sean internacionalmente reconocidas, adolecen de falta de realidad respecto a condicionantes de suma importancia.

CRITERIOS ORIENTATIVOS

Se proponen algunos criterios básicos a simple título de intentar ordenar, sobre la base de las consideraciones precedentes, los procedimientos que deberían ser atendidos para lograr normas de aptitud adaptadas a la realidad regional.

- La adopción y/o modificación de niveles guía destinados a calificar la aptitud de aguas naturales para bebida humana no debe limitarse la adhesión a normas exógenas sin previo estudio cuidadoso de su adaptabilidad y pertinencia.
- Una conducta idónea para verificar las consecuencias de la ingesta de agua con ciertos componentes no deseados (en este caso As), cuyos efectos no son conocidos localmente desde el punto de vista cuantitativo, es la práctica de test de contenidos en partes del cuerpo netamente acumuladoras (piel, cabello, uñas) sobre población probadamente residente continua durante 30-40 años. Es recomendable que la fuente de provisión del universo muestreado sea diversa (red pública y dotación individual) y contar con un blanco regional provisto por agua sin o con contenidos muy bajos de As.
- Debería propenderse a concretar un registro etiológico de las afecciones de vector hídrico asociadas al caso, en efectores de salud públicos y privados y con la participación de los Colegios Profesionales que agrupan a médicos y bioquímicos.
- Otra acción a emprender será estudiar la modalidad de establecer límites con criterio regional, por acuerdo entre las diferentes jurisdicciones, de forma de atender coherentemente la preservación de la salud.
- Las Comisiones que habitualmente entienden sobre las normativas a adoptar o modificar tendrían que ser necesariamente multidisciplinarias, con verdaderos especialistas en las

ciencias de la salud (medicina, bioquímica), ciencias químicas, disciplinas atinentes a la/las fuente/s (hidrología, hidrogeología), ciencias sociales (abogacía, sociología), además de tecnólogos que asesoren sobre una eventual remediación. La participación de la Universidad en este contexto es indispensable.

- No debe estar la comunidad ausente del tema. Debe participar activamente quizás no en la discusión netamente técnica, sino en el contexto de medidas a adoptarse como consecuencia de la necesidad de adecuar la provisión. La comunidad informada dentro de un protagonismo eficaz puede evitar situaciones indeseadas.
- La autoridad política no debe limitar su protagonismo a la fijación de los valores guía, sino que conjuntamente con la administración del agua (cuando no la ejerce por delegación o concesión), tiene que estar preparada para afrontar las medidas que resulten necesarias para asegurar la dotación de agua bajo norma.
- Sería muy importante que el Sistema Científico en el orden nacional o provincial (cuando existe), establezca prioridades de investigación científica y tecnológica sobre estos temas, incluyendo el estudio de fuentes alternativas de acuerdo a la conformación física de las regiones involucradas, por ejemplo auspiciando la exploración y evaluación de otras subterráneas cuando no hay recursos superficiales locales.

REFERENCIAS

- Besuschio S.C.**, 2000. Hidroarsenicismo Crónico Regional endémico (HACRE) en Argentina. Fundac. Mundo Sano. Bibliot. Virtual. Bs. Aires.
- Cabrera A., Blarasin M.**, 2001. Geoquímica del Flúor y arsénico en el agua subterránea del Sur de Córdoba, Argentina. IGME, Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 1: 17-25, Barcelona.
- Dulout F.N., Grillo C.A., Seoane A.I., Maderna C.R., Nilsson R., Vahter M., Natarajan A.T.**, 1996. Chromosomal aberrations in peripheral blood lymphocytes from native andean women and children exposed to arsenic in drinking water. *Mutation Research* 370, 151-158.
- Hernández M.A., González N., Ceci J.H., Trovatto M. M., Hernández L.**, 2005. Ocurrencia de arsénico en aguas de los acuíferos Pampeano y Puelche. Junín. Provincia de Buenos Aires. Argentina. XX Congr. Geológico Argentino. La Plata (en prensa).
- Tello E.E.**, 1981. Las manifestaciones del hidroarsenicismo crónico regional endémico argentino (HACREA). *Arch. Argentin. Dermatol. B. Aires*.
- Nicolli H.B., Smedley P.L., 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. Cong. Int. Sobre Aguas y Workshop sobre Química Ambiental y Salud. Resúmenes, III-40. Buenos Aires, 1997.
- Nicolli H.B., Tineo A., Falcón C.M., Merino M.H.**, 2001. Movilidad del arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la cuenca de Burruyacú, Provincia de Tucumán, República Argentina. IGME, Serie Hidrogeología y Aguas Subterráneas, 1:27-33, Barcelona.
- Vahter M., Concha G., Nermell B., Nilsson R., Dulout F., Natarajan A.T.**, 1995. A unique metabolism of inorganic arsenic in native Andean women. *European J. Pharmacol.* 293, 445-462.

DISMINUCION DEL CONTENIDO DE ARSENICO EN EL AGUA MEDIANTE EL USO DE MATERIAL GEOLOGICO NATURAL

Angel STORNILO¹, Raúl MARTÍN¹, Martín THIR¹, Julia CORTES¹, Antonio RAMIREZ¹,
Fernanda MELLANO¹, Jochen BUNDSCHUH¹, Prosun BHATTACHARYA²

¹U.N.S.E., Sgo. del Estero, Argentina, Av. Belgrano (S) 1912, 00543854509500,
ramartin@unse.edu.ar; arstorniolo@yahoo.com.ar; carmelita@arnet.com.ar;
jumarthir@yahoo.com.ar; miyelanto@hotmail.com; fermellano@hotmail.com;
jochenbundschuh@yahoo.com

² Department of Land and Water Resources, Kungl Tekniska Högskolan, Estocolmo, Suecia,
prosun@kth.se

Resumen

Un importante porcentaje de la población rural de la provincia de Santiago del Estero consume agua cuyo contenido en arsénico supera el límite máximo de 50 µg/l, establecido por el Código Alimentario Argentino de 1984. La provisión de agua potable a núcleos poblacionales se efectúa por métodos tradicionales (perforaciones profundas, plantas de ósmosis inversa, acueductos), pero el asentamiento disperso de la población en la zona rural hace necesario proponer técnicas de solución sencillas y económicas que puedan aplicarse particularmente en cada una de las viviendas de los afectados. La eliminación del arsénico del agua a través del contacto de ésta con materiales geológicos naturales (suelos regionales) se presenta como una alternativa válida, de fácil aplicación y a bajo costo. Arcillas naturales de las provincias de Santiago del Estero y Misiones fueron testeadas para la remoción del arsénico del agua subterránea. Las pruebas se realizaron con diferentes valores de pH, concentración de arsénico V disuelto y tiempo de contacto. Las lateritas de la provincia de Misiones mostraron una capacidad de adsorción del 99% mientras que con las arcillas de Santiago del Estero la respuesta no fue tan extraordinaria, alcanzando valores entre el 40 y 53%. Los resultados mostraron que a los 90 minutos de contacto agua-suelo se produce la máxima disminución de arsénico, independientemente del tipo de material, el pH y la concentración inicial.

Palabras claves: hidrogeoquímica, arsénico, remediación

Summary

An important percentage of the rural population of the county of Santiago del Estero consumes water whose content in Arsenic overcomes the maximum limit of 50 µg/l, settled down by the Código Alimentario Argentino. The provision of drinkable water to populational nuclei is made by traditional methods (deep perforations, plants of inverse osmosis, aqueducts), but the population's dispersed in the rural area makes necessary to propose technical of simple and economic solution that can be applied particularly in each one of the housings of those affected. The elimination of the Arsenic of the water through the contact of this with natural geologic materials (regional floors) it is presented like an alternative been worth of easy application and at low cost. Natural clays of the counties of Santiago del Estero and Misiones were attested like absorbents for the removal of Arsenic from the underground water. The experiments were carried out with different pH values, arsenic V concentration dissolved and time of contact. The lateritas of the county of Misiones showed a capacity of adsorption of 99%, while the clays of Santiago del Estero the answer was not so extraordinary with values between the 40 and 53%. The results showed that to the 90 minutes of contact water-floor the maximum arsenic adsorption takes place, independently of the material type, the pH and the initial concentration.

Key words: hidrogeochemistry, arsenic, remediation

INTRODUCCIÓN

La provincia de Santiago del Estero forma parte de la unidad geográfica Chaco Semiárido, ubicada en un área de acumulación de sedimentos finos de origen eólico denominada "Llanura Chaqueña Estabilizada" (Vargas Gil, 1969), cruzada por los Ríos Dulce y Salado, con formaciones montañosas pertenecientes a las Sierras Pampeanas, como son: Sierra de Guasayán y de Sumampa - Ambargasta.

Desde el punto de vista morfológico, se trata de una llanura con leve inclinación y de suave gradiente topográfico hacia el sur, que forma parte de una cuenca sedimentaria regional denominada Llanura Chaco Paranaense, compuesta por una acumulación irregular y discontinua de sedimentos loésicos que se apoyan sobre materiales aluviales finos de edad cuaternaria, resaltando algunos abanicos aluviales como el del Dulce y el Salado y una serie de cauces abandonados y meandros aislados, de importancia hidrogeológica.

La clasificación textural permitió ubicar a los sedimentos como unimodales, caracterizados como arenas finas a muy finas limosas, encontrándose como moda secundaria la clase limo arenoso muy fino a fino. La zona presenta características estratigráficas muy poco diferenciadas, con un porcentaje de vidrio volcánico del 12% y con un alto grado de desvitrificación asociado al loess.

Estas características generales condicionan la circulación y la salinidad del agua subterránea siendo las de los abanicos aluviales, los cauces abandonados o meandros aislados, como las mejores y más factibles de ser aprovechadas.

Santiago del Estero y La Banda, las ciudades más importantes de la provincia, donde se concentra el 60 % de su población, consumen agua subterránea que se encuentra en el Abanico Aluvial del Río Dulce. La población rural dispersa (40 %) se nutre de agua superficial tratada o bien de agua subterránea originada de la explotación del acuífero freático que se encuentra en paleocauces o meandros abandonados.

Con relación al agua subterránea, la calidad físico-química y bacteriológica varía considerablemente, en la zona rural es común la explotación de aguas con elevados contenidos salinos y otras con valores de salinidad aceptable pero con la presencia de algunos oligoelementos peligrosos como el arsénico.

Tabla 1. Ejemplos de concentraciones de arsénico en agua subterránea de la zona rural del Cono Aluvial del Río Dulce (Dptos. Capital, Banda y Robles), Provincia de Santiago del Estero.

Localidad	Concentración
Colonia Rasquín	15.0 mg/l
Mili	3.3 mg/l
Las Hermanas	1.5 mg/l
La Rivera	1.6 mg/l
Nuevo Líbano	0.8 mg/l
Janta	0.8 mg/l
Mistol	0.7 mg/l

En la zona rural del Cono Aluvial del Río Dulce (Dptos. Capital, Banda y Robles) la población consume agua subterránea del acuífero libre, del tipo de las bicarbonatadas sódicas neutras o básicas con concentraciones de sales disueltas entre los 1000 y 2000 mg/l. El 97 % de los pozos censados posee un contenido de As superior a lo establecido por la OMS (0,01 mg/l) y el 50 % a los valores permitidos en Argentina en el Código Alimentario Argentino (CAA) de 1984 (0,05 mg/l). Algunas zonas destacables se muestran en la Tabla 1.

En los sedimentos, el arsénico asociado al flúor, manganeso y magnesio, se encuentra presente en la ceniza volcánica (6 a 10 mg/kg), en algunos lugares como horizontes bien definidos representando del 10 al 15 % del perfil litológico del suelo, o bien mezclado con el loess como vidrio volcánico en un 10 al 25 %.

El arsénico se incorpora al agua subterránea en condiciones naturales por el lavado del suelo y la variación del nivel freático que la pone en contacto con los horizontes sedimentarios que contienen cenizas o vidrio volcánico. En la mayoría de las regiones el contenido de As disminuye con la profundidad de los acuíferos, así es como los que se encuentran a más de 75 m suministran agua potable con valores permitidos.

La provisión de agua potable sin arsénico a núcleos poblaciones de mayor concentración se efectúa por métodos tradicionales tales como perforaciones profundas, plantas de osmosis inversa, acueductos, tratamiento de aguas superficiales, etc.

El problema se presenta en las zonas rurales donde el asentamiento disperso de la población (4,9 hab/km²) hace necesario proponer técnicas de solución económicas y sencillas que puedan aplicarse particularmente en la casa del afectado. La eliminación del arsénico del agua por el método de filtrado a través de materiales geológicos naturales, como lo son los suelos regionales, se ha presentado como una opción válida, fácil de aplicar y de bajo costo en algunos países como la India, Bangladesh y Nepal.

OBJETIVOS

- Provisión de agua con concentraciones de arsénico dentro de los valores permitidos por el CAA a pobladores rurales aislados.
- Caracterización de suelos con condiciones especiales que puedan ser utilizados para la disminución de la concentración de arsénico en el agua.
- Aplicación y análisis de técnicas de filtrado del agua a través de sedimentos naturales de la región con el objeto de lograr resultados de remediación de fácil aplicación y a bajo costo.

METODOLOGÍA

Se seleccionaron suelos de la región cuyas características generales los presentaban como los más adecuados en cuanto a la posibilidad de adsorción de arsénico presente en el agua en condiciones determinadas, considerando imprescindible el conocimiento de la composición mineralógica y físico-química de los sedimentos y su comportamiento en algunos procesos químicos que intervienen en la eliminación del arsénico del agua a tratar.

La investigación se concentro en el análisis de muestras de suelo de diferentes lugares de la provincia de Santiago del Estero y de tierra laterita de la provincia de Misiones.

La determinación de su composición mineralógica se efectuó por difracción con rayos X; el análisis cualitativo y cuantitativo de los iones y elementos traza se realizó aplicando la técnica del lixiviado secuencial con: ácido nítrico, agua desionizada, bicarbonato, acetato y oxalato. Los resultados obtenidos permitieron la selección de los suelos con mayores contenidos de óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn que se presentan como los más adecuados para aplicar el método de remediación.

Los ensayos de remediación consistieron en poner en contacto los sedimentos seleccionados con agua con concentraciones de arsénico conocidas a diferentes pH. Se

tomaron muestras de aguas a intervalos de tiempo preestablecidos las que se analizaron con el objeto de medir la cantidad de arsénico remanente.

TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE SUELO

Caracterización geoquímica de los sedimentos

Se analizaron siete muestras de suelo y una de ceniza volcánica de la provincia de Santiago del Estero, y una de tierra laterita de la provincia de Misiones (Tablas 2 y 3). La caracterización geoquímica se efectuó sobre los sedimentos saturados con mediciones de pH, capacidad de intercambio catiónico, conductividad eléctrica, composición mineralógica, grado de cristalización y Fe disponible; los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización geoquímica de los sedimentos. CIC, capacidad de intercambio catiónico; CE, conductividad eléctrica; Crist, grado de cristalización; Fe, concentración de Fe disponible.

Muestra	pH	CIC me/100g	CE μS/cm	Composición mineralógica	Crist	Fe g/kg
M1	4.46	18.3	72	beidellita 29%, caolinita 71%, cuarzo <2%, hematites < 2 %	bajo	40.31
M2	6.49	39.0	2910	beidellita 61%, illita 39%	bajo	27.68
M3	7.45	36.7	2945	montmorillonita 38%, illita 58%, clorita 6%	bueno	7.62
M4	7.14	40.0	360	montmorillonita 99%, cuarzo 1%	bueno	17.81
M6	7.98	25.0	5700	montmorillonita 25%, illita asociada con muscovita 69%, clorita 6%	bueno	5.71
M8	7.36	40.0	1250	montmorillonita 60%, illita 39%, clorita 1%	bueno	7.75
M9.1	7.70	18.0	190	caolinita 10%, beidellita 19%, illita 71%	bajo	2.26
M9.2	7.68	25.0	6210	montmorillonita 12%, illita 71%, clorita 2%	medio	4.16
MCV	9.88	34.4	5100	montmorillonita 17%, illita 71%, clorita 6%, healandita 6%	pobre	3.63

Se pudo observar que en las muestras de Santiago del Estero los valores de pH se sitúan entre neutro y ligeramente alcalinos en contraste con la muestra de Misiones (M1) que presenta un pH ácido moderado y una conductibilidad eléctrica baja de 72 μS/cm, comparado con los valores altos de las arcillas de Santiago del Estero, con rangos de 1250 a 6210 μS/cm (las excepciones son M4 con 360 μS/cm y M9 con 190 μS/cm) (Tabla 1).

La composición mineralógica estuvo caracterizada por filosilicatos de morfología laminar con elevada cantidad de superficie activa debido a la presencia de cationes ligados en el espacio laminar presentado, esto define la capacidad de adsorción del material. En la laterita de Misiones predomina la caolinita y beidellita mientras que en la arcillas de Santiago del Estero la montmorillonita e illita.

La capacidad de intercambio catiónico de los sedimentos se presentó uniforme, con valores que van de 18.3 a 40.0 meq /100g de muestra (Tabla 2); los que se ajustan a los valores normales que se pueden medir en suelos con este tipo de composición: caolinita 3-5; halloisita 10-40; illita 10-50; clorita 10-50; vermiculita 100-200 y montmorillonita 80-200, (Ladeira y Ciminelli, 2004).

El contenido de hierro disponible es alto en la laterita de Misiones (M1, 40.31 mg de Fe por g de sólido), Las muestras de Santiago del Estero presentan una elevada variabilidad que va de 2 a 27 mg de Fe por g de sólido (Tabla 2).

Lixiviado de las muestras de sedimentos

El análisis de la composición iónica de las muestras de suelos se realizó mediante el lixiviado secuencial con ácido nítrico, agua desionizada, bicarbonato, acetato y oxalato. El objetivo principal fue seleccionar aquellos sedimentos con contenido de Fe, Al y Mn que presenten una buena disposición para formar compuestos con el arsénico que permitan su eliminación del agua. Como ejemplo, la Tabla 3 muestra los resultados obtenidos de la extracción con ácido nítrico.

Tabla 3. Lixiviado de las muestras de suelos con HNO₃.

Muestra	Provincia	Localidad	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	As mg/kg
M1	Misiones	Puerto Iguazú	50082	103358	633	3
M2	Santiago del Estero	Guaptayan - Choya	21652	63550	136	162
M3	Santiago del Estero	El Treinta - Figueroa	1507	14543	329	5
M4	Santiago del Estero	Sol de Mayo - Choya	21100	66325	83	1
M6	Santiago del Estero	Los Quiroga - Capital	5	12919	296	4
M8	Santiago del Estero	Lomas Coloradas - Capital	25540	30026	437	10
M9.1	Santiago del Estero	Cant. Becarias - Capital	3808	4721	106	3
M9.2	Santiago del Estero	Cant. Becarias - Capital	3975	4995	106	3
MCV	Santiago del Estero	Cuatro Horcones - Banda	4524	5613	118	3

Se puede observar que los valores interesantes en cuanto al Fe y el Al lo presentan las muestras M1, M4 y M8. Con relación al As y el Mn los valores obtenidos son significativamente bajos. La Tabla 4 muestra los resultados del lixiviado secuencial para estos tres suelos.

Tabla 4. Lixiviado secuencial de las muestras seleccionadas.

Agente	Muestra	Al mg/kg	As mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg
Agua desionizada	M1	38,22	<5.20	5,89	47,61
	M4	27,51	0,47	2,29	2,91
	M8	144,43	3,85	7,39	10,68
Acetato	M1	0,29	0,54	<0.80	0,19
	M4	34,79	0,59	<0.80	1,69
	M8	3,86	1,07	<0.80	8,34
Oxalato	M1	50,95	<5.20	86,24	48,78
	M4	102,16	0,19	4,37	1,23
	M8	72,29	0,27	36,97	18,86
Fracción residual	M1	13365	0,55	52619	171,57
	M4	2959	0,33	926	12,61
	M8	4854	2,78	7153	105,85

Los valores de Fe extraídos agua desionizada fue levemente mayor en la muestra M8 que en la M1 y M4. Con relación al Al esta diferencia fue significativamente mayor.

El tratamiento con acetato muestra una paridad con relación al Fe y una diferencia sustancial a favor de la M4 respecto del Al.

Para el lixiviado con oxalato las concentraciones de Fe superan a las del Al y Mn en la M1, mientras que el Al predomina considerablemente en la M4 y M8.

El Fe, Al y Mn amorfo y cristalino fueron extraídos con oxalato de amonio.

Los resultados obtenidos confirmaron la selección de las muestras M1, M4 y M8 para los experimentos de adsorción de arsénico debido a su alto contenidos de óxidos e hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mn).

ENSAYOS DE ADSORCIÓN (REMEDIACIÓN)

Cuando se habla de la movilización del arsénico y su migración del suelo al agua subterránea se reconoce la importancia que tienen las características del sedimento, las variaciones del nivel y la velocidad de circulación del agua subterránea (Bundschuh et al., 2003).

La fijación del arsénico a suelos naturales esta directamente relacionada con la presencia de algunos óxidos e hidróxidos que actúan en diferentes procesos, tales como: adsorción, desadsorción, reducción, oxidación, precipitación y disolución. El análisis de éstos, involucra el conocimiento de las propiedades mineralógicas y físico-químicas de los suelos naturales, las características generales de las aguas a tratar y la reacción suelo - agua.

En la mayoría de los casos la adsorción del arsénico se logra por la aplicación de una combinación de estos procesos, obteniéndose buenos resultados cuando se utilizan sedimentos naturales ricos en óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mn, los que se disponen en capas formando una superficie rugosa que facilita la fijación del As y la formación de compuestos fácilmente removibles (Smedley y Kinniburgh, 2001).

La composición química del agua es importante en los fenómenos de movilidad del arsénico ya que ésta se ve afectada por la presencia de aniones competitivos como los fosfatos, sulfatos, carbonato y cloruros que también buscan una ubicación en los sitios disponibles de adsorción.

El pH es importante en este proceso, numerosos estudios han determinado que la eliminación del As (III) se da con mayor facilidad a pH 7 mientras que para el As (V) los valores de pH más adecuados están entre 4 y 7.

Los ensayos de remediación consistieron en tratar soluciones de arsénico de concentraciones conocidas (0,5, 1 y 2 mg/l) y pH regulado de 4,5, 5,9 y 8,6 con diferentes sedimentos (M1, M4 y M8). La relación en peso agua-suelo fue del 10%. Las muestras, para medir el arsénico remanente, fueron tomadas a intervalos de tiempo regulares.

En primera instancia se observa el comportamiento de la mezcla agua-suelo con diferente pH regulado con NaCl al 0,01 M. La Figura 1 muestra los resultados.

Se puede observar que para el caso de la muestra de laterita de Puerto Iguazú (M1) el pH se estabiliza alrededor de la hora de contacto, con un valor aproximado a 6, tendiendo a descender después de las 4 horas y estabilizarse en un valor de 4,5 a 5. Figuras 1a a 1c.

En las muestras de Santiago del Estero los pH también se estabilizan alrededor de las dos horas pero con un valor aproximado de 7 a 7,5 (figuras 1d a 1i).

Con relación al pH y de acuerdo a la bibliografía existente, la muestra de Misiones o Puerto Iguazú (M1) se presenta con mejores condiciones para los procesos de remediación. El mantenimiento de su valor promedio entre 4,5 y 5 la hacen muy adecuada para facilitar los procesos de la adsorción de As (V).

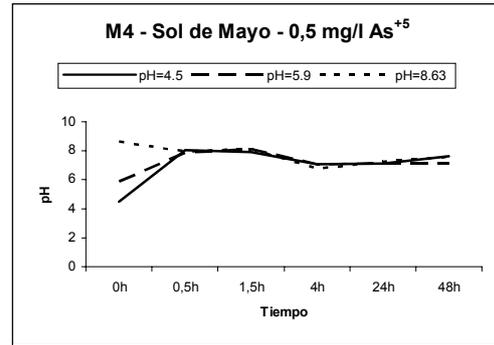
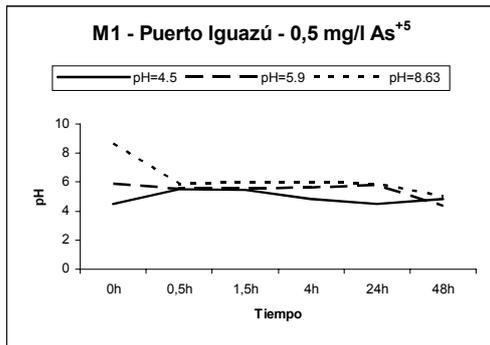


Figura 1d

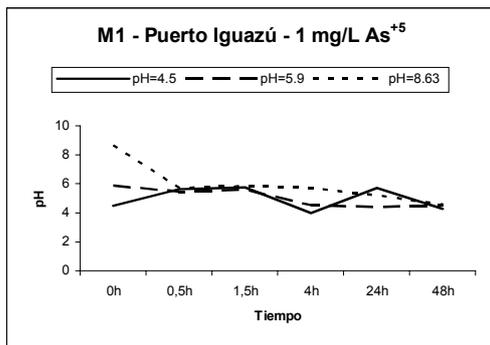


Figura 1b

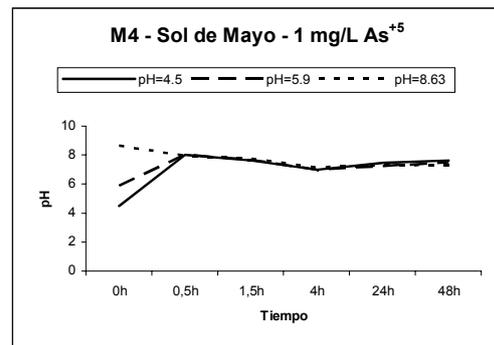


Figura 1e

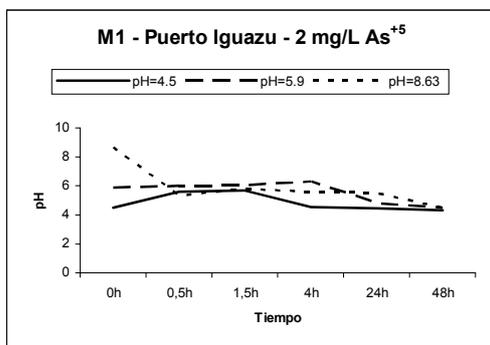


Figura 1c

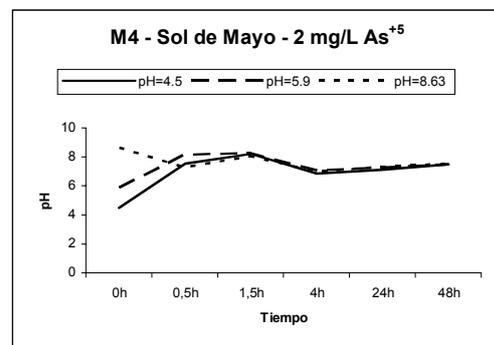


Figura 1f

Figura 1. Comportamiento de la mezcla agua-suelo con diferente pH regulado con NaCl al 0,01 M. Explicación en el texto.

Variación de la concentración de As en función del tiempo

Los ensayos de remediación se realizaron en aguas con concentraciones de As de 0,5, 1 y 2 mg/l, las que se trataron con los tres suelos seleccionados (M1, M4 y M8), manteniendo el pH estabilizado en 4,5, 5,9 y 8,6 (Figura 2). La toma de muestra para el control del As residual en el agua se realizó a las 0,5, 1, 4, 24 y 48 h de producido el contacto agua-suelo. Las Figuras 10 a 18 muestran los resultados obtenidos.

Se puede observar que en todos los casos en que se trató el agua con la tierra laterita de Puerto Iguazú (M1), la respuesta a la remediación es casi inmediata. A la media hora de contacto agua – suelo la remoción del arsénico es prácticamente total, alcanzando valores de adsorción del 99 %.

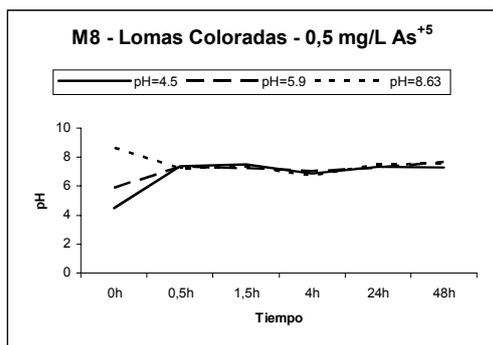


Figura 1g

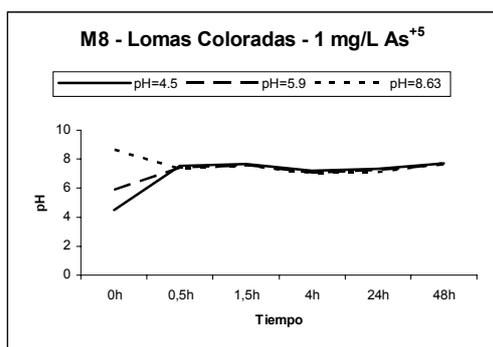


Figura 1h

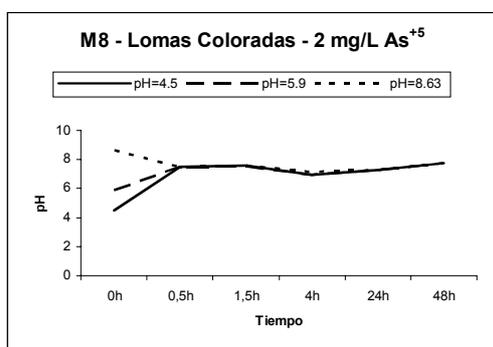


Figura 1i

Figura 1. Continuación.

Con referencia a la reacción con los suelos de Santiago del Estero (M4 y M8) los valores de remoción de As se sitúan en un 50 %, estabilizándose a las 24 h.

CONCLUSIONES

- La presencia del arsénico en el agua subterránea esta asociada a los sedimentos eólicos de origen postpampeano con alto contenido de piroclastos (ceniza y vidrio volcánico).
- Los materiales geológicos, utilizados en los procesos de remoción de arsénico, presentan la particularidad de concentraciones importantes de compuestos de hierro y aluminio, especialmente la muestra de laterita de Misiones con un elevado contenido de hierro amorfo e hidróxido de aluminio.
- La muestra de laterita de la provincia de Misiones (M1) tiene un elevado poder de adsorción, se destaca una inmediata retención de As del 99% a la media hora de contacto agua - suelo.
- Las muestras de la provincia de Santiago del Estero, Sol de Mayo y Lomas Coloradas (M4 y M8) adsorbieron el 40 y 53% respectivamente, obteniéndose los valores máximos a partir de las 24 horas.
- Se observó que el porcentaje de adsorción es independiente del pH y la concentración inicial de arsénico en el agua.

RECOMENDACIONES

- Identificar nuevos yacimientos de arcillas, con propiedades adecuadas para los procesos de remediación, en zonas cercanas adonde se necesite, de manera que la aplicación del método se presente como una opción válida y a bajo costo.
- Realizar ensayos de adsorción con muestras de agua recogidas de los pozos problema que permitan medir resultados reales en el lugar.
- Sistematizar un método adecuado de remediación que ofrezca resultados importantes y presente la remoción del arsénico de las aguas por el tratamiento con materiales geológicos naturales de la región, como una alternativa eficiente para la solución del problema.

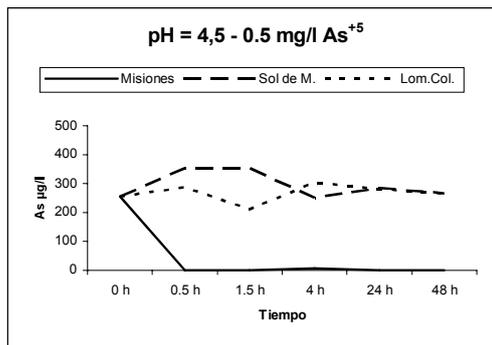


Figura 2a

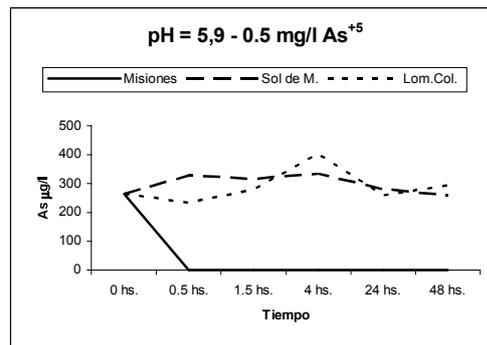


Figura 2d

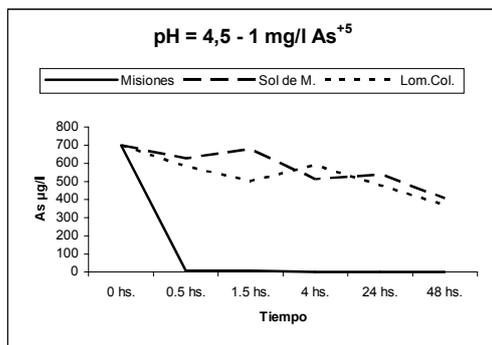


Figura 2b

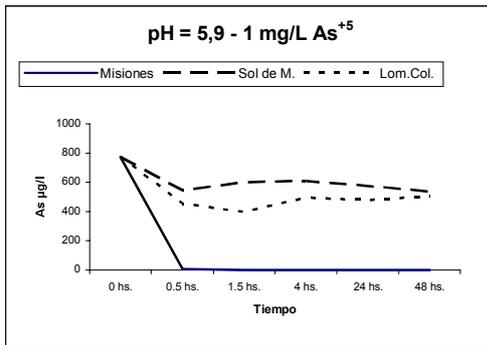


Figura 2e

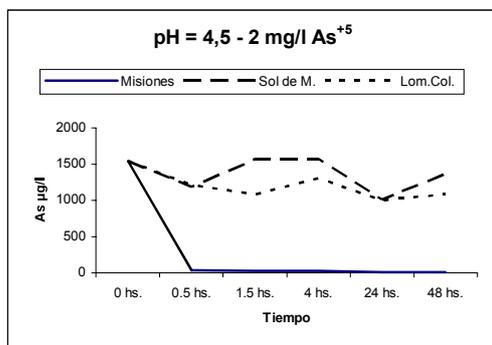


Figura 2c

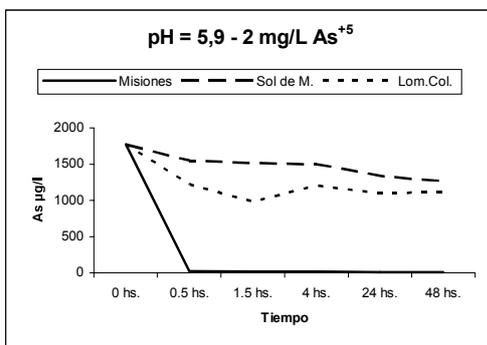


Figura 2f

Figura 2. Comportamiento de la mezcla agua-suelo con diferentes concentraciones de As en agua. Explicación en el texto.

REFERENCIAS

- Bejarano Sifuentes G., Nordberg E.,** 2003. Mobilization of Arsenic in the Rio Dulce Alluvial Cone, Santiago del Estero Province, Argentina. KTH publicación especial. TRITA-LWR 03-06 ISSN 1651-064X, Estocolmo.
- Claesson M., Fagerberg J.,** 2003. Arsenic in groundwater of Santiago del Estero, Argentina. KTH publicación especial. TRITA-LWR 03-05 ISSN 1651-064X, Estocolmo.
- Bhattacharya P., Jacks G., Jana J., Sracek A., Gustafsson J.P., Chatterjee D.,** 2001. Geochemistry of the Holocene alluvial sediments of Bengal Delta Plain from West Bengal, India: Implications on arsenic contamination in groundwater. In: Jacks G., Bhattacharya P., Khan A.A., Eds., Groundwater Arsenic Contamination in the Bengal Delta Plain of Bangladesh, Proceedings of the KTH-Dhaka University Seminar, University of Dhaka, Bangladesh. KTH publicación especial, TRITA-AMI REPORT 3084, pp. 21-40.

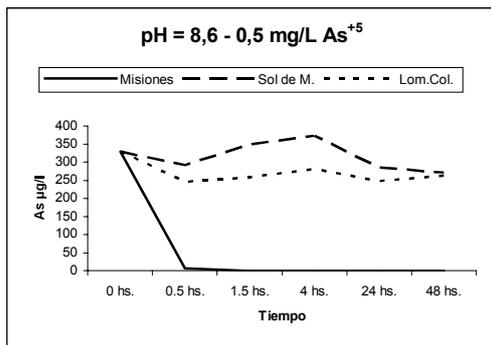


Figura 2g

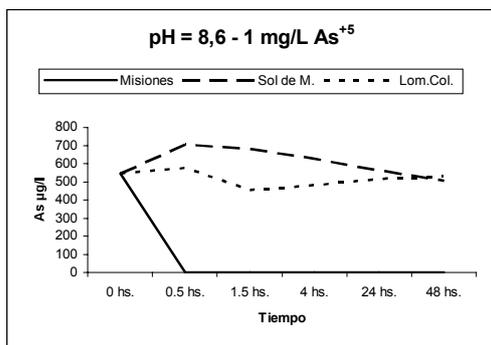


Figura 2h

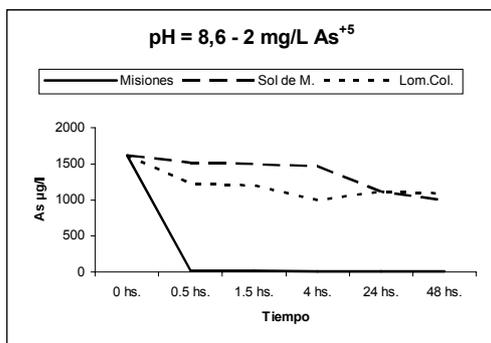


Figura 2i

Fig. 2. Continuación.

Bundschuh J., Farias B., Martin R., Storniolo A., Bhattacharya P., Bonorino G., Albouy R., Viero A.P., Fuentes A., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles County, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2), 231-243.

Environmental Protection Agency (EPA-600/4 - 79-020), 1983. Normas de Análisis de los distintos componentes que tienen acción directa sobre la salud. Revised March 1983.

Fariás B., Cortés J., 1997. Estudio Hidrogeológico del Cono Aluvial del Río Dulce en Santiago del Estero. Primer Congreso Nacional de Hidrogeología. Bahía Blanca. Argentina.

Herrera H., Farias B., Martín R., Cortes J., Ferreira G., Thir J., Storniolo A., 2000. El arsénico en la zona rural del Dpto. Robles, Santiago del Estero (Argentina), XVIII Congreso Nacional del Agua. Termas de Río Hondo. 12 al 16 de Junio del 2000.

Ladeira A., Ciminelli, V., 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38(8), 2087-2094.

Russo A., Ferello R., Chebli W., 1976. Llanura Chaco Pampeana. Segundo Simposio de Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias de Córdoba. Argentina.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, 17(5), 517-568.

Soner Altundogan H., Altundogan S., Tumen F., Bildik M., 2001. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, 357-363.

Zhang W., Singh P., Paling E., Delides S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering*, 17, 517-524.