

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

Hugo B. NICOLLI<sup>1,2</sup>, Alfredo TINEO<sup>2,3</sup>, Jorge W. GARCÍA<sup>3</sup>, Carlos M. FALCÓN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto 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

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

<sup>3</sup>Cátedra 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 km<sup>2</sup>) 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<sup>-1</sup> en las aguas someras y entre 11,4 y 107 µg l<sup>-1</sup> en los niveles profundos; los contenidos de flúor, en cambio, varían entre 50 y 3790 µg l<sup>-1</sup> en las aguas someras y entre 51 y 7340 µg l<sup>-1</sup> 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 km<sup>2</sup> 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<sup>-1</sup> in shallow waters and from 11.4 to 107 µg l<sup>-1</sup> at deep levels; on the other hand, fluorine contents range from 50 to 3790 µg l<sup>-1</sup> in shallow waters and from 51 to 7340 µg l<sup>-1</sup> 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.

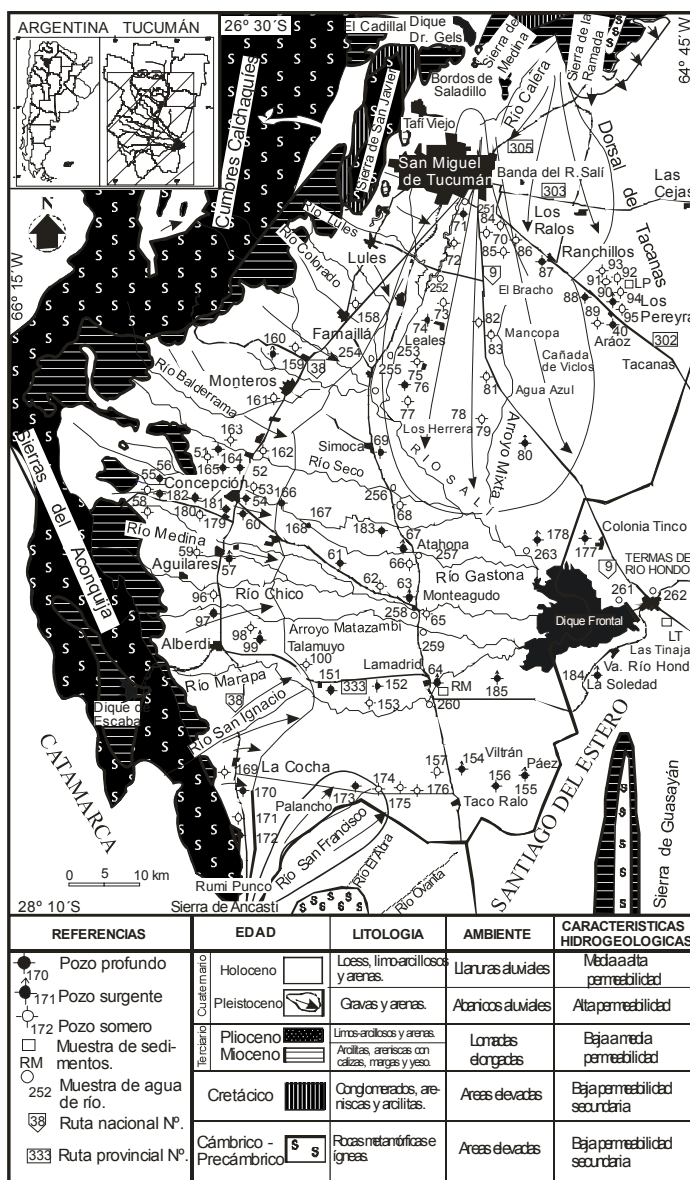


Fig. 1. Mapa hidrogeológico, litológico y de muestreo del área estudiada.

## 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 km<sup>2</sup>. 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 m<sup>3</sup>/h por surgencia natural; en la Cañada de Viclos, a 200 m de profundidad, se ha explotado un acuífero con 100 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/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 $\mu\text{Scm}^{-1}$	112	7110	1920	1340	121	1570	645	541
OD $\text{mg l}^{-1}$	1,8	6,1	3,5	3,0	2,0	6,1	3,8	3,7
Ca $\text{mg l}^{-1}$	9,78	445	80,5	59,9	4,49	125	46,6	40,9
Mg $\text{mg l}^{-1}$	2,07	80,2	19,2	12,7	0,49	19,2	8,32	7,78
Na $\text{mg l}^{-1}$	4,70	2270	388	218	4,97	261	85,5	40,0
K $\text{mg l}^{-1}$	3,30	84,2	16,3	10,1	2,09	16,0	5,86	4,95
HCO <sub>3</sub> $\text{mg l}^{-1}$	50,0	1260	462	465	72,6	439	208	160
SO <sub>4</sub> $\text{mg l}^{-1}$	4,83	5790	523	156	7,45	268	87,3	58,2
Cl $\text{mg l}^{-1}$	4,67	1100	154	63,9	3,66	216	56,1	14,9
SiO <sub>2</sub> $\text{mg l}^{-1}$	28,2	138	69,1	68,3	2,58	132	56,7	55,2
NO <sub>3</sub> $\text{mg l}^{-1}$	2,64	88,6	20,6	13,1	4,35	30,8	14,3	12,5
NO <sub>2</sub> $\mu\text{g l}^{-1}$	<5	712	43,1	11,0	<5	137	11,9	<5
SDT $\text{mg l}^{-1}$	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  $\text{mg l}^{-1}$  en las áreas de piedemonte hasta más de 4.000  $\text{mg l}^{-1}$  en las áreas distales de borde de cuenca con un máximo de 9.240  $\text{mg l}^{-1}$ . 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  $\text{mg l}^{-1}$  hasta un orden de 1.000  $\text{mg l}^{-1}$ . 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  $\text{mg l}^{-1}$ . 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  $\text{mg l}^{-1}$  y valores máximos que no superan en ningún caso los 1.000  $\text{mg l}^{-1}$ .

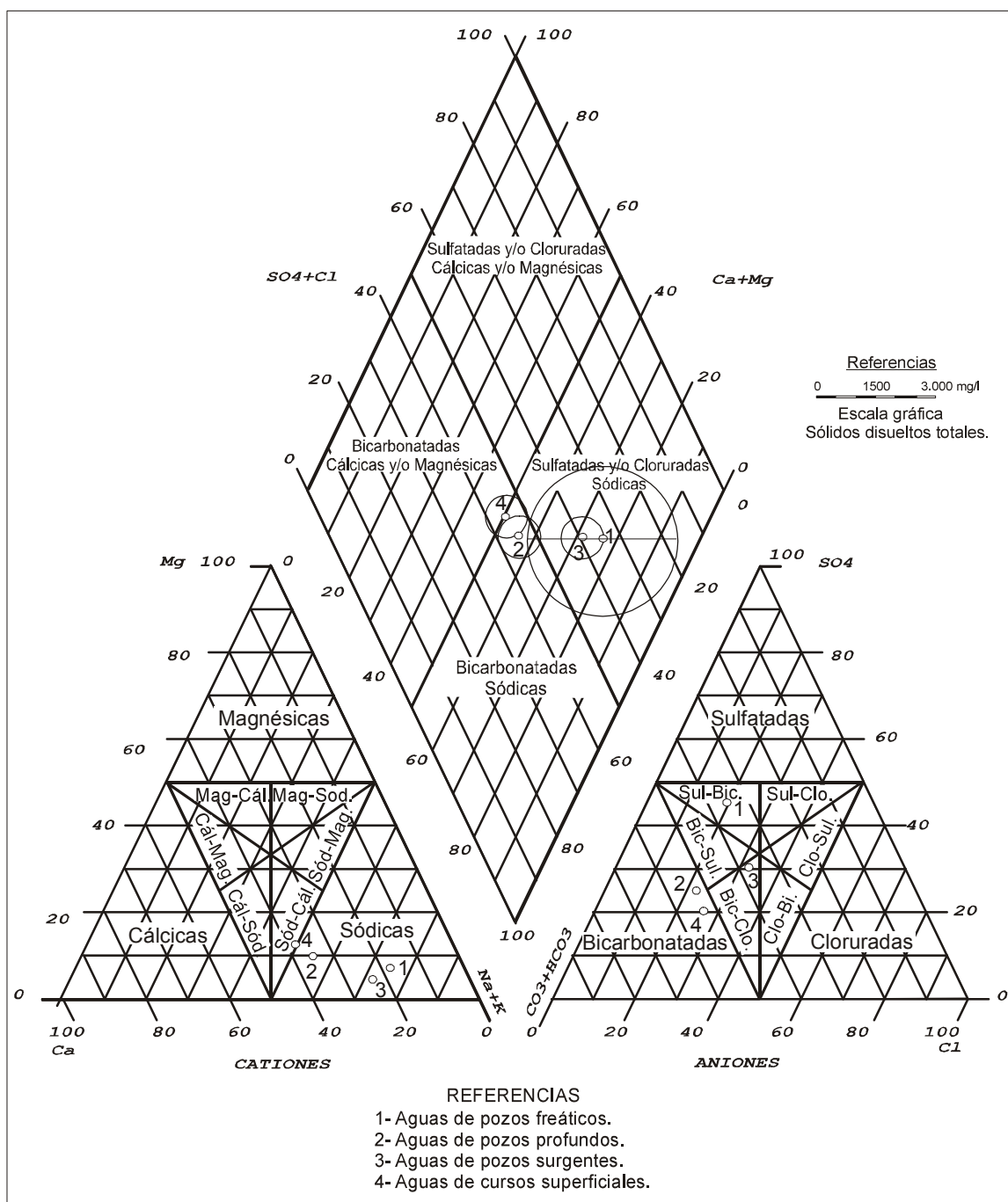


Fig. 2: Diagrama de Piper correspondiente a la composición iónica media de las aguas de la cuenca del Río Salí.

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  $462 \text{ mg l}^{-1}$  y el contenido máximo de  $1.260 \text{ mg l}^{-1}$ . 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

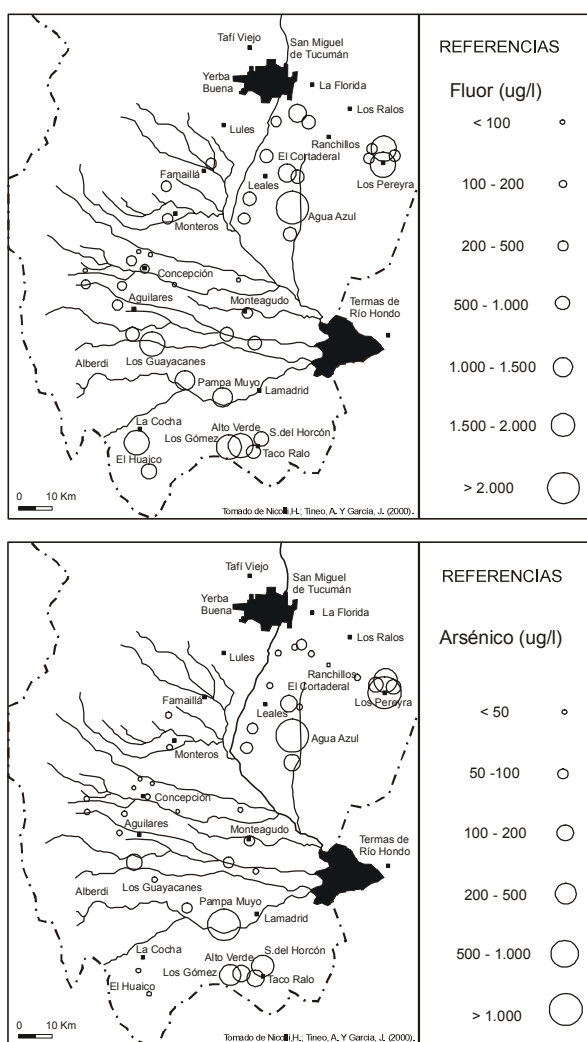


Fig. 3: Distribución de flúor y arsénico en aguas freáticas



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 ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) 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  $\text{mg l}^{-1}$ , aunque la mayor parte de las muestras están comprendidas entre 200 y 4.000  $\text{mg l}^{-1}$ . La composición media de las aguas de los acuíferos profundos semi-surgentes es bicarbonatado sódica con SDT de 300 a 1.000  $\text{mg l}^{-1}$  y valores extremos de 146 y 1.250  $\text{mg l}^{-1}$ . 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  $\text{mg l}^{-1}$ .

- 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.