

GEODISPONIBILIDAD DE ARSÉNICO, HIERRO Y SODIO EN SUELOS DE LA CUENCA "EL DIVISORIO" (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

SILVANA LETISIA DÍAZ¹; MARÍA DEL CARMEN BLANCO^{1*}; ERICA SUSANA SCHMIDT¹; NILDA MABEL AMIOTTI¹⁻² & MARTÍN EDUARDO ESPÓSITO¹⁻³

Recibido: 25-03-15

Recibido con revisiones: 14-07-15

Aceptado: 19-08-15

RESUMEN

Concentraciones As $\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ en aguas de bebida perjudican la salud humana y limitan la producción agrícola-ganadera ya que el As puede integrarse luego a las cadenas alimentarias. El objetivo de este trabajo es cuantificar los contenidos totales de As, Fe_{total}, Fe_{ox} y Na en suelos-sedimentos a través de los que circula el agua de precipitación alimentando el acuífero freático en la cuenca del Arroyo El Divisorio. Se hipotetizó que el As total geodisponible y su distribución espacial responde a la dinámica sedimentaria. El Fe_{ox} controla la As-transferencia y el Na determina pHs alcalinos que favorecen la movilidad y acumulación de As elevado ($\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) en el agua. Se efectuó un Análisis de Componentes Principales (CP) en la fase sólida. En el agua freática se determinó As ($\mu\text{g L}^{-1}$) y otros elementos (F, B, V). La geodisponibilidad de As fue normal (5,10-20,7 mg kg⁻¹) con máximos en la cuenca media-baja coincidentes con excesivo As ($>10 \mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas freáticas. CP1 y CP2 explican el 60% de la variabilidad total. Na (-0,70) y As (0,72) contribuyen a CP1, el Fe_{total} (0,81) fue más relevante para CP2 y Fe_{ox} (0,71) aportó a CP3. Fe_{total} y Fe_{ox} geodisponibles no correlacionaron significativamente ($p>0,73$). Fe_{ox} funcionaría como fuente o como sumidero de As. El decrecimiento de Na geodisponible redundó en concentraciones de Na y pHs más elevados en el acuífero de la cuenca media-baja donde un 97,3% de las aguas tuvieron elevado As (10-110 $\mu\text{g L}^{-1}$), B (120-1420 $\mu\text{g L}^{-1}$), F (20-4880 $\mu\text{g L}^{-1}$) y V (40-800 $\mu\text{g L}^{-1}$). El As incrementó en el sentido del flujo hasta $\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ en la descarga del acuífero y en la desembocadura del arroyo en el Embalse Paso de las Piedras.

Palabras clave. Fase sólida, geodisponibilidad de As, Fe y Na, aguas freáticas, hidroquímica y distribución de As.

GEOAVAILABILITY OF ARSENIC, IRON AND SODIUM IN SOILS OF "EL DIVISORIO" BASIN (BUENOS AIRES, ARGENTINA)

ABSTRACT

Arsenic concentration $\geq 10 \text{ mg L}^{-1}$ in drinking water harms human health and limits agriculture and livestock production since As can be integrated laterally into food chains. The objective of this work is to quantify As, Fe_{total}, Fe_{ox} and Na in soil-sediments through which rainfall water circulates, feeding the phreatic aquifer in El Divisorio brook basin. The hypothesis postulates that total geoavailable As and its spatial distribution respond to sedimentary dynamics. The Fe_{ox} controls As transference to waters and Na determines alkaline pHs that also favours mobility and accumulation of elevated As ($\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) into the aquifer. Three soils in the upper basin (high, terrace and alluvial plain) and four soils in the middle-lower basin (interfluvial plain, valley slope, terrace, and alluvial plain) were described. Total contents of As, Fe and Na and iron oxides were determined in the whole horizon sequence of all the selected profiles. As ($\mu\text{g L}^{-1}$) and other elements were measured in the phreatic water through HG-ICP. A Principal Components analysis was performed in the solid phase. As geoavailability was normal (5.10-20.7 mg kg⁻¹) with maximum levels in the middle-lower basin coinciding with excessive As ($>10 \mu\text{g L}^{-1}$) in phreatic waters. CP1 and CP2 explain 60% of total variability. Na (-0.70) and As (0.72) contribute to CP1; Fe_{total} (0.81) was more relevant to CP2 and Fe_{ox} (0.71) contributed to CP3. Fe_{total} and Fe_{ox} do not correlate significantly ($p>0.73$). Fe_{ox} behaves as a sink or as a source of As. A decrease in geoavailable Na resulted in higher Na concentrations and pHs in the aquifer of the middle-lower basin. 97.3% of the phreatic waters had elevated As (10-110 $\mu\text{g L}^{-1}$), B (120-1420 $\mu\text{g L}^{-1}$), F (200-4880 $\mu\text{g L}^{-1}$) and V (40-800 $\mu\text{g L}^{-1}$). Arsenic increased in the direction of the flow towards the S and SE up to $\geq 10 \mu\text{g L}^{-1}$ in the aquifer's discharge and at the mouth of the brook into Paso de la Piedras Dam.

Key words. Solid phase, As, Fe, and Na geoavailability, phreatic waters, hydrochemistry and As distribution.

1 Depto. de Agronomía-Universidad Nacional del Sur. San Andrés 800, (8000) Bahía Blanca

2 CERZOS-CONICET

3 CONICET

*Autor de contacto: mblanco@criba.edu.ar

INTRODUCCIÓN

La llanura Chaco-Pampeana es una amplia región geomórfica de más de 1 millón de km², en la que las aguas subterráneas hospedadas en los acuíferos loésicos del Terciario y Cuaternario, generalmente de tipo oxidante, presentan problemas de calidad significativos debido a una alta salinidad y dureza, conjuntamente con la presencia de oligoelementos potencialmente tóxicos (As, F, B, V, etc.). Además, la composición hidroquímica tiene un muy amplio intervalo de variación y esta variabilidad temporal y espacial es considerable aún en distancias de unos pocos kilómetros (Nicolli *et al.*, 2012). En esta región, la provisión de agua potable y segura en áreas rurales, periurbanas e incluso urbanas, se ve afectada por estos contaminantes naturales que limitan su aptitud tanto para el consumo humano y también del ganado como para el desarrollo de proyectos de irrigación (Bundschuh *et al.*, 2008 a).

Los recursos hídricos superficiales y subterráneos presentan arsénico en niveles superiores al umbral aceptado (OMS; USEPA; CAA; $\leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) ocasionando toxicidad particularmente en el acuífero freático el que, por su fácil acceso, es el más explotado por la población que carece de conexión a las redes de agua potable. La ingesta prolongada de aguas con As elevado implica un riesgo potencial para la salud pública y en algunas regiones de la Argentina ha conducido al desarrollo de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) afectando a un elevado número de personas el que, considerando el límite $> 10 \mu\text{g L}^{-1}$, se ha estimado según Bundschuh *et al.* (2008b) y Nicolli *et al.* (2012) entre 2-8 millones de habitantes. El elevado arsénico, en asociación con otros oligoelementos (F, V, etc) en el agua de bebida se convierte en un riesgo importante para los usuarios. Además, puede afectar el ganado y los cultivos generando en ellos efectos tóxicos o acumulándose formando posteriormente parte de las cadenas alimentarias (Nriagu, 1994).

En adición al impacto directo del consumo de agua con excesos de As en la salud pública, la arsenotoxicidad ha generado interés a raíz de la transferencia del ión As desde los suelos y el agua hacia los cultivos, el ganado y su posterior incorporación a la cadena de alimentación humana (Xie y Naidu, 2006). Investigaciones realizadas en la Argentina han detectado altos valores de As total en grano de arroz para las zonas del norte de la provincia de Entre Ríos, los que resultaron muy superiores a los contenidos hallados en los suelos. A raíz de la forma de cultivo, el arroz absorbe mayores cantidades de As que otros cereales. En algunas

circunstancias, su concentración en los granos junto con dietas de mediano a alto consumo de arroz, podría llevar a una ingesta diaria de niveles no deseados, superiores a los recomendados por la Organización Mundial de la Salud (Quintero, 2015 en <http://argentinainvestiga.edu.ar>). Por otra parte, la irrigación de cultivos de soja aplicando aguas con altas concentraciones de arsénico ocasiona sensibles decrecimientos en el rendimiento, efecto potenciado por la coexistencia de As con F también elevado (Bustingorri y Lavado, 2014; Armendariz *et al.*, 2014).

El As excesivo en los acuíferos freáticos del sur bonaerense está vinculado con su geodisponibilidad en los sedimentos loésicos calcáreos del Pampeano (Plio-Pleistoceno) y en los materiales Post-Pampeanos (Holoceno) de tipo loésico y origen eólico, con o sin retransporte aluvial, integrantes de las secuencias pedo-sedimentarias en las que se aloja el acuífero freático (Blanco *et al.*, 2006; Nicolli *et al.*, 2012, 2014). La hidroquímica de la zona no saturada está vinculada, al menos parcialmente, a la composición mineralógica de los suelos y sedimentos más superficiales. Por ende, la participación edáfica respecto del aporte y la distribución de elementos contaminantes hacia los acuíferos freáticos es relevante (Blanco *et al.*, 2007).

Diversos autores han vinculado los excesos de As en los acuíferos pampeanos a la existencia de vidrio y de ceniza volcánica (Nicolli *et al.*, 2012, 2014). Si bien minerales de origen volcánico y proporciones variables de vidrio volcánico, particularmente de tipo ácido, coexisten en la asociación mineral del loess y de los sedimentos loess-derivados, en esta región no se han reconocido espesas capas de cenizas volcánicas intercaladas en la sucesión sedimentaria. A pesar de las concentraciones excesivas de As y otros oligoelementos que eventualmente pueden registrarse en el agua, sus contenidos en la fase sólida del loess en general y del vidrio volcánico en particular son usualmente normales ó ligeramente más elevadas y homologables a los tenores registrados para la corteza terrestre (2-6 ppm; Rankama y Sahama, 1962; Morrás *et al.*, 2002). La fuente de aporte de As y su permanencia en el acuífero incrementando la concentración hasta niveles de toxicidad está críticamente relacionada con su partición en las fracciones gruesa y fina del suelo conjuntamente con las condiciones físico-químicas de la fase acuosa. El comportamiento del As subsecuente a su liberación de la estructura cristalina, resulta complejo y está influenciado por los procesos de adsorción y desorción ocurrientes en la fracción granulométrica más fina. Los constituyentes del suelo que adsorben importan-

tes cantidades de As son los óxidos, las arcillas y la materia orgánica (Violante y Pigna, 2002; Wenzel y Blum, 1992).

Se planteó como hipótesis de trabajo que la geodisponibilidad del ión As total y su distribución espacial en los suelos y sedimentos de la zona no saturada responden a la dinámica sedimentaria del A° El Divisorio. El Na condiciona el pH, factor que determina la disponibilidad, la transferencia y la acumulación del As en el agua, por otra parte, el Fe bajo sus formas oxidadas también controla los niveles de As transferidos al agua. El objetivo de esta presentación es cuantificar los contenidos de As, Fe_{total} , Fe_{ox} y Na en la fase sólida de los suelos-sedimentos a través de los que circula el agua de precipitación y alimenta el acuífero más superficial, o bien, se hallan en contacto directo con el agua freática, a fin de determinar las interrelaciones existentes entre ellos en distintas secciones de la cuenca.

MATERIALES Y MÉTODOS

La zona de estudio está emplazada en el sur de la provincia de Buenos Aires, abarca la cuenca endorreica del A° El Divisorio, situada en la porción meridional de la llanura pampeana y cubre un área de aproximadamente unos 400 km² (Fig.1). Esta unidad se integra al Dominio morfoestructural del Positivo de Ventania y disecta el piedemonte serrano y un tramo

de la llanura surventánica occidental (González Uriarte, 1984). El curso principal de la cuenca tiene una longitud de 40 km, colecta las aguas de la vertiente occidental de la Sierra de Pihahuincó y desemboca en el Embalse Paso de las Piedras, principal fuente de abastecimiento de agua potable para el consumo humano y uso industrial en las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta. Es de carácter permanente y su caudal es variable en función de la estacionalidad de las precipitaciones (Luque *et al.*, 1979; Espósito *et al.*, 2008).

El clima regional es transicional entre templado húmedo típico de la llanura pampeana y subhúmedo seco de estepa. La precipitación media anual es 750 mm y la temperatura media anual alcanza 14 °C, con promedios de 20 °C y 8 °C para verano e invierno, respectivamente (Paoloni *et al.*, 1988). El edafoclima es údico transicional al ústico y térmico, con una distribución regular de la pluviometría en años normales. El Sistema de Ventania es el único relieve positivo en la planicie, el que actúa como centro de distribución de los flujos superficiales y subterráneos generados a partir de las precipitaciones (Paoloni *et al.*, 1988).

Se seleccionaron dos toposecuencias situadas respectivamente en las cuencas alta y media-baja (Fig 1). Se describieron (Soil Survey Staff, 1993) tres suelos en la cuenca alta (loma, terraza, ladera) y cuatro en la cuenca media-baja (plano de interfluvio, ladera, terraza, llanura de inundación), se interpretaron los factores y los procesos pedogenéticos que gobiernan la

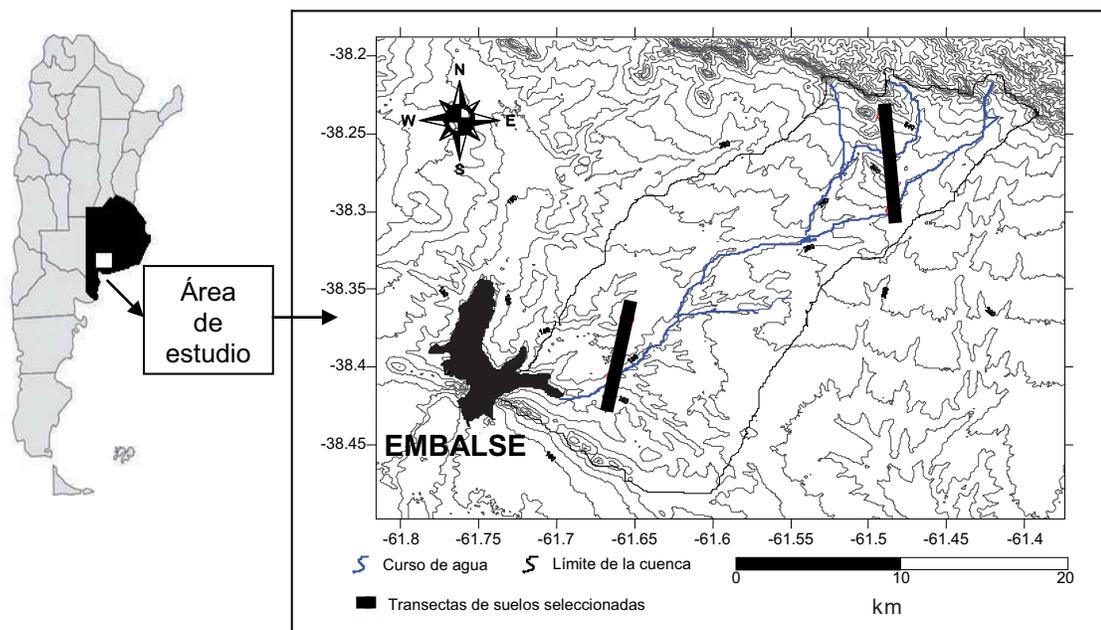


Figura 1. Área de estudio y transectas de suelos seleccionadas.

Figure 1. Study area and selected soil transects.

variabilidad espacial de los suelos y su posterior influencia en la distribución intracuenca de los elementos analizados para la fase sólida. A fin de analizar la geodisponibilidad de As y los otros elementos asociados (Fe_{ox} , Fe_{total} , Na) se colectaron muestras (n: 35) en siete perfiles de suelos-sedimentos: **cuenca alta:** tope de loma (A-Bw-BC-2Ckm), ladera del valle (A-AC-C1-C2-Ck) y terraza (A-Bw1-Bw2-BC-C1-2C2); **cuenca media-baja:** interfluvio (A-Bt-BC-Ck), ladera del valle (A-Bt-BC-C-Ck), terraza (A-Bt-BC-C1-C2) y llanura de inundación (A-A/C-Ab-AC-Cg-2C). El contenido total de As, Fe y Na se determinó mediante Análisis por Activación Neutrónica (INAA-Code 1D-Enhanced; límite de detección 0.05 ppm, flujo de neutrones: $7 \times 10^{12} s^{-1}$; Actlabs-Canadá), en tanto, los óxidos de hierro se evaluaron mediante el método del ditionito citrato bicarbonato (Mehra y Jackson, 1960).

Paralelamente, se describió el sistema hidrológico y en cada sitio muestreado se colectaron muestras de agua conjuntamente con tres réplicas. Asimismo, se evaluaron las propiedades hidroquímicas con la finalidad de caracterizar el medio geoquímico en contacto con la fase sólida y de identificar zonas de acumulación de As excesivo en el agua subterránea. Las concentraciones de As ($mg L^{-1}$) y otros elementos en la fase acuosa se determinaron mediante HG-ICP (límite de detección: 0,33 ppb). Posteriormente, se aplicó tratamiento estadístico de Análisis de Componentes principales (CP; InfoStat) en la fase sólida y se presentaron los resultados mediante gráficos Biplot.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Factores y Procesos pedogenéticos

La superposición de sedimentos eólicos y aluviales, el edafoclima y el relieve son factores de control de las múltiples relaciones suelo-paisaje en la cuenca del Arroyo El Divisorio. Los materiales parentales en los interfluvios corresponden a loess holoceno de texturas moderadamente finas, los que lateralmente cubren las laderas del valle y se extienden hacia las terrazas aluviales superponiéndose aquí a sedimentos aluviales. Los suelos de la cuenca alta tienen morfologías de tipo AC o Bw y resultan menos evolucionados que aquellos asociados a las geofomas de la cuenca media-baja. En este tramo, las secuencias vinculadas a los interfluvios y a las laderas del valle incluyen horizontes Bt. A raíz de un balance morfogénesis-pedogénesis favorable a la primera y como consecuencia del aluvionamiento, las secuencias de horizontes de la llanura de inundación son poligenéticas, tienen horizontes Ab sepultados e incluyen discontinuidades litológicas y una

capa de grava en la base del perfil. El horizonte Ab, oscuro, espeso y bien estructurado ha evolucionado bajo un régimen de mayor humedad contribuido por su posición en el paisaje o bien por condiciones paleoclimáticas más húmedas que las actuales en el área estudiada y puede por ello interpretarse como un relicto paleoclimático.

Los procesos pedogenéticos predominantes son la melanización que afecta a los horizontes A y Ab, la estructuración, la eluviación sin desarrollo de horizonte E y la iluviación de arcillas desde débil (Bw) a fuerte (Bt). La marcada calcificación secundaria generó cementación continua en el horizonte 2Ckm petrocálcico (tosca) situado en la base de los perfiles de los interfluvios. En tanto, condujo a la acumulación de calcita dispersa conjuntamente con rasgos calcáreos como calcitanes y concreciones en los horizontes Ck de las secuencias vinculadas a las laderas del valle. El horizonte petrocálcico denota la profundidad efectiva del suelo y es interpretado como un relicto paleoclimático, herencia de un paleoclima más árido que el actual semiárido templado (González Uriarte, 1984; Amiotti *et al.*, 2001). El régimen ácuico que afecta a los suelos de la llanura de inundación origina un marcado proceso de gleyzación determinante de chromas <2 en la base del perfil.

Fase sólida: Análisis de CP

El coeficiente de correlación cofenética fue de 0,96 para el análisis de componentes principales realizado. Este valor es útil como medida de la calidad de la reducción lograda al calcular la correlación entre las distancias euclídeas en el espacio reducido y estas mismas distancias en el espacio original de dimensión dada por el número de variables originales (Di Rienzo *et al.*, 2013). El análisis de correlación entre las variables estudiadas (As, Fe_{total} , Fe_{ox} , Na) y las tres primeras CP permitió reconocer diferencias cuantitativas en la composición química de la fase sólida para las distintas secciones de la cuenca. Las dos primeras componentes principales (CP1 y CP2), las que facilitan la representación gráfica de los elementos determinados en cada horizonte en un mismo plano, explican el 60% de la variabilidad total. Las variables de mayor contribución a la CP1 fueron el Na (-0,70) y el As (0,72), para la CP2 la variable Fe_{total} (0,81) fue la de mayor relevancia, en tanto que Fe_{ox} (0,71) fue el elemento de mayor contribución para la CP3 (Tabla 1).

A raíz de su partición en distintas fracciones granulométricas de la fase sólida, no se detectó una correlación significativa ($p > 0,73$) entre las variables Fe_{total} y Fe_{ox} geodisponibles, vinculándose el Fe_{total} fundamentalmente a los constituyentes primarios participantes como fuen-

Tabla 1. Correlación entre las variables estudiadas y las tres primeras componentes principales en suelo-sedimentos.

Table 1. Correlation between the studied variables and the first three principal components in soil-sediments.

	Fe _{ox}	Na	As	Fe _{total}
CP1	0,51	- 0,70	0,72	0,19
CP2	0,47	- 0,44	- 0,30	0,81
CP3	0,71	0,21	- 0,40	0,37

tes de aporte e identificados mayoritariamente en la fracción arena. En los suelos loésicos y loess derivados del sur pampeano, la asociación mineral para esta fracción granulométrica incluye minerales pesados que contienen hierro, identificándose ilmenita (FeTiO_3) y magnetita (Fe_3O_4) entre los opacos, conjuntamente con augita $\{(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6\}$, hornblenda verde $\{\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2\}$, hipersteno $\{(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6\}$, epidoto $\{\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})\}$ y escasa turmalina $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Li})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Mn})_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})\cdot(\text{OH}, \text{F})_4$ entre los transparentes (Blanco y Sanchez, 1994; Blanco *et al.*, 2006; Díaz, en desarrollo). Los componentes oxidados del Fe (Fe_{ox}) también se hospedan en las fracciones finas de los suelos estudiados (Blanco y Sanchez, 1994). La ausencia de correlación entre el As las restantes variables (Na, Fe_{total} , Fe_{ox})

pone de manifiesto que cada elemento se hospeda en diferentes constituyentes minerales. No obstante, el comportamiento del As posterior a su liberación de la estructura cristalina estaría controlado por las características del medio geoquímico y por la presencia de óxidos de hierro presentes en la fracción $<2\mu\text{m}$.

La Figura 2 corresponde al biplot CP1-CP2 en el que se muestran contenidos de Fe_{total} y As registrados en perfiles situados en la toposecuencia de la cuenca media-baja, los que resultaron superiores a los respectivos promedios generales calculados para toda la cuenca. Estos valores, correspondieron particularmente a los horizontes AC (As: $20,7 \text{ mg kg}^{-1}$) asociado a la llanura de inundación, BC (Fe_{total} : $49,9 \text{ mg kg}^{-1}$) y Ck (Fe_{total} : $47,5 \text{ mg kg}^{-1}$) vinculados al interfluvio.

La geodisponibilidad de As intracuenca (rango 5, $10-20,7 \text{ mg kg}^{-1}$) registró contenidos normales o ligeramente elevados en algunos horizontes; el mínimo se consignó para el horizonte C del suelo asociado a la ladera del valle y el máximo para el horizonte AC de la secuencia asociada a la llanura de inundación de la cuenca media-baja. Los contenidos máximos de As hallados en la fase sólida para la cuenca media-baja se vinculan con excesos de As ($>10\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas freáticas (Espósito *et al.*, 2010). El vidrio

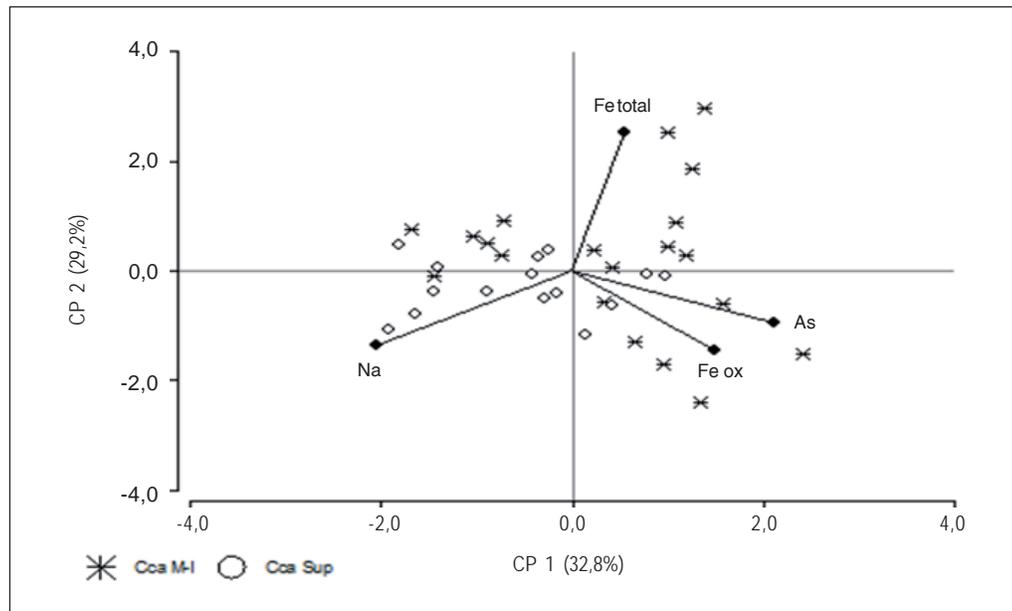


Figura 2. Biplot CP1-CP2 en suelo-sedimentos.

Figure 2. Biplot CP1-CP2 in soil-sediments.

volcánico es considerado la principal fuente de aporte de As a los acuíferos (Nicolli *et al.*, 2012), no obstante, no sería el único constituyente que suministra este contaminante a los recursos hídricos del SO pampeano ya que junto con otros minerales de la fracción arena del loess Pampeano y Post-Pampeano constituyen la fuente primaria de provisión de As. Adicionalmente, la asociación mineral de la fracción arcilla conforma una fuente de aporte adicional de As al agua subterránea (Blanco *et al.*, 2011).

Por otra parte, los contenidos promedio de Na geodisponible en los suelos vinculados a las geoformas de la cuenca alta (18,2 mg kg⁻¹) exceden ligeramente a los registrados en la cuenca media-baja (16,2 mg kg⁻¹). En la primera, el suelo asociado a la ladera del valle arrojó un promedio de 22,4 mg kg⁻¹ para el Na, comportamiento que obedecería a una mayor participación de plagioclasas calcosódicas {albita (NaAlSi₃O₈)}, andesina {(Na,Ca)(Si,Al)₄O₈} en la asociación mineral de la fracción más gruesa de los suelos para los tramos más altos de la cuenca.

El contenido de Na en la fase sólida de los suelos asociados a la cuenca media-baja registró un decrecimiento respecto de aquellos pertenecientes a la cuenca alta. Por ende, sería esperable una mayor concentración de Na y pHs más elevados en las aguas subterráneas de los tramos más bajos de la cuenca. La liberación del Na de la estructura

mineral ha contribuido a una reacción neutra a fuertemente alcalina en la fase acuosa (pH: cuenca alta: 6,8; cuenca media-baja: 8,9). En tanto, la reacción del suelo resultó moderadamente alcalina en todas las posiciones intra-cuenca (pH del suelo, valores promedios; cuenca alta: 7,9; cuenca media-baja: 7,85).

En el segundo biplot, representado por las CP1 y CP3 (Fig. 3), las variables con un porcentaje de reconstrucción >50% son el Fe_{ox} y el As (Tabla 2). Al igual que en el biplot CP1-CP2 se corrobora aquí un mayor contenido de As geodisponible en el tramo medio-bajo de la cuenca. En términos generales, también los Fe_{ox} son más abundantes en la cuenca media-baja con un promedio de 134,4 mg kg⁻¹ para el suelo situado en la llanura de inundación y un máximo de 1053,5 mg kg⁻¹ para el horizonte A (Tabla 3).

Las trayectorias de los vectores de las variables As y Fe_{ox} en el cuadrante inferior derecho muestran asociación entre

Tabla 2. Porcentaje de reconstrucción de las variables estudiadas.

Table 2. Percentage of reconstruction of the studied variables.

	Fe _{ox}	Na	As	Fe _{total}
CP 1 y 2	50,00	68,00	61,00	69,00
CP 1 y 3	76,00	53,00	68,00	17,00

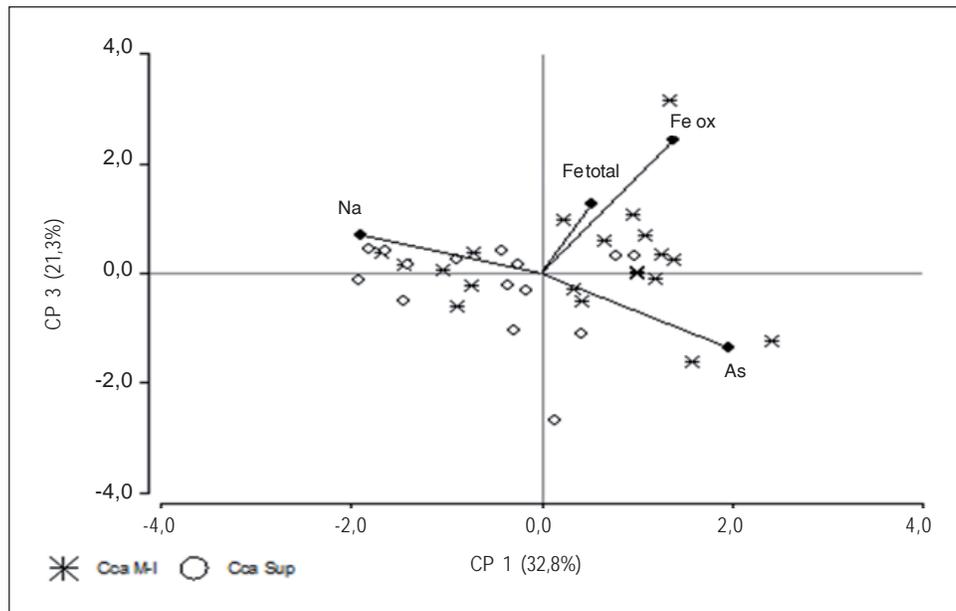


Figura 3. Biplot CP1-CP3 en suelo-sedimentos.

Figure 3. Biplot CP1-CP3 in soil-sediments.

Tabla 3. Contenidos de As, Na, Fe tot, Fe ox en la fase sólida de los suelos-sedimentos de la cuenca de A^o El Divisorio

Table 3. Contents of As, Na, Fe tot, Fe ox in the solid phase of soil-sediments in the basin of El Divisorio stream.

	Subcuencas	Contenidos máximos	Contenidos mínimos
As ppm	Superior	12,2	5,8
	Media-inferior	20,7	5,1
Na %	Superior	2,28	1,02
	Media-inferior	2,13	0,91
Fe tot %	Superior	3,99	2,07
	Media-inferior	4,99	3,17
Fe ox ppm	Superior	414,75	36,75
	Media-inferior	1053,5	63,00

ellos, lo que obedecería a la participación de ambos componentes en la fracción fina de los suelos estudiados. En condiciones oxidantes, el arsénico está presente como arsenato (As:V) adsorbido a los óxidos de hierro y también conformando iones complejos (Nicolli *et al.*, 2012). La disponibilidad del As ligado a los componentes amorfos y microcristalinos de Fe es un importante factor de control de su biodisponibilidad en el agua y en los cultivos (Tang *et al.*, 2007). Los óxidos de Fe tienen una alta capacidad para fijar As limitando su biodisponibilidad en el agua, sin embargo, el Fe ejerce un rol pivotante en la realidad del As. En el sistema sedimento-suelo-agua, la fracción óxidos de Fe ligado al As puede funcionar como una fuente o un sumidero de As pues su movilidad y transferencia a los sistemas hídricos está afectada por la distribución proporcional del As en cada una de las subfracciones del Fe (cristalino, microcristalino, amorfo), la valencia del As, la hidroquímica y otros factores ambientales (Chuaping *et al.*, 2015; Aredes *et al.*, 2012; Giles *et al.*, 2011; Mamindy-Pajany *et al.*, 2011; Youngran *et al.*, 2007).

Acuífero freático: hidroquímica

Los acuíferos del sur pampeano están incluidos en secuencias de varios cientos de metros de sedimentos clásicos, los que conforman un sistema acuífero multicapa interconectado. El contexto geológico para el área estudiada se sintetiza en la Tabla 4.

El sistema hidrológico comprende una capa de sedimentos pelíticos impermeables localizados en la base (Formación Paraná: arcillas verdes; Mioceno; acuícludo), suprayacida por espesos depósitos heterogéneos de sedimen-

tos lóesicos eólicos y loessoides retrabajados de la Formación Pampeano (Plio-Pleistoceno) y Post-Pampeano (Holoceno), en las que se intercalan horizontes cálcicos y petrocálcicos. La Formación Pampeano aloja en la base un acuífero y, más cercano a la superficie, un acuífero freático recargado a partir de las precipitaciones (Paoloni *et al.*, 2002; Nicolli *et al.*, 2012). Los procesos de erosión-sedimentación sincrónicos con los cambios climáticos ocurridos particularmente durante el Cuaternario, y especialmente en el Holoceno, modelaron las cuencas fluviales e influyeron en sus regímenes hídricos. El mayor impacto de los climas áridos queda reflejado más notablemente en aquellas zonas que al presente evolucionan en las fajas semi-áridas y subhúmedas. El clima en función de la distribución de las precipitaciones y de la extensión de los ciclos húmedos y secos, la composición química del suelo-sedimento y el tiempo de residencia del agua influyen en la variabilidad espacio-temporal de la hidroquímica del acuífero (Blanco *et al.*, 2006).

Tabla 4. Contexto geológico en la Cuenca del Arroyo El Divisorio.

Table 4. Geological context in El Divisorio brook basin.

POSICIÓN EN EL PAISAJE	LITOLOGÍAS
Interfluvios	Loess eólico Pampeano coronado por tosca y Postpampeano
Laderas de valle	Sedimentos eólicos recientes
Desembocadura y descarga	Sedimentos loess derivados y aluviales del A ^o . El Divisorio y del fondo del Embalse Dique Paso de las Piedras

Las concentraciones de Na en las aguas freáticas oscilaron entre 17 y 474 mg L⁻¹, el pH varió entre 6,8 y 8,9, en tanto, el HCO₃⁻ arrojó valores entre 146,4 y 714,9 mg L⁻¹ (Tabla 5). De acuerdo a Riverside (Depto. de Agricultura-USA), las aguas freáticas calificaron como sódicas bicarbonatadas, alcalinas y ligeramente duras (Espósito, 2014). El 97,3% de las aguas freáticas registraron As superior al límite de referencia en el rango 10 - 110 µg L⁻¹, los que coexisten con otros elementos traza perjudiciales B (120-1,420 µg L⁻¹), F (200-4,880 mg L⁻¹) y V (40- 800 µg L⁻¹). Las concentraciones más elevadas de As se vincularon con incrementos en el contenido de Na, pH variable desde neutro hasta moderadamente alcalino y predominio del HCO₃⁻ y, al igual que en otras áreas de la llanura pampeana, la distribución espacial intracuenca muestra una amplia variabilidad (Smedley & Kinniburgh, 2002; Nicolli *et al.*, 2012).

Si bien las concentraciones fueron elevadas para toda la cuenca, los mayores excesos indicadores del deterioro de la calidad del agua correspondieron a los sectores de la cuenca media-baja. La distribución geográfica del As en la fase acuosa muestra que el riesgo por concentraciones excesivas se incrementa hacia el sur en el sentido general del flujo y se extiende hacia el sudeste con los valores más altos en adyacencias de la descarga del acuífero y la desembocadura del arroyo en el Embalse Paso de las Piedras (Díaz *et al.*, 2014).

Tabla 5. Rango de valores de pH y concentraciones de As, B, F, V y HCO₃ (mg L⁻¹) en el agua subterránea de la cuenca del Aº El Divisorio.
Table 5. Range of pH values and As, B, F, V and HCO₃ concentrations (mg L⁻¹) in phreatic groundwaters in El Divisorio stream basin.

	Subcuencas	Máximos	Mínimos
As	Superior	0,09	0,01
	Media-inferior	0,12	0,01
B	Superior	0,88	0,12
	Media-inferior	1,42	0,60
F	Superior	3,21	0,20
	Media-inferior	6,60	0,67
V	Superior	0,80	0,04
	Media-inferior	0,80	0,14
HCO ₃	Superior	646	146
	Media-inferior	715	431
pH	Superior	8,1	6,8
	Media-inferior	8,3	7,2

CONCLUSIÓN

La variabilidad intracuenca de la geodisponibilidad de As, Na, Fe_{total} y Fe_{ox} en la fase sólida de los sedimentos y materiales parentales de tipo loessico retransportados respondería a la dinámica sedimentaria (eólica y aluvial) conducente al transporte en suspensión y posterior deposición de los minerales portadores en distintas posiciones de la cuenca del Arroyo El Divisorio. Los procesos pedogenéticos de oxidación contribuyen a la segregación de hierro en su forma oxidada (Fe_{ox}) constituyente de la fracción arcilla. Las reacciones de hidrólisis de silicatos, reacciones redox y adsorción-desorción en el suelo controlan la liberación de As geodisponible en la estructura cristalina y su posterior concentración en la fase acuosa en función del tiempo de residencia del agua. La distribución de los contenidos de As intracuenca fue comparable y tuvo un ligero incremento hacia la sección media inferior. En tanto, la mayor proporción de Na en las áreas de la cuenca superior respecto del tramo inferior de la cuenca respondería a un mayor contenido de plagioclasas calcosódicas entre los constituyentes minerales integrantes de la fase sólida. El Fe_{total} (fracción arena + arcilla) y Fe_{ox} no estuvieron correlacionados y sus contenidos fueron mayores hacia la cuenca media-inferior a raíz del transporte (Fe_{total}), y la meteorización con subsecuente oxidación (Fe_{ox}). En función de las características del medio geoquímico, la intervención de los Fe_{ox} en los procesos de adsorción-desorción controla los niveles de As liberado a la fase acuosa.

La extracción del ión As y otros elementos de la fase cristalina elevó su concentración en solución hasta valores excesivos para la totalidad de la cuenca, los que se incrementaron longitudinalmente en el sentido de circulación del agua subterránea y resultaron aún más elevados hacia la descarga del acuífero coincidente con las áreas de la cuenca baja, comprobándose en este caso una concordancia entre As excesivo en el agua y los contenidos relativamente más altos en la fase sólida en el sentido del flujo. La variabilidad espacio-temporal del ión As y de la toxicidad asociada respondería a un mayor tiempo de residencia del agua en contacto con las litologías del acuífero y al desarrollo subsecuente de hidrólisis de silicatos, de procesos óxido-reducción, de adsorción-desorción y de formación de iones complejos en la fracción fina (<2 µm) de suelos y sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCYT, al CONICET y a la SeCYT-UNS por el aporte de los subsidios destinados al desarrollo de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Amiotti, N; MdelC Blanco & LF Sanchez. 2001. Complex pedogenesis related to differential aeolian sedimentation in microenvironments of the southern part of the semiarid region of Argentina. *Catena* 43: 137-156.
- Armendariz, AL; MA Talano & E Agostini. 2014. Soybean crop exposed to arsenic: A possible risk for the food chain?. Arsenic in the Environment Proceedings, 5th International Congress on arsenic in the environment, Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014), 11-16/5, Buenos Aires, Argentina. 466-468 pp.
- Aredes S; B Klein & M Paulick. 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production* 60: 71-76.
- Blanco, M del C & LF Sanchez. 1994. Mineralogía de arenas en suelos loessicos del sudoeste pampeano, Argentina. *Turrialba* 44(3): 147-159.
- Blanco, M. del C; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino & ME Sequeira. 2006. Content and distribution of arsenic in soils sediments and groundwater environments of the Southern Pampa region, Argentina. *J. of Environ. Toxicology* DOI 19.1002/tox.20219.
- Blanco, M. del C; CE Fiorentino; JD Paoloni & ME Sequeira. 2007. Litologías y calidad de aguas superficiales y subterráneas: incidencia en el hidroarsenicismo de la región pampeana. II Taller sobre Arsénico en aguas: Hacia una integración de las investigaciones. Eds. Galindo G., Nicolli H. nov. 20-24/2007, Paraná, Argentina, 2-6 pp.
- Blanco, M. del C; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino; ME Sequeira; NM Amiotti N; O Bravo; S Díaz & M Espósito. 2011. Partition of arsenic in soils and sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern Pampa region (Argentina). *Environ. Earth Sci.* doi: 10.1007/s12665-011-1433-x.
- Bundschuh, J; A Pérez Carrera & M Litter. 2008 a. Cap 1-.Introducción: Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. Pp 1-3. En: Edit. RED IBEROARSEN-CYTED. Distribución del As en las regiones Ibérica e Iberoamericana.
- Bundschuh, J; H Nicolli; M del C Blanco; y otros dieciséis. 2008 b. Cap. 7. Distribución de arsénico en la región sudamericana. Pp 137-186. En: Edit. RED IBEROARSEN - CYTED. Distribución del As en las regiones Ibérica e Iberoamericana.
- Bustingorri, C & RS Lavado. 2014. Soybean as affected by high concentrations of arsenic and fluoride in irrigation water in controlled conditions. *Agric. Water Manag.* 144: 134-139.
- CAA (Código Alimentario Argentino). 1994. Calidad de aguas de bebida. Cap. E-243, DNPH, Buenos Aires, Argentina. *Chemosphere* 66: 1183-1190.
- Chuanping, LH-Y; Y Chengshuai; L Fangbai; L Xianghua & X Qi Wang. 2015. Arsenic availability in rice from a mining area: is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or a sink? *Environ. Pollution* 199: 95-101.
- Díaz, SL; JD Paoloni; HB. Nicolli; E Schmidt; M del C Blanco; M Espósito; N Amiotti & M Sequeira. 2014. Arsenic and associated trace elements in the solid phase and their interrelationships with the aqueous phase in loessic aquifers of the Southern Pampa, Argentina. In: Arsenic in the Environment Proceedings. Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014). 5th International Congress on Arsenic in the Environment, Buenos Aires, 11-16 de Mayo. 85-87.
- Di Rienzo, JA; F Casanoves; MG Balzarini; L Gonzalez; M Tablada & CW Robledo. InfoStat versión 2013. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>
- Espósito M. 2014. Hidrología e hidroquímica de la Cuenca del Arroyo El Divisorio, prov. de Buenos Aires. Tesis Doctoral, Univ. Nac. del Sur. Bahía Blanca, Argentina. 214 pp.
- Espósito, M; ME Sequeira; JD Paoloni & NM Amiotti. 2008. Análisis morfológico de la cuenca endorreica de El Divisorio, Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires: V Jornadas Interdisciplinarias del Sudoeste Bonaerense: Ambiente y recursos naturales del sudoeste bonaerense: Producción, contaminación y conservación. 20-22 de Agosto, Bahía Blanca.
- Espósito, M; JD Paoloni; ME Sequeira; NM Amiotti & M del C Blanco. 2010. Natural contaminants (As, B, F and V) in the El Divisorio brook basin, tributary of Paso de las Piedras reservoir source of water provision to urban centers at the southern pampa plains, Argentina. *J. Environ. Protection* . Vol 2(1): 97-108.
- Giles, D; M Mohapatra; TB Issa; S Anand & P Singh. 2011. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic of water. *Journal of environmental Management* 92(12): 3011-3022.
- Gonzalez Uriarte, M. 1984. Geomorfología de la porción continental que rodea a la Bahía Blanca, Actas X Congr. Geológico Argentino, S.C. de Bariloche, Argentina, 3: 556-576.
- Luque, JA; JD Paoloni & GA Bonorino. 1979. Estudio Hidrológico e Hidrogeológico de la Cuenca del Río Sauce Grande. Publicación interna de los Dptos. de Cs. Agrarias y Cs. Naturales, Univ. Nac. del Sur. Serie Hidrológica N° 3. 1-64.
- Mamindy-Pajany, Y; Ch Huerel; N Marnier & M Roméo. 2011. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zerovalent iron: effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination* 281: 93-99.
- Mehra, OP & ML Jackson, 1960. Iron oxides removal from and clays by dithionite-citrate system buffer with sodium bicarbonate. In: Proceedings of Seven National Conference on Clays Mineral, Swineford, A. Ed. Pergamon Press, Washington DC. 317-327.
- Morrás, H; M del C Blanco & JD Paoloni. 2002. Algunas observaciones sobre el origen del arsénico en sedimentos, suelos y aguas de la región Chaco-Pampeana, Argentina. En: Asoc. Arg. Sed. (ed). II Taller Sedimentología y Medio Ambiente, Buenos Aires, Argentina, Nov. 28-30, 2002. Resúmenes 37-38.
- Nicolli, HB; J Bundschuh; M del C Blanco; O Tujchneider; H Panarello; C Dapeña & J Rusansky. 2012. Arsenic and associated trace elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *The Science of the Total Environment* 429(1): 36-56.
- Nicolli, HB; J Bundschuh; M del C Blanco & JE Rusansky. 2014. Sources, mobilization and concentration of arsenic and associate trace elements in aquifers from the Chaco-Pampean plain, Argentina One Century of the Discovery of Arsenicosis in Latin America (1914-2014) / Un Siglo del Descubrimiento de la Arsenicosis en América Latina (1914-2014).

- Nriagu, JO. 1994. *Arsenic in the Environment, Part I, Cycling and characterization*. New York. John Wiley and Sons Inc. 430 pp.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 1995. *Guías para la calidad del agua de bebida*. 2^{da} Edic. Guidelines for drinking water quality. 2nd Edition, I. pp 43-45.
- Paoloni, JD; R Vazquez & CE Fiorentino. 1988. La topografía y la variación de las precipitaciones y los escurrimientos en el Sistema de Ventania. Segundas Jornadas Geológicas Bonaerenses, Bahía Blanca. Actas, 651-661.
- Paoloni, JD; CE Fiorentino; M Sequeira & N Echeverría. 2002. Spatial variability and concentration of Arsenic in the groundwater of a region in the southwest Buenos Aires province, Argentina. *J. Soil and Water Conserv.* 55: 436-438.
- Quintero, C. 2015. Arroz: Argentina producirá granos cuyo contenido de arsénico no suponga riesgo para la población. <http://argentinainvestiga.edu.ar> (fecha de consulta: 13 de Julio 2015).
- Rankama, K & Th G Sahama. 1962. *Geoquímica*. Ediciones Aguilar SA. Seg. Edición. 250 pp.
- Smedley PL & DG Kinniburgh. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochemistry* 17: 517-568.
- Soil Survey Staff. 1993. *Soil Survey Manual*. USDA. Handbook N° 18. Washington DC. 437.
- Tang, XY; YG Zhu; XQ Shan; R McLaren & J Duan. 2007. The ageing effect on the bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China.
- U.S.E.P.A. (U.S Environmental Protection Agency). 1994. *Integrated Risk Information System-Online*. Cincinnati, Ohio, Criteria and Assessment office. En: *IPCS (Integrated programme on Chemical Safety)*. 1998. *Environmental Health Criteria* 204. Boron.
- Violante, A & M Pigna. 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate of different clay minerals and soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1788-1796.
- Wenzel, WW & WEH Blum. 1992. Fluoride speciation and mobility in fluoride contaminated soils and minerals. *Soil Science* 153: 357-364.
- Xie, ZM & R Naidu. 2006. Factors influencing bioavailability of arsenic to crops. *In: Managing arsenic in the environment, from soil to human health*. Eds. Naidu R, Smith E, Owens G, Bhattacharya P, Nadebaum P. CSIRO Publishing. 223-234.
- Youngran, J; M Fan; S Singh; Ch Chuang; B Saha & JH van Leeuwen. 2007. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic (v) adsorbents. *Chem. Eng. and Process. : Proc. Intensification*, 46(10): 1030-1039.