
**Arsénico y flúor en aguas subterráneas en la planicie sudoccidental de Córdoba.
Un problema ambiental analizado desde la perspectiva hidrogeológica**

Bécher Quinodóz Fátima^{1,2}; Mónica Blarasin²

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

²Universidad Nacional de Río Cuarto, Facultad de Ciencias Exactas Físico Químicas y Naturales, Departamento de Geología. Ruta 36 Km 601, Río Cuarto - Córdoba - Argentina.

fbecher@exa.unrc.edu.ar

Recibido: 31 de marzo de 2014

Publicado: 30 de agosto de 2014

RESUMEN

La provincia de Córdoba exhibe diferentes problemas ambientales relacionados con el recurso hídrico, entre ellos los vinculados a la calidad del agua subterránea. El objetivo de este trabajo es realizar la caracterización hidrodinámica e hidrogeoquímica del acuífero libre de un amplio sector de la llanura medanosa sudoccidental de la provincia, estableciendo relaciones con los principales rasgos geomorfológicos, utilizando análisis estadístico para validar el modelo conceptual. En el área, de relieve suavemente ondulado, se identificaron dos ambientes principales: a) Eólico, que presenta viejas dunas longitudinales, con reactivaciones modernas que generaron dunas parabólicas y b) Fluvio-eólico, que intercala sedimentos asociados a paleocanales y antiguos derrames del río Quinto con materiales eólicos. En ambos ambientes se observaron lagunas permanentes/temporarias. Las aguas dulces bicarbonatadas se vincularon a dunas activas o lomas topográficas donde se desarrollan sistemas de flujos locales (recarga reciente de lluvias). Las aguas salobres y saladas, sulfatadas y cloruradas, son más evolucionadas y se consideran resultantes de un largo tránsito de flujos subterráneos regionales. El análisis estadístico en Modo R mostró dos grupos: G_1 , explicando salinización del agua y G_2 la asociación As-F disueltos en aguas con alta alcalinidad y alto pH. En Modo Q quedaron definidos dos grupos: G_1 , que asocia aguas salobres-saladas pertenecientes al ambiente eólico y G_2 que representa aguas más dulces ubicadas en el ambiente fluvio-eólico. Los valores de As y F más bajos se vincularon a aguas de flujos subterráneos locales, pero resultaron altos para consumo humano en toda la región estudiada, por lo que se hace necesario realizar exploraciones más detalladas.

Palabras clave: acuífero, geomorfología, estadística, aptitud del agua.

ABSTRACT

Córdoba province exhibits different environmental problems related to hydrological resources, some of them linked to groundwater quality. The objective of this paper is to show the dynamic and geochemical characteristics of the unconfined aquifer in a large area situated in the Southwest dune plain of Córdoba province, establishing relationships with geomorphological features. Statistical analysis was used for the validation of the conceptual model. The studied area is characterized by an undulated relief where two geomorphological main environments were determined a) The aeolian

environment, with old longitudinal dunes reactivated by modern winds that generate parabolic dunes b) The fluvial-aeolian environment, with old alluvial sediments belonging to the rio Quinto river interstratified with the aeolian deposits. Temporary and permanent lagoons were observed in both environments. Fresh groundwater linked to local flows from modern precipitation recharge was found under the hills and active dunes. The brackish-salty groundwater, of sulfate and chloride type, is the result of long existing regional flows. The R mode multivariate analysis showed two groups: G_1 , which explains groundwater salinity and G_2 which links As and F with pH and alkalinity. The Q mode exhibited also two groups: G_1 comprising brackish-salty groundwater samples in the aeolian environment and G_2 including fresh groundwater samples located in the fluvial-aeolian area. The lowest values of As and F⁻ were related to local groundwater flows. However, they were high for human consumption for the whole studied region, making a more detailed exploration necessary.

Keywords: acuífero, geomorfología, estadística, aptitud del agua

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y UBICACIÓN DEL ÁREA ESTUDIADA

En diversos lugares del mundo, debido a problemas políticos, sociales, económicos y técnicos aparecen dificultades y carencias en la planificación y gestión integrada de los recursos hídricos. La provincia de Córdoba, por su configuración geológica y situación climática es rica en aguas superficiales y subterráneas, sin embargo hay una importante variabilidad espacial y temporal en la disponibilidad, reservas y calidad. Son numerosos los problemas vinculados al agua, por los ciclos secos y húmedos que se suceden, por aspectos relacionados a la composición química, escasa planificación y complicada gestión de los recursos hídricos (Blarasin et al. 2009).

En el Sur de Córdoba, el recurso hídrico más utilizado para todas las actividades es el agua subterránea, en particular la del acuífero libre. Según la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la provincia (SSRH), para el 2002, el origen del agua para diversos usos resultó en un 35 % superficial y 65 % subterránea (Blarasin et al. 2009). Aunque el agua subterránea del acuífero libre es usada casi con exclusividad, en numerosas ocasiones presenta escasa aptitud, por elevados valores de nitratos y microorganismos patógenos, indicadores principales de degradación del recurso como resultado del impacto de actividades humanas. Sin embargo, la escasa o nula aptitud para diferentes usos puede deberse a la presencia de iones disueltos que forman

parte del fondo natural de la calidad del agua, por ejemplo arsénico (As) y flúor (F). El agua disponible en una zona es una oportunidad para el desarrollo de las personas, pero si su calidad es pobre se constituye en una amenaza para el grupo social que, de acuerdo a su vulnerabilidad, tendrá un riesgo dado de contraer enfermedades de transmisión hídrica. El F⁻ en agua de bebida tiene un efecto beneficioso en la salud dental pero cuando se encuentra por encima de los límites admisibles (en el orden de 1,5 mg/L para la mayoría de los países) el consumo en tiempos largos puede generar fluorosis dental y osteopetrosis (García Hoyos 2006). El límite admitido por la SSRH (que es la Autoridad de Aplicación del Código de Aguas de la provincia) concuerda con el establecido en el Código Alimentario Argentino (CAA), y es variable en función de la temperatura media de la zona. Para el Sur de Córdoba, con una temperatura media de 16°C, el límite es de 1,3 mg/l. El exceso de As por encima de valores admisibles genera un mal endémico conocido como Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE), que puede producir enfermedades en la piel e incluso cáncer en órganos (Biaggini et al. 1993). El CAA y la SSRH admiten hasta 10 µg/L, aunque la última permite hasta 50 µg/L como valor aceptable. En noviembre de 2013, una Resolución de la Corte Suprema de la Nación sentó jurisprudencia indicando que el agua de suministro no debe superar los 10 µg/L.

Debido a la existencia de esta problemática típica de la Llanura Chacopampeana, el grupo de Geohidrología de la Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC) realiza estudios desde la perspectiva geológica ambiental para mejorar la calidad de vida de la gente. En relación al agua, se realizan exploraciones hidrogeológicas para definir sus cambios espacio-temporales y encontrar y cuantificar reservas de aguas dulces aptas, de manera de disminuir la amenaza que constituyen a la salud pública las aguas de mala calidad. En los últimos años se han realizado exploraciones para solucionar los problemas de abastecimiento de localidades, como Sampacho, Huinca Renancó y Mattaldi (Blarasin et al. 2012), entre otras.

En el presente trabajo el objetivo es la caracterización hidrodinámica e hidrogeoquímica regional del acuífero libre en la planicie sudoccidental medanosa de Córdoba, estableciendo relaciones con los principales rasgos geomorfológicos, utilizando análisis estadísticos para tratar de validar el modelo conceptual. De esta manera se contará con conocimientos básicos científicos relacionados a la distribución espacial de estos elementos en el agua, disponiendo de bases sólidas para futuras exploraciones de detalle para localidades y o propietarios rurales, de esa región, que a

menudo lo solicitan. El área de estudio (2.400 km²) comprende un amplio sector de la planicie medanosa al Sur del río Quinto, entre Villa Valeria y Del Campillo, Córdoba (Fig. 1).

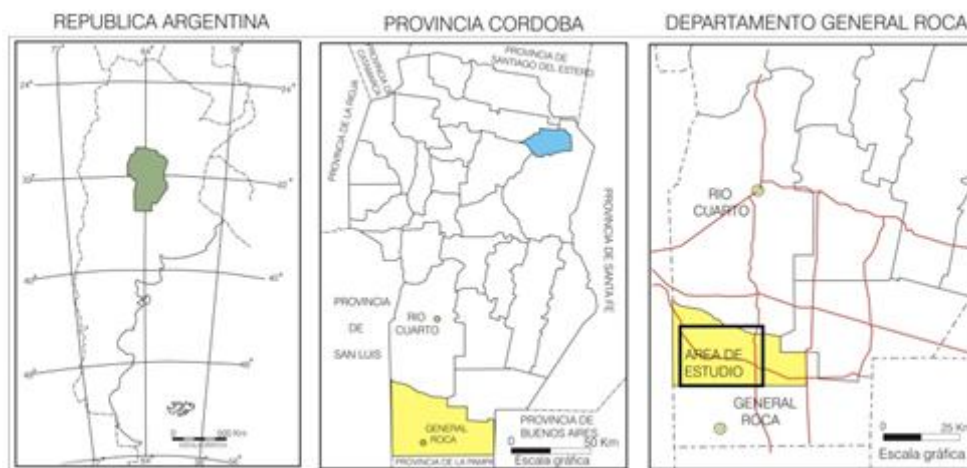


Figura 1. Localización área de estudio.

METODOLOGÍA

Se realizó un estudio a escala regional y se trabajó sobre la base de 4 Hojas topográficas del Instituto Geográfico Nacional (IGN) a escala 1:100.000, de fotografías aéreas y de imágenes satelitales. Se trataron datos climáticos pertenecientes a la serie El Dorado (1948-2012). Se efectuó el estudio geológico-geomorfológico, a través de la descripción de perfiles litológicos aflorantes y procedentes de perforaciones, efectuándose en ambos casos la recolección de muestras de sedimentos para posterior análisis texturales (tamices ASTM, escala Udden-Wendworth), obteniéndose los histogramas con porcentajes de las distintas fracciones granulométricas. Para complementar la tarea de reconstrucción del subsuelo se realizó prospección geoelectrica mediante sondeos eléctricos verticales (SEV) según disposición Schlumberger. Las curvas de resistividad aparente resultantes fueron procesadas con el programa IPI2 Win v 2.0, comparándose los resultados con datos de perforaciones. Para el estudio hidrogeológico se realizó el muestreo de agua subterránea en 25 perforaciones que captan de los primeros 20 m del acuífero libre. Se midieron in situ Conductividad eléctrica (CE), pH y temperatura. Los análisis físico-químicos de las

muestras, siguiendo Standard Methods (1998), fueron realizados en el Laboratorio de Geoquímica del Departamento de Geología-UNRC. Se corroboraron los datos obtenidos en el campo respecto a CE y pH (con electrodo Orion), y se midieron: carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), mediante titulación potenciométrica con electrodo selectivo Orion-Thermo; sulfatos (SO_4^{2-}) por turbidimetría (con centrifuga Macrotronic); cloruros (Cl^-) mediante titulación colorimétrica con nitrato de plata, calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) por titulación colorimétrica con EDTA; sodio (Na^+) y potasio (K^+) por fotometría de llama (fotómetro digital Metrolab 315); arsénico (As) con test semicuantitativo Merck; fluoruro (F^-), nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-) con electrodos de ion selectivo (Orion-Thermo) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) con fotómetro multiparamétrico. As fue corroborado con ICPMS (Plasma inducido acoplado a espectrometría de masas) en el laboratorio ISIDSA (Instituto Superior de Investigación, Desarrollo y Servicios en Alimentos de la Universidad Nacional de Córdoba. La información resultante fue procesada, obteniéndose los mapas de potenciales hidráulicos, de profundidad del nivel freático e hidroquímicos. Por último, se efectuó un análisis exploratorio de datos, de todas las variables consideradas (pH, conductividad eléctrica (CE $\mu\text{S}/\text{cm}$), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , F^- , NO_3^- (mg/L) y As ($\mu\text{g}/\text{L}$)); adicionalmente, se aplicó la técnica multivariada de análisis de conglomerados (Modo R y Modo Q) y se realizaron contrastes para diferencia de medias no paramétricos (pruebas de Kolmogorov - Smirnov y de Mann - Whitney), mediante el programa computacional SSPS (IBM Statistics 21.0).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización hidroclimática

El clima en la zona es de tipo mesotermal subhúmedo-seco, con una precipitación media anual de 605,6 mm, concentrada principalmente en primavera-verano. La serie de precipitaciones anuales (P) analizada fue El Dorado (1948-2012) con un mínimo de 220 mm y un máximo de 1.065 mm. El balance hídrico edáfico seriado, de paso mensual, muestra que entre 58,5 y 100 % de P es devuelto a la atmósfera como evapotranspiración real (Bécher Quinodóz, 2013) Los déficits se producen fundamentalmente en los meses de otoño-invierno y los excesos, variables entre 0 y 210 mm, en primavera-verano, muy condicionados por el comportamiento de las precipitaciones. La tendencia de los excesos hídricos es creciente, fundamentalmente

para los años comprendidos entre 1972-1985 y entre 1998-2004. A partir de 2005 y hasta la fecha, los déficits hídricos se han incrementado (Fig. 2).



Figura 2. Excesos hídricos

Caracterización geológica – geomorfológica

La zona de estudio se ubica geomorfológicamente en la Llanura Medanosa con Dunas Longitudinales (Degiovanni, 2005), presentando un relieve plano a suavemente ondulado, en el que se reconocen, especialmente en el ángulo SO, dunas longitudinales de orientación NO-SE (pendientes inferiores al 2 %), con médanos resultantes de reactivaciones modernas de orientación NE-SO, coincidentes con la dirección de los vientos actuales. Se observan paleocanales y antiguos derrames del río Quinto, como así también áreas deprimidas (asociadas a antiguos corredores de deflación), ocupadas en épocas de mayor humedad por lagunas permanentes y/o temporarias. El afloramiento del nivel freático en ciertas épocas y la posterior evaporación en períodos más secos generan eflorescencias salinas. En el área se identificaron dos grandes ambientes geomorfológicos: I- Ambiente Fluvio-Eólico y II- Ambiente Eólico, identificándose subunidades que se muestran en la Fig. 3. En ambas unidades dominan sedimentos psamo-pelíticos con variable grado de cementación carbonática. En el ambiente fluvio-eólico aparecen subordinadas arenas gruesas y muy localmente gravas, mientras que en el ambiente eólico se destaca la fracción arenas muy finas-limosas y un aumento del porcentaje limo-arcilla en las áreas deprimidas. Mineralógicamente dominan cuarzo, feldespatos y anfíboles e importante cantidad de vidrio volcánico (Bécher Quinodóz, 2013).

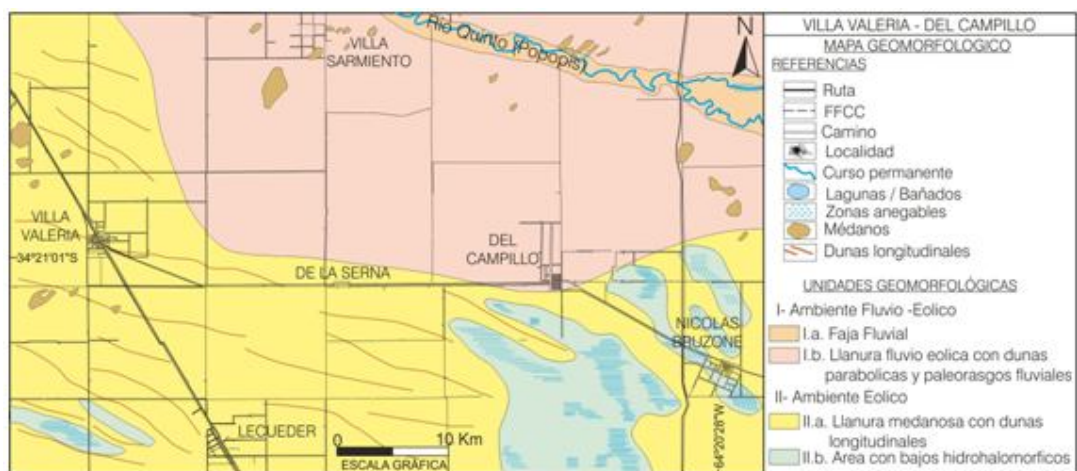


Figura 3. Mapa geomorfológico.

Caracterización hidrogeológica

El estudio de la geología superficial, de los perfiles expuestos, el inventario de perforaciones de profundidades variables y los resultados e interpretaciones de los sondeos eléctricos verticales (SEVs) permitieron generar un modelo hidrogeológico preliminar del subsuelo. En los perfiles hidrogeológicos A-A' y B-B' (Fig. 4), se muestran las principales características del subsuelo, pudiendo observarse un amplio dominio de sedimentos finos (arenas muy finas limosas), aunque se reconocen cambios faciales de materiales más cementados o más gruesos que a una escala local implican anisotropías desde el punto de vista hidráulico, especialmente en el ámbito de la faja fluvial del río Quinto y áreas de derrame (Fig. 5a). El acuífero estudiado es el libre, el cual exhibe cierta homogeneidad, dado el dominio de sedimentos finos (arenas muy finas limosas), reconociéndose que, si bien la moda de arenas muy finas dominan en general (Fig. 5b), los sectores medanosos tienen proporciones de 10-20 y hasta 37,2 % de arenas finas, lo que mejora la permeabilidad.

En el sector se realizaron ensayos de bombeo en el ámbito de Villa Valeria y Villa Sarmiento, para determinar los parámetros hidráulicos del acuífero. Los ensayos fueron realizados mediante el método de Jacob, bajo régimen de no equilibrio, a caudal constante (Bécher Quinodóz, 2013). En el caso de Villa Valeria el ensayo de bombeo permitió obtener los siguientes valores: Transmisividad (T) de 68 m²/día, Conductividad Hidráulica (K) de 4,5 m/día y Coeficiente de Almacenamiento (S) o porosidad efectiva del orden de 14 %. Para Villa Sarmiento el ensayo de bombeo

permitió obtener los siguientes valores: K 3,70 m/día, T de 56 m²/día y S del orden del 16 %.

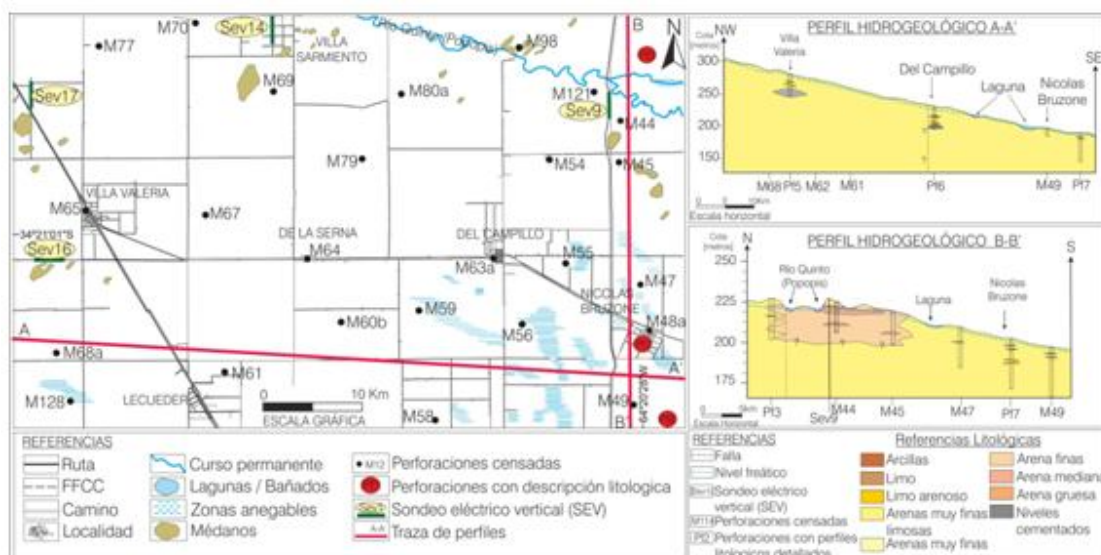


Figura 4. Área de estudio. Ubicación de perfiles hidrogeológicos.

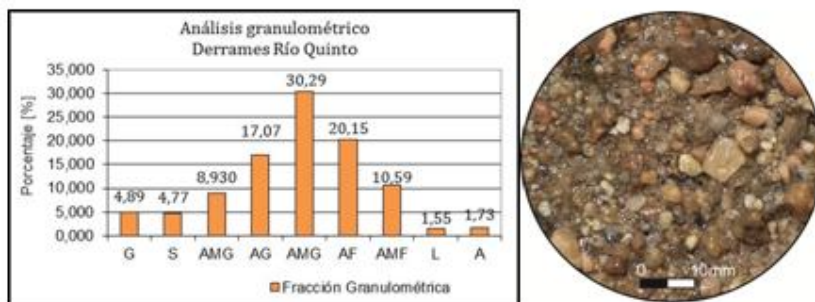


Figura 5a. Análisis Granulométrico. Derrames río Quinto.

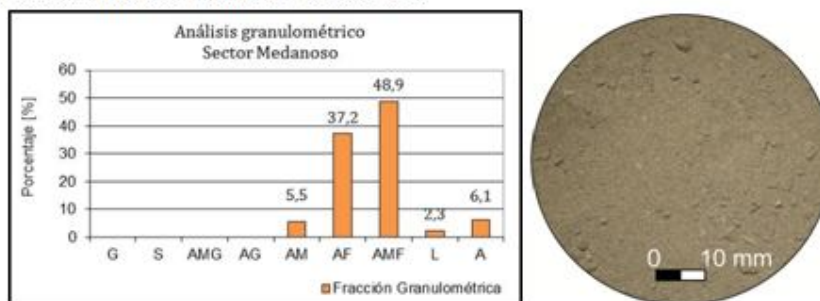


Figura 5b. Análisis Granulométrico. Sector Medanoso Villa Sarmiento.

Caracterización hidrodinámica

El acuífero freático se caracteriza por una dirección de escurrimiento general NO-SE, paralela a la traza del río Quinto. La superficie freática presenta morfología suavemente ondulada en el sector SE a casi planar en el sector centro. La traza de las líneas de flujos de la Fig. 6, indican que, en su mayor parte, el sector se comporta como un área de tránsito del flujo subterráneo procedente del sector occidental (provincia de San Luis), mientras que en el extremo SE los bajos topográficos actúan como zonas de descarga del acuífero libre (IIB- Área con bajos hidrohalomórficos). Los gradientes hidráulicos calculados son muy bajos del orden de 0,1%. A partir de los gradientes y K calculadas, las velocidades reales de escurrimiento del agua subterránea son de 0,04 m/d (en ambiente más plano, sector centro) y 0,25 m/d (en campos de dunas del SO y NO). Si bien en el mapa hidrodinámico regional de la Fig. 6 no se perciben, trabajos de detalle (Bécher Quinodóz, 2013) muestran flujos locales o activos en sectores medanosos o lomas topográficas.

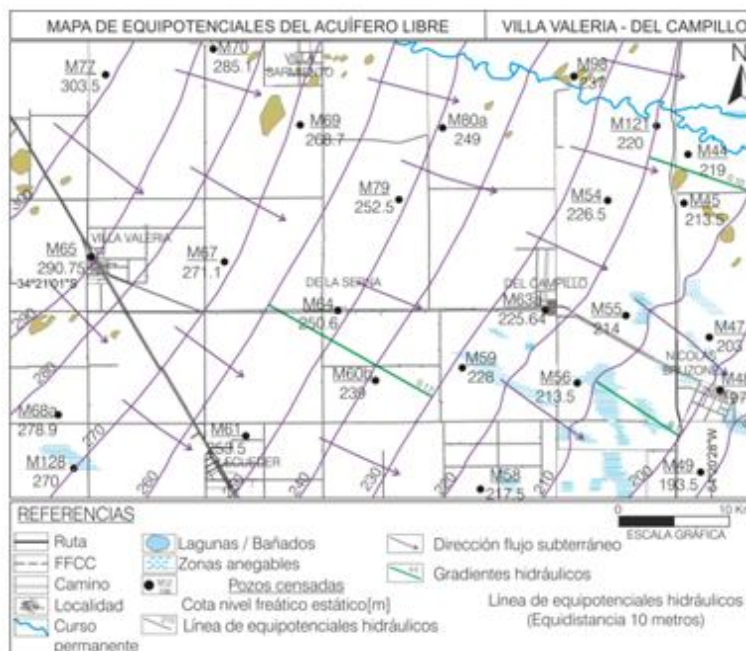


Figura 6. Mapa de líneas equipotenciales del acuífero libre. Año 2013.

Las fluctuaciones del nivel freático en la región están vinculadas fundamentalmente a la recarga efectiva que llega al acuífero a partir de las precipitaciones. En concordancia con las disminuciones de P y los excesos hídricos del balance, puede

indicarse que en los últimos 7 años, en el área se han producido descensos de los niveles freáticos, aspecto que se corrobora en la reducción de superficies anegadas y cuerpos lagunares instalados en dunas parabólicas y corredores de deflación de dunas longitudinales.

Caracterización hidrogeoquímica

Los parámetros estadísticos de las variables analizadas para las 25 muestras se exhiben la Tabla 1. La CE presenta un mínimo de 1.056 $\mu\text{S/cm}$ y un máximo de 14.530 $\mu\text{S/cm}$, con una desviación estándar de 4.153,51 (Tabla 1), indicando una gran variabilidad (Fig. 7a).

Tabla 1. Estadísticos descriptivos de las 25 muestras

	Unidades	N	Rango	Mínimo	Máximo	Media	Desv. típ.	Varianza
ph		25	1,5	7,3	8,8	8,2	0,3	0,1
CE	$\mu\text{S/cm}$	25	13.474,0	1.056,00	14.530,00	5.838,20	4.153,50	17.251.662,3
SDT	mg/L	25	9.432,0	739,00	10.171,00	4.086,70	2.907,50	8.453.276,3
CO ₃ ⁻²	mg/L	25	24,2	0,00	24,20	4,40	8,40	70,8
HCO ₃ ⁻	mg/L	25	1.085,0	415,00	1.500,00	883,40	252,10	63.537,4
SO ₄ ⁻²	mg/L	25	2.510,3	65,30	2.575,60	871,90	755,00	570.001,3
Cl ⁻	mg/L	25	3.737,1	34,30	3.771,40	1.184,20	1.173,90	1.756.392,6
Na ⁺	mg/L	25	4.481,3	68,80	4.550,10	1.626,70	1.325,30	1.042.211,07
K ⁺	mg/L	25	194,0	9,10	203,10	39,40	41,20	1.698,4
Ca ⁺²	mg/L	25	93,6	2,40	96,00	39,70	25,80	663,7
Mg ⁺²	mg/L	25	149,3	3,90	153,20	56,70	35,00	1.223,8
As	$\mu\text{g/L}$	25	2.392,0	8,00	2.400,00	494,90	573,50	328.885,2
F ⁻	mg/L	25	14,9	0,50	15,40	4,70	3,30	11,0
NO ₃ ⁻	mg/L	25	1.166,1	2,90	1.169,00	137,80	229,50	52.670,7

En el ambiente fluvio-eólico se observan aguas con salinidades desde 0,7 g/L (dulces), vinculadas a médanos activos localizados en el sector NO y centro, hasta aproximadamente 1,5 g/L en lomas topográficas (asociadas a paleoderrames al Sur del río Quinto y paleocauces al sur de Villa Sarmiento). En el caso del ambiente II (IIa- Llanura medanosa con dunas longitudinales y IIb- Área con bajos hidrohalomórficos) el agua alcanza valores de salinidad de

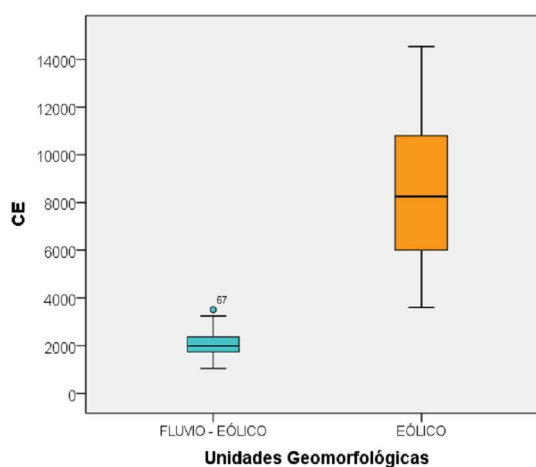


Figura 7.b. Diagramas de caja de CE para ambas unidades geomorfológicas.

2 hasta 10 g/L (salobres-saladas). Las mayores concentraciones se asocian a perforaciones más profundas (15-24 metros).

A partir de estos resultados se realizó un análisis comparativo de la CE del agua, con diagramas de cajas, para las dos grandes unidades geomorfológicas, que corroboran las diferencias entre ambas (Fig. 7b).



Figura 7a. Mapa de Conductividad eléctrica del acuífero libre. Año 2013.

El carácter geoquímico del agua en la zona de estudio (Fig. 8), resultó en un mosaico geoquímico complejo, observándose tipos muy variables, con un 36% de aguas cloruradas sódicas, un 24% de aguas bicarbonatadas sódicas, un 12% de aguas bicarbonatadas cloruradas sódicas y un 16% de aguas cloruradas sulfatadas sódicas. Por su parte las aguas bicarbonatadas magnésica-cálcica, bicarbonatadas sulfatadas sódicas y cloruradas bicarbonatadas sódicas presentan cada una un 4%.

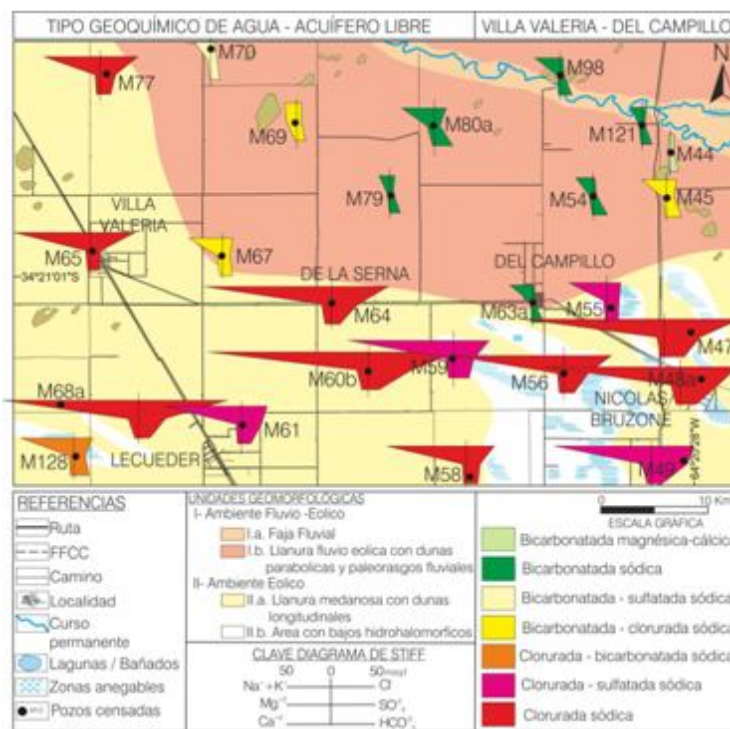


Figura 8. Mapa con Unidades Geomorfológicas y Diagramas modificados de Stiff. Año 2013.

Las aguas bicarbonatadas corresponden a perforaciones cercanas a o ubicadas en médanos activos. Las aguas salobres y saladas, sulfatadas y cloruradas, se corresponden con perforaciones ubicadas en áreas planas, donde dominan menores velocidades del agua (0,06 m/día), dado los sedimentos más finos o bien en áreas deprimidas donde se suman procesos de concentración de sales por evaporación y evapotranspiración. (Bécher Quinodóz et al. 2012, Blarasin et al. 2012).

En toda la zona estudiada hay importantes contenidos de As y F (Fig. 9 y 10). Los antecedentes de su presencia en el acuífero libre para toda la Llanura Pampeana ha sido verificada por anteriores estudios (Blarasin et al. 2005). La amplia distribución espacial encontrada para estos elementos estaría vinculada a la meteorización del vidrio volcánico (Nicolli et al., 1997), componente principal de los materiales eólicos de la región (Blarasin, 1984, Bécher Quinodóz, 2013) y, en el caso del As, también a la desorción a partir de los óxidos de hierro (Smedley et al. 2000), también constituyentes de estos sedimentos.

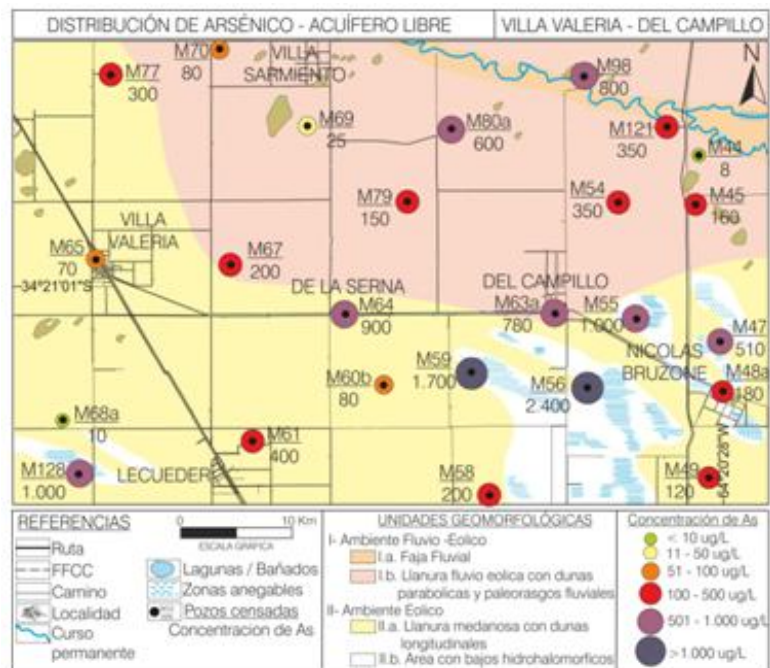


Figura 9. Mapa de distribución de Arsénico. Año 2013.

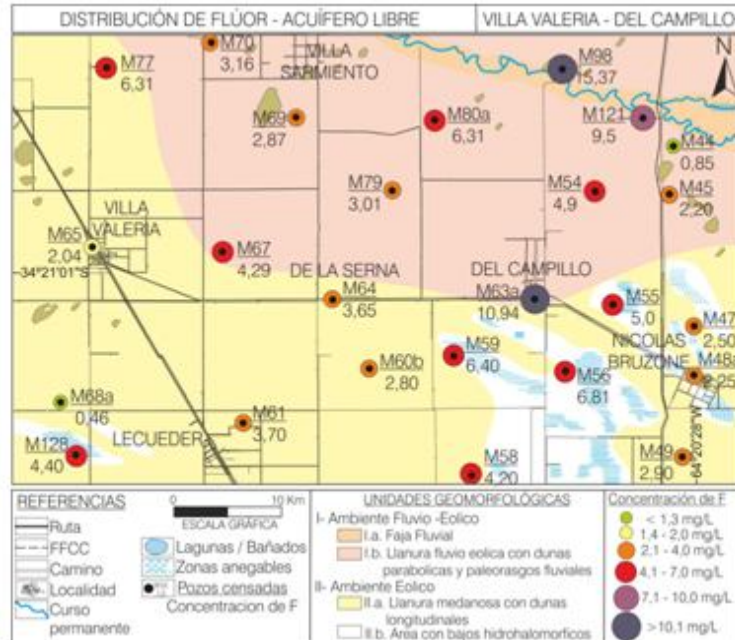


Figura 10. Mapa de distribución de Flúor. Año 2013.

Análisis estadísticos multivariado e inferencial

Se realizó el análisis de agrupamiento (cluster) en Modo R, utilizando las variables pH, conductividad eléctrica (CE $\mu\text{S}/\text{cm}$), HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , F^- , NO_3^-

(mg/L) y As ($\mu\text{g/L}$), previamente estandarizadas para el análisis. El dendrograma de la Fig. 11 permitió identificar dos grupos. G_1 explica la salinización del agua mediante la alta correlación entre la conductividad eléctrica (CE) y los contenidos de Cl^- - Na^+ - SO_4^{-2} , aspecto claramente relacionado a la disolución de estos iones durante el tránsito del agua. Más débilmente enlazado al núcleo anterior se encuentran HCO_3^- , Ca^{+2} - Mg^{+2} y K^+ , iones más vinculados a tipos geoquímicos de agua dulces. Con muy bajo grado de asociación a este grupo aparecen los NO_3^- , dado su origen fundamentalmente ligado a contaminación y menor influencia en el contenido salino del agua. G_2 vincula pH - F^- - As - CO_3^{-2} , revelando la asociación As - F disueltos en aguas con alta alcalinidad y alto pH, situación también observada por otros autores para el Sur de Córdoba (Blarasin et al. 2005; Bécher Quinodóz et al. 2012).

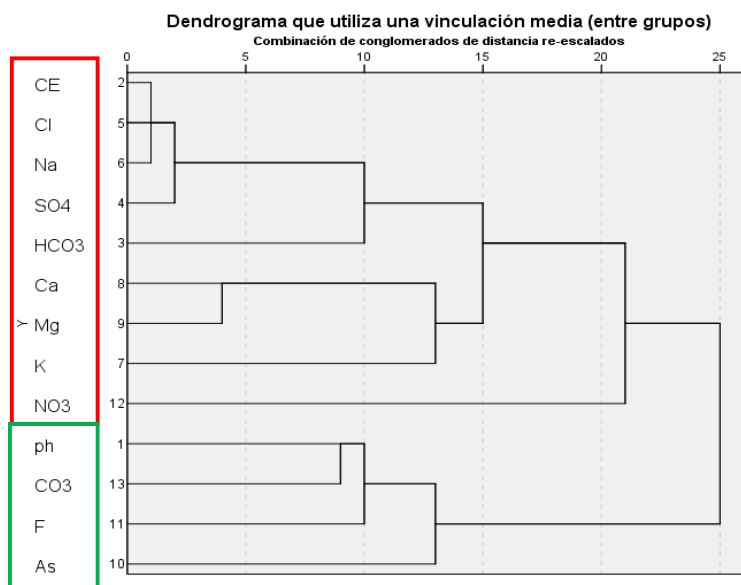


Figura 11. Análisis en Modo R, entre variables.

El análisis en Modo Q, es decir entre observaciones, permitió generar el dendrograma de la Fig. 12, donde se observan dos grupos: el G_1 constituido por muestras que se localizan en el ambiente eólico, con aguas salobres y saladas ($\text{CE} > 3500 \mu\text{S/cm}$) del tipo cloruradas sódicas a mixtas, con el anión cloruro como dominante.

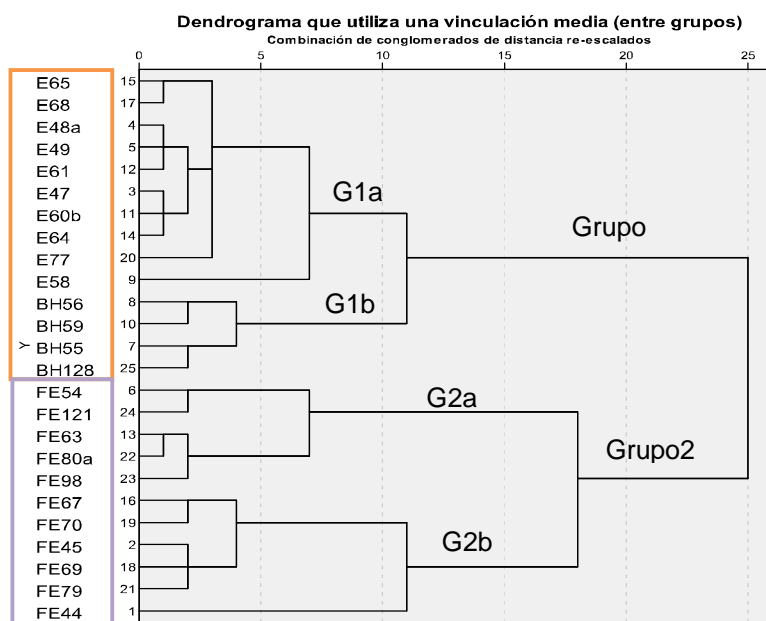


Figura 12. Análisis Modo Q, entre observaciones.

En dicho grupo se visualizan los subgrupos 1^a - 1^b. El 1^a asocia a las muestras cuyas concentraciones de As-F son muy variables, con valores bajos a altos (10 µg/L - 900 µg/L y 0,48 mg/L - 6,3 mg/L, respectivamente), mientras que 1^b, corresponde a las muestras con concentraciones de As-F muy altos (1.000 µg/L - 2.400 µg/L y 4,4 mg/L y 6,8 mg/L, respectivamente), Fig. 9 y 10. El G₂, está conformado por los subgrupos 2^a y 2^b de aguas dulces (CE < 3.500 µS/cm) pertenecientes al ambiente fluvio-eólico. El subgrupo 2^a presenta muestras del tipo bicarbonatadas sódicas, con concentraciones de As y F altos (350 µg/L a 800 µg/L y 4,9 mg/L a 15,37 mg/L, respectivamente), ubicadas en inmediaciones de médanos, mientras que el subgrupo 2^b asocia las aguas del tipo bicarbonatadas o mixtas, con concentraciones de As (8 µg/L a 160 µg/L) y F (0,85 mg/L a 3,16 mg/L) de moderadas a bajas (Fig. 9 y 10).

A nivel poblacional, los contrastes no paramétricos para la diferencia de medias de la CE entre los dos grandes ambientes geomorfológicos, fluvio-eólico y eólico, resultaron estadísticamente significativos al 1% (p<0,001) Tabla 2, 3 y 4.

Tabla 2. Estadísticos de grupo. 1- Fluvio - Eólico. 2- Eólico.

Ambiente Geomorfológico.	N	Media	Desviación tipo	Error típico de la media
CE [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1	11	2.142,1	713,9
	2	14	8.742,1	3.288,8

Tabla 3. Estadístico de contraste^b. Prueba no paramétrica. U de Mann-Whitney.

	CE
U de Mann-Whitney	0,000
W de Wilcoxon	66,000
Z	- 4,215
Sig. asintot. (bilateral)	0,000
Sig. Exacta [2*(Sig. unilateral)	0,000 ^a

b. Variable de agrupación: Ambiente geomorfológico

Tabla 4. Estadístico de contraste^a. Prueba no paramétrica. Z de Kolmogorov-Smirnov

	CE
Diferencias más extremas	
Absoluta	1,000
Positiva	0,000
Negativa	-1,000
Z de Kolmogorov-Smirnov	2,482
Sig. asintot. (bilateral)	0,000

a. Variable de agrupación: Ambiente Geomorfológico

CONCLUSIONES

El estudio hidrogeoquímico dio como resultado aguas con salinidad entre 0,7 g/L (dulces) a 10 g/L (saladas), con tipos geoquímicos desde bicarbonatadas hasta cloruradas sódicas muchas de ellas de carácter aniónico mixto, lo que resulta en un mosaico geoquímico moderadamente complejo. A pesar de esto, es posible detectar una asociación de la calidad de agua con los ambientes geomorfológicos definidos, siendo las más dulces las del ambiente fluvio-eólico y las más saladas las del eólico, aspecto corroborado estadísticamente.

Analizando todas las variables químicas en conjunto, el análisis estadístico multivariado de tipo cluster (Modo Q) permitió corroborar la estrecha relación que existe entre la calidad del agua subterránea y los ambientes geomorfológicos, a partir de los dos grandes grupos encontrados, donde G_1 asocia las muestras pertenecientes al ambiente eólico y G_2 las correspondientes al fluvio-eólico. Además se reconocen dentro de cada grupo, subgrupos cuyas muestras se vinculan en función de las concentraciones de As y F^- . Por otra parte, el análisis en Modo R, permitió identificar

un grupo que explica la salinización del agua (G_1) y otro (G_2) que vincula $As-F^-$ con aguas más alcalinas y de elevado pH.

Las concentraciones de As y F^- se encuentran vinculadas a la litología presente en el área (materiales loésicos con alto contenido en vidrio volcánico), además de estar influenciadas por los gradientes hídricos, que condicionan bajas velocidades del flujo y alto tiempo de contacto agua-sedimento, favoreciendo que dichos elementos se mantengan en concentraciones elevadas en el agua subterránea.

A partir del relevamiento de campo y el tratamiento de toda la información, se concluye que las aguas dulces bicarbonatadas se vinculan a médanos activos o lomas donde se desarrollan sistemas de flujos locales que son el resultado de recarga reciente a partir de precipitaciones. Sin embargo, y con excepción de las muestras 44 y 68a ubicadas en médanos y aptas para consumo, los valores de As y F^- en aguas resultantes de flujos locales, fueron moderados a altos. Por su parte, las aguas salobres y saladas, sulfatadas y cloruradas, son más evolucionadas y se consideran resultantes de un largo tránsito de flujos regionales, procedentes del sector occidental, condicionados por los sedimentos finos dominantes y los bajos gradientes hidráulicos y velocidades del agua, lo que permite un largo tiempo de contacto agua-sedimento y, consecuentemente, procesos que favorecen la transferencia de iones a la solución. Los valores de As y F^- en aguas provenientes de estos flujos regionales resultaron muy altos.

Se corrobora así que las características geomorfológicas (pendientes, tipo de sedimentos del ambiente, etc.), definen aspectos hidrodinámicos (gradientes y velocidad del agua) y consecuentemente las propiedades hidroquímicas fundamentales del acuífero. Dada la alta reactividad agua-sólido para las granulometrías y minerales dominantes, los valores de As y F^- resultaron siempre altos, por lo que se hace necesario realizar exploraciones de mayor detalle en zonas de médanos o lomas con flujos locales, ya que presentan mejor perspectiva para encontrar aguas de mejor calidad, de acuerdo a las experiencias del grupo de trabajo en la región.

Agradecimientos

El trabajo fue subsidiado por, FONCYT y MINCYT-PID 35/08 y SECYT-UNRC.

BIBLIOGRAFÍA

- APHA. 1998. Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th ed. Washington.
- Bécher Quinodóz, F., Blarasin, M. y Cabrera A. 2012. Relación acuífero - lagunas saladas en ambientes medanosos: hidrogeoquímica y modelación numérica. Córdoba Argentina. XI Congreso Latinoamericano de Hidrogeología – IV Congreso Colombiano de Hidrogeología, Cartagena de Indias, Colombia. Resumen extendido N° 122. Acta C.D: 1 - 5.
- Bécher Quinodóz, F. 2013. Implicancias ambientales de las relaciones hidrodinámicas e hidroquímicas entre aguas superficiales y subterráneas en la planicie arenosa del Sur de Córdoba. Argentina. 3° Informe Doctorado UNRC. 70 p.
- Biaggini, R., Salvador, M., de Qüerio, R., Torres, C., Biaggini, M. y Diez, A. 1993. Hidroarsenicismo crónico. Casos diagnosticados en el período 1972 - 1993. Arch. Arg. Dermat. 1995; 45: 47 - 52.
- Blarasin, M., 1984. Hidrología subterránea de la zona de Laguna Oscura. Córdoba. Tesis de Lic. UNRC. Inédito. 150 pág.
- Blarasin, M., Degiovanni S., A. Cabrera y M. Villegas, 2005. Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: Una Perspectiva Geoambiental. ISBN 950-665-350-141-152. Ed. UNRC.
- Blarasin M., Cabrera, A., Matteoda, E., Giuliano, Albo J. y J. Felizzia, 2009. Arsénico y Flúor en el agua subterránea en el Sur de Córdoba (Argentina), aspectos geoquímicos, conflictos de uso y gestión del recurso. Temas emergentes en la gestión de aguas subterráneas. Ed. Benavente y Díaz Pág. 115 - 134. ISBN: 978-987-23936-5-6.
- Blarasin, M., Cabrera, A., Bécher Quinodóz, F., Felizzia, J. y Giuliano Albo, J. 2012. Exploración hidrogeológica en el entorno de la localidad de Mattaldi. Trabajo de extensión solicitado por la Cooperativa de Obras y Servicios Públicos de Mattaldi. 30 pág.
- Código Alimentario Argentino, 1994. Res.494/94. Bol. Of. N° 27.932, 1a Sección. Art. 982 modif. www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf
- Degiovanni, S. 2005. Geomorfología Regional. En "Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: Una Perspectiva Geoambiental". Universidad Nacional de Río Cuarto. Pág. 19 – 29.

- García Hoyos, F. 2006. Eliminación renal de flúor tras la aplicación de productos tópicos fluorados utilizados en la prevención de caries dental en el niño. Tesis Doctoral (inédita). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Odontología Departamento de Estomatología IV (Profilaxis Odontopediatría y Ortodoncia).
- Nicolli H., Smedley P. y J. Tullio, 1997. Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As y otros oligoelementos en el Norte de La Pampa. Congreso Internacional del Agua. Bs. As. III: 40.
- Smedley, P., D. Macdonald, H. Nicolli, A. Barros, J. Tullio & J. Pearce. 2000. Arsenic and other quality problems in groundwater from Northern La Pampa province, Argentina. Nottingham. TR WC/99/36. British Geological Survey. 176 pág.