

PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS DE LIBERACIÓN DE ARSÉNICO EN LA CUENCA DEL ARROYO CLAROMECÓ, PROVINCIA DE BUENOS AIRES

ARSENIC-REALISING HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN THE CLAROMECÓ CREEK BASIN, BUENOS AIRES PROVINCE, ARGENTINA

Matías Maino ⁽¹⁾, Sebastián Dietrich ⁽²⁾, Greta Ríos ⁽³⁾ y Pablo Weinzettel ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Instituto de Hidrología de Llanuras “Eduardo Jorge Usunoff”. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Azul, Buenos Aires

e-mail: matiasmaino@ihlla.org.ar. ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-4034-8082>

⁽²⁾ Instituto de Hidrología de Llanuras “Eduardo Jorge Usunoff”. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Azul, Buenos Aires

e-mail: seabdietich@ihlla.org.ar. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7937-4061>

⁽³⁾ Instituto de Hidrología de Llanuras “Eduardo Jorge Usunoff”. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Azul, Buenos Aires

e-mail: gretarios@ihlla.org.ar. ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-1836-9147>

⁽⁴⁾ Instituto de Hidrología de Llanuras “Eduardo Jorge Usunoff”. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires. Facultad de Agronomía, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Azul, Buenos Aires

e-mail: paw@ihlla.org.ar. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9816-0082>

RESUMEN

Se realizó un estudio hidrogeoquímico regional en la cuenca del Arroyo Claromecó, Provincia de Buenos Aires. Esta región se caracteriza por la presencia de aguas subterráneas con concentraciones de arsénico (As) que exceden, incluso, el límite provincial de 50 ppb establecido por la ley 11820. A partir de análisis químicos de las muestras tomadas a lo largo de toda la cuenca del acuífero Pampeano, se interpretaron los principales procesos hidrogeoquímicos actuantes. Dicha interpretación se realizó a partir de diferentes gráficos bivariados complementados con análisis multivariados, de lo cual se desprendió la siguiente agrupación de muestras: el grupo 1 quedó conformado por aquellas muestras con bajas concentraciones de As, mientras que el grupo 2 se caracteriza por altas concentraciones de As, altos pH pero bajos valores de Na^+ y HCO_3^- . Finalmente, el grupo 3 también presenta altas concentraciones de As, acompañado de altos niveles de Na^+ y HCO_3^- , pero bajos pH. Se interpretó que los principales procesos que intervienen en la liberación de As son el efecto de contra-ion, la desorción competitiva con HCO_3^- y la fuerza iónica. Estos procesos actúan de manera desigual en las diferentes partes de la cuenca pero en forma simultánea, lo que sigue confirmando la complejidad de la movilidad del As en el agua subterránea del acuífero Pampeano.

Palabras clave: Acuífero Pampeano, Efecto de Contra-ion, Desorción Competitiva con HCO_3^- , Fuerza Iónica, Loess.

ABSTRACT

A hydrogeochemical study was performed in the Claromecó Creek basin, Buenos Aires province. This region is featured by groundwaters with arsenic (As) concentrations that exceed the allowed provincial limit of 50 ppb. Based on the chemical analysis of samples distributed all along the basin and extracted from shallowest Pampean aquifer, the main hydrogeochemical processes were addressed. Such processes were interpreted mainly from bivariate plots and multivariate analysis. Samples were divided into three groups. Group 1 is the one with the lowest concentrations of As whereas group 2 is characterized by high As concentrations, high pH and low concentrations of Na^+ and HCO_3^- . Finally, group 3 also presents high As contents but lower pH and high values of Na^+ and HCO_3^- . The processes that promote the release of As from the sediments in this aquifers were interpreted as the counter-ion effect, the competitive desorption by HCO_3^- and the ionic strength. These processes act with different intensity in different parts of the basin but simultaneously. This fact confirms the complexity of studying As release in this type of environment.

Keywords: Pampean Aquifer, Counter-ion Effect, Competitive Desorption by HCO_3^- , Ionic Strength, Loess.

INTRODUCCIÓN

El consumo de agua con altos tenores de arsénico (As) en forma crónica es una problemática de salud que afecta a millones de personas en todo el mundo (Bundschuh et al., 2020). Argentina no está exenta de dicha problemática, y ya en el año 1918, el Dr. Ayerza (Ayerza, 1918) daba la primera descripción detallada de la enfermedad que denominó hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), que se producía como consecuencia de la ingesta prolongada de aguas con altas concentraciones de As. A partir de allí, el tema ha cobrado una gran relevancia y ha sido abordado desde enfoques muy diversos lo que se refleja en la gran cantidad de artículos e informes [por ejemplo, Litter et al. (2019) y las citas dentro del mismo]. Diferentes investigaciones han estimado que el número total de personas potencialmente afectadas en Argentina es de aproximadamente 3.4 millones de habitantes (Podgorski y Berg, 2020). En particular, la llanura Chaco-pampeana, cuya extensión es de 1106 km², concentra prácticamente la totalidad de estos potenciales afectados, dado que los acuíferos presentan concentraciones de As que, en muchos casos, superan los 50 µg/l (Bundschuh et al., 2012, entre otros). La ingesta crónica del As puede traer asociadas diferentes problemáticas, entre las cuales se han reportado diferentes tipos de cáncer, particularmente el de pulmón (Bardach et al., 2015).

Desde el punto de vista geoquímico, cabe destacar el trabajo de Nicolli et al. (1989), como uno de los primeros en intentar dilucidar el origen del As y también del flúor (F) en el acuífero Pampeano del sur de Córdoba a partir del estudio de la composición elemental de los sedimentos, discriminando incluso el vidrio volcánico. No obstante, la comprensión de la distribución del As en el agua subterránea y los procesos actuantes no está del todo resuelta, debido a la compleja interacción entre los diferentes procesos hidrogeoquímicos que intervienen, sumado a las condiciones locales, muchas veces difíciles de determinar [por ejemplo, Blanco et al. (2012), entre muchos otros].

Además del vidrio volcánico como término fuente, existen otros minerales presentes en el loess cuya disolución también podría poner al As en solución. Entre ellos pueden nombrarse algunos minerales máficos (Blanco et al., 2006; Blanco et al., 2012; Vital et al., 2018) y, en menor medida, la fluorapatita (García et al., 2014). Además, los horizontes petrocálcicos también podrían ser potenciales términos fuentes de As, a juzgar por los hallazgos de Limbozzi (2011), Giménez et al. (2013), Puccia et al.

(2015), Vital et al. (2019) y Cacciabue et al. (2022).

Por otro lado, los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en la superficie de algunos minerales son de especial importancia para la movilidad de este ion. Entre ellos se destacan la movilización por efecto de contra-ion (Scanlon et al., 2009; Raychowdhury et al., 2014), la desorción competitiva de As con el ion bicarbonato (Appelo et al., 2002; Bhattacharya et al., 2006; Scanlon et al., 2009), los cambios en las condiciones de pH (Smedley y Kinniburgh, 2002; Smedley et al., 2005; Bhattacharya et al., 2006) y la liberación impulsada por el aumento de la fuerza iónica, asociada a la salinización (Raychowdhury, 2014; Nicolli et al., 2012). Este último fenómeno se ve potenciado en aguas con mayor tiempo de flujo, típicas de las zonas de descarga (Blanco et al., 2006).

El efecto de contra-ion ha sido estudiado en experimentos de laboratorio por Masue et al. (2007), quienes demostraron que la adsorción de As sobre óxidos metálicos, particularmente de hierro (Fe) y aluminio (Al), puede disminuir drásticamente en agua casi neutra a alcalina, al sustituir la solución de CaCl₂ por una solución de NaCl. Este fenómeno ocurre debido a la reducción en las cargas superficiales positivas en los óxidos metálicos hidrosolubles, cuando el Ca bivalente es reemplazado por el Na monovalente. Como resultado una superficie con mayor concentración de Na monovalente, tiene una menor capacidad de adsorción al arseniato, que está cargado negativamente. Este efecto puede deducirse a partir de una relación lineal positiva entre el As en solución y la relación $\text{Na}/(\text{Ca})^{\frac{1}{2}}$.

El ion bicarbonato, por su parte, puede formar complejos en la superficie de los hidróxidos de Fe presentes en el loess y sustituir al As de la superficie de los mismos, resultando en su liberación al agua (Appelo et al., 2002; Anawar et al., 2003).

El pH juega un rol preponderante en los mecanismos de adsorción y desorción del As, ya que en distintas condiciones varían las concentraciones de protones (H⁺) o de grupos oxidrilos (OH⁻), los cuales cambian la polaridad de las superficies de los sólidos, a partir del punto de carga cero. El aumento del pH favorece la desorción del arsénico, ya que las superficies se cargan negativamente (OH⁻), lo que disminuye la interacción con las especies de arsénico cargadas negativamente (Stollenwerk, 2003).

El último proceso está relacionado con la disminución de la adsorción de los complejos de esfera externa

debido al aumento de la fuerza iónica, lo que resulta en la liberación de As (Sposito, 2008; Nicolli et al., 2012; Raychowdhury et al., 2014; Scanlon et al., 2009). En muchos casos, este efecto se asocia a las zonas de cuenca baja, donde las aguas han recorrido mayores distancias e incorporado una mayor concentración de iones. Este fenómeno se ve acentuado en ambientes típicos de la llanura Chaco-Pampeana, donde se dan cuencas de baja pendiente y con drenaje deficiente, lo que promueve tiempos de residencia más largos, favoreciendo las reacciones de agua-sedimento, y, en consecuencia, la concentración de As.

De lo anterior se desprende que la movilidad del As en las aguas subterráneas está gobernada por la interacción de diferentes procesos hidrogeoquímicos. Esto hace que el problema del As resulte sumamente complejo y que todavía sea difícil predecir su distribución, especialmente de cara a su extracción destinada a las aguas de consumo.

OBJETIVOS

El presente trabajo se llevó a cabo en la cuenca del Arroyo Claromecó que se encuentra emplazada en la parte sur de la llanura Chaco-Pampeana, en la provincia de Buenos Aires. Para esta zona, numerosos estudios han reportado concentraciones elevadas de As en el agua subterránea del acuífero Pampeano (Weinzettel et al., 2005; Varni et al., 2006; Sierra, 2019; Sosa et al., 2019; Cacciabue et al., 2022). En este estudio se aborda la movilidad del As desde una perspectiva que involucra el entendimiento de los procesos hidrogeoquímicos que llevan a su liberación desde los sedimentos. El sitio elegido puede considerarse como representativo de la llanura pampeana, de modo tal, que el entendimiento que se logre podría ser extrapolable a otros sitios de esta región, considerando, por supuesto, las heterogeneidades locales que pudieran existir en cada caso. El objetivo último de este tipo de estudios es garantizar el suministro de agua segura para la población, en un contexto de demanda creciente y cambio climático.

METODOLOGÍA

Sitio de estudio

El sitio de estudio se muestra en la Figura 1. Regionalmente, se encuentra emplazada en el Positivo Bonaerense (Yrigoyen, 1975) dentro de la Llanura

Interserrana, comprendida entre las provincias geológicas de Tandilia y Ventania (Rolleri, 1975). La llanura interserrana abarca la totalidad del sector denominado Pampa Interserrana (Frenguelli, 1950), la cual incluye las áreas pedemontanas serranas de Ventania y el piedemonte sudoccidental de Tandilia. La cuenca comienza en un alto topográfico llamado Pampa de Juárez o Llanura Interpuesta (García Martínez et al., 2008) y se extiende 130 km hacia el SSE cubriendo una superficie de 3017.18 km² y un perímetro de 285 km (Carbone y Píccolo, 2002), con cotas máximas de 200 msnm.

El basamento cristalino se encuentra conformado por sedimentitas neopaleozoicas de la Fm. Las Tunas, correspondientes al Sistema de Ventania, encontrándose algunos afloramientos en las cercanías de Lumb, Gonzales Chavez, Mariano Roldán y De La Garma (Furque, 1973; Llambías y Prozzi, 1975).

Sobre el basamento se distingue una cobertura sedimentaria compuesta por sedimentos del Neógeno, que incluyen la Fm. Olivos (Camacho, 1967) y la Fm. Paraná (Frenguelli, 1950). También se encuentra la Fm. Barker y la Fm. Vela (Rabassa, 1973) correlacionables con los sedimentos Pampeanos, descritos para la cuenca del Salado (Fidalgo et al., 1983; Gualde et al., 2024). Además, se identifican la Fm. Las Animas y la Fm. Tandileifú (Rabassa, 1973) atribuibles a los sedimentos Post-Pampeanos (Fidalgo et al., 1983). Las Fm. Olivos y Paraná no están presentes en toda la cuenca; al norte de la ciudad de Tres Arroyos, su presencia es mínima o inexistente. En esta área, los Sedimentos Pampeanos se apoyan directamente sobre el basamento constituido por rocas paleozoicas (Weinzettel et al., 2005).

La Fm. Barker yace sobre el basamento y se puede identificar tanto en zonas de divisoria como en los valles fluviales. En las divisorias está compuesta por limolitas castaño rojizas, con abundante carbonato de calcio correspondiente a facies fluviales proximales de tipo fanglomerádicas. Las áreas fluviales están compuestas por psefitas fanglomerádicas con matriz limosa de color castaño amarillentas. La Fm. Vela está constituida por limolitas castaño claro con altos contenidos de carbonato (Rabasa, 1973; Sosa et al., 2019).

La Fm. Las Animas constituye un manto continuo de loess que cubre por lo general todas las formaciones anteriores, compuesto por limos castaño amarillento

masivo, con alto contenido de carbonatos. Por último, la Fm. Tandileufú está restringida a los valles fluviales, y dividida en un miembro inferior, arenoso sabulítico de color castaño con rodados del basamento, y un miembro superior, limo-arcilloso de coloración verde a gris verdoso con impregnaciones ferruginosas (Rabasa, 1973).

Las formaciones correlacionables a los sedimentos Pampeanos y Post Pampeanos (Neógenos-Cuaternarios), en los cuáles se centra este trabajo, contienen a los principales acuíferos del sector (Blanco et al., 2012), los que alcanzan un espesor aproximado de 120 metros, estimado a través de geofísica y perforaciones antiguas, estas últimas formando parte de la red de abastecimiento a la ciudad de Tres Arroyos (Weinzettel et al., 2005).

Como se mencionó anteriormente, las Fm. Barker y Vela, conforman los depósitos atribuibles a la Fm. Pampeano (Gualde et al., 2024), también conocidos como “loess pampeano”, la cual Fidalgo et al. (1986) describen como partículas de tamaño limo, generalmente manifestando una estructura de apariencia masiva, aunque localmente pueden presentar estratificación. En su conjunto conforman el acuífero Pampeano, de carácter multicapa debido a la intercalación de zonas permeables con capas de menor permeabilidad. Las mismas otorgan características de semiconfinamiento, que aumenta con la profundidad.

Respecto a la geoquímica de los sedimentos que conforman el acuífero en este sector, Sosa et al. (2019) observan que las concentraciones más altas de As se encuentran en los depósitos Cuaternarios, atribuyendo un papel fundamental a los procesos depositacionales y posdepositacionales en la distribución del As. En cuanto a los procesos depositacionales, se observan mayores concentraciones en los sedimentos Cuaternarios en comparación con los sedimentos Neógenos. Además, dentro de los depósitos Cuaternarios, se distinguen los suelos o paleosuelos hidromórficos, que presentan concentraciones más elevadas en comparación con los fluvio-eólicos. Por su parte, los procesos posdepositacionales, se mencionan como importantes para la concentración de As, la disolución de vidrio volcánico y óxidos de hierro, además de los procesos de desorción-adsorción que ocurren sobre estos últimos. En línea con estas observaciones, el análisis geomorfológico realizado por Sierra et al. (2018) determinó que los sectores de lomadas calcretizadas (sedimentos Neógenos) muestran, en general,

menores concentraciones de As en comparación con las planicies de inundación cuaternarias.

La importancia del estudio de As en esta región radica en el hecho de que la cobertura de la demanda total de agua destinada a la agricultura y consumo humano en la región se realiza a partir de la explotación del acuífero Pampeano, el cual, como ya se ha mencionado, se caracteriza por presentar concentraciones elevadas de elementos traza, tales como As y F. Además, la distribución errática del As dificulta aún más las tareas de exploración y extracción de aguas con bajos niveles de As. Dicha realidad ha sido documentada por varios estudios, como los de Weinzettel et al. (2005), Varni et al. (2006), y Sosa et al. (2019).

En cuanto a la hidrodinámica regional, el agua subterránea se mueve con dirección norte-sur, y su recarga está ligada a la infiltración a través del suelo y la zona no saturada (Varni et al., 2006). De acuerdo al gradiente hidráulico, obtenido a partir de mediciones de nivel en pozos que alumbran agua desde la porción más somera del acuífero Pampeano, es posible identificar dos zonas: la zona superior o “cuenca alta”, que comienza en la zona de la pampa de Juárez, la cual está caracterizada por un gradiente hidráulico de 1.7×10^{-3} y por líneas de flujo divergentes, debido al bajo encauzamiento de los cursos. A partir de la isopieza de 170 msnm, el flujo es convergente y partir de la isopieza de 150 msnm se produce un aumento del gradiente que alcanza los 2.0×10^{-3} . Este cambio en el comportamiento hidráulico estaría dado por un lineamiento con sentido Este-Oeste (Carbone y Pícolo, 2002; Marini y Piccolo, 2005; Martínez et al., 2011) que genera un cambio geomorfológico (lomadas con dirección Este-Oeste) y también geológico, dado que, hacia el norte de dicho lineamiento, los depósitos “Terciarios” marinos no han sido registrados (Weinzettel y Varni, 2007, Sosa et al., 2019). Por otro lado, la zona inferior o “cuenca baja” vuelve a mostrar una disminución del gradiente hacia la desembocadura, el cual es de 1.8×10^{-3} . Se observa, además, un patrón paralelo de los niveles piezométricos, lo cual es característico de las cuencas en zona de llanuras debido a la baja pendiente del terreno.

A los fines de este estudio, se tomarán como límites los establecidos para la cuenca superficial del Arroyo Claromecó (Figura 1). La cuenca alta quedaría comprendida entre la localidad de Benito Juárez (no mostrada en el mapa) y la de Tres Arroyos, mientras que la cuenca baja se extendería

desde el límite inferior de la ciudad de Tres Arroyos hasta el Mar Argentino. Esta división será utilizada para la separación de las muestras de los pozos y se

basa en el comportamiento hidrodinámico de los flujos subterráneos, como fue descrito en el párrafo anterior.

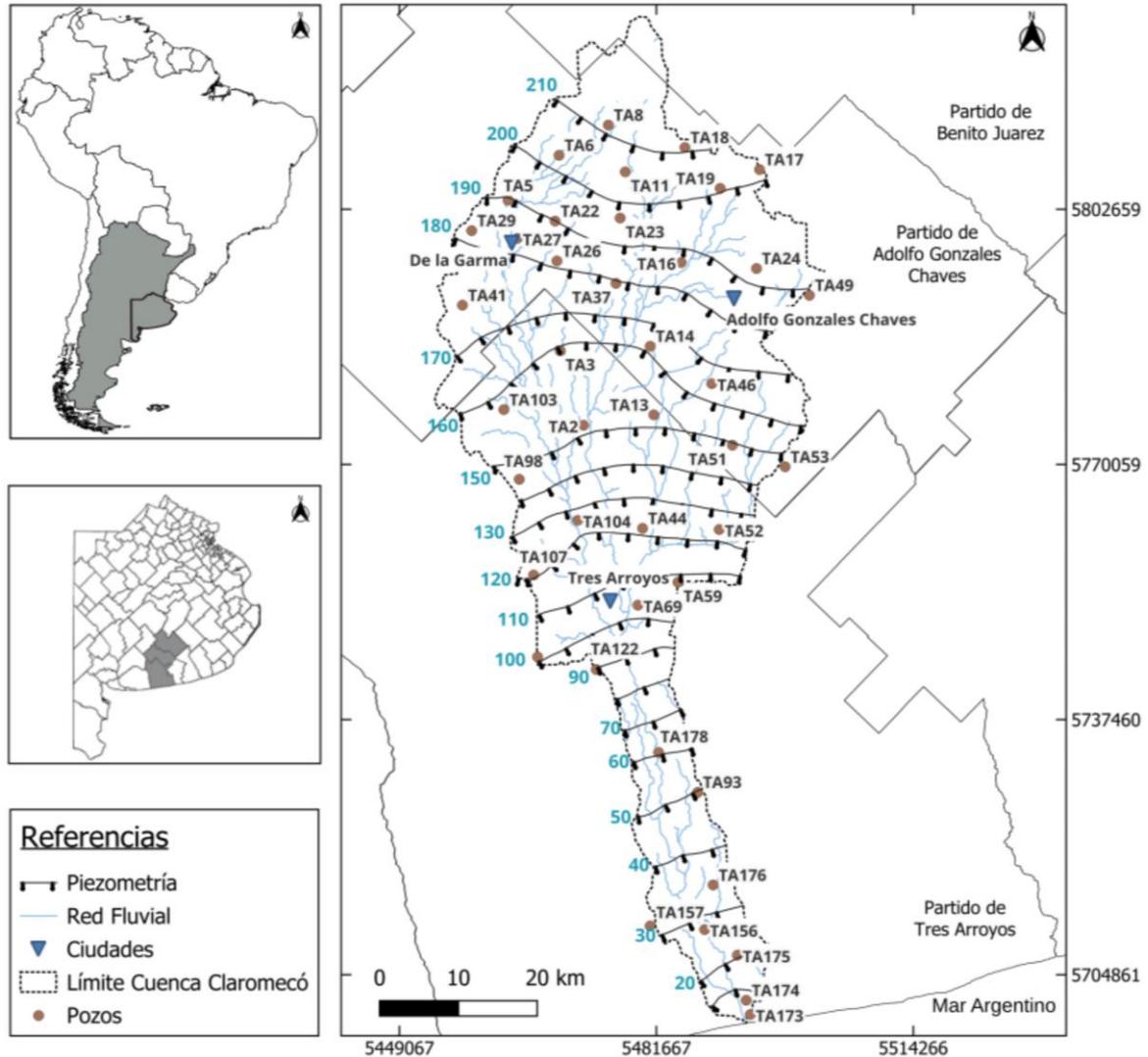


Figura 1. Ubicación de la zona de estudio, niveles piezométricos correspondientes al acuífero Pampeano (acuífero libre) y pozos relevados.

Recolección de muestras y análisis químicos

Para realizar el análisis hidrogeoquímico regional, con un enfoque en los procesos que controlan la movilidad del As, se utilizó un censo regional realizado en el año 2006 en pozos domiciliarios y/o molinos, cuyas profundidades oscilan entre los 7 y 20 m. Las muestras obtenidas fueron sometidas a análisis químicos, con el propósito de conocer la composición química de los elementos mayoritarios y también de As y F. Para el presente estudio, se seleccionaron 42 pozos distribuidos uniformemente entre cuenca alta y

cuenca baja. Por otro lado, y de modo de asegurar la representatividad de cada muestra, y previo a la toma de las mismas, se procedió a bombear tres veces el volumen de agua en el pozo controlando, además, la estabilización de los parámetros físico-químicos de campo pH, conductividad eléctrica (CE) y temperatura (T). Luego, las muestras fueron analizadas en el laboratorio de aguas del Instituto de Hidrología de Llanuras “Eduardo Jorge Usunoff” (IHLLA) para la determinación de los iones mayoritarios calcio (Ca^{+2}), sodio (Na^{+}), potasio (K^{+}), magnesio (Mg^{+2}), sulfato (SO_4^{-2}), bicarbonato

(HCO_3^-), cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), junto con arsénico (As) y fluoruro (F^-). La fiabilidad de los datos fue asegurada a partir del balance iónico [ecuación (1) de cálculo de error de balance de iones (Custodio y Llamas, 1976)] utilizando software EASY_QUIM v5.0 (Vazquez-Suñé y Serrano-Juan, 2013). Sólo fueron consideradas las muestras con errores de balance iónico menores al 20%.

$$\text{Error (\%)} = 200 \left(\frac{\sum \text{cat} - \sum \text{an}}{\sum \text{cat} + \sum \text{an}} \right) \quad (1)$$

donde: cat es la concentración en meq/l de los cationes, y an es la concentración en meq/l de los aniones. Cálculo de error de balance de iones (Custodio y Llamas, 1976).

Clasificación preliminar de datos

En primer lugar, se dividieron las muestras en pertenecientes a cuenca alta y baja, según fuera definido anteriormente. Una segunda división pretendía basarse en el límite máximo de As permitido para el agua de consumo humano de acuerdo a las normativas del Código Alimentario Argentino (CAA), cuyo valor es de 10 $\mu\text{g/l}$. Sin embargo, dado que el 95% de las muestras exceden dicho límite, se optó por considerar el límite establecido en la ley provincial 11820 de 50 $\mu\text{g/l}$.

A partir de aquí, se aplicaron diversas metodologías hidroquímicas y estadísticas utilizando los parámetros físico-químicos y las concentraciones de los iones mayoritarios para identificar los principales procesos que podrían estar condicionando las altas concentraciones de As en los diferentes sectores de la cuenca.

Entre las herramientas hidroquímicas, se emplearon dos ampliamente reconocidas en la caracterización de aguas subterráneas como son el diagrama de Piper y el de Stiff. El diagrama de Piper es una representación gráfica que facilita la clasificación de las aguas subterráneas en función de la composición química relativa de sus iones principales. Esta representación triangular permite una visualización efectiva de la hidroquímica del agua subterránea, identificando las proporciones de los distintos iones y permitiendo discernir entre diferentes tipos de aguas. Para realizarlo se utilizó el software gratuito Diagrammes® (Simler, 2009). Por otro lado, se utilizó el diagrama de Stiff, el cuál proporciona una representación visual de la composición iónica de las muestras distribuidas en el espacio. En este caso, se

utilizó el software EASY_QUIM v5.0 (Vazquez-Suñé y Serrano-Juan, 2013), el cual permite obtener los datos georreferenciados, para poder ubicar los resultados espacialmente en la cuenca.

Análisis bivariado de datos

Seguidamente, se realizó el análisis bivariado entre diferentes iones mayoritarios, As, F^- , pH, CE, sólidos disueltos totales (SDT), efecto de contra-ion [expresado como $\text{Na}/(\text{Ca})^{\frac{1}{2}}$] y exceso de Na^+ , con el fin de analizar el grado de relación entre las variables, realizar agrupación de pozos y deducir posibles procesos químicos que estarían actuando en la cuenca, principalmente relacionados a la concentración del As.

Análisis multivariado de datos

Se aplicó la técnica multivariada de análisis de componentes principales (PCA) para la creación de correlaciones entre los parámetros químicos (Cloutier et al., 2008). Como es sabido, el PCA es una técnica que tiene como objetivo principal la reducción de la dimensionalidad de los datos, permitiendo la identificación de patrones y asociaciones entre variables. Para ello, se transforman las variables originales en un nuevo conjunto de variables no correlacionadas llamadas componentes principales que resultan ser una combinación lineal de las variables originales, las cuales se ordenan en función de la varianza explicada. Para el cálculo se utilizó el lenguaje de programación R y las bibliotecas library "FactoMineR" (Lê et al., 2008) y library "Factoextra" (Kassambra y Mundt, 2020). Se partió de una tabla que constaba de 42 observaciones (pozos muestreados) y 18 variables, dentro de las cuales se incluyeron a los iones mayoritarios, NO_3^- , As, F^- , SDT, CE, pH, efecto de contra-ion $\text{Na}/(\text{Ca})^{\frac{1}{2}}$ e índices de solubilidad de la calcita, dolomita, yeso y fluorita. Luego se realizó una normalización y estandarización de las variables, para eliminar sesgos y garantizar que todas contribuyan de manera equitativa al análisis. Como resultado, se obtuvieron las nuevas matrices de autovalores y autovectores. Las componentes principales y las observaciones, ubicadas en base a sus nuevas coordenadas, se grafican en un gráfico conocido como biplot, donde es posible observar las relaciones entre cada observación, las variables originales y las componentes principales.

Por otro lado, se utilizó la metodología de Cluster para agrupar series de datos, y así verificar

estadísticamente aquellos grupos que habían sido definidos previamente. Consiste en identificar grupos de variables similares, procurando obtener la mayor homogeneidad posible dentro de cada clase. Para ello es necesario definir medidas de similitud, buscando las menores distancias entre observaciones. Para realizarlo se utilizó un código en R, en el cual también fue necesario instalar las bibliotecas “Cluster” (Maechler, 2018) y “Purrr” (Wickham y Henry, 2023). Como primera medida se estandarizaron los datos. A partir de dicha matriz se llevó a cabo el agrupamiento de los datos, con distintos métodos (promedio, simple, completo y Ward) hasta unirlos a todos en un único conglomerado, obteniendo nuevas matrices de distancia entre las observaciones (matriz cofenética) según el modo de agrupación utilizado. Para definir el método de agrupación más apropiado, se utilizó la correlación cofenética, para lo cual se obtuvieron dos vectores, uno a partir de la matriz cofenética y otro de la matriz original, para luego calcular el coeficiente de Pearson. El estadístico de Pearson más elevado indica el método que mejor está representando la matriz original. En este caso, el método de clasificación y agrupamiento de Ward resultó ser el más apropiado, que se caracteriza por su enfoque en la minimización de la varianza intra-cluster para formar nuevos grupos.

RESULTADOS

Análisis de la calidad de los datos

Los errores analíticos calculados se encontraron, en su totalidad, por debajo del 20%, presentando una media de -4.4% y un desvío estándar de 4.8%. Por su parte, sólo 3 muestras exceden el 10%, cuyos valores son -11.89%, -10.71% y -15.80%. Por lo tanto, los resultados de los análisis de laboratorio se consideran aceptables.

Análisis hidroquímico

Los diagramas de Stiff (Figura 2a) muestran las composiciones predominantes y su distribución espacial y revelan que hay tres clases mayoritarias. En la cuenca alta prevalecen en su mayoría las aguas de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$, aunque en algunos pozos se observan aguas de tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca}$. En general, las muestras de la cuenca alta exhiben salinidades relativamente bajas en comparación con las de la cuenca baja. Hacia la

cuenca baja, se observa un cambio en la composición química predominante, con un aumento en la proporción de aguas del tipo Cl-Na . Dentro de este último grupo se puede observar un subgrupo (pozos TA16, TA156 y TA93), que se caracteriza por la muy baja concentración de Ca. Otro punto a destacar es que, a pesar de la predominancia del ion Cl^- en la parte baja de la cuenca, el HCO_3^- continúa siendo un anión muy abundante en las muestras en toda la cuenca. Por último, se observa un ligero aumento en la concentración de SO_4^{2-} hacia el oeste, posiblemente relacionado con la disolución del yeso presente en la cuenca adyacente del río Quequén Salado (Mormeneo, 2005).

En concordancia con lo anterior, el diagrama de Piper (Figura 2b) muestra la evolución hidroquímica desde la cuenca alta hacia la cuenca baja, en la que se pasa de un tipo bicarbonatado sódico ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) a un tipo clorurado sódico (Cl-Na). Se destaca en esta evolución el proceso de intercambio iónico, caracterizado por el incremento en la concentración de Na^+ en detrimento de la concentración de Ca^{2+} , lo que, a su vez, se relaciona con el aumento del tiempo de residencia. Además, el gráfico de aniones muestra el típico enriquecimiento en Cl hacia cuenca baja. En este sentido, aumentaría la concentración de NaCl en detrimento del CaCl_2 , favoreciendo al efecto de contra-ion (Scanlon et al., 2009; Raychowdhury et al., 2014) y, por consiguiente, al aumento de la concentración de As, como se verá más adelante.

Análisis bivariado

Se realizaron análisis bivariados entre los iones principales, junto con As y F^- y el efecto de contra-ion. En primera instancia se observó una alta dependencia entre el HCO_3^- y el Na^+ y el As y el F^- , mostrando las correlaciones más elevadas con $R = 0.81$ y $R = 0.88$, respectivamente (Figura 3).

Por otro lado, los análisis bivariados entre el As y el Na^+ (Figura 4a), el As y efecto de contra-ion (Figura 4b), y el As y el HCO_3^- muestran igualmente buenas correspondencias, aunque ligeramente inferiores a las anteriores, siendo sus coeficientes R igual a 0.72, 0.76 y 0.62, respectivamente. En particular, en relación al efecto de contra-ion se observa que la dispersión aumenta respecto a la relación lineal para las muestras con mayores concentraciones de As. Esto estaría indicando la co-ocurrencia de otros procesos de liberación del As.

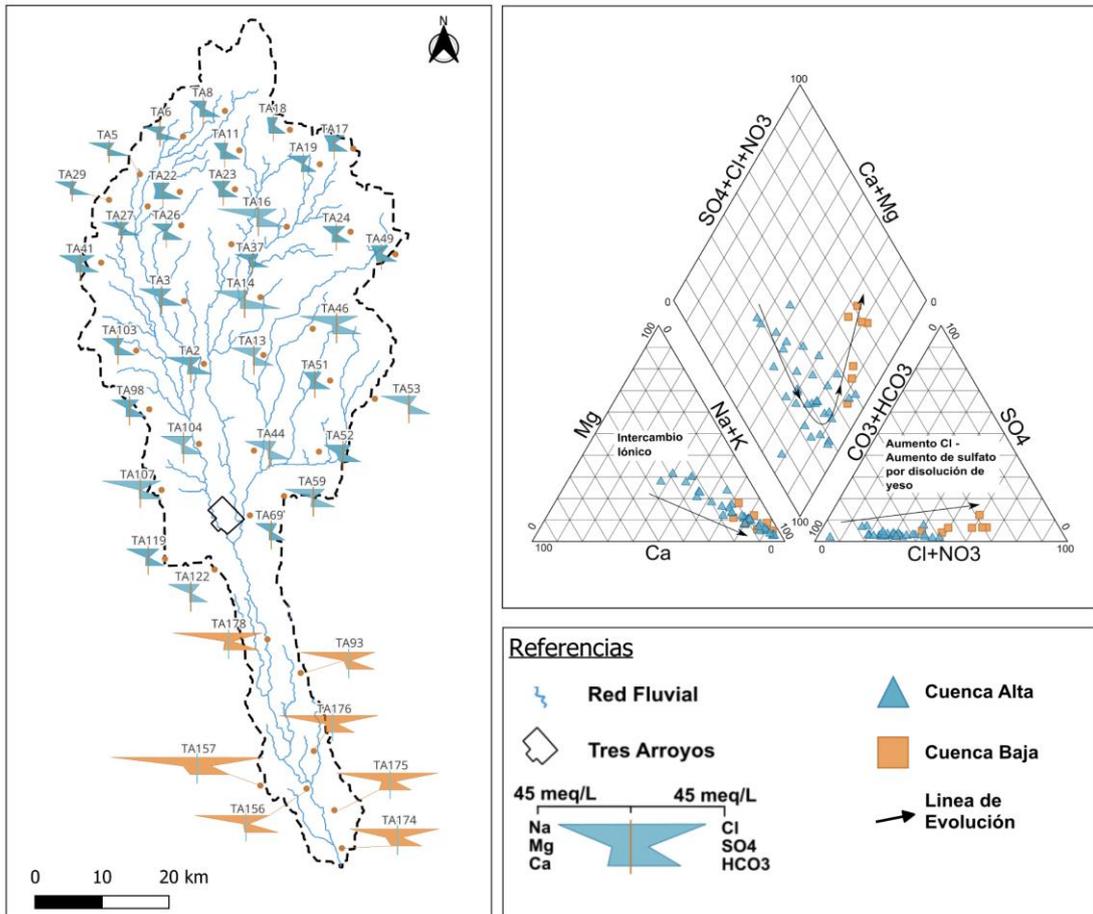


Figura 2. a) Diagramas de Stiff para cada muestra obtenida en pozos someros, dividido en colores según su distribución en cuenca alta (azul) y baja (naranja). b) Diagrama de Piper con las muestras discriminadas según cuenca alta (azul) y baja (naranja) y líneas de evolución química.

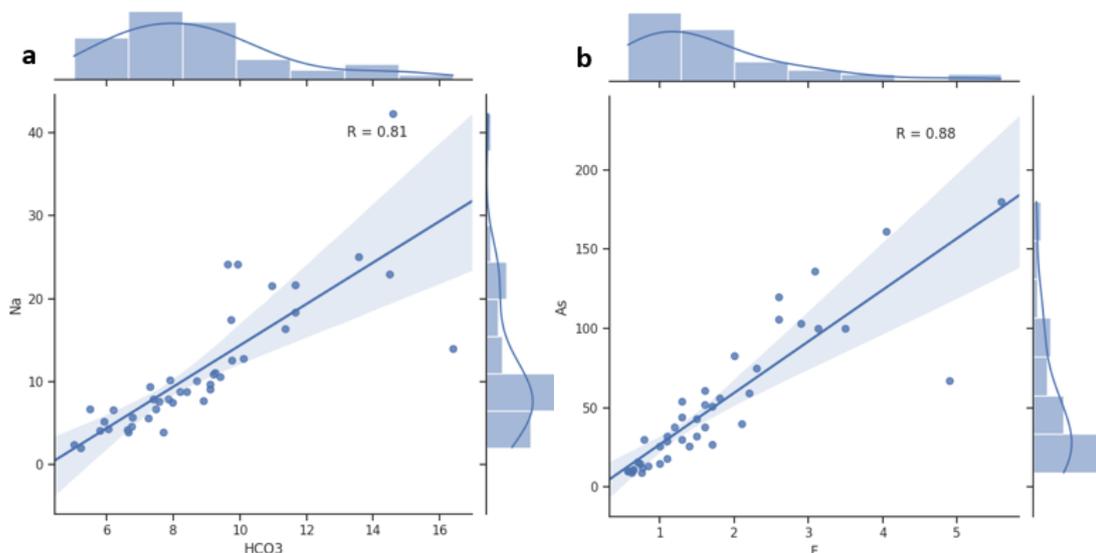


Figura 3. Gráficos de regresión lineal entre dos variables con sus intervalos de confianza. Además, se muestra la distribución de cada variable mediante los histogramas y sus curvas de densidad. a) Na y HCO_3 expresados como meq/l; b) As en ppb y F en ppm.

Al analizar las relaciones entre el pH y el Na^+ (Figura 4e) y entre pH y HCO_3^- (Figura 4f), se detectaron dependencias débiles debido a que las variables exhiben distribuciones asimétricas positivas bimodales, con una moda principal y una secundaria. Estas distribuciones bimodales para estos iones se diferencian del resto de las distribuciones de los iones principales. Finalmente, el As y pH presentan una correlación baja con $R = 0.30$ (Figura 4d).

De lo analizado hasta aquí, se realizó la segmentación de las muestras en tres grupos (Tabla 1). El primer grupo es aquel en el que la concentración de As es menor a $50 \mu\text{g/l}$, límite que rige para el agua potable en la provincia de Buenos Aires según la ley 11820. Este límite se relaciona, además, con el hecho de que las concentraciones con mayor frecuencia de datos se encuentran en torno a los $45 \mu\text{g/l}$, con una distribución asimétrica positiva. Los dos grupos restantes exhiben concentraciones de As por encima de este límite. El denominado grupo dos se caracteriza por tener elevados pH y baja concentración de Na^+ y HCO_3^- . Por el contrario, el grupo tres exhibe bajos valores de pH y niveles elevados de Na^+ y HCO_3^- . Lo que sigue es un resumen de las características principales de cada grupo:

Grupo 1 (G1): pozos con baja concentración de As ($\text{As} < 50 \mu\text{g/l}$).

Grupo 2 (G2): pozos con alta concentración de As ($\text{As} > 50 \mu\text{g/l}$) y con alto pH (promedio = 7.76), pero bajas concentraciones de Na^+ y HCO_3^- (promedio = 304 ppm; 580 ppm, respectivamente).

Grupo 3 (G3): pozos con altas concentraciones de As ($\text{As} > 50 \mu\text{g/l}$), Na^+ y HCO_3^- (promedio = 613 ppm; 744 ppm), pero un bajo pH (promedio = 7.48).

Tabla 1. Pozos pertenecientes a cada grupo.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
TA3, TA5, TA6, TA8, TA11, TA14, TA17, TA18, TA19, TA22, TA23, TA24, TA26, TA27, TA29, TA37, TA41, TA46, TA49, TA51, TA52, TA59, TA69, TA98, TA103, TA119, TA122, TA173	TA2, TA13, TA16, TA44, TA53, TA93, TA104, TA107	TA156, TA157, TA174, TA175, TA176, TA178

Los pozos pertenecientes al Grupo 1 se encuentran mayormente distribuidos en cuenca alta (Figura 5).

Por otro lado, los pozos del Grupo 2 se encuentran distribuidos arealmente en su mayoría en cuenca alta, con excepción de TA93 ubicado en cuenca baja. Estos pozos quedan bien discriminados por los contornos de pH elevados (Figura 5 y 6).

El Grupo 3 se ubica en su totalidad en cuenca baja. Los mapas de isoconcentraciones (Figura 5 y 6) revelan cómo los pozos con alta concentración de As, quedan circunscriptos a las elevadas ocurrencias del efecto de contra-ion, en correspondencia con las altas concentraciones de Na^+ en relación al Ca^{2+} . Además, se superpone con las concentraciones de HCO_3^- . Hay algunas excepciones donde se solapan estos parámetros que discriminan ambos grupos, donde estarían actuando más de un proceso en la liberación de As.

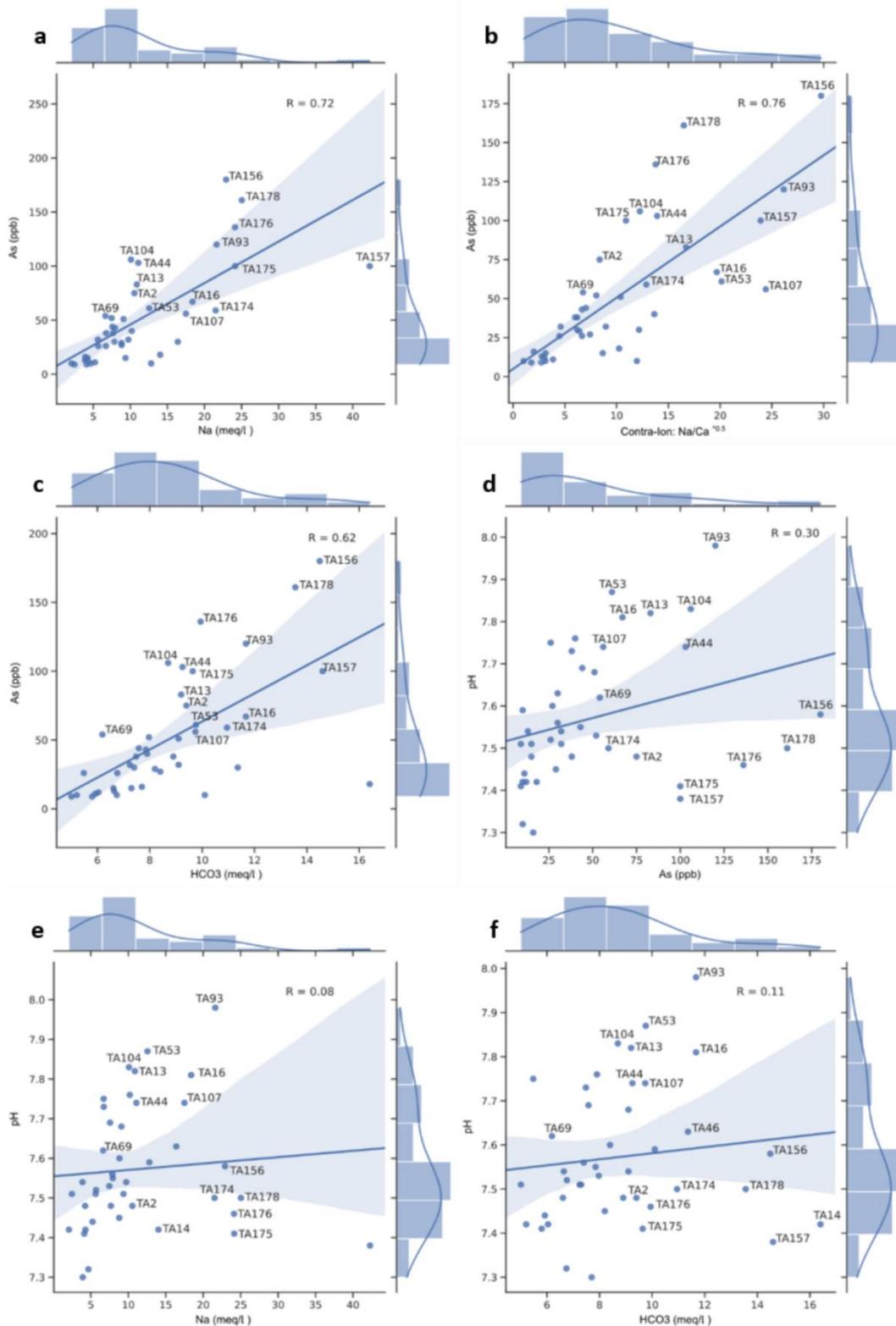


Figura 4. Gráficos de regresión lineal entre dos variables con sus intervalos de confianza, además se muestra la distribución de cada variable mediante los histogramas y sus curvas de densidad.

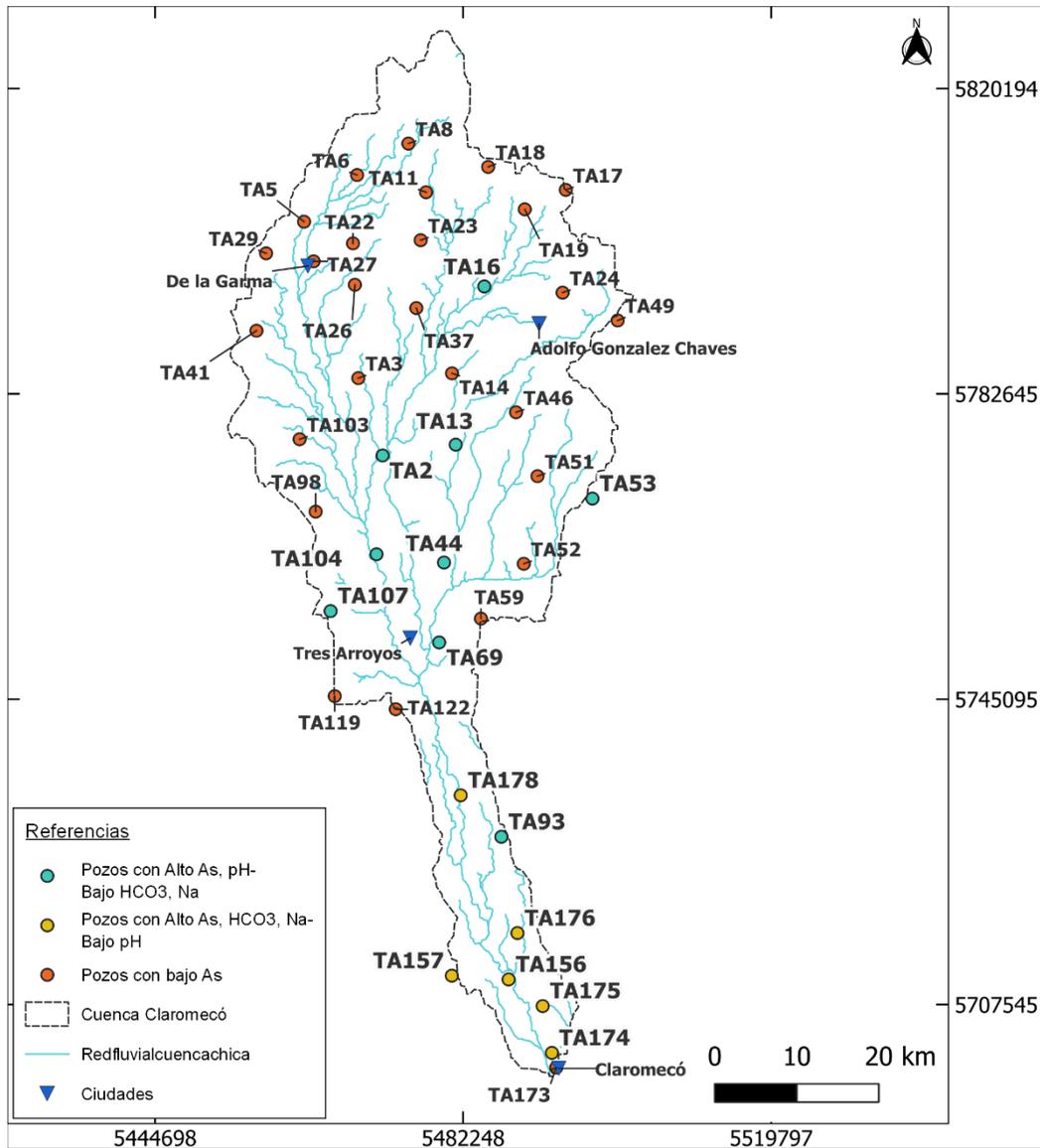


Figura 5. Mapa de la ubicación de los pozos, discriminados según los grupos definidos. G1: As < 50 ug/l. G2: As > 50 ug/l, alto pH y bajas concentraciones de Na⁺ y HCO₃⁻. G3: As > 50 ug/l, altas concentraciones de Na⁺ y HCO₃⁻ y bajo pH.

Análisis multivariado

En la Figura 7 se muestra el resultado del análisis de componentes principales (PCA), en un gráfico conocido como biplot.

Además, la Tabla 2 muestra el porcentaje de la varianza explicada por cada una de las componentes principales.

Se destaca que las dos primeras lograron explicar el 72.5% de la varianza total, lo cual indica que la

reducción de variables mediante este método ha conservado de manera significativa la información esencial. La Dimensión 1, sobre el eje X (Figura 7), está representada en mayor medida por las variables SDT, CE, Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻ y HCO₃⁻, en orden decreciente de importancia. Por su parte, la Dimensión 2, se encuentra mayormente representada por pH, Ca²⁺ y Mg²⁺. Los vectores de las variables varían de tamaño y de ángulo según la contribución a cada dimensión, a partir de la cual se puede asociar las observaciones y las variables a distintos procesos hidrogeoquímicos.

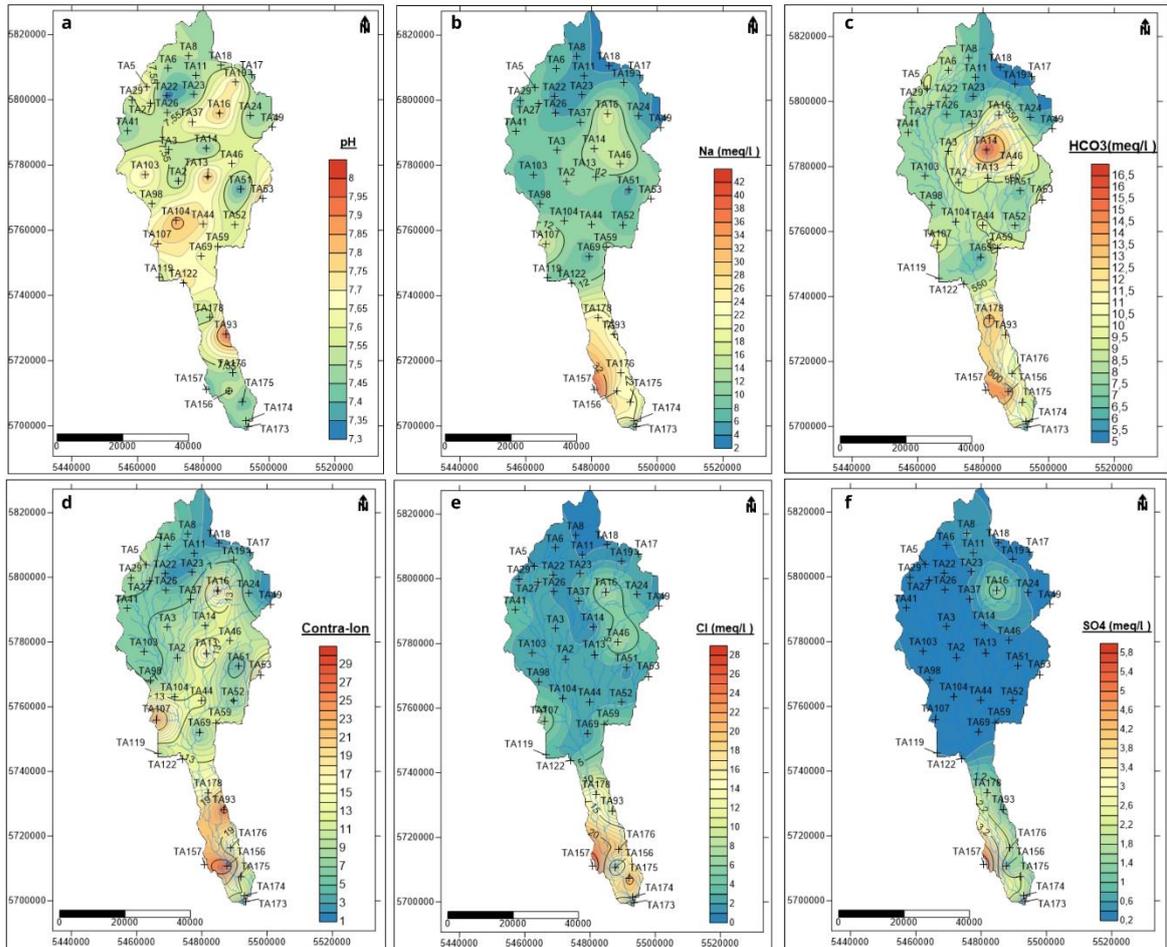


Figura 6. Distribución espacial de a) pH, b), Na⁺, c) HCO₃⁻; d) efecto de contra-ion, e) Cl⁻ y f), SO₄²⁻ en la zona de estudio.

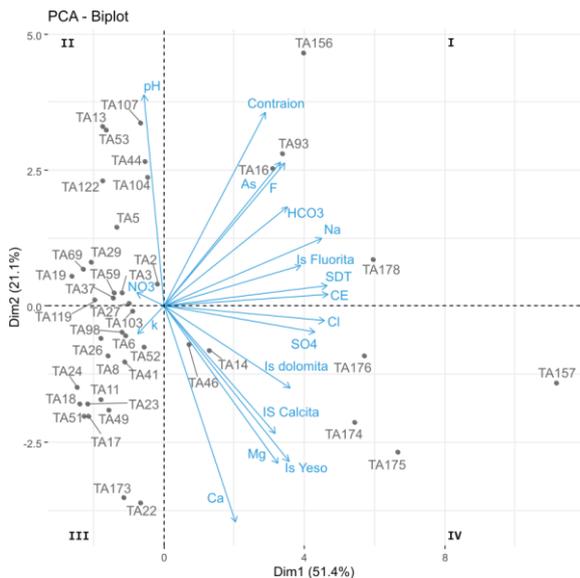


Figura 7. Gráfico biplot de las dos primeras dimensiones (autovectores), los vectores de las variables y la ubicación de las muestras en las nuevas coordenadas.

Tabla 2. Contribución de los diferentes autovectores (Dim) a la varianza de los datos.

	Dim.1	Dim.2	Dim.3
Varianza	9.247	3.794	1.356
%	51.373	21.076	7.535
Varianza acumulada	51.373	72.448	79.983

Las muestras con bajos tenores de As (G1), se encuentran en los cuadrantes II y III, opuestas a la dirección de la Dimensión 1, que se relaciona mayormente con la salinidad. Esto estaría indicando que esas muestras están poco mineralizadas y que se corresponden a pozos ubicados en la cuenca alta. Por el contrario, las muestras que se encuentran en los cuadrantes I y IV, en conjunto con la mayoría de los vectores, estarían indicando una mayor mineralización de las muestras. En particular, aquellas que se encuentran en el cuadrante IV, en el que se ubican las variables de Cl⁻, SO₄²⁻ y que tienen

una correlación importante con CE y SDT, corresponden a muestras de cuenca baja, las cuales podrían relacionarse a mezcla con aguas salinas o al aumento de la salinidad producto del mayor tiempo de tránsito.

Es posible también relacionar los grupos previamente discriminados con los resultados del PCA. Al respecto, se puede observar cómo los puntos con alto pH y bajas concentraciones de HCO_3^- y Na^+ (G2) se encuentran cercanos al vector de la Dimensión 2, es decir, se encuentran muy relacionados con el pH y en menor medida con el Ca^{2+} , de manera inversa. En cambio, el grupo con bajo pH pero altas concentraciones de HCO_3^- y Na^+ (G3), se ubican cercanos al eje de la Dimensión 1, correspondiéndose en mayor medida a las variables de Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y Na^+ . Como excepción, se encuentran las muestras TA14 y TA46, que se encuentran en el cuadrante IV, pero igualmente pertenecen a G1 debido a su baja salinidad. No obstante, el PCA las ubica en este sector debido a que poseen una salinidad ligeramente más elevada que las muestras cercanas de la cuenca alta (Figura 2).

Es importante señalar que la variable efecto de contra-ion se encuentra representada en la región intermedia entre ambas componentes principales,

indicando una contribución similar a cada una. Esto quiere decir, que el efecto de contra-ion es importante tanto en el Grupo 2 como en el Grupo 3 y que pareciera estar actuando en prácticamente toda la cuenca debido a la predominancia del Na^+ por sobre el Ca^{2+} . Al Grupo 3, se le agrega, además, el efecto del aumento de la fuerza iónica, producto de una mayor concentración de Cl^- y SO_4^{2-} , proceso que también puede tener efectos sobre la concentración de As en el agua.

Para realizar el cluster jerárquico, se llevó a cabo la relación cofenética para cuatro métodos, donde se obtuvo el coeficiente más elevado para el de Ward (0.97), optando por este como el más adecuado para interpretar los datos. A partir de ello, y teniendo como criterio el de discriminar en grupos según la mitad de la distancia máxima, se obtuvieron tres grupos (Figura 8). Éstos coinciden prácticamente en su totalidad con los previamente discriminados a partir de los parámetros químicos analizados y con el análisis multivariado, a excepción de tres muestras: TA2, TA122 y TA156. Es decir, que el análisis de cluster le da robustez estadística a la agrupación que surgió del análisis bivariado de las diferentes variables. A su vez, es coherente con los resultados obtenidos con el PCA.

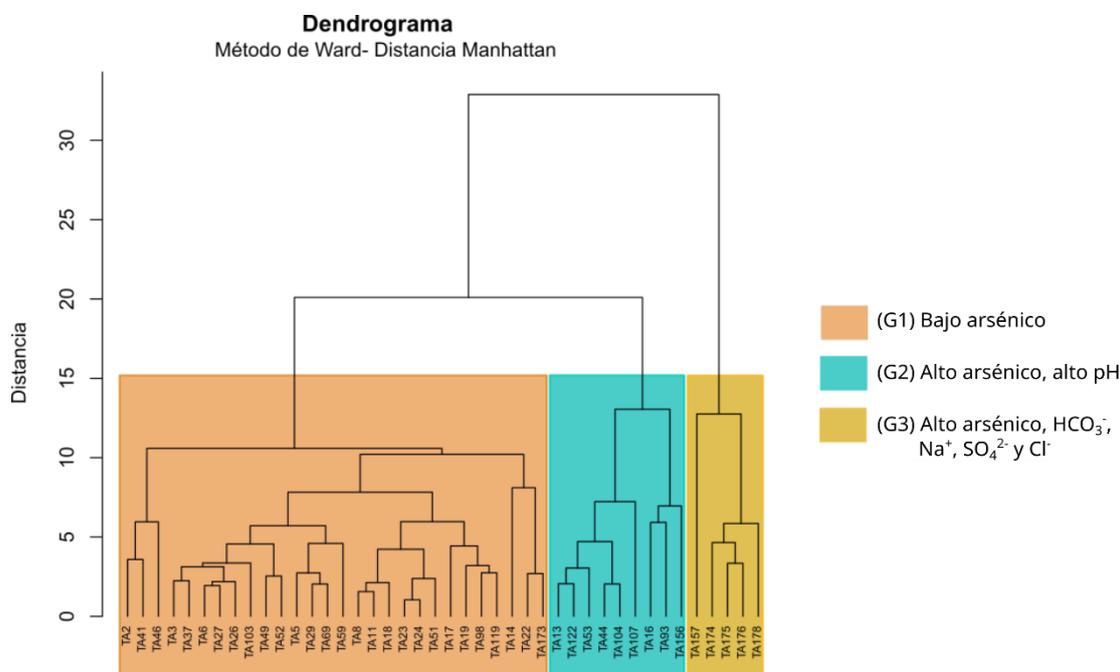


Figura 8. Dendrograma de las muestras de agua subterránea, dividido en tres grupos tomando como límite la mitad de la distancia total entre individuos.

DISCUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos aplicando distintas metodologías se pudieron asociar las diferentes concentraciones de As a distintos procesos hidrogeoquímicos. Como lo muestra el diagrama de Piper y los diagramas de Stiff (Figura 2), el catión dominante en la cuenca del Arroyo Claromecó es el Na^+ , siendo el anión dominante el HCO_3^- , a excepción de la cuenca baja, donde el Cl^- se vuelve el anión más importante. La presencia de Na^+ en altas concentraciones, proveniente de la disolución de silicatos como la andesina y el vidrio volcánico (Armengol et al., 2020), parece favorecer la liberación de As debido al aumento del efecto de contra-ion, el cual estaría actuando a lo largo de toda la cuenca y sería independiente de la salinidad. Esta afirmación encuentra sustento en la buena correlación observada entre As y efecto de contra-ion (Figura 4b), también observada por otros autores en la región Chaco-Pampeana (Raychowdhury et al., 2014). En dicho gráfico puede apreciarse que la mejor correlación se da para bajos valores de As, mayormente coincidente con muestras de cuenca alta y, por ende, del Grupo 1. Sin embargo, a altas concentraciones de As se observa una desviación de la recta de regresión, lo que estaría indicando más de un proceso actuando en simultáneo.

En el Grupo 2, en cambio, el proceso preponderante estaría asociado al pH. Los altos valores de pH promueven la desorción desde los óxidos de Fe, debido a que el punto de carga cero de estos minerales se encuentra por debajo de los valores de pH observados. El análisis PCA mostró claramente la división de muestras que se corresponden con el Grupo 2 debido a su fuerte asociación con el pH, a excepción de las muestras TA16, TA93 y TA 156, las cuales tienen una fuerte dependencia con el efecto de contra-ion y con la componente principal 1 y se encuentran en el cuadrante I. En estos casos estarían actuando con igual importancia ambos procesos. En particular, las muestras TA16 y TA93 estarían mejor relacionadas con las muestras del G2, tal como también lo muestra el análisis de cluster, debido a su composición química y los altos valores de pH. Por su parte, la muestra TA156 estaría más emparentada con el Grupo 3, por su ubicación en la cuenca, a pesar de que el análisis de cluster la agrupe en el G2. De todos modos, es una muestra que estaría en el límite entre ambos grupos.

Por último, se encuentra el Grupo 3, para el cuál, los procesos que se relacionarían con la concentración de

As serían la competencia con el HCO_3^- por los sitios de adsorción, el efecto de contra-ion y el aumento de la fuerza iónica. Dentro de este grupo, las muestras TA156 y TA178 responderían en mayor medida al efecto de contra-ion, mientras que, para el resto, prevalecería el efecto de la fuerza iónica y la competencia con HCO_3^- .

Un comentario aparte merecen las muestras TA14 (G1), TA16 (G2) y TA46 (G2), que se ubican en el cuadrante IV, junto con el grupo de aguas más mineralizadas. Estas muestras difieren en su composición respecto de las muestras que se encuentran en la misma zona de la cuenca alta. Dicha diferenciación podría vincularse a la cercanía de estos pozos a los afloramientos del basamento (Fm. Las Tunas), en los alrededores de la localidad de Gonzales Chaves (Figura 1).

Finalmente, los resultados del análisis cluster mostraron gran concordancia con las observaciones extraídas de los análisis bivariados y PCA. No obstante, dentro de las pocas discordancias se encuentra la muestra TA156. Si bien se la ha asociado al G3, el análisis de cluster la incluye en el G2. Al observar los pesos de dicha muestra sobre las dimensiones en el PCA (Tabla 2), se encuentra igualmente representada por los autovectores 1 y 2. Sin embargo, al constatar el gráfico bivariado del efecto de contra-ion vs. As (Figura 4b), y el gráfico de As vs pH (Figura 4d), se ha concluido que se relaciona mejor con el grupo de bajo pH y alta salinidad (G3). La otra muestra que no se ubica dentro de grupo tal como que fuera determinado en base al análisis bivariado, es la muestra TA2. Observando los gráficos bivariados, es una muestra que, como muestra el cluster, difiere totalmente del resto de las muestras de los grupos G2 y G3. En este caso, es una muestra con bajo pH, pero también bajo HCO_3^- y Na^+ , por lo que podría estar respondiendo a otro tipo de procesos.

CONCLUSIONES

Se estudiaron los procesos hidrogeoquímicos que estarían controlando la concentración de As a escala regional en la cuenca del arroyo Claromecó. Los principales procesos actuantes encontrados son el efecto de contra-ion, la desorción competitiva con el HCO_3^- y la fuerza iónica.

El efecto de contra-ion es un proceso que estaría actuando en forma independiente a la salinidad, y por

lo tanto, es esperable su accionar en toda la cuenca. Es un proceso que no ha sido mencionado tan frecuentemente en la literatura. Por otro lado, la desorción desde los óxidos de Fe puede darse, y ha sido verificado también en este estudio, por dos procesos diferentes. Si los pHs son elevados, se favorece la desorción desde estos óxidos debido a que se supera el punto de carga cero. Si los pHs no son tan elevados, pero el contenido de HCO_3^- sí lo es, interviene la desorción competitiva entre este anión y el arseniato. Finalmente, a salinidades elevadas, las que se encuentran generalmente en la zona baja de la cuenca, domina el efecto de la fuerza iónica.

De manera general, se ha encontrado que las aguas de más baja conductividad, asociadas a la cuenca alta y las zonas de recarga, poseen contenidos bajos de As.

El estudio ha demostrado que existe más de un proceso actuando en simultáneo, hecho que es comúnmente observado en los estudios sobre la movilidad del As. Esta particularidad dificulta la predicción de su comportamiento hidrogeoquímico, principalmente de cara a la obtención de aguas con bajos tenores destinada a consumo humano.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el aporte de los fondos para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto PICT 04422/2019.

REFERENCIAS

- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S. y Kato, K. (2003). Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 77(2-3), 109-131. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(02\)00273-X](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(02)00273-X)
- Appelo, C. A. J., Van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C., y Charlet, L. (2002). Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environmental Science & Technology*, 36(14), 3096-3103. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es010130n>
- Ayerza, A. (1918). Arsenicismo regional endémico (Keratodermia y Melanodermia combinadas). *Boletín de la Academia Nacional de Medicina*, 1, 11-41.
- Armengol, S., Ayora, C., Manzano, M., Bea, S. A., y Martínez, S. (2020). The role of loess weathering in the groundwater chemistry of the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Journal of Hydrology*, 587, 124984. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124984>
- Bardach, A. E., Ciapponi, A., Soto, N., Chaparro, M. R., Calderón, M., Briatore, A., Cadoppi, N., Tassara, R., y Litter, M. I. (2015). Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Science of the Total Environment*, 538, 802-816. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.070>
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R. A., Storniolo, A. R. y Thir, J. M. (2006). Distribution and mobility of arsenic in the Rio Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. *Science of the total Environment*, 358(1-3), 97-120. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.04.048>
- Blanco, M. C., Paoloni, J. D., Morrás, H. J. M., Fiorentino, C. E. y Sequeira, M. (2006). Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the Southern Pampa Region, Argentina. *Environmental Toxicology*, 21(6), 561-574. <https://doi.org/10.1002/tox.20219>
- Blanco, M. C., Paoloni, J. D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M. E., Amiotti, N. N., Bravo, O., Diaz, S. y Esposito, M. (2012). Partition of arsenic in soils-sediments and the origin of naturally elevated concentration in groundwater of the southern Pampa region (Argentina). *Environmental Earth Science*, 66, 2075-2084. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1433-x>
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Morales-Simfors, N., Alam, M. A., López, D. L., Delgado Quezada, V., Dietrich, S., Schneider, J., Tapia, J., Sracek, O., Castillo, E., Marco Parra, L., Altamirano Espinoza, M., Guimarães Guilherme, L. R., Sosa, N. N., Niazí, N. K., Tomaszewska, B., Lizama Allende, K., Bieger, K., Alonso, D. L., Brandão, P. F. B., Bhattacharya, P., Litter, M. I. y Ahmad, A. (2020). Arsenic in Latin America: New findings on source, mobilization and mobility in human environments in 20 countries based on decadal research 2010-2020. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51(16), 1727-1865. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1770527>
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicollí, H. B., Jean, J., Liu, C., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Gomez Cuevas, A., Cornejo, L., Cumbal, L. y Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14

- countries. *Science of The Total Environment*, 429, 2–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Cacciabue, L., Ceballos, E., Sierra, L., Soler, J. M., y Cama, J. (2022). Processes that control the dissolution of loess sediments and contribution of arsenic release in the Chaco-Pampean plain, Argentina. *Applied Geochemistry*, 140, 105243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105243>
- Camacho, H. H. (1967). Las transgresiones del Cretácico superior y Terciario de la Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, XXII(4), 253-280.
- Carbone, M. E. y Píccolo, M. C. (2002). Morfometría de la cuenca del Arroyo Claromecó, Provincia de Buenos Aires, Argentina. *Revista Geofísica*, 56, 51-66. México DF.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R. y Savard, M. M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353(3-4), 294-313. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- Custodio, E. y Llamas, M. R. (1976). *Hidrología subterránea*. Editorial Omega, Barcelona, España. ISBN 84-282-0446-2
- Fidalgo, F., Gentile, R. O. y Correa, H. A. (1983). *Geología y Geomorfología en la cuenca del Arroyo Tapalqué*. Informe 30, 1-73. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.
- Fidalgo, F., L. Meo Guzmán, G. G. Politis, E. Tonni y M. Salemme. (1986). Investigaciones arqueológicas en el sitio 2 de Arroyo Seco (Pdo. de Tres Arroyos, Pcia. de Buenos Aires, República Argentina). En A. L. Bryan (Ed.) *New Evidence of the Pleistocene Peopling of the Americas*, 221-269.
- Freguelli, J. (1950). Rasgos generales de la morfología y la geología de la Provincia de Buenos Aires. *Publicaciones Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas*, 2(33), 1-72.
- Furque, G. (1973). Descripción Geológica de la Hoja 34 n, Sierra de Pillahuincó, provincia de Buenos Aires. Boletín 14, *Servicio Nacional de Geología y Minería*, 70. <https://repositorio.segemar.gov.ar/handle/308849217/516;jsessionid=644C62A2013BCACB5AD901C119168C2E>
- García, M. G., Borgnino, L., Bia, G. y Depetris, P. J. (2014). Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). *International Journal of Environment and Health*, 7(1), 41-57. <https://doi.org/10.1504/IJENVH.2014.060122>
- García Martínez, M. B., Carbone, M. E., Piccolo, C. y Perillo, G. (2008). Incidencias de la variabilidad hidrológica en la morfología de cauces del arroyo Claromecó (Buenos Aires, Argentina). *Geographicalia*, 54, 61-83. https://doi.org/10.26754/ojs_geoph/geoph.2008541097
- Giménez, M. C., Blanes, P. S., Buchhamer, E. E., Osicka, R. M., Morisio, Y. y Farías, S. S. (2013). Assessment of Heavy Metals Concentration in Arsenic Contaminated Groundwater of the Chaco Plain, Argentina. *Environmental Chemistry*, 2013, 930207, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2013/930207>
- Gualde, M. S., Arrouy, M. J., Zárate, M., Dietrich, S. y Gregorini, C. A. (2024). The missing sedimentological section linking the Neogene and Quaternary of the Tandilia system and the Salado basin, Buenos Aires province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 136, 104833. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2024.104833>
- Kassambra, A. y Mundt, F. (2020). Factoextra. Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R Package Version 1.0.7. <https://cran.r-project.org/web/packages/factoextra/index.html>
- Lê, S., Josse, J. y Husson, F. (2008). FactoMineR: an R package for multivariate analysis. *Journal of statistical software*, 25, 1-18. <https://doi.org/10.18637/jss.v025.i01>
- Limbozzi, F. (2011). *Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de flúor*. [Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca]. <https://repositoriodigital.uns.edu.ar/bitstream/handle/123456789/2307/TESIS%20LIMBOZZI%20I.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E. M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M. J., Berardozzi, E., García Einschlag, F. S., Bhattacharya, P. y Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of the Total Environment*, 676, 756–766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>
- Llambías, E. y Prozzi, C. (1975). Ventania. En Asociación Geológica Argentina (Eds.) *Relatorio, Geología de la Provincia de Buenos Aires*, VI Congreso Geológico Argentino, 79-101.
- Maechler, M. (2018). Cluster: cluster analysis basics and extensions. R package version 2.0. 7–1.
- Marini, M. F. y Piccolo, M. C. (2005). Hidrogeomorfología de la cuenca del río Quequén Salado, Argentina. *Investigaciones geográficas*, 37,

2005. 59-71. <https://doi.org/10.14198/INGEO2005.37.04>
- Martínez, G. A., Quiroz Londoño, O. M., Martínez, D. E., Massone, H. E., Farenga, M. y Grondona, S. (2011). *Control tectónico en la evolución del relieve de la llanura Interserrana bonaerense*. En Actas 18° Congreso Geológico Argentino, 2. ISBN: 978-987-22403-4-9.
- Masue, Y., Loeppert, R. H. y Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-842. <https://doi.org/10.1021/es061160z>
- Mormeneo, M. L. (2005). Geología superficial en la cuenca inferior del río Quequén Salado. En De Barrio, R., González, P., Leal, P. y Llambías, E. J. (Eds.) *Actas del XVI Congreso Geológico Argentino*. La Plata.
- Nicolli, H. B., García, J. W., Falcón, C. M. y Smedley, P. L. (2012). Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 34, 251-262. <http://dx.doi.org/10.1007/s10653-011-9429-8>
- Nicolli, H. B., Suriano, J. M., Gomez Peral, M. A., Ferpozzi, L. H. y Baleani, O. A. (1989). Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology and Water Sciences*, 14, 3-16. <https://doi.org/10.1007/BF01740581>
- Podgorski, J. y Berg, M. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, 368(6493), 845-850. <https://doi.org/10.1126/science.aba1510>
- Puccia, V., Limbozzi, F. y Avena, M. (2015). Arsenic in porewaters of the unsaturated zone of an Argentinean watershed: adsorption and competition with carbonate as important processes that regulate its concentration. *Aquatic geochemistry*, 21, 513-534. <http://dx.doi.org/10.1007/s10498-015-9271-1>
- Rabassa, J. (1973). Geología superficial de la Hoja "Sierras de Tandil", prov. de Buenos Aires. *Anales LEMIT, Serie 2*, 117-160. La Plata. <https://digital.cic.gba.gob.ar/bitstreams/7988274d-ac7b-4021-836a-d57eb15d786b/download>
- Raychowdhury, N., Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Johannesson, K., Bundschuh, J., Bejarano Sifuentes, G., Nordberg, E., Martin, R. A. y Storniolo, A. R. (2014). Provenance and fate of arsenic and other solutes in the Chaco-Pampean Plain of the Andean foreland, Argentina: From perspectives of hydrogeochemical modeling and regional tectonic setting. *Journal of Hydrology*, 518, 300-316. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.07.003>
- Rolleri, E. O. (1975). Provincias geológicas bonaerenses. En Asociación Geológica Argentina (Eds.) *Relatorio, Geología de la Provincia de Buenos Aires*, VI Congreso Geológico Argentino.
- Scanlon, B. R., Nicot, J. P., Reedy, R. C., Kurtzman, D., Mukherjee, A. y Nordstrom, D. K. (2009). Elevated naturally occurring arsenic in a semiarid oxidizing system, Southern High Plains aquifer, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24(11), 2061-2071. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.08.004>
- Sierra, L. (2019). *Nuevas metodologías en la exploración del agua subterránea en base a la investigación del origen y la movilidad del arsénico en el acuífero Pampeano*. [Tesis de doctorado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina]. ISBN 978-987-86-2042-2048. <http://hdl.handle.net/11336/84160>
- Sierra, L., Weinzettel, P. A., Dietrich, S., Cacciabue, L., Bea, S. A., Basso, M. y Kruse, E. (2018). Estudio de la variabilidad de la concentración de arsénico en un sector experimental de la cuenca del Arroyo Claromecó. En Universidad Nacional de Salta (Ed.) *Hidrología Regional Volumen I*, 245-252. https://www.researchgate.net/publication/328798759_Estudio_de_la_variabilidad_de_la_concentracion_de_arsenico_en_un_sector_experimental_de_la_cuenca_del_arroyo_Claromeco
- Simler, R. (2009). Diagrammes Software.
- Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G., Macdonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., Pearce, J. M. y Alonso, M. S. (2005). Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 20(5), 989-1016. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.10.005>
- Sosa, N. N., Kulkarni, H. V., Datta, S., Beilinson, E., Porfido, C., Spagnuolo, M., Zárate, M. A. y Surber, J. (2019). Occurrence and distribution of high arsenic in sediments and groundwater of the Claromecó fluvial basin, southern Pampean Plain (Argentina). *Science of The Total Environment*, 695, 133673. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133673>
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford University Press. ISBN: 978-0-19-531369-7, 344 p. New York.

- Stollenwerk, K. G. (2003). Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. En Welch, A. H., Stollenwerk, K. G. (Eds.) *Arsenic in Ground Water*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/0-306-47956-7_3
- Varni, M., Weinzettel, P. y Usunoff, E. (2006). *Hidrogeología del Partido de Tres Arroyos, Provincia de Buenos Aires. Azul (prov. de Buenos Aires)*. (Informe) Instituto de Hidrología de Llanuras. Azul, Buenos Aires.
- Vazquez-Suñé, E. y Serrano-Juan, A. (2013). *Easy_Quim* v. 5.0. <https://h2ogeo.upc.edu/es/software-hidrologia-subterranea/11-software-hidrologia-subterranea/42-easy-quim>. Recuperado el 9 de Noviembre de 2019.
- Vital, M., Daval, D., Clément, A., Quiroga, S., Fritz, B. y Martínez, D. E. (2018). Importance of accessory minerals for the control of water chemistry of the Pampean aquifer, province of Buenos Aires, Argentina. *Catena*, 160, 112-123. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.09.005>
- Vital, M., Martínez, D. E., Babay, P., Quiroga, S., Clément, A. y Daval, D. (2019). Control of the mobilization of arsenic and other natural pollutants in groundwater by calcium carbonate concretions in the Pampean Aquifer, southeast of the Buenos Aires province, Argentina. *Science of The Total Environment*, 674, 532-543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.151>
- Weinzettel, P. y Varni, M. (2007). Aporte al Conocimiento del Subsuelo de la Provincia de la Cuenca del Arroyo Claromecó (Provincia de Buenos Aires). En Sosa, C. y Ainchil, J. (Eds.) *Taller de Geofísica Aplicada a la Hidrogeología*, AIH, 11p. ISBN 978-987-23936-0-1. https://www.cohife.org/advf/documentos/2018/11/5bf0334d5ad4b5_aporte_al_conocimiento_del_subsuelo_de_la_cuenca_arroyo_claromeco.pdf
- Weinzettel, P. A., Varni, M., y Usunoff, E. (2005). *Caracterización hidrogeológica del área urbana y periurbana de la ciudad de Tres Arroyos, provincia de Buenos Aires*. Actas IV Congreso Argentino de Hidrogeología, Río Cuarto, Córdoba, Argentina, Tomo II, 171 – 180. ISBN 950-665-347-X. https://www.researchgate.net/publication/269995883_CHARACTERIZACION_HIDROGEOLOGICA_DE_LA_AREA_URBANA_Y_PERIURBANA_DE_LA_CIUDAD_DE_TRES_ARROYOS_PROVINCIA_DE_BUENOS_AIRES
- Wickham, H. y Henry, L. (2023). Purrr: Functional programming tools. R package version, 1. <https://cran.r-project.org/web/packages/purrr/index.html>
- Yrigoyen, M. R. (1975). Geología del subsuelo y plataforma continental En Asociación Geológica Argentina (Eds.) *Relatorio, Geología de la Provincia de Buenos Aires*, VI Congreso Geológico Argentino, 139-168. https://www.bfa.fcnym.unlp.edu.ar/catalogo/doc_num.php?explnum_id=4380

Tipo de Publicación: ARTÍCULO

Trabajo recibido el 22/11/2024, aprobado para su publicación el 15/03/2025 y publicado el 28/03/2025.

CÓMO CITAR

Maino, M., Dietrich, S., Ríos, G. y Weinzettel, P. (2025). Procesos hidrogeoquímicos de liberación de arsénico en la cuenca del arroyo Claromecó, provincia de Buenos Aires. *Cuadernos del CURIHAM*, 30. e07. <https://doi.org/10.35305/curiham.v30i.e07>

ROLES DE AUTORÍA

Maino y Dietrich realizaron la interpretación de los datos hidroquímicos y la deducción de los procesos hidrogeoquímicos. La selección de las muestras de campo fue realizada y planificada por Weinzettel, quien además realizó la revisión crítica del manuscrito. La redacción estuvo a cargo de Dietrich y Maino, con el apoyo de Ríos.

LICENCIA

Este es un artículo de acceso abierto bajo licencia: Creative Commons Atribución -No Comercial -Compartir Igual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>)

