

ORIGEN Y GEOQUIMICA DEL FLUOR EN EL ACUIFERO DE LA VERTIENTE SUROCCIDENTAL DE LAS SIERRAS AUSTRALES

A. Guillermo BONORINO¹, René ALBOUY² y Fabiana LIMBOZZI¹

¹ CONICET-UNS, Bahía Blanca, Argentina (bonorino@criba.edu.ar), (limbozzi@criba.edu.ar),

² UNS, Bahía Blanca, Argentina (albouy@criba.edu.ar)

RESUMEN

Se procesa y analiza información hidroquímica referida a la presencia y distribución de fluoruros en el agua subterránea la cual ha sido generada durante sucesivos estudios llevados a cabo en el acuífero freático regional de la vertiente suroccidental de las Sierras Australes de la provincia de Buenos Aires. Sobre un total de 223 muestras estudiadas, el 46% tienen un contenido de fluoruros superior a los 1.5 mg.L⁻¹. La combinación de factores geológicos e hidrodinámicos provocarían la irregular distribución de fluoruros en el sentido del flujo subterráneo. Debido al intercambio catiónico el agua subterránea se enriquece en iones sodio y empobrece en iones calcio, modificándose la concentración de fluoruros que podría estar controlada por la relación $K_{\text{fluorita}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$. La fuente de fluoruros está constituida principalmente por el vidrio volcánico, ciertos minerales contenidos en la franja edáfica y la zona no saturada como hornblenda, biotita y muscovita y posiblemente la tosca. Su lixiviación y el aporte permanente del agua de percolación, queda reflejado, en gran parte, por el incremento de fluoruros en el agua subterránea. A causa de la progresiva alteración de los vidrios volcánicos y de los minerales en profundidad se infiere un agotamiento de la fuente y consecuentemente un menor aporte de fluoruros por los materiales del acuífero en comparación con los de la zona vadosa.

Palabras claves: Geoquímica - Fluor - Acuífero - Sierras Australes.

ABSTRACT

Hydrochemical information about the presence and distribution of fluoride in groundwater is evaluated. This data has been generated during successive studies carried out in the regional phreatic aquifer of the south western drainage area of Sierras Australes, Buenos Aires province. A 46 % of studied samples has a fluoride content higher than 1.5 mg.L⁻¹. The combination of geologic and hydrodynamic factors would cause the irregular distribution of fluoride in the groundwater flow patterns. Due to basic exchange, groundwater becomes high in sodium ions and low in calcium ions, modifying the fluoride concentration which could be controlled by the $K_{\text{fluorite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$ relation. The fluoride is mainly derived from volcanic glass and some minerals like hornblende, biotite, muscovite and possibly tosca present in the soil and unsaturated zone. Leaching and permanent contributing of water percolation is reflected in the increasing of fluoride in groundwater. Diminishing of fluorine from the aquifer sediments in comparison with the vadose zone one is inferred from the progressive alteration of volcanic glasses and minerals in deepness an exhaustion of fluoride source.

Keywords: Geochemistry - Fluoride - Aquifer - Sierras Australes

INTRODUCCIÓN

El flúor es un oligoelemento de amplia distribución en los acuíferos sedimentarios de naturaleza loésica de la llanura pampeana. Sus concentraciones en el agua subterránea con frecuencia exceden el valor máximo de 1,5 mg.L⁻¹, aconsejado por la Organización Mundial de la Salud (1996) para el agua potable.

La distribución del loess en Argentina abarca la mitad centro-oriental del territorio, con una extensión de unos 900.000 km². Además de la importancia que tiene el loess como entidad geológica, también es portador de niveles acuíferos que, en muchos casos, constituyen la única fuente de abastecimiento a núcleos urbanos y rurales. En ellos la presencia del fluoruros limita el desarrollo socioeconómico de la región debido a la degradación de la calidad del agua.

fluoruros (1.5 - 2 mg.L⁻¹) produce fluorosis dental y por encima de los 10 mg.L⁻¹ y un consumo por tiempo prolongado, la condición clínica deriva en una fluorosis esquelética (OMS, 1996).

Por lo antes dicho, numerosos trabajos focalizados en el estudio del flúor y otros elementos traza en el agua subterránea se han llevado a cabo en el ambiente de la llanura pampeana, entre otros Nicolli et al. (1985 y 1989), Aymar y Giai (1990), Castro et al. (1997), Bonorino et al. (1997), Smedley et al. (1998), Carrica y Albouy (1999).

Los estudios sistemáticos realizados, en los últimos quince años, en el acuífero freático regional de la vertiente suroccidental de las Sierras Australes han permitido generar numerosos datos hidroquímicos que incluyen al flúor. El objeto de este trabajo es analizar y discutir el comportamiento y distribución espacial de este oligoelemento en el acuífero freático, caracterizar los fenómenos químicos que controlan su movilización

La ingesta de agua con un exceso moderado de

y evaluar las probables fuentes de aporte y los mecanismos que controlan la entrada de flúor en el agua subterránea.

CARACTERÍSTICAS DEL ÁREA DE ESTUDIO

Las cuencas involucradas en este estudio, Figura 1, se ubican en la vertiente occidental de las sierras del Sistema de Ventania y corresponden a las áreas de drenaje de los arroyos Napostá Chico y Napostá Grande, del río Sauce Chico y la cuenca superior del arroyo Chasicó, las que suman unos 4.810 km².

Desde el punto de vista geológico tiene especial interés la Formación La Norma (De Francesco, 1992) del Mioceno Superior-Pleistoceno inferior, ya que constituye el acuífero libre y la zona no saturada de la región. Dicha formación está integrada por depósitos loésicos denominados informalmente "sedimentos pampeanos" compuestos, principalmente, por limos arenosos y arenas limosas con arcilla subordinadas, cementados por carbonato de calcio, que alcanzan los 200 metros de potencia. Mineralógicamente (Rossi, 1996) la Formación La Norma está compuesta por: cuarzo, plagioclasas intermedias a básicas, litoclastos de vulcanitas, vidrio volcánico, anfíboles (hornblenda), micas (muscovita y biotita) y calcita, turmalina, epidoto, sericita y circón en menor cantidad. Los minerales de arcilla presentes son: illita (proveniente de la alteración de micas y feldespatos alcalinos), montmorillonita (principalmente como producto de neoformación por la alteración del vidrio volcánico y feldespatos), interestratificados de illita-montmorillonita y caolín. El contenido de carbonato de calcio alcanza hasta un 10 % ; en la fracción arenosa el componente más abundante es la plagioclasa, en la limosa, el vidrio volcánico y en la arcillosa la montmorillonita .

El techo de la Formación La Norma se encuentra en posición aflorante o subaflorante y presenta típicos niveles de tosca de hasta tres metros de espesor y de continuidad lateral variable que en superficie están frecuentemente fisurados, lo que le confieren un cierto grado de porosidad secundaria. Por encima de esta formación se encuentran depósitos fluviales y eólicos modernos de escasa expresión areal y saltuaria distribución y los suelos actuales.

El material original de los suelos que dominan el ambiente periserrano de las Sierras Australes proviene de los sedimentos loésicos que constituyen la cobertura regional. Se trata de suelos someros, de permeabilidad moderada, alcalinos y con medio a alto contenido en materia orgánica. Se clasifican en general como hapludoles líticos y petrocálcicos , de textura franco limosa a franco arcillo-limosa. Dentro de sus constituyentes mineralógicos predomina el cuarzo y es abundante la proporción de plagioclasa y algo menos la de feldespato potásico y vidrio. En menor cantidad se encuentra hornblenda, biotita y epidoto, y en la fracción fina aparecen además, en

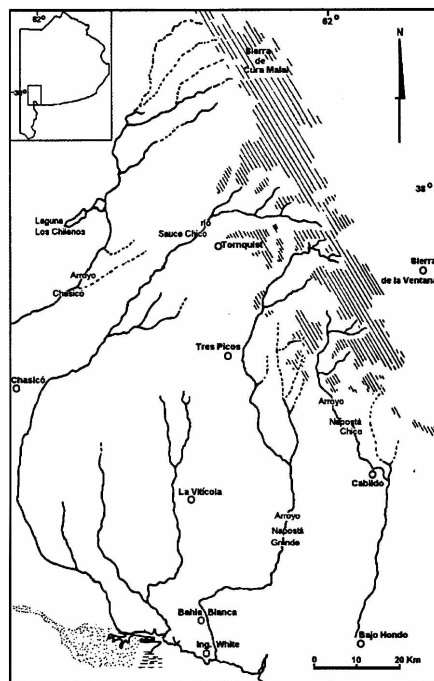


Figura 1: Área del estudio

orden de importancia, montmorillonita, calcita, illita e interestratificados.

Hidrogeológicamente, los sedimentos pampeanos conforman un sistema acuífero del tipo multicapa, caracterizado por intercalaciones de acuitardos y niveles acuíferos, cuyo hidroapoyo resulta de muy difícil identificación dado el pasaje tuncional de estos sedimentos a las formaciones miocénicas subyacentes. La permeabilidad del sistema está dada principalmente por porosidad secundaria (macroporos y microfisuras) y los fenómenos de drenaje diferido son frecuentes. La extensión de este acuífero tiene carácter regional y se extiende por el sur hasta el litoral marítimo.

El modelo de funcionamiento hidrodinámico del sistema acuífero freático de la región es el siguiente (Bonorino, 1988; Bonorino et al., 1996; Albouy y Bonorino, 1997, Carrica, 1998): recarga a partir de los excedentes del agua de lluvia en toda la superficie de las cuencas, siendo más importante en el sector periserrano, disminuyendo hacia el nivel base regional (litoral marítimo). Probable aporte lateral en áreas de intercuenas y transferencia vertical hacia niveles acuíferos intermedios y profundos. El sistema reconoce una zona preferencial de recarga, el pedemonte, una de circulación, la llanura y el área de descarga, el litoral marítimo.

La recarga a través de los cursos sólo tiene lugar en los materiales coluviales de las zonas morfológicamente más altas del piedemonte serrano lo que define el carácter influente de la red de drenaje superficial en este sector. En el resto del área el flujo local de las aguas subterráneas confluye hacia las líneas más deprimidas del relieve y alimenta los arroyos que constituyen su nivel de base; dentro de esta generalidad una situación particular se presenta en el arroyo Napostá Chico cuyo curso pierde definición por infiltración de sus aguas en el ámbito de la llanura.

MÉTODO DE TRABAJO

El muestreo de agua se llevó a cabo en pozos cavados y perforaciones cuya profundidad oscila entre los 12 y 30 metros. En todos los casos, las muestras se extrajeron mediante bombeo y se midió in situ temperatura, conductividad eléctrica y pH del agua.

El análisis químico de los sedimentos fue realizado por el Activation Laboratories Ltd. (ACTLABS) de Canadá. Las técnicas aplicadas fueron las de ICP para los elementos mayoritarios y trazas, electrodo de ión selectivo para el flúor y activación neutrónica para la determinación del cloruro.

El número de muestras analizadas en cada una de las cuencas hidrológicas fueron las siguientes: arroyo Chasicó 88, río Sauce Chico 42, arroyo Napostá Grande 39 y arroyo Napostá Chico 54 lo que da un total de 223 muestras y una densidad de una muestra cada 21.5 km².

Las características hidroquímicas del agua han sido analizadas con técnicas de estudio clásicas (diagramas de dispersión de concentración iónica y de Piper) y especiales (modelación geoquímica con el programa WATEQ4F) relacionándolas siempre con la hidrodinámica subterránea particular de cada una de las cuencas (Carrica et. al., 1992 ; Rossi, 1996 ; Albouy y Bonorino, 1997; Carrica, 1998 y Bonorino et. al., 2001).

RESULTADOS, DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN

En la Tabla 1 se indican las medidas estadísticas del contenido en flúor en el agua subterránea en las

Tabla 1 : Valores estadísticos de concentración de fluoruros [en mg.L⁻¹]

Parámetro estadístico	Cuenca superior	Cuenca media	Cuenca inferior
Valor medio	1.21	3.34	5.53
Mediana	1	2.6	5.1
Moda	1.2	0.9	3.4
Valor máximo	6.1	9.6	10
Valor mínimo	0.1	0.7	2.3
Varianza	0.8	5.4	4.6

distintas porciones de las cuencas estudiadas.

Resulta claro que los tenores de concentraciones de fluoruros, en general, aumentan en el sentido del escurrimiento subterráneo. Sin embargo, este esquema, verificable regionalmente, no se da a nivel de subcuenca ya que el análisis de la evolución del contenido en flúor en el agua a lo largo de un filete de flujo subterráneo local muestra frecuentemente una aleatoriedad de valores que podría ser causada por una disposición espacial discontinua de fuentes de flúor, e.g. niveles de ceniza, y/o variaciones, también espaciales, del flujo vertical, e.g. presencia de flujo preferencial. De acuerdo a esto último, cuanto mayor es la recarga mayor es la dilución, por lo tanto zonas con mayor infiltración eficaz tendrán menor contenido de flúor, por el contrario cuanto mayor sea el tiempo de tránsito en la ZNS mayor concentración tendrá el agua que alimenta la freática.

Por otra parte, la presencia de un nivel de menor permeabilidad suprayacente al acuífero, cuyo efecto sería el de un confinamiento parcial, reduciría el efecto de dilución del agua de recarga sobre la concentración de fluoruros en el agua subterránea.

La Tabla 2 presenta la distribución de fluoruros en las diferentes cuencas estudiadas. El incremento de fluoruros se opera en todas ellas en el sentido del escurrimiento, mientras que los patrones químicos definen aguas bicarbonatadas sódicas o bicarbonatadas cloruradas sódicas, para las máximas concentraciones de flúor. Para las concentraciones mínimas los patrones son, en su mayoría, similares a los anteriores en las cuencas inferiores, alternando tipos bicarbonatados sódico cálcicas, bicarbonatadas-calco-sódicas, bicarbonatadas-sódico-magnésicas y bicarbonatadas-cálcicas en las cuencas superiores y medias.

En ausencia de cualquier causa antropogénica la presencia de fluoruros en aguas subterráneas solo puede tener origen puramente natural por lixiviado desde los minerales que componen el suelo. Su concentración debería corresponder a aquella determinada por el equilibrio con el mineral de flúor que posea la menor solubilidad. Si bien no se ajusta a este concepto, muchos autores apoyan la idea de que la fluorita es el mineral que controla el contenido de fluoruros en aguas subterráneas y han sido reportados resultados que, a pesar de la inexistencia del mineral en el sistema, demuestran que aguas de recarga a través de vidrio volcánico portador de flúor se aproximan al equilibrio con fluorita (Usunoff, 1996).

Estudios efectuados por Elrashidi y Lindsay (1985 y 1986) sobre minerales de flúor presentes en suelos como AlF₃(c), fluorita (CaF₂), fluoroflogopita (KMg₃AlSi₃O₁₀F₂) y fluoroapatita (Ca₅(PO₄)₃F) han determinado que la fluoroflogopita, cuya mayor estabilidad es alcanzada alrededor de pH 7, es la fase sólida que controla la solubilidad de este elemento en suelos alcalinos. No obstante debe considerarse que se

Tabla 2: Distribución de fluoruros en el agua subterránea en las cuencas de la región

Flúor [mg.L ⁻¹]	A° Chasicó Cuenca superior	Río Sauce Chico			A° Napostá Chico		A° Napostá Grande		
		Cuenca superior	Cuenca media	Cuenca inferior	Cuenca superior	Cuenca media	Cuenca superior	Cuenca media	Cuenca inferior
Valor Máximo	6.1	2.8	7.5	8.3	2.3	9.6	1.6	9.6	10
Tipo químico de agua	HCO ₃ Na	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Na
Valor Mínimo	0.1	0.3	1.3	2.3	0.3	0.7	0.5	0.8	3.4
Tipo químico de agua	HCO ₃ Na-Ca	HCO ₃ Ca-Na	HCO ₃ Na-Mg	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Ca	HCO ₃ Cl-Na	HCO ₃ Ca	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na
Valor medio	1.28	1.03	3.67	4.81	1.23	3.47	0.83	2.85	6.17
Tipo químico de agua	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na	HCO ₃ Na

trata de un mineral complejo cuya solubilidad puede ser afectada por la presencia de cualquiera de sus iones constituyentes en solución.

En este trabajo (Figura 2) se presenta la dispersión de las muestras en un diagrama de estabilidad de la fluorita para el sistema H₂O + CaF₂ a 25° C (Appelo y Postma, 1999) en el cual se observa que una alta proporción de las mismas se encuentran subsaturadas respecto de este mineral. Las aguas que se sitúan en el campo de la sobresaturación tienen un rango de concentración de F⁻ mayor a 3.0 mg.L⁻¹, se encuentran distribuidas entre las cuencas medias e inferiores y son del tipo bicarbonatadas-sódicas.

En principio los resultados mayoritarios en el campo de la subsaturación podrían indicar que, efectivamente, sería la fluoritoflogopita la fase sólida que controla la concentración de fluoruros en este ambiente. Esta presunción no puede aseverarse puesto que no ha sido determinada la dispersión de las

muestras en diagramas de estabilidad de dicho mineral. Debería considerarse también la posibilidad de un control ejercido por la presencia de calcita (Kundu et al., 2001), en cuyo caso la subsaturación respecto a fluorita estaría condicionada por la baja disponibilidad de fluoruros en esos sitios ya que debe descartarse la reducción de la actividad de calcio provocada por la saturación de calcita en tanto que en gran parte de dichas muestras las concentraciones de Ca²⁺ son elevadas.

Se debe tener en cuenta que aún excediendo el producto de solubilidad con respecto a una fase sólida, si se incrementa la concentración de una solución, no se formará una nueva fase hasta que se alcance un cierto grado de sobresaturación (Stumm, 1992). Los núcleos estables solo pueden ser formados después de que una barrera de energía de activación ha sido superada de forma tal que pueden encontrarse soluciones sobresaturadas respecto a fluorita sin que se produzca la precipitación del mineral.

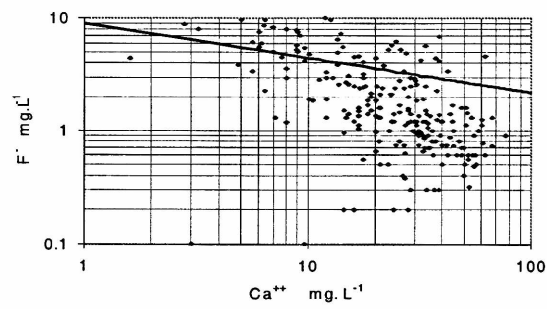


Figura 2: Diagrama de estabilidad de la fluorita

La Tabla 3 presenta los tenores de fluoruros, iones calcio, índices y estado de saturación de cinco muestras seleccionadas que abarcan todo el espectro de concentración de flúor. Los IS y el estado de saturación de F⁻ con respecto al mineral fluorita, fueron calculados por el programa WATEQ4F (Ball et. al. 1987, en Hounslow, 1995) comparando el producto de la actividades de los iones (PAI) en solución con el producto de solubilidad de un mineral específico (K): Índice de Saturación = IS = log PAI/K.

Por lo tanto, si se considera la actividad de los iones y la temperatura real del sistema (14,5 °C), el estado de saturación de las aguas no difiere de los hallados en la Figura 2.

Tabla 3: Estado de concentración respecto al mineral fluorita

Muestra	Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	F ⁻ (mg L ⁻¹)	IS	Estado
1	27	0,63	-1,440	Subsaturada
2	33,6	2,50	-0,252	Subsaturada
3	13,9	7,20	0,188	Sobresaturada
4	26	5,30	0,367	Sobresaturada
5	11,8	10	0,458	Sobresaturada

Los valores obtenidos de sobresaturación de fluoruros respecto a la fluorita podrían obedecer a diversas causas, entre ellas al aumento de la fuerza iónica y a la presencia de CaCO₃ precipitado. En soluciones diluidas los coeficientes de actividad de los iones pueden ser calculados mediante la ecuación de Debye-Hückel pero a fuerzas iónicas mayores dichos coeficientes disminuyen con la posibilidad de que la

solubilidad de la fluorita alcance un valor mayor (Holland, 1967). El CaCO₃ precipitado, particularmente en áreas de descarga, puede ser disuelto ligeramente y adsorbido sobre minerales y materia orgánica disminuyendo para los fluoruros la probabilidad de reacción con o adsorción sobre dichos minerales (Yang y Smith, 1995).

La Figura 3 muestra los diagramas de correlación de fluoruros con aquellas variables químicas y físicas que presentaron los coeficientes más altos, esto es, con índice de cambio de bases (i.c.b.) (0,7), sodio (0,7), bicarbonatos (r = 0,7), conductividad eléctrica del agua subterránea (0,6) y calcio (r = - 0,5).

Las variaciones espaciales del índice $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / r(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ indican la existencia de procesos de intercambio iónico. Dicho índice toma valores mínimos promedios de 2,57 en las cuencas superiores

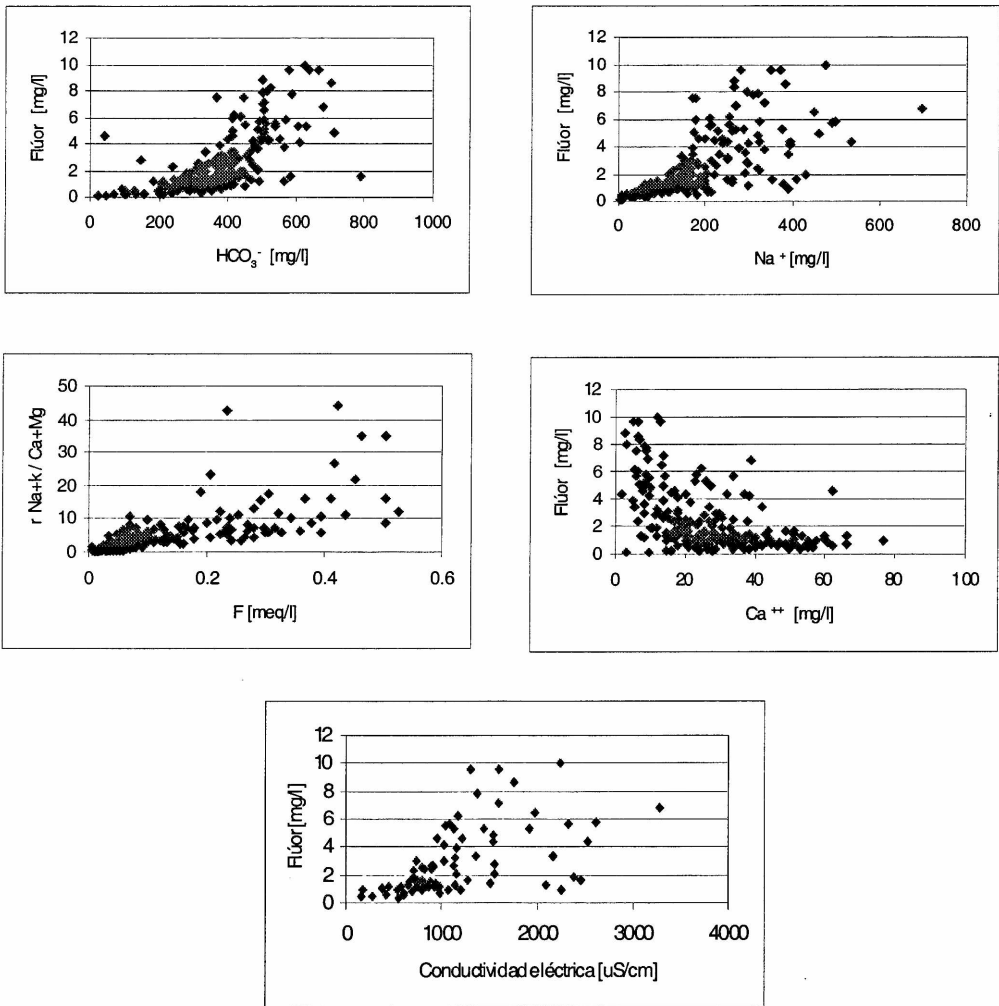


Figura 3: Diagramas de dispersión iónica

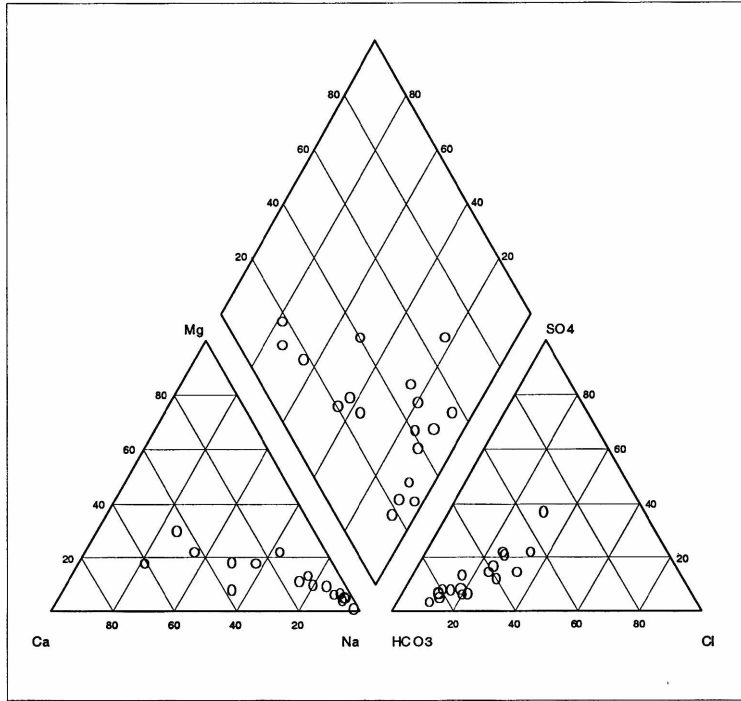


Figura 4: Diagrama de Piper

y máximos de hasta 8 en las cuencas medias e inferiores. El diagrama de Piper, presentado en la Figura 4, refleja claramente este fenómeno. En el mismo se han volcado solo las muestras con un TSD máximo y mínimo de cada una de las cuencas estudiadas.

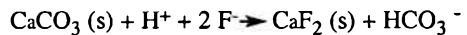
El sodio puede exhibir una correlación positiva con fluoruros en muchos tipos de agua, especialmente en aquellas que tienen bajas concentraciones de calcio. Altas concentraciones de Na^+ incrementan la solubilidad de la fluorita en aguas (Apambire et al., 1997). Este efecto puede explicarse, como ya se ha mencionado, en base al incremento de la fuerza iónica de las soluciones y a la subsecuente disminución de los coeficientes de actividad de Ca^{2+} y F^- (Holland, 1967).

Por otra parte ha sido demostrado (Chhabra et al., 1979) que los niveles de porcentaje de sodio intercambiable en suelos afectan la concentración de F^- por incremento del desplazamiento de fluoruros adsorbidos a través de los iones OH^- provenientes de la solución. Una más alta concentración de F^- soluble con sodio intercambiable es también favorecida por la presencia de exceso de Na^+ el cual forma NaF , uno de los compuestos más solubles de F^- .

Respecto al efecto del pH sobre la solubilidad de fluoruros, Larsen y Widdowson (1971) han reportado un gran incremento a valores menores de 6.5 que adjudican a la disolución de minerales y a valores por encima de 8, sugiriendo que en este caso se debe al

desplazamiento por iones hidroxilos de los fluoruros mantenidos en la superficie del mineral y no a la disolución del mineral en sí mismo.

La relación positiva entre fluoruros y bicarbonatos es explicada considerando la ecuación de ley de masas obtenida a partir de los productos de solubilidad de calcita y fluorita (Handa, 1975):



$$K_{\text{cal-fluor.}} = \delta_{\text{HCO}_3^-} / \delta_{\text{H}^+} \times (\delta_{\text{F}^-})^2$$

Si el pH de las aguas permanece razonablemente constante, cualquier aumento o disminución de la actividad de bicarbonatos será acompañado por el correspondiente aumento o disminución de actividad de fluoruros puesto que la $K_{\text{cal-fluor}}$ es constante.

La ocurrencia del flúor en el agua subterránea, especialmente en las regiones sur y oeste de la provincia de Buenos Aires, se atribuyó a la meteorización del vidrio volcánico contenido en los sedimentos (Sala, 1975), idea confirmada por estudios más recientes de Nicolli et al. (1989), Aimar y Giai (1990) y Rossi (1996). En la Tabla 4 se muestran los resultados analíticos de concentración de elementos menores en sedimentos loésicos de la Formación La Norma, del vidrio volcánico extraído de estos sedimentos y de la Formación Chasicó (Mioceno superior).

Tabla 4: Composición química del vidrio volcánico y loess

Muestra	F	Ba	Sr	Zr	V	Rb	Zn	Ce	Ni	Cu	Cr	As
(1)	520	405	376	216	88	83	76	43	16	33	26	4
(2)	490	624	196	140	33	142	56	46	15	20	15	6
(3)	170	4709	506	149	104	68	43	44	12	19	44	6

(1) Muestra de sedimento de la Fm. La Norma
 (2) Concentrado de vidrio volcánico de la Fm. La Norma
 (3) Concentrado de vidrio volcánico de la Fm. Chasicó

Concentraciones expresadas en ppm
 Análisis realizados por el Activation Laboratories Ltd., Ontario, Canadá

El flúor resulta ser, junto con el bario y el estroncio, el principal oligoelemento de los sedimentos loésicos.

La meteorización del vidrio volcánico y la de feldespatos es relativamente rápida e intensa en la zona no saturada (ZNS), circunstancia que se ve reflejada en las altas concentraciones de sílice (50 mg.L⁻¹ de Si₂O₂) en el agua subterránea de la zona de recarga (en contraste con el contenido en el agua de mayor circulación en la que el incremento es mucho más lento llegando a un máximo de 85 mg.L⁻¹ en la cuenca superior del arroyo Chasicó). La alteración de plagioclasas y feldespatos potásicos como también la del resto de los minerales es, en profundidad, progresiva llegando a presentarse en los niveles inferiores una pasta microcristalina totalmente alterada (Rossi, 1996).

Otros minerales que aparecen también en los sedimentos loésicos tales como hornblenda, biotita y muscovita pueden aportar flúor al agua subterránea. Los minerales mencionados al igual que el vidrio volcánico se encuentran en el material de la zona edáfica y la zona no saturada de la Formación La Norma. En ambas zonas el agua, de acuerdo a su pH, puede disolver flúor de los minerales mencionados de forma más o menos pronunciada. Datos no publicados obtenidos en agua intersticial de ZNS en sedimentos de la cuenca del arroyo Napostá Grande, reportan concentraciones elevadas de fluoruros (hasta 15,4 mg.L⁻¹) revelando el protagonismo de la zona aireación como proveedora de flúor.

No debe descartarse el flúor que puede contener la tosca, constituyente importante del loess pampeano, que podría liberarse por lixiviación con mayor facilidad que a partir de los minerales enunciados.

Una fuente menor de fluoruros la constituye el agua de lluvia. Las concentraciones detectadas en la zona acusan valores de 0,054 mg.L⁻¹. Teniendo en cuenta la tasa de recarga en el sector pedemontano de las Sierras Australes, el aporte anual de flúor contenido en la lluvia alcanza aproximadamente los 35 mg.m². En la ZNS existen, solamente en los primeros centímetros del suelo, condiciones de acidez para la retención del flúor, proveniente del agua meteórica.

El flúor una vez lixiviado es transportado hacia la freática sin demasiadas posibilidades de ser retenido en su descenso. Teniendo en cuenta que la capacidad de aporte de flúor de los minerales disminuye desde la superficie del terreno hacia abajo, la componente de aporte desde la ZNS sería más importante que la de la zona saturada. Por lo tanto el aumento del contenido en fluoruros en el agua subterránea en el sentido del escurrimiento se compadecería más con el proceso de recarga verificable en toda el área de la cuenca que con el de disolución en el seno del acuífero.

CONCLUSIONES

Las irregulares variaciones de flúor en el espacio serían provocadas por la combinación de factores geológicos e hidrodinámicos.

Un fenómeno importante durante la circulación del agua subterránea es el intercambio catiónico por el cual el agua se enriquece en sodio y empobrece en calcio. El aumento de la fuerza iónica en el sentido de flujo incrementa el contenido en fluoruros. La precipitación de CaCO₃ en áreas de descarga favorecería este aumento.

La fuente de flúor está constituida por el vidrio volcánico, ciertos minerales contenidos en la franja edáfica y la zona no saturada (hornblenda, biotita y muscovita) y posiblemente tosca.

La lixiviación de estos minerales y el aporte permanente del agua de percolación se refleja, en gran parte, en el incremento de flúor en solución en el sentido del escurrimiento.

La progresiva alteración de los minerales en profundidad conduciría a un agotamiento de la fuente de flúor y consecuentemente un menor suministro de este elemento por parte de los materiales del acuífero en comparación con los de la zona vadosa.

REFERENCIAS

Aimar, S. y Giai, S. 1990. Contribución al conocimiento del origen del flúor en las aguas freáticas. 4o Jornadas Pampeanas de Ciencias

- Naturales. Resúmenes, 37. Santa Rosa, La Pampa.
- Albouy, R. y Bonorino, G. 1997. Hidrogeología de la cuenca superior del río Sauce Chico, Sierras Australes, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 52 (1), 339-354.
- Apambire, W.B., Boyle, D. and Michel, F. 1997. Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology* 33 (1), 13-24.
- Appelo, C.A. and Postma, D. 1999. *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema Publishers, Rotterdam.
- Ball, J. W., D.K. Nordstrom and D. W. Zachmann, 1987. WATEQ4F - A Personal Computer FORTRAN Translation of the Geochemical Model WATEQ2 with Revised Data Base. U.S. Geological Survey. Open File Report 87-50. Menlo Park, CA.
- Bonorino, A. G. 1988. Geohidrología del sistema hidrotermal profundo de Bahía Blanca. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Bonorino, A. G., Panarello, H., Carrica, J. y Albouy, R. 1996. Isótopos estables y dinámica del acuífero freático de la vertiente occidental de las Sierras Australes. XII Congreso Geológico Argentino, Actas (4): 409-416. Buenos Aires.
- Bonorino, G., Albouy, R. y Carrica, J. 1997. Provisión de agua a Bahía Blanca mediante la extracción de agua subterránea. I Congreso Nacional de Hidrogeología, Actas:77-88. Bahía Blanca.
- Bonorino, G., Albouy, R. y Carrica, J. 2001. Hidroquímica de un acuífero loésico. *Geoacta*, 26, 33-45.
- Carrica, J. C., 1998. Hidrogeología de la cuenca del arroyo Napostá Grande, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Carrica, J. y Albouy, R. 1999. Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en localidades del partido de Puán, provincia de Buenos Aires. Serie de Correlación Geológica, 13: 221-230.
- Carrica, J., Rossi, R., Albouy, R. y Bonorino, G. 1992. Hidroquímica del agua subterránea del sector pedemontano de la vertiente sudoccidental de las Sierras Australes, provincia de Buenos Aires. III Jornadas Geológicas Bonaerenses, Actas: 159-164. La Plata.
- Castro, E., Schulz, C. y Mariño, E., 1997. El agua potable en la provincia de La Pampa. Consecuencias por la presencia de fluor y arsénico. 2da Reunión Geología Ambiental. Actas : 43-55. San Salvador de Jujuy, Argentina.
- Chhabra, R., A. Singh, and I.P. Abrol, 1979. Fluorine in Sodic Soils. *Soil Sci. Am. J.* 44:33-36
- De Francesco, F. O. 1992. Estratigrafía del cenozoico en el flanco occidental de la Sierra de Curamalal, Sierras Australes bonaerenses. III Jornadas Geológicas Bonaerenses, Actas:3-12. La Plata.
- Elrashidi, M.A. and Lindsay, W.L. 1986. Solubility of aluminium fluoride, fluorite, and fluorophlogopite minerals in soils. *Soil Science. Soc. Am. Journal*, 50:594-598
- Elrashidi, M.A. and W.L. Lindsay, 1985 Solubility Relationships of Fluorine Minerals in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 1133-1136
- Handa, 1975. *Geochemistry and Genesis of Fluoride-Containing Ground Waters in India.. Groundwater* 13 (3), 275-281
- Holland, H.D., 1967. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Ed. Hubert Lloyd Barnes.
- Hounslow, A. W., 1995. *Water quality data, Analysis and interpretation*. Lewis Publishers. 397 pp.
- Kundu, N., M.K. Panigrahi, S. Tripathy, S. Munshi, M.A. Powell and B.R. Hart, 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India. *Environmental Geology*, 41: 451-460
- Larsen, S. y A.E. Widdowson, 1971. Soil Fluorine. *Journal of Soil Science*, 22 (2), 210-221
- Nicolli, H., O'Connor, T., Suriano, J., Koukharsky, M., Gomez Peral, M., Bertino, L., Cohen, I., Corradi, L., Baleani, O. y Abril, E. 1985. Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la provincia de Córdoba. Academia Nacional de Ciencias. Miscelanea 71. Córdoba.
- Nicolli, H., Suriano, J., Gomez Peral, M., Ferpozzi, L. y Baleani, O., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other elements in an área of the Pampa, province of Córdoba, Argentina. *Environment Geological Water Science*, 14 (1): 3-16.
- Organización Mundial de la Salud, 1996. *Guidelines for drinking-water quality*, 2nd. ed. Vol. 2: Health criteria and other supporting information. Geneva.
- Rossi, S. P., 1996. Evolución hidrogeoquímica del agua subterránea en la cuenca superior del arroyo Chasicó, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- Sala, J. M., 1975. Recursos hídricos (especial mención de las aguas subterráneas). VI Congreso Geológico Argentino. Relatorio Geología de la provincia de Buenos Aires: 169 -194. Buenos Aires.
- Smedley, P. L., Nicolli, H., Barros, J. y Tullio, O., 1998. Origin and mobility of arsenic in groundwater from the Pampean Plain, Argentina. WRI-9 9th Int. Symp. on Water-Rock Interactions. Taupo, New Zealand.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc, 428 p.
- Usunoff, E., 1996. Fluor en suelos y aguas subterráneas: revisión y discusión. Actas VI

Jornadas Pampeanas de Ciencias Naturales,
COPROCNA. 15-23.

Yang, Z. y R.W. Smith, 1995. Interaction of dilute fluoride solutions with soils. Water-Rock Interaction, Kharaka & Chudaev. Balkema, Rotterdam. Pp. 365-368.