Naturalis
Repositorio Institucional
http://naturalis.fcnym.unlp.edu.ar

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Naturales y Museo

Análisis del contenido de arsénico en los depósitos terciarios y cuaternarios de la llanura pampeana : factores litogénicos que determinan su concentración en las aguas subterráneas

Sosa, Numa Nahuel
Doctor en Ciencias Naturales

Dirección: Zárate, Marcelo Arístides
Co-dirección: Beilinson, Elisa

Facultad de Ciencias Naturales y Museo
2018

Acceso en:
http://naturalis.fcnym.unlp.edu.ar/id/20180806001598

Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional

Naturalis Repositorio Institucional
FCNyM - UNLP

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Naturales y Museo



ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO EN LOS DEPÓSITOS TERCIARIOS Y CUATERNARIOS DE LA LLANURA PAMPEANA: FACTORES LITOGÉNICOS QUE DETERMINAN SU CONCENTRACIÓN EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

Tesista: NUMA NAHUEL SOSA
Director: MARCELO ARÍSTIDES ZÁRATE
Directora: ELISA BEILINSON

2018

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Naturales y Museo



ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ARSÉNICO EN LOS DEPÓSITOS TERCIARIOS Y CUATERNARIOS DE LA LLANURA PAMPEANA: FACTORES LITOGÉNICOS QUE DETERMINAN SU CONCENTRACIÓN EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

Tesista: NUMA NAHUEL SOSA
Director: MARCELO ARÍSTIDES ZÁRATE
Directora: ELISA BEILINSON

2018

Sosa, 2018 - Tesis Doctoral (U.N.L.P.)

A Kewpie y Mario

« "O frati," dissi, "che per cento milia
perigli siete giunti a l'occidente,
a questa tanto picciola vigilia

d'i nostri sensi ch'è del rimanente
non vogliate negar l'esperïenza,
di retro al sol, del mondo sanza gente.

Considerate la vostra semenza:
fatti non foste a viver come bruti,
ma per seguir virtute e canoscenza". »

Dante Alighieri, *Inferno*

Índice

Índice **4**

Resumen **11**

Abstract **15**

Capítulo 1 - Introducción **19**

1. OBJETIVOS 21

1.1. Objetivo general 21

1.2. Objetivos específicos 21

2. HIPÓTESIS 22

3. ÁREA DE ESTUDIO Y DELIMITACIÓN TEMPORAL 22

4. MARCO CONCEPTUAL 23

Capítulo 2 - Materiales y métodos **24**

2.1. INTRODUCCIÓN 24

2.2. TAREAS DE GABINETE 25

2.2.1. Análisis de antecedentes éditos e inéditos acerca de las concentraciones de As en aguas y sedimento en la llanura pampeana 25

2.2.2. Análisis de antecedentes éditos e inéditos de la sedimentación continental del Cenozoico tardío en la llanura pampeana 25

2.2.3. Recopilación y confección de mapas e imágenes digitales 26

2.3. ÁREA DE ESTUDIO 26

2.4. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DE SEDIMENTOS 27

2.4.1. Tareas de campo 27

2.4.1.1. Relevamiento de perfiles sedimentológicos y toma de muestras 28

2.4.2. Tareas de gabinete y laboratorio 29

2.4.2.1. Representación de columnas estratigráficas 29

2.4.2.2. Análisis de las facies y asociaciones de facies sedimentarias 29

2.4.2.3. Granulometría 29

2.4.2.4. Petrografía 30

2.4.2.5. Estudio semicuantitativo de la mineralogía 30

2.4.2.6. Morfología y composición de la fracción vítrea 31

2.4.2.7. Determinación de elementos mayoritarios y minoritarios 31
2.4.2.8. Pérdida por ignición (LOI) 32
2.4.2.9. Determinación de los elementos traza 32
2.4.2.10. Análisis estadístico de las concentraciones de As 33
2.4.2.11. Determinación de As y otros elementos en especies minerales 34
2.4.2.12. Análisis espacial de elementos mayoritarios, minoritarios y traza 34
2.5. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS 35
2.5.1. Tareas de campo 35
2.5.2. Tareas de gabinete y laboratorio 35
2.5.2.1. Aniones 35
2.5.2.2. Cationes, elementos minoritarios y traza 36
Capítulo 3 - Arsénico: propiedades, origen y distribución en el ambiente 38
3.1 Introducción 38
3.2. PROPEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ARSÉNICO 39
3.3. FUENTES DE ARSÉNICO 40
3.3.1. Minerales de arsénico 41
3.3.2. Minerales portadores de arsénico como elemento traza 42
3.3.3.1. Rocas ígneas 44
3.3.3.2. Rocas metamórficas 45
3.3.3.3. Rocas sedimentarias 45
3.3.3.4. Sedimentos 46
3.3.3.5. Suelos 47
3.4. ARSÉNICO EN EL AGUA 49
3.4.1. Formas químicas de arsénico en el agua 49
3.4.2. Aguas superficiales 50
3.4.3. Aguas Subterráneas 52
3.5. DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN LOS RECURSOS HÍDRICOS DE LA REPÚBLICA ARGENTINA 53
3.5.1. Zona cordillerana y precordillera oriental 55
3.5.2. Llanura pampeana árida y semiárida 56
3.5.3. Llanura pampeana húmeda y subhúmeda 58
Capítulo 4 - Marco geológico y antecedentes del área de estudio 61
4.1. Introducción 61

4.2. ESTRATIGRAFÍA DE LOS DEPÓSITOS CONTINENTALES DEL CENOZOICO TARDÍO DEL POSITIVO BONAERENSE 62
4.2.1. Subciclo Mioceno tardío (12/11 Ma - 7/6 Ma) 63
4.2.2. Subciclo Mioceno tardío – Plioceno medio/tardío (7/6 Ma- 3,2 Ma) 64
4.2.3. Subciclo Plioceno tardío-Pleistoceno tardío (3,2 Ma– 0,075 Ma) 65
4.2.4. Subciclo Pleistoceno tardío – Holoceno (0,030/0,070 Ma - actual) 66
4.3. CUENCA DEL ARROYO CLAROMECÓ 67
4.3.1. Geomorfología 67
4.3.1.1. Cuenca superior 69
4.3.1.2. Cuenca media 69
4.3.1.3. Cuenca inferior 70
4.3.2. Clima 71
4.3.3. Hidrografía de la cuenca de Claromecó 72
4.3.3.1. Aguas Superficiales 72
4.3.3.2. Aguas subterráneas 73
4.3.3.3. Hidroquímica de aguas subterráneas 74
4.3.4. Suelos y vegetación 75
4.3.5. Antecedentes estratigráficos 76
Capítulo 5 - Cuenca del arroyo Claromecó: ambiente sedimentario 81
5.1. FACIES DEPOSITACIONALES 81
5.1.1. Conglomerados masivos matriz sostén (Gm) 81
5.1.2. Arenas conglomerádicas con laminación paralela (SGh) 82
5.1.3. Arenas conglomerádicas con estratificación entrecruzada en artesa (SGt) 83
5.1.4. Arenas finas con estratificación horizontal (Sh) 83
5.1.5. Arenas finas con laminación ondulítica (Sr) 85
5.1.6. Arenas finas con estratificación entrecruzada planar (Sp) 85
5.1.7. Limos gruesos con laminación horizontal (Fl) 86
5.1.8. Arenas muy finas heterolíticas laminadas (Hl) 86
5.1.9. Limos masivos (Fm) 86
5.1.10. Limos heterolíticos con laminación horizontal (Fcf) 88
5.2. FACIES POSTDEPOSITACIONALES 90
5.2.1. Facies carbonáticas no pedogenéticas 91
5.2.1.1. Micrita tabular (Mt) 91
5.2.1.2. Bancos y tabiques micríticos (Mtt) 91

5.2.2. Facies carbonáticas pedogenéticas 92
5.2.2.1. Nódulos carbonáticos (C-Nd) 92
5.2.2.2. Rizolitos carbonáticos (C-Rz) 92
5.2.2.3. Micrita laminar (Ml) 94
5.2.2.4. Micrita brechada con pseudoplegamiento y estructura tipo Tepee (Mlp) 94
5.2.3. Facies pedogenéticas no carbonáticas 96
5.2.3.1. Recubrimientos de arcilla (Cu) 97
5.2.3.2. Pedorasgos de óxidos de hierro y manganeso (FM-Nd) 97
5.2.3.3. Rizoconcreciones de hierro y manganeso (FM-Rz) 98
5.3. SUELOS ACTUALES 99
5.3.1. Horizontes A 99
5.3.2. Horizontes B 99
5.3.2.1. Horizontes Bt 101
5.3.2.2. Horizontes Bk 101
5.3.2.3. Horizontes Btk 101
5.3.3. Horizontes C 101
5.3.3.1. Horizontes Ck 101
5.4. ASOCIACIONES DE FACIES 102
5.4.1. Asociaciones de facies de la unidad geomorfológica de planicie y lomas (U1) 102
5.4.1.1. Loess (AF-E1) 102
5.4.1.2. Flujos en manto (AF-A) 102
5.4.1.3. Canales complejos amalgamados (AF-B) 104
5.4.1.4. Paleosuelo: calcisoles (AFP-C) 104
5.4.2. Asociaciones de facies de unidad geomorfológica de valle (U2) 105
5.4.2.1. Canales arenosos mantiformes (AF-C) 105
5.4.2.2. Fluvial: llanura de inundación (AF-D) 105
5.4.2.3. Manto eólico (AF-E2) 107
5.4.2.4. Laguna costera (AF-F) 108
5.4.2.5. Paleosuelo: protosoles hidromórficos (AFP-H) 108
5.5. AMBIENTES Y CICLOS DEPOSITACIONALES 109
Capítlo 6 - Cuenca del arroyo Claromecó: granulometría y geoquímica 114
6.1. GRANULOMETRÍA 114
6.1.1. Distribuciones modales 115

6.1.2. Parámetros estadísticos 116
6.2. MINERALOGÍA 123
6.2.1. Caracterización mineralógica de la fracción arena 123
6.2.2. Estudio semicuantitativo de la mineralogía en roca total 128
6.2.3. Estudio semicuantitativo de la mineralogía en la fracción pelítica 132
6.3. Morfología y composición de la fracción vítrea 136
Capítulo 7 - Cuenca del arroyo Claromecó: geoquímica 138
7.1. INTRODUCCIÓN 138
7.2. GEOQUÍMICA DEL SUBCICLO MIOCENO-PLIOCENO MEDIO/TARDÍO 139
7.2.1 Elementos mayoritarios y minoritarios 139
7.2.1.1. Ambientes eólicos (loess) y fluviales 139
7.2.1.2. Paleosuelos cálcicos e hidromórficos 140
7.2.2. Elementos traza 142
7.2.2.1. Ambientes eólicos (loess) y fluviales 142
7.2.2.2. Paleosuelos cálcicos e hidromórficos 145
7.3. GEOQUÍMICA DEL SUBCICLO PLEISTOCENO TARDÍO-ACTUAL 147
7.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios 147
7.3.1.1. Ambiente fluvial 147
7.3.1.2. Ambiente eólico tipo (Loess) 147
7.4.1.3. Laguna costera 147
7.4.1.4. Paleosuelos hidromórficos 149
7.4.1.4. Suelos actuales 149
7.3.2. Geoquímica de elementos traza 153
7.3.2.1. Ambientes fluviales 154
7.3.2.2. Ambiente eólico (loess) 154
7.3.2.3. Laguna costera 158
7.3.2.4. Paleosuelos hidromórficos 158
7.3.2.5. Suelos actuales 161
7.4. ANALISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE As EN LOS AMBIENTE SEDIMENTARIOS 165
7.5. Determinación de As y otros elementos en especies minerales 167
7.6. Análisis espacial de elementos mayoritarios, minoritarios y traza 171
Capítulo 8 - Cuenca del arroyo Claromecó: hidroquímica de aguas subterráneas y superficiales 178

8.1. ANÁLISIS DE CAMPO 178
8.2. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LABORATORIO 181
8.2.1. Cationes 183
8.2.2. Aniones 187
8.2.3. Hierro, manganeso y aluminio 189
8.2.4. Arsénico 191
8.2.5. Otros elementos minoritarios y traza 197
Capítulo 9 - Acantilados Farola de Farola de Monte Hermoso y de Chapadmalal 199
9.1. ACANTILADOS DE FAROLA DE MONTE HERMOSO 199
9.1.1. Facies y asociaciones de facies de la Formación Monte Hermoso 199
9.1.1.1. Depósitos finos de desbordamiento distales (AF-1) 200
9.1.1.2. Flujos en Manto (AF2) 200
9.1.1.3. Depósitos finos de desbordamiento proximales (AF-3) 202
9.1.1.4. Canales amalgamados de baja sinuosidad (AF-4) 202
9.1.1.5. Canales de alta sinuosidad (AF-5) 203
9.1.1.6. Protosoles vérticos (AFP-V) 204
9.1.2. Ambiente sedimentario 204
9.1.3. Mineralogía de la Formación Monte Hermoso 205
9.1.3. Geoquímica de los acantilados de Farola de Monte Hermoso 206
9.1.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios 206
9.1.3.2. Elementos traza 208
9.2. ACANTILADOS DE CHAPADMALAL 211
9.2.1. Sedimentología de la Aloformación Punta San Andrés 211
9.2.3. Geoquímica de la Aloformación Punta San Andrés 212
9.2.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios 212
9.2.3.2. Elementos traza 214
Capítulo 10 - Arsénico en la llanura pampeana asustral: controles litogénicos 217
10.1. FUENTES MINERALÓGICAS DEL ARSÉNICO EN LA LLANURA PAMPEANA 217
10.2. DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO EN LA COLUMNA ESTRATIGRÁFICA Y EN LOS AMBIENTES SEDIMENTARIOS 220
10.3. CORRELACIÓN DEL ARSÉNICO CON LA GEOQUÍMICA SEDIMENTARIA 222
10.4. CONTROLES LITOGÉNICOS SOBRE LA CONCENTRACIÓN/LIBERACIÓN DE ARSÉNICO . 225
10.4.1. Granulometría 225
10.4.2. Disolución del vidrio volcánico 227

10.4.3. Disolución de los óxidos cristalinos 229
10.4.4. Procesos de adsorción/desorción en óxidos e hidróxidos amorfos de hierro, manganeso y aluminio 230
10.5. ARSÉNICO EN LA CUENCA DEL ARROYO CLAROMECÓ 231
10.5.1. Controles geomorfológicos del As 231
10.5.2. El As en el agua subterránea 235
10.6. INFLUENCIA DEL NIVEL DE BASE Y Modelo conceptual de interacción agua-sedimento 240
Capítulo 11 - Sintesis y consideraciones finales 243
11.1 SÍNTESIS DE RESULTADOS E INTERPRETACIONES 243
11.2. CONSIDERACIONES FINALES 249
Agradecimientos 251
Bibliografía 254
Anexo I: protocoles analíticos 284
Anexo II: perfiles sedimentológicos 292
Anexo III: difractogramas 295

Resumen

El propósito de esta tesis doctoral es analizar el contenido de arsénico (As) en los depósitos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana y establecer los controles litogénicos que derivan en altas concentraciones de As en las aguas subterráneas. Para este fin, se plantearon objetivos específicos dirigidos a identificar los principales minerales de As, óxidos e hidróxidos de Fe autígenos, amorfos o cristalinos en los sedimentos, suelos y paleosuelos; incrementar el conocimiento de la variabilidad del As en relación con los procesos depositacionales y postdepositacionales; y contribuir al conocimiento de los factores que controlan los procesos geoquímicos e hidroquímicos y que determinan altas concentraciones de As en las aguas subterráneas.

De acuerdo con los objetivos propuestos, se realizó un estudio a partir de una aproximación de escala de análisis jerárquico (llanura pampeana, cuenca de drenaje, perfil geológico, grano-partícula) que responden a diferentes factores de control. En relación con el área de estudio, se establecieron una serie de supuestos con la finalidad de acotarla, sin perder la representatividad de los procesos que tuvieron lugar en todo el espacio físico-geográfico, ni la validez de los resultados a los que se pretende arribar. Se establecieron por lo tanto tres sectores dentro de la provincia de Buenos Aires: los acantilados de Farola de Monte Hermoso, los acantilados de Chapadmalal y la cuenca del arroyo Claromecó.

Los materiales y métodos utilizados se dividen sustancialmente en el análisis sedimentario y en el análisis hidroquímico de las aguas superficiales y subterráneas. El análisis sedimentario consta de una etapa de campo durante la cual se tomaron muestras de sedimento y se confeccionaron perfiles sedimentológicos. Se realizó un análisis de facies de los ambientes sedimentarios, los cuales fueron sucesivamente enmarcados en los subciclos depositacionales definidos por Zárate (2005). Luego, se desarrolló una extensa etapa de gabinete y laboratorio en la cual se realizaron ensayos enfocados en la determinación granulométrica, mineralógica y geoquímica (elementos mayoritarios, minoritarios y traza) de los sedimentos. Sobre muestras seleccionadas, se realizaron ensayos específicos para

cuantificar y localizar las concentraciones de As en las fases minerales. En relación con las aguas subterráneas y superficiales, se recolectaron muestras en la cuenca del arroyo Claromecó y se analizaron los principales parámetros fisicoquímicos inestables (pH, Eh, CE, DO, TDS) y la composición química (mayoritarios, minoritarios y traza).

En la cuenca del arroyo Claromecó, el análisis de facies y arquitectural de los depósitos sedimentarios se realizó sobre la base de las unidades geomorfológicas que caracterizan el paisaje. De tal manera, la unidad de lomas y planicies, que constituye el sustrato de la cuenca, está integrada por sedimentos de ambientes eólicos (loess) y fluviales (flujos en manto y canales) que rematan con paleosuelos cálcicos. Estos depósitos se asignaron al subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío. La unidad de valle, excavada en los materiales anteriormente mencionados, está integrada por depósitos asignables al subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. Allí se observan depósitos de ambiente fluvial (canales y depósitos de llanura de inundación) cubiertos por paleosuelos hidromórficos y mantos eólicos (loess) que constituyen el material parental de los suelos actuales. Se reconocieron, además, depósitos de laguna costera.

Los sedimentos están constituidos por limos gruesos y, secundariamente, por limos finos-arcillosos. La mineralogía es relativamente homogénea, con mayor abundancia de cuarzo, plagioclasa, feldespato alcalino, vidrio volcánico, anfíboles y piroxenos; en forma muy minoritaria, magnetita, óxidos de Fe (*e.g.* hematita, goethita, ferrhidrita), biotita y olivino. Los argilominerales están caracterizados por interestratificados de illita/esmectita, esmectita, illita, ceolita, clorita y caolinita. Esta asociación mineralógica presenta cambios en relación con los contenidos promedio para los diferentes ambientes sedimentarios identificados. En este sentido, el vidrio volcánico, las ceolitas y las esmectitas se incrementan en los ambientes fluviales y los paleosuelos hidromórficos del Pleistoceno tardío-Holoceno. El análisis morfológico y composicional del vidrio volcánico permitió determinar la presencia de partículas adheridas a las superficies de las trizas vítreas, cuya composición es comparable a la de las ceolitas de la serie clinoptilolita-heulandita**.**

Las concentraciones de As varían de acuerdo con los ambientes sedimentarios y la edad de los depósitos. De esta manera se observa que en los ambientes sedimentarios depositados en el Subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío, presentan concentraciones promedio de As inferiores a 10 mg kg^{-1}; *viceversa*, los ambientes sedimentarios del Pleistoceno tardío-Holoceno presentan concentraciones que superan los 10 mg kg^{-1}; que alcanzan el

contenido más alto en paleosuelos hidromórficos (22,6 kg^{-1}) y en los horizontes B de los suelos actuales (26,0 kg^{-1}). Allí, el As está mayoritariamente concentrado en óxidos cristalinos (*e.g.* magnetita, titanomagnetita), oxihidróxidos amorfos o pobremente cristalinos de Fe (Mn, Al) (*e.g.* hematita, goethita, ferrihidrita) y fases residuales (*e.g.* vidrio volcánico, materia orgánica). En relación con la distribución del As en la cuenca, se incrementa uniformemente desde la cuenca superior hacia la cuenca inferior con heterogeneidades localizadas en la cuenca media.

Las aguas superficiales y subterráneas en la cuenca del arroyo Claromecó presentan concentraciones de As que varían entre 32 y 144 $\mu g\ l^{-1}$. La distribución de las mismas es similar a la observada en los sedimentos. Por otra parte, las concentraciones de As son mayores cerca del nivel freático, mientras que disminuyen en profundidad.

Las otras localidades del área de estudio, con afloramientos de depósitos de los subciclos Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío (acantilados de Farola de Monte Hermoso) y Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardío (acantilados de Chapadmalal), presentan ambientes sedimentarios caracterizados por depósitos fluviales de distintos regímenes de energía (canales de baja y alta sinuosidad, llanura de inundación). Allí las concentraciones de As son relativamente bajas (promedios: 3,2 mg kg^{-1} acantilados de Monte Hermoso; 4,0 mg kg^{-1} Chapadmalal)

Sobre la base de las asociaciones mineralógicas de los distintos ambientes sedimentarios y las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, se infiere que los ambientes sedimentarios controlan la geoquímica del As mediante los procesos depositacionales y postdepositacionales. Asimismo, se reconoce que los procesos que tuvieron lugar durante el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno lograron concentrar mayor cantidad de As, mientras que los ambientes sedimentarios acumulados con anterioridad a este subciclo presentan menor concentración de As, probablemente debido a una mayor acción de los procesos diagenéticos.

Se reconocieron controles topográficos dentro de la cuenca del arroyo Claromecó, sin embargo, los mismos responden esencialmente a las características litogénicas de los sedimentos que integran las unidades geomorfológicas. En este contexto, las aguas subterráneas presentan menor contenido de As en las lomas mio-pliocenas, mientras que el contenido se incrementa en la llanura de inundación pleistocena tardía-holocena.

Se propone que los cambios y fluctuaciones climáticas desarrolladas durante el Pleistoceno tardío y el Holoceno habrían controlado los ambientes sedimentarios y, por lo tanto, promovido un particular enriquecimiento de materiales fuentes (*e.g*. vidrio volcánico, magnetita). En este sentido, las condiciones climáticas más templadas y húmedas del Holoceno con respecto al Pleistoceno tardío, habrían determinado la formación de superficies de estabilidad relativamente anegadas en los valles (paleosuelos hidromórficos) y causado la meteorización de los materiales fuentes junto con la formación de oxihidróxidos de Fe (Mn, Al). Estos últimos habrían concentrado el As liberado por los minerales fuente mediante procesos de coprecipitación y adsorción. En el Holoceno tardío, el descenso generalizado del nivel del mar y, consecuentemente, del nivel de base, habría dejado a los paleosuelos hidromórficos del Holoceno temprano/medio dentro de la zona de oscilación del nivel freático. Allí, las condiciones de óxido-reducción habrían favorecido (y continúan favoreciendo) la liberación de As a partir de los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) al acuífero, de acuerdo con las condiciones de pH y Eh imperantes.

Las evidencias aportadas en el área de estudio demuestran que existen controles por parte de los ambientes sedimentarios y de la hidrología en relación a las concentraciones de As en los sedimentos del Pleistoceno tardío-Holoceno, mientras que en los sedimentos acumulados anteriormente a este lapso, dominan los procesos geoquímicos (*e.g*. diagénesis). En relación a las aguas subterráneas, se infiere una relación directa entre la hidroquímica de las aguas subterráneas y la ubicación estratigráfica de los ambientes sedimentarios con mayor concentración de As. Sin embargo, se necesita de un análisis más detallado de las aguas subterráneas para poder alcanzar un resultado más exhaustivo.

Abstract

The main goal of this Doctoral Thesis consists of the analysis of As concentrations in the Late Cenozoic deposits of the Pampean plain and the lithogenic controls that determine its concentration in groundwater. With this purpose, the study was carried out according to several specific objectives: a) to determine the main As-bearing minerals as rock-forming minerals and authigenous Fe oxides and hydroxides; b) to improve the knowledge of the variability of As in relation to the mineralogy, depositional and postdepositional processes; c) to analyze groundwater in order to understand the geochemical processes acting in the Pampean plain.

According to the proposed objectives, the study was conducted based on a hierarchical scale approach (Pampean plain, drainage basin, geological profile, grain-particle) responding to the different forcing factors. The study area was constrained to a representative region within the southern Pampean plain in the bases of stratigraphy and previously described areas with high As contents in groundwater. Therefore, three sectors of the southern Pampean plain were selected: Farola de Monte Hermoso sea-cliffs, Chapadmalal sea-cliffs, and the Claromecó fluvial basin.

The materials and methods used involve the analysis of sediments and surface water/groundwater. Stratigraphical, geomorphological and sedimentological studies were carried out during fieldwork. The facies analysis of the analyzed deposits led to defining different sedimentary environments, which were later correlated to the depositional subcycles defined by Zárate (2005). In the laboratory, grain size, mineralogical and geochemical analyses were performed in representative samples taking into consideration both the stratigraphy and the sedimentary environments inferred. On the selected As rich sediments, specific qualitative tests were conducted to establish the localization and the concentrations of As in the different mineralogical phases. Water samples (surface and groundwater) were taken during fieldwork and analyzed for major, minor and trace elements.

In the Claromecó fluvial basin, facies and architectural analyses of the sedimentary successions were conducted based on the two main geomorphological units identified. The hills and plain unit, which constitute the bedrock of the fluvial basin, is composed of loess and fluvial sediments (sheet flows and channels) that are capped by a calcic paleosol. These deposits were assigned to the late Miocene-middle/late Pliocene subcycle. The valley unit consists of sediments assigned to the late Pleistocene-Holocene subcycle, and is composed of fluvial sediments (channels and floodplain) with hydromorphic paleosols superimposed, marshy sediments, and loess mantles which represent the parental material of the present day soils.

The sediments are mainly composed of coarse silts and subordinated fine silts and clays. Very fine and fine sand are associated to channel deposits. Mineralogy is relatively homogeneous with some variations through the sedimentary successions. It comprises quartz, volcanic glass shards, plagioclase, feldspar, amphiboles, pyroxenes, with minor amounts of magnetite, Fe (Mn, Al) oxi-hydroxides (*e.g.* hematite, goethite, ferrihydrite), biotite, garnet and fluorite. Clay minerals include interstratified illite/smectite, smectite, illite, and very low proportions of zeolite (clinoptilolite-heulandite), kaolinite and chlorite. Enrichment in volcanic glass shards and in the alterations products (zeolite and low crystallinity smectite) is present in the late Pleistocene-Holocene deposits, particularly in the hydromorphic paleosol with increased amounts of Fe amorphous and crystalline oxides. The morphological and compositional analyses of volcanic glass shards point out the presence of particles adhered to the glass surface. The chemical composition of these particles reflects a zeolite composition (clinoptilolite-heulandite group).

Arsenic concentrations vary according to the sedimentary environments and the age of deposits. In this sense, low As concentrations are found in Mio-Pliocene sediments with As mean concentrations above 10 mg kg^{-1}. The late Pleistocene-Holocene sediments presents higher As concentrations, exceeding 10 mg kg^{-1}. The highest values are located in the hydromorphic paleosols (22.6 mg kg^{-1}) and in the B horizons of the present day soils (26.0 mg kg^{-1}). There, As is mostly associated to Fe crystalline oxides (*e.g.* magnetite, titanomagnetite), Fe amorphous oxi-hydroxides (*e.g.* hematite, goethite, maghemita) and residual phases (*e.g.* volcanic glass shards, silicates, organic matter). The distribution of As concentrations in the Claromecó fluvial basin increase uniformly from the upper basin to the lower basin with localized heterogeneities in the middle basin.

Arsenic concentrations in the Claromecó basin groundwater and surface waters range between 32 and 144µg l^{-1}, exceeding the WHO and CAA guideline in all the samples. Concentrations increase from the upper-middle basin to the lower basin. Moreover, As concentrations are higher in the shallow aquifer and decrease with depth.

In the late Miocene-middle/late Pliocene deposits of Farola de Monte Hermoso sea-cliffs and in the middle/late Pliocene-late Pleistocene of Chapadmalal sea-cliffs, the sedimentary succession is characterized by fluvial deposits (low and high sinuosity channels, floodplain deposits). The As concentrations are relatively low, with mean values of 3.2 mg kg^{-1} (Farola de Monte Hermoso sea-cliffs) and 4.0 mg kg^{-1} (Chapadmalal sea-cliffs).

According to the mineralogical assemblage of the sedimentary environments and the As correlations with the major, minor and trace elements, it is evident that the sedimentary environments control the geochemistry of As throughout the depositional and post-depositional processes. Moreover, the processes that took place during the late Pleistocene-Holocene were able to concentrate more As, whereas the sedimentary environments developed prior to this subcycle present lower As concentrations, probably because of diagenetic processes acting for a longer time.

Topographic controls were also recognized in the Claromecó fluvial basin, however they respond to the lithogenic features of the sediments characterizing the geomorphological units. In this context, groundwater shows lower As concentrations in the Mio-Pliocene hills, while increasing the content in the late Pleistocene-Holocene floodplain deposits.

The late-Pleistocene-Holocene climatic changes and fluctuations controlled the sedimentary environments and consequently the enrichment of As-bearing minerals (e.g. volcanic glass shards, magnetite). Particularly, during the Holocene the warmer and more humid climate conditions compared with the late Pleistocene, determined the formation of geomorphological stabilized and flooded surfaces (hydromorphic paleosols) causing the accumulation and the weathering of the As-bearing minerals. The flooded environments caused the formation of Fe (Mn, Al) oxi-hydroxides which retain high quantities of As by co-precipitation and adsorption processes. In the late Holocene, the generalized sea-level fall (and the consequent base-level fall) favored the development of redox conditions in the hydromorphic paleosol levels. Under these conditions, Fe (Mn, Al) oxi-hydroxides release As to the aquifer according to prevailing pH and Eh conditions.

The evidence presented in the study shows that sedimentary environments and hydrology represents forcing factors controlling the As concentrations of the late Pleistocene-Holocene sediments. Sediments accumulated before this period, are controlled by geochemical processes (*e.g.* diagenesis). In relation to groundwater, a direct relationship between groundwater hydrochemistry and the stratigraphic location of high As sedimentary environments is found. However, detailed analyses of groundwater are necessary to reach more exhaustive results.

Capítulo 1
Introducción

Desde su descubrimiento en 1250 por Albertus Magnum, el arsénico (As) ha sido considerado un elemento controvertido por sus características medicinales y nocivas a la vez (Boyle y Jonasson, 1973). Recién a partir del siglo veinte, el As fue declarado como un elemento cancerígeno para el hombre y los seres vivientes, al mismo tiempo que comenzaron a diagnosticarse otras patologías relacionadas a su ingesta o inhalación mediante diferentes vías (*e.g.* agua de consumo, alimentos, combustión de carbones, gases). En Argentina, la amplia distribución de esta problemática, relacionada principalmente con la ingesta periódica de aguas de consumo, le otorga una dimensión tal que le ha merecido el nombre propio y distintivo de Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) (Nicolli *et al.*, 1989). Si bien el As representa principalmente un cancerígeno de la piel y de los pulmones, se ha demostrado que el mismo actúa como un tóxico sistémico y que afecta muchos otros órganos y sistemas, incluyendo el aparato digestivo y los sistemas hemático, nervioso, cardiovascular, renal y hematopoyético (Centeno *et al*., 2007). La gravedad de los efectos nocivos depende de varios factores, en primer lugar de la forma química del elemento, la fuente de exposición, el tiempo de administración y la dosis.

Si bien las problemáticas relacionadas al As han existido siempre, solo en los últimos 30 años el mundo científico ha puesto particular atención en estudiar los diversos aspectos relacionados al origen, movilidad y distribución de este contaminante. Durante este tiempo, se ha asistido a una proliferación de trabajos donde, en primera instancia, se han documentado casos y reconocido áreas de alto riesgo esparcidas en todo el planeta. Los casos de mayor relevancia se han documentado en el este y sureste asiático (China, Bangladesh, India, Tailandia, Vietnam, Indonesia), en África (Burkina Faso) y en toda América (Argentina, Bolivia, Chile, Costa Rica, Cuba, Ecuador, El Salvador, Estados Unidos de América, Guatemala, Honduras, Nicaragua, México, Perú) (Bhattacharya *et al*., 2012; Bundschuh *et al*., 2011; Galindo *et al*., 2005; Matschullat, 2000; Ravenscroft *et al*., 2009; Sharma y Sohn, 2009;

Smedley y Kinniburgh, 2002). Según Navoni *et al.* (2012), se estima que en América Latina 4,8 millones de personas están expuestas al As, de las cuales la mitad se encuentran en Argentina.

Uno de los primeros episodios de HACRE en Argentina fue reconocido en Monte Quemado, Córdoba, en 1955, donde fueron diagnosticados varios casos de cáncer de piel. Estudios sucesivos demostraron que alrededor de 10.000 personas fueron afectadas por el As (Astolfi *et al.*, 1981). En los últimos 15 años, muchos autores investigaron sobre la contaminación de As, determinando que en casi toda la región pampeana, los suelos y las aguas subterráneas poseen una cantidad de As superior a 100 µg l^{-1} y en algunos lugares hasta superiores a 2.000 µg l^{-1} (Bundschuh *et al.*, 2008; Hopenhayn-Rich *et al.*, 1998; Nicolli *et al.*, 2012), lo cual supera en mucho el límite de 10 µg l^{-1} propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2011) y por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2011). Smedley *et al.* (2005) muestran concentraciones de As superiores a 5.300 µg l^{-1} en aguas subterráneas de La Pampa. Datos similares fueron hallados en Tucumán en aguas superficiales, con un máximo de 1.000 µg l^{-1} (Galindo *et al*. *et al*., 2001; García *et al*., 2007). En el Chaco, el 88% de las aguas subterráneas muestran una cantidad de As que supera el límite de 10 µg l^{-1} (Blanes *et al*., 2011). Concentraciones elevadas de As fueron reconocidas también en el NOA, en particular en San Antonio de los Cobres y alrededores, donde se observan fluctuaciones de la cantidad de As en las aguas potables entre 140 y 220 µg l^{-1} (Concha *et al*., 2010; Hudson-Edwards y Archer, 2012; Murray *et al*., 2013).

En la República Argentina, el origen de las anomalías positivas de As en el agua subterránea se vincula casi exclusivamente a procesos geológicos (Nicolli *et al*., 1989, 1985). Una de las principales fuentes detectada es el vidrio volcánico presente como niveles de tefra y, más comúnmente, como trizas en los depósitos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana (Teruggi, 1957). Debido a los procesos volcánicos, el vidrio puede llegar a contener en su estructura una cantidad de As promedio de entre 6 a 18 mg kg^{-1}, con picos que pueden alcanzar hasta los 40 mg kg^{-1} (Bia *et al.*, 2015; Smedley y Kinniburgh, 2002). Los procesos de desvitrificación que se instauran entre el sedimento loéssico y las aguas subterráneas serían responsables de las anomalías positivas de As (Bhattacharya *et al.*, 2006; Fernández Turiel *et al.*, 2005; Nicolli *et al.*, 1989, 1985; Smedley *et al*., 2002; entre otros). A pesar de esto, varios autores sugieren la coparticipación de otros elementos minerales (Blanco *et al*., 2012, 2006; Smedley *et al*., 2005). Dietrich *et al*. (2016), mediante ensayos de extracción secuencial, demuestran la participación de minerales silicáticos como biotita, anfíboles y piroxenos. Altas concentraciones de As se pueden encontrar también en óxidos e hidróxidos de hierro, tanto amorfos como cristalinos, donde el As forma parte de su estructura cristalina o bien se

encuentra como especie adsorbida. Tanto los óxidos e hidróxidos de hierro, como el vidrio volcánico y otros eventuales minerales portadores de As, pueden disolverse bajo diferentes condiciones de Eh y pH o desencadenar procesos superficiales de adsorción/desorción que logran movilizar al As del medio sólido al medio acuoso y *viceversa*.

Si bien se han detectado fuentes litogénicas de As, sobre las cuales se han realizado estudios de cinética de disolución y modelados hidroquímicos que las confirman, el sistema natural es más complejo. No es inusual encontrar pozos de muestreo donde las concentraciones de As son bajas y pozos aledaños donde las concentraciones son un orden de magnitud mayor (Varni *et al.*, 2006). Detrás de estos fenómenos existe una serie de escenarios posibles, tanto relacionados con la fluctuación de la química del agua subterránea, como con la presencia de heterogeneidades texturales y composicionales del sedimento que aloja el acuífero. Si bien en los últimos años se ha avanzado ampliamente en los temas inherentes a la hidrogeología e hidroquímica que controla la movilización del As, aún quedan muchos interrogantes relacionados con los factores litogénicos que determinan la abundancia del mismo. Dichos factores representan por un lado un punto de partida sobre el cual desarrollar un estudio sistemático de las altas concentraciones de As en las aguas subterráneas y, por el otro, el núcleo principal de este trabajo de tesis doctoral.

Sobre la base de lo mencionado, se plantea el presente problema de investigación, que constituye estudiar el origen de las altas concentraciones de As en los sedimentos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana y su relación con el agua subterránea.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Analizar el contenido y la distribución de As en los depósitos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana mediante el estudio de los factores litogénicos que determinan su concentración en las aguas subterráneas.

1.2. Objetivos específicos

- Detectar los principales minerales portadores de As, tales como minerales primarios, óxidos e hidróxidos de hierro autígenos, amorfos o cristalinos, en los sedimentos, suelos y paleosuelos de los depósitos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana.
- Incrementar el conocimiento de la variabilidad del As en relación a los procesos depositacionales y postdepositacionales.

- Contribuir al conocimiento de los factores que controlan los procesos geoquímicos e hidroquímicos y que determinan altas concentraciones de As en las aguas subterráneas.

2. HIPÓTESIS

Las variaciones en las concentraciones de As de los sedimentos del Cenozoico tardío en la llanura pampeana responden a controles geogénicos tanto depositacionales como postdepositacionales.

Las concentraciones de As de las aguas subterráneas están en relación directa con las concentraciones de As en los sedimentos hospedantes.

3. ÁREA DE ESTUDIO Y DELIMITACIÓN TEMPORAL

El problema de investigación, así como está planteado, presupone una delimitación del objeto de estudio dentro de un espacio físico-geográfico: la llanura pampeana. Si bien el área de estudio resulta una zona muy amplia del territorio argentino, se establecieron una serie de supuestos con el objetivo de delimitar esta área a zonas más acotadas, sin perder la representatividad de los procesos que tuvieron lugar en todo el espacio físico-geográfico, ni la validez de los resultados a los que se pretende arribar.

Desde un punto de vista regional, la homogeneidad de los depósitos continentales del Cenozoico tardío permite considerar el registro sedimentario como el relleno de una cuenca de antepaís (Folguera *et al.*, 2015). Las redes de drenaje cordilleranas, así como los procesos eólicos ocurridos en este lapso, constituyeron agentes fundamentales en el proceso de agradación sedimentaria que culminó en la actual configuración de llanura pampeana. Frente a este supuesto, se realizó un análisis de las áreas que podían ser representativas en función de:

(1) Afloramientos de distintas etapas de la sedimentación continental del Cenozoico tardío;
(2) Contenidos de As en las aguas subterráneas superiores a los límites propuestos (OMS, 2011; CAA, 2011);
(3) Facilidades logísticas de campo para poder concentrar esfuerzos económicos en la etapa de análisis geoquímicos.

De acuerdo con lo expuesto (puntos 1, 2, 3) se restringió el área de estudio al sector SO de la llanura pampeana (llanura Interserrana bonaerense), a la cual, en el presente trabajo, se denomina como llanura pampeana austral.

Respecto a la delimitación temporal, si bien el título de la tesis hace referencia a los depósitos Terciarios y Cuaternarios de la llanura pampeana, en el marco de este manuscrito se referirá a los depósitos del Cenozoico tardío que comprende el lapso del Mioceno tardío hasta la actualidad (Zárate, 2005).

4. MARCO CONCEPTUAL

De acuerdo con los objetivos propuestos, se ha planteado un estudio a partir de una aproximación de escala de análisis jerárquico (llanura pampeana austral, cuenca de drenaje, perfil geológico, grano-partícula) que responden a diferentes factores de control. Estas escalas de trabajo no representan sistemas aislados, más bien complementarios y regidos por un concepto de naturaleza fractal donde los diferentes patrones se repiten a diferentes escalas (Mandelbrot *et al*., 1998; Rieu y Sposito, 1991). Los trabajos que se realizaron en las diferentes escalas son:

a) *Llanura pampeana austral*. Análisis de las variaciones de As en relación a cambios en la edad de la sedimentación (estratigrafía), la composición y procedencia de los materiales sedimentarios y la naturaleza de los procesos depositacionales y postdepositacionales;
b) *Cuenca de drenaje*. Permite efectuar el análisis de las variaciones del As desde un punto de vista de unidad de paisaje sobre la base de análisis sedimentológicos, geomorfológicos e hidrológicos;
c) *Perfil geológico*. Comprende el estudio de los ambientes sedimentarios y la interacción de procesos depositacionales y postdepositacionales;
d) *Grano-partícula*. Análisis del contenido de As en relación al tamaño de partícula, a la naturaleza de los minerales portadores de As y a las propiedades geoquímicas y termodinámicas de estos elementos.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral, estas escalas fueron discutidas y finalmente integradas con el fin de alcanzar los objetivos planteados. Los resultados a los que se arribaron aportan nuevos datos e interpretaciones que incrementan el conocimiento en una temática compleja y de relevancia socio-económica como es la del As en los sistemas naturales.

Capítulo 2
Materiales y métodos

2.1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo de tesis doctoral se aplicaron diversas metodologías con el fin de responder a los objetivos generales y específicos, así como para contrastar las hipótesis planteadas.

En primera instancia, se consideraron los factores litogénicos que podrían haber controlado las concentraciones de As en los sedimentos del Cenozoico tardío en la llanura pampeana austral. Para ello se utilizaron métodos cuantitativos de carácter geoquímico acompañados por la interpretación sedimentológica de las facies depositacionales y postdepositacionales. Esta etapa consta, principalmente, de la generación de datos originales y, en menor medida, de la recopilación y reinterpretación de datos publicados por otros autores.

En la segunda instancia de trabajo se realizó la elección de una cuenca de drenaje como caso de estudio y trata de esclarecer los controles que han actuado a esta escala. En este ámbito, el análisis geomorfológico y morfoestratigráfico constituyó un punto de partida para los principales análisis sedimentológicos y geoquímicos: análisis petrográfico, textural, granulométrico, geoquímica de elementos mayoritarios, minoritarios y traza. En este contexto también se realizaron los análisis de agua superficial y subterránea.

En la tercera instancia de trabajo, el análisis estadístico de la información recolectada a nivel de perfiles sedimentológicos, permitió observar la interacción entre los procesos depositacionales y postdepositacionales.

La última instancia de trabajo, tiene como objetivo inferir los procesos geoquímicos que regulan la interacción agua-sedimento y que determina la movilización del As hacia el agua subterránea. En este contexto se realizaron análisis de tipo cualitativo en sedimentos, suelos y paleosuelos. Las interpretaciones que se realizaron en este contexto fueron

confrontadas con la hidroquímica de las aguas subterráneas. De esta manera se pudo arribar a una discusión integrada de los datos adquiridos en el marco de la presente tesis doctoral.

2.2. TAREAS DE GABINETE

Considerando la amplitud de las zonas afectadas por el problema del As en la República Argentina, la recopilación de material bibliográfico ha constituido un elemento relevante en relación a los objetivos propuestos. Las tareas realizadas en esta etapa se pueden dividir en el análisis de antecedentes éditos e inéditos sobre la geoquímica del As en sedimentos y aguas; el análisis de antecedentes éditos e inéditos del registro geológico de la llanura pampeana; y la recopilación y confección de mapas e imágenes digitales.

2.2.1. Análisis de antecedentes éditos e inéditos acerca de las concentraciones de As en aguas y sedimento en la llanura pampeana

La mayor parte del material consultado hace referencia a las concentraciones de As en aguas subterráneas, dado que representa el medio que causa el HACRE (Bhattacharya *et al.*, 2006; Borzi *et al.*, 2015; Bundschuh *et al.*, 2004; Francisca y Carro Perez, 2009; Nicolli *et al.*, 2012a y citas alli presentes; Puntoriero *et al.*, 2014; Rosso *et al*., 2011; Smedley *et al.*,2002; entre otros). En menor cantidad se encuentra bibliografía enfocada en el estudio de la matriz sólida que, sin dudas, constituye la fuente principal de As en contextos de contaminación regional (Blanco *et al.*, 2006; Dietrich *et al.*, 2016; Nicolli *et al.*, 2010; Raychowdhury *et al.*, 2014; Smedley *et al.*, 2005; entre otros).

2.2.2. Análisis de antecedentes éditos e inéditos de la sedimentación continental del Cenozoico tardío en la llanura pampeana

La segunda área temática abarca el estudio de la sedimentación neógena y cuaternaria de la llanura pampeana austral. En este contexto se encontraron una gran cantidad de trabajos donde proliferan esquemas estratigráficos, muchas veces con nombres formacionales semejantes para distintas etapas o localidades de sedimentación (Zárate, 2005 y referencias allí citadas). El análisis detallado de este material bibliográfico fue de notable importancia a la hora de decidir y fundamentar la elección de un área de estudio representativa y, así mismo, correlacionar los controles identificados en otras áreas de la República Argentina y del planeta.

2.2.3. Recopilación y confección de mapas e imágenes digitales

Del sitio web del Instituto Geográfico Nacional (IGN) (http://ign.gob.ar) se obtuvieron modelos digitales de elevaciones (MDE-Ar) con resolución de 45 m por pixel. De la misma página se obtuvo la base de datos vectoriales con la información geográfica y política del área de estudio (*e.g.* límites provinciales, vialidad, áreas urbanas, cursos de agua, espejos de agua). Esta información fue utilizada para confeccionar mapas de la distribución espacial de la información geológica y geoquímica mediante sistemas de información geográfica como *Global Mapper* ® y *ArcGis* ®.

Mediante el Visor de GeoINTA (http://visor.geointa.inta.gob.ar) se consultó y recolectó la información inherente a la tipología y calidad de los suelos así como de las condiciones climáticas del área de estudio.

Se utilizó además el software *Google Earth Pro®* para identificar y verificar la accesibilidad en los sitios de muestreo.

2.3. ÁREA DE ESTUDIO

La elección del área de estudio fue el resultado de un detallado análisis bibliográfico y cartográfico en relación con los objetivos propuestos en el marco de la tesis doctoral. A estos, se le sumaron aspectos prácticos como la accesibilidad de las áreas investigadas, la optimización de los recursos económicos y de tiempo. Debido a esto, se eligieron tres sectores de estudio dentro de la provincia de Buenos Aires: los acantilados marinos de Farola de Monte Hermoso, los acantilados marinos de Chapadmalal y la cuenca de drenaje del arroyo Claromecó (figura 2.1).

- Los acantilados de Farola de Monte Hermoso reúnen afloramientos de edad pliocena y pleistocena y representan la localidad tipo para el piso-edad Montehermosense (Tomassini *et al.*, 2013 y referencias allí citadas).
- Los acantilados de Chapadmalal presentan una secuencia sedimentaria depositada durante el Plioceno medio/tardío y el Pleistoceno tardío.
- La cuenca de drenaje del arroyo Claromecó incluye afloramientos de sedimentos depositados en varias etapas dentro del Cenozoico tardío. Además, presenta concentraciones de As en agua subterránea superiores a los límites propuestos por la OMS y el CAA (Varni *et al.*, 2006).

Dada la necesidad de situar los depósitos estudiados en un esquema estratigráfico para su correlación con diferentes áreas, y debido a la escasez de antecedentes estratigráficos

en la cuenca del arroyo Claromecó, se optó por adaptar la propuesta estratigráfica de Zárate (2005), integrándola a la información bibliográfica previa.

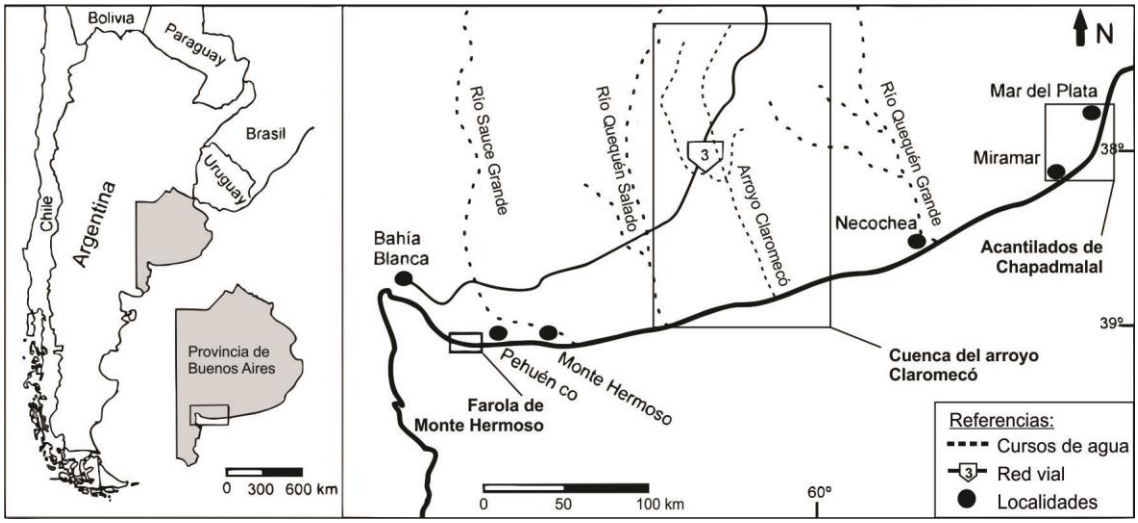


Figura 2.1. Ubicación de los sitios de estudio: Farola de Monte Hermoso, cuenca del arroyo Claromecó y Acantilados de Chapadmalal.

2.4. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DE SEDIMENTOS

2.4.1. Tareas de campo

Se realizaron 7 campañas en los tres sectores según se señala a continuación:

- Localidad de Farola de Monte Hermoso (partido de Coronel Rosales, provincia de Buenos Aires): dos campañas por un total de 14 días;
- Localidad de acantilados de Chapadmalal (partido de General Pueyrredón): una campaña de 5 días;
- Cuenca del arroyo Claromecó (partidos de Tres Arroyos y de Adolfo González Chávez), cuatro campañas que totalizaron 35 días.

Para los tres sectores, se contrastó la información recolectada en los materiales bibliográficos, se llevó a cabo al relevamiento de perfiles sedimentológicos y la toma de muestras en sitios específicos dentro de las tres localidades de estudio (figura 2.2). Esta actividad se realizó en principalmente sobre acantilados, barrancos naturales sobre los arroyos y en canteras. En sitios donde la toma de muestras no se pudo realizar manualmente, se utilizaron barrenos.

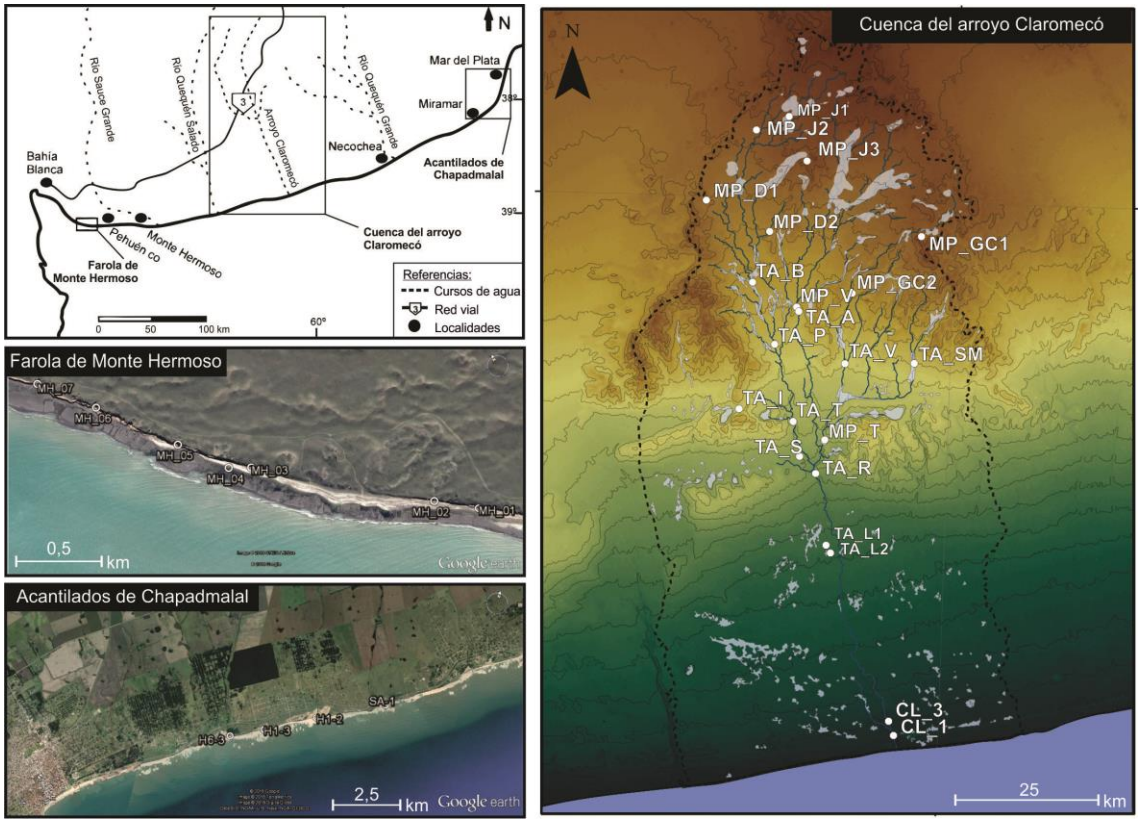


Figura 2.2. Ubicación de los sitios de muestreo en las localidades de Farola de Monte Hermosos, Acantilados de Chapadmalal y la cuenca del arroyo Claromecó.

2.4.1.1. Relevamiento de perfiles sedimentológicos y toma de muestras

Se relevaron 13 perfiles sedimentológicos de detalle (escala 1:100). Ocho en la cuenca del arroyo Claromecó y cinco en los acantilados de Farola de Monte Hermoso (Anexo II: perfiles sedimentológicos). En el caso de los acantilados de Chapadmalal se levantaron 4 perfiles sedimentológicos allí donde se realizaron análisis geoquímicos en el ámbito de la tesis doctoral de Beilinson (2012) (Anexo II: perfiles sedimentológicos). Se prestó particular atención a la litología, estructuras sedimentarias, relaciones y geometrías estratales, tipo de contacto entre las unidades, el contenido faunístico así como la presencia de bioturbaciones o rasgos postdepositacionales en general.

En cada uno de los perfiles se tomaron muestras representativas de todas las unidades descriptas. En el caso de haber evidentes cambios texturales o granulométricos dentro de unidades sedimentarias, se extrajeron varias muestras de acuerdo con las diferencias encontradas. En el caso de suelos y paleosuelos, se muestrearon los diferentes horizontes presentes, luego de una descripción pedológica del perfil. En todos los casos la recolección de

muestras se realizó considerando la cantidad de material necesario para realizar los diferentes tipos de análisis físicos y químicos propuestos.

2.4.2. Tareas de gabinete y laboratorio

2.4.2.1. Representación de columnas estratigráficas

Se realizaron columnas sedimentarias de los perfiles descriptos en el campo mediante programas convencionales de ilustración gráfica. Las mismas se graficaron a escala 1:200 y 1:100 (anexos II: perfiles sedimentológicos). Las columnas incluyen información sobre el espesor de los estratos, la litología, las estructuras sedimentarias, el tipo de contacto, el contenido fosilífero y los rasgos postdepositacionales relevantes.

2.4.2.2. Análisis de las facies y asociaciones de facies sedimentarias

Sobre la base de las características litológicas y las estructuras sedimentarias primarias observadas en los afloramientos, se definieron facies sedimentarias. Las mismas fueron descriptas e interpretadas siguiendo la metodología propuesta por Miall (2006 y referencias allí citadas) y adaptada a los depósitos observados. Se confeccionó por lo tanto un código de facies donde la primera letra (mayúscula) indica la litología, mientras que las siguientes letras (minúscula) ofrecen información acerca de la estructura sedimentaria primaria u otros rasgos relevantes. También se analizaron los procesos postdepositacionales, especialmente aquellos que conllevaron a la formación de paleosuelos. Para la clasificación de los paleosuelos se usó la propuesta de Mack *et al.* (1993) que se basa en los rasgos y procesos pedogénicos con mayor potencial de preservación en el registro geológico.

Las facies sedimentarias y postdepositacionales fueron sucesivamente agrupadas en asociaciones de facies sedimentarias con el objetivo de definir los ambientes y subambientes depositacionales.

2.4.2.3. Granulometría

La determinación de las fracciones granulométricas se realizó mediante un contador de partículas laser (*Malvern*, modelo *MastersizerHydro 2000*) instalado en el laboratorio de Sedimentología del Pabellón Sur de la Universidad Nacional de La Pampa. Se analizaron un total de 70 muestras de sedimento de la cuenca del arroyo Claromecó (ver protocolo en Anexo I: protocolos analíticos). Los resultados se graficaron en curvas granulométricas. Además, se calcularon los principales parámetros estadísticos definidos por Folk y Ward (1957) tales como:

media(Mz), desviación estándar o selección (σ_I), asimetría (Sk_I) y agudeza o curtosis (K_G). Los resultados se clasificaron sobre la base de la propuesta de Folk y Ward (1957) (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Clases de selección, curtosis y asimetría, modificado de Folk y Ward (1957).

Selección σ_g	**Curtosis** K_G	**Asimetría** S_K
Extremadamente mal seleccionado	Extremadamente leptocúrtica	
4,00	3,00	1,00
Muy mal seleccionado	Muy leptocúrtica	Muy asimétrica
2,00	1,50	0,30
Mal seleccionado	Leptocúrtica	Asimetría positiva
1,00	1,11	0,10
Moderadamente seleccionado	Mesocúrtica	Simétrica
0,70	0,90	-0,10
Bien seleccionado	Platicúrtica	Asimétrica negativa
0,50	0,67	-0,30
Muy bien seleccionado	Muy platicúrtica	Muy asimétrica negativa
0,35		-1,00
Extremadamente bien seleccionado		

2.4.2.4. Petrografía

Se realizaron un total de 40 cortes delgados con el fin de analizar la mineralogía de los sedimentos tamaño arena mediante microscopio óptico de polarización *Nikon Eclipse E-200 POL*. El reconocimiento de las especies minerales se realizó mediante métodos ópticos. La toma de fotografías se realizó mediante una cámara digital *Nikon Coolpix 995*.

Sobre los cortes delgados se realizó además un análisis modal de arenas mediante un contador *Swift®.* Para cada muestra se contaron 300 puntos con los cuales se calcularon los principales índices estadísticos: promedio, valor mínimo y valor máximo.

En el caso de las facies postdepositacionales, se describieron los cortes delgados correspondientes usando la metodología propuesta por Bullock *et al.* (1985) y modificaciones posteriores (Stoops, 2003; Stoops *et al.*, 2010).

2.4.2.5. Estudio semicuantitativo de la mineralogía

El análisis semicuantitativo de la mineralogía de roca total y de los argilominerales se realizó en 66 muestras de sedimento mediante análisis por Difractometría de Rayos X (DRX). Dieciocho muestras se analizaron en el Centro de Investigaciones Geológicas (equipo de

difracción de tipo *PANalytical X-Pert PRO*) y 48 en el *Department of Geology* de *Kansas State University* (Estados Unidos de América) (equipo *PANalytical Empyrean*).

La preparación de las muestras, tanto de roca total como la fracción menor 4 µm se realizó mediante la metodología propuesta por Moore y Reynolds (1997) (ver anexo I: protocolos analíticos). La cuantificación de los minerales en roca total se realizó mediante el programa *X'Pert Highscore Plus* incluido en el *PANalytical Software Suite*®, mientras que la cuantificación de los argilominerales se realizó según las metodologías propuesta por Biscaye (1965) (ver anexo I: protocolos analíticos).

La estimación de los componentes minerales se expresa de dos maneras. Mediante un número discreto, resultado de la estimación de concentración para cada especie mineral, y mediante rangos de abundancias. Estos últimos se tienen en consideración debido al error de hasta 20% que presenta el método. De esta manera, los valores numéricos resultan ponderados en una clase de abundancia relativa de acuerdo con Raigemborn *et al.* (2014). Los rangos se definen de la siguiente forma:

1- Traza (Tr): minerales presentes en cantidades < 1 %;
2- Muy escaso (Me): minerales presentes en cantidades entre 1 y 5 %;
3- Escaso (E): minerales presentes en cantidades entre 5 y 15 %;
4- Moderado (M): minerales presentes en cantidades entre 15 y 25 %;
5- Abundante (A): minerales presentes en cantidades entre 25 y 50 %;
6- Muy abundante (Ma): minerales presentes con cantidades > 50 %.

Finalmente, los resultados se analizaron y graficaron mediante tablas y representaciones gráficas.

2.4.2.6. Morfología y composición de la fracción vítrea

Con el fin de caracterizar morfológicamente y composicionalmente el vidrio volcánico, se realizaron estudios de microscopía de barrido y microsonda (SEM-EDS) en muestras seleccionadas de vidrio volcánico en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido (LIMF) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata (anexo I: protocolos analíticos). Las imágenes y los espectrogramas obtenidos fueron analizados y confeccionados en figuras mediante programas de edición gráfica.

2.4.2.7. Determinación de elementos mayoritarios y minoritarios

Las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos se obtuvieron mediante diferentes técnicas. En los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó

(48 muestras) se utilizó la técnica de Fluorescencia de Rayos X en el laboratorio de geoquímica del Departamento de Geología de *Kansas State University* (Estados Unidos de América) (ver anexo: protocolos analíticos). Los sedimentos de los acantilados de Farola de Monte Hermoso (9 muestras) y de Chapadmalal (15 muestras) se analizaron mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-ES) en los Laboratorios de ACME (Canadá) según el protocolo 4A-4B (disgregación multi-acida), semejante al utilizado en el Centro de Investigaciones Geológicas para la determinación de los elementos traza (ver anexo I: protocolos analíticos).

2.4.2.8. Pérdida por ignición (LOI)

Este procedimiento permite estimar el contenido de materia orgánica, de carbonato y, más en general, de los componentes volátiles (*e.g.* sulfatos, sulfuros). Siendo los materiales analizados sedimentos y materiales calcáreos, se prefirió utilizar la metodología propuesta por Heiri *et al*. (2001) basada principalmente en la propuesta de Dean (1974) (ver anexo I: protocolos analíticos). Los resultados de esta técnica (expresados en porcentajes) se utilizaron para recalcular la concentración de elementos mayoritarios y minoritarios.

2.4.2.9. Determinación de los elementos traza

La concentración de elementos traza se determinó mediante Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) en 95 muestras de sedimento. De estas, 9 son de los acantilados de Farola de Monte Hermoso, 15 de los acantilados de Chapadmalal y las remanentes de la cuenca del arroyo Claromecó. Las muestras de sedimento de la cuenca del arroyo Claromecó se analizaron en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (ver anexo I: protocolos analíticos). Las muestras de los acantilados de Farola de Monte Hermoso y de Chapadmalal se analizaron mediante la misma técnica en los laboratorio ACME (Canadá) (protocolo 4B; http://www.acmelab.com)**.**

Obtenidas las concentraciones de los elementos, se procedió con la elaboración de matrices de correlación (correlación de Pearson) para todos los elementos. La calidad de la correlación se estimó mediante la siguiente escala:

- = 1,00: correlación positiva perfecta
- 0,90 < x < 1,00: correlación positiva fuerte
- 0,50 < x < 0,90: correlación positiva moderada
- 0,10 < x < 0,50: correlación positiva débil
- 0,10 < x < -0,10: correlación nula

- -0,10 < x < -0,50: correlación negativa débil
- -0,50 < x < -0,90: correlación negativa moderada
- -0,90 < x < -1,00: correlación negativa fuerte
- = -1,00: correlación negativa perfecta

2.4.2.10. Análisis estadístico de las concentraciones de As

Con el fin de determinar si las medias poblacionales de concentración de As en cada ambiente sedimentario son significativamente diferentes entre sí, se realizó el análisis de la varianza mediante un test ANOVA de una vía (*one-way*). Posteriormente al análisis de la varianza, se realizó un Test de Tukey para determinar cuál de las poblaciones presenta un promedio estadísticamente diferente.

En el test de ANOVA, se definieron poblaciones o grupos, en este caso de acuerdo con el número de ambientes sedimentarios que se quiere analizar. Cada población presenta una misma cantidad de valores (concentraciones de As). Establecidas las poblaciones, se realiza el análisis de la varianza (analizador de datos de Excel®). Las hipótesis de trabajo para contrastar son:

- *Hipótesis nula*: no hay diferencias estadísticamente significativas entre las concentraciones de As promedio de las poblaciones estudiadas (95 % de confiabilidad);
- *Hipótesis alterna*: al menos una de las poblaciones presenta diferencias estadísticamente significativas en su concentración de As promedio (95 % de confiabilidad).

Si el valor de probabilidad (P) generado por el analizador de varianza es inferior a 0,05, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna. *Viceversa* si el valor P es mayor a 0,05.

Para el test de Tukey se requiere del número de grupos, los grados de libertad y un nivel de significación (α) igual a 0,05. Mediante estos valores se selecciona el multiplicador correspondiente (q) mediante el uso de las tablas con los cuantiles de la distribución de Tukey. El valor correspondiente se multiplica para calcular la Diferencia Honestamente Significativa (*Honesty Significant Difference* o HSD) mediante la expresión:

$$HSD = q * \sqrt{\frac{Mse}{n-1}}$$

Donde *Mse* representa el cuadrado del error medio obtenido mediante la relación entre la suma de los cuadrados de los grupos y los grados de libertad de los grupos; *n*

representa el número de grados de libertad entre grupos. Establecido el valor de HSD se genera una matriz con la diferencia de los promedios de cada grupo. Aquellos valores que superan el valor de HSD (en sentido absoluto) representan grupos estadísticamente diferentes entre sí.

2.4.2.11. Determinación de As y otros elementos en especies minerales

Con el objetivo de determinar la abundancia de ciertos elementos (*i.e.* As, Fe, Mn y Al) en las diferentes especies minerales, se realizaron extracciones secuenciales. Esta técnica consiste en el ataque con soluciones progresivamente más fuertes a una cantidad conocida de sólido que incluyen desde minerales lábiles (*e.g.* sales solubles) a resistatos (*e.g.* silicatos) (ver anexo I: protocolos analíticos).

Una de las principales limitaciones del método es la eventual re-adsorción del As en fases minerales remanentes durante la extracción, por lo que es importante tener un buen conocimiento de la mineralogía de los sedimentos investigados. Considerado este punto, se decidió adoptar una metodología integrada que contemplara el análisis de As, Fe, Mn y Al en las siguientes fases minerales: iones solubles en agua, iones adsorbidos, carbonatos y fases intercambiables, oxihidróxidos amorfos de Fe (*e.g.* hematita, goethita, ferrihidrita), óxidos cristalinos de Fe (*e.g.* magnetita, titanomagnetita) y residuales (*e.g.* silicatos, vidrio volcánico, materia orgánica) (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Síntesis del procedimiento de extracción secuencial (modificado de Dietrich *et al*., 2016).

Paso	Reactivo	pH	Temperatura	Tiempo agitación	Objetivo	Método
1	Agua desionizada	∼ 7	25°	1 h	Iones soluble en agua	Dold (2003)
2	1 M NaH_2PO_4	6	25°	45 hs	Iones adsorbidos	Modificado de Keon *et al.* (2001)
4	1M NH_4 acetato buffer	4,5	25°	2 hs	Carbonatos	Torres y Auleda (2013)
7	0,2 M NH_4 oxalato buffer (sin luz)	3	25°	2 hs	Óxidos e hidróxidos amorfos	Keon *et al.* (2001)
8	Idem	3	80°	2 hs	Óxidos cristalinos	Dold (2003)
9	HNO_3, HF, $HClO_4$	-	100°	16 hs	Residual	Este estudio

2.4.2.12. Análisis espacial de elementos mayoritarios, minoritarios y traza

La distribución espacial del As y de otros elementos de interés (*e.g.* Ca, P, Fe, Mn, S, K) se determinó mediante la técnica de Microfluorescencia de rayos X (μ-XRF). Para ello se empleó un equipo *μ-XRF Bruker M4 TORNADO*, ubicado en el Laboratorio de Micro-Rayos X en

el *Departimento di Scienze del Suelo, della Pianta e degli Alimenti* en la *Universitá degli Studi di Bari* (Italia) (http://www.microxraylab.com).

2.5. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA EL ANÁLISIS DE AGUAS

2.5.1. Tareas de campo

Sobre la base del material bibliográfico analizado (Peluso y Othax, 2011; Varni *et al.*, 2006), se realizó muestreo de aguas subterráneas y superficiales en la cuenca media e inferior del arroyo Claromecó. Se tomaron 22 muestras de aguas subterráneas y 5 de aguas superficiales (figura 2.3). Las muestras de aguas subterráneas se recolectaron en pozos mediante bombeo manual, *bailer*, bomba sumergida o molino; las muestras de agua superficial se recolectaron en el del arroyo Claromecó y sus brazos principales. En cada sitio, se tomaron dos muestras de agua en envases de 250 ml, para el análisis de aniones y otra para cationes y elementos traza. Las muestras para cationes fueron acidificadas en el campo mediante 1% v/v de ácido nítrico ultrapuro. Las mismas se almacenaron sin dejar cámara de aire. En cada sitio de muestreo se midieron los principales parámetros físico-químicos inestables (*e.g.* pH, Eh, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, temperatura) mediante una sonda multiparamétrica HANNA 9829. Las muestras fueron almacenadas en refrigeradores durante el mayor tiempo posible antes de ser analizadas.

2.5.2. Tareas de gabinete y laboratorio

Luego de pocos días en un refrigerador a 4°C, las 25 muestras de aguas fueron enviadas, a *Kansas State University* (Estados Unidos de América). En el laboratorio de geoquímica del Departamento de Geología, las muestras fueron filtradas y preparadas para ser analizadas. Los resultados fueron analizados mediante el *software* libre de hidroquímica de aguas subterráneas *Diagrammes ®* (http://www.lha.univ-avignon.fr).

2.5.2.1. Aniones

Los aniones mayoritarios, minoritarios y traza (Br^-, F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^-, NO_2^-, NO_3^-) fueron analizados en todas las muestras mediante un equipo de Cromatografía Iónica (*Dionex IC-3000*). El equipo se calibró con cinco estándares de distintas concentraciones para cada uno de los siete elementos. Además se prepararon cuatro blancos de los reactivos utilizados.

El HCO_3^- fue medido en todas las muestras con un *kit* de testeo de alcalinidad tipo HACH® (10-4.000 mg l^{-1} Modelo AL-DT) aproximadamente 2 semanas después de su

extracción. De la misma manera, se analizaron los fosfatos mediante colorimetría con kit para el testeo de fosfato tipo HACH® (0-50 mg l^{-1} Modelo PO-19).

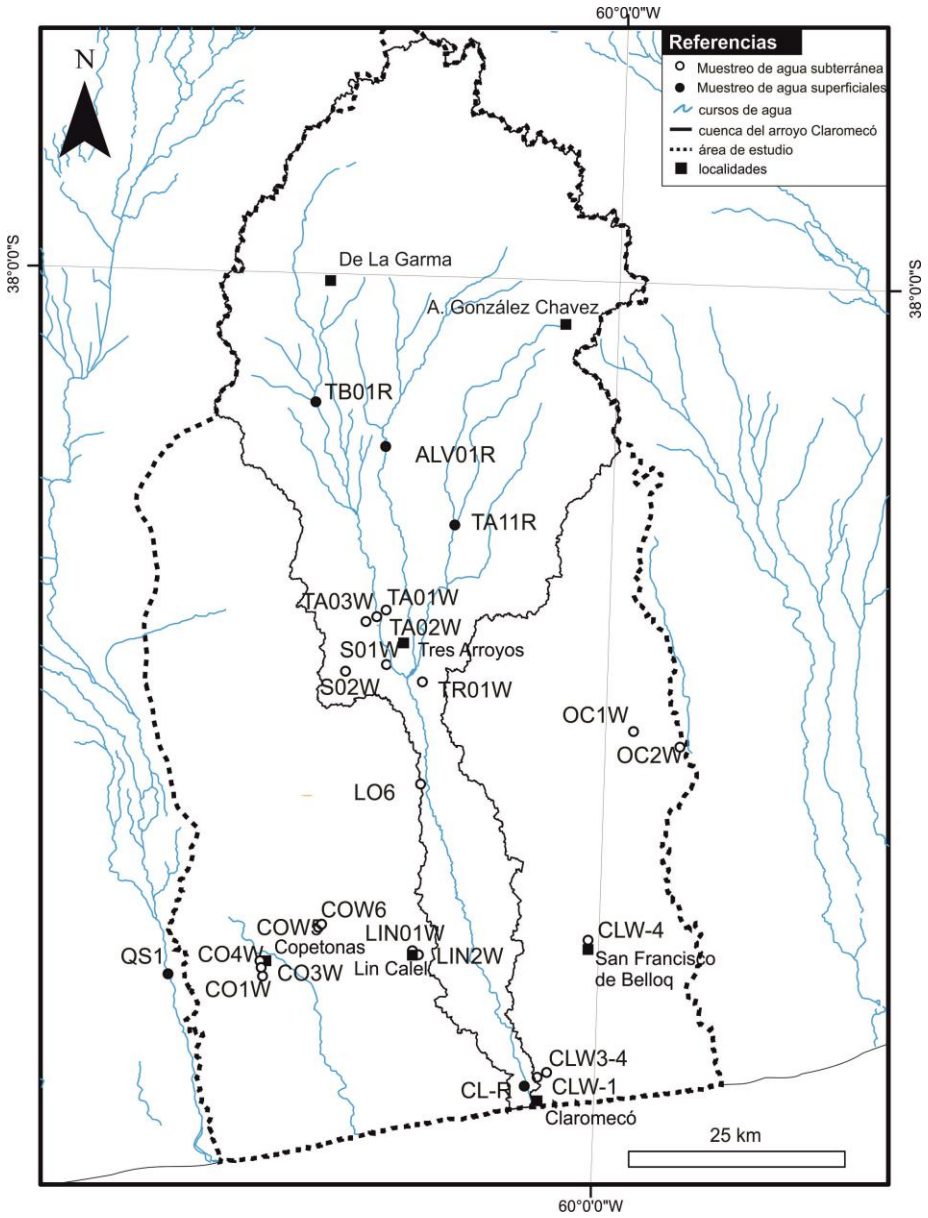


Figura 2.3. Sitios de muestreo de aguas subterráneas y superficiales dentro del área de estudio en la cuenca del arroyo Claromecó.

2.5.2.2. Cationes, elementos minoritarios y traza

En todas las muestras de agua tomadas, se midieron 58 elementos traza y cuatro cationes mayoritarios y minoritarios (Fe, Mg, Ca, K) mediante un equipo de espectrometría de masas de alta resolución con plasma acoplado inductivamente (HR-ICP-MS; *Finnigan MAT Element II*) instalado en el Departamento de Agronomía de *Kansas State University* (Estados

Unidos de América). El equipo fue calibrado con estándares multielemento (IV-STOCK-1643 ICP-MS) y un blanco de los reactivos utilizados.

Capítulo 3

Arsénico: propiedades, origen y distribución en el ambiente

3.1 INTRODUCCIÓN

El As es extremadamente tóxico para la mayoría de los seres vivos y existen pocas especies de bacterias que son capaces de utilizarlo y no ser afectadas por su carácter nocivo. Su capacidad de unirse a otras partículas, cambiar de estado de oxidación y reaccionar con otras moléculas del ambiente, hacen del As un elemento que puede fácilmente difundirse en la hidrósfera, litósfera y atmósfera (Centeno *et al.*, 2007). La presencia de As en la hidrósfera en particular representa un problema para los seres humanos, ya que afecta a los recursos hídricos de amplias regiones pobladas generando un daño extremadamente grave al desarrollo socioeconómico y a la calidad de vida de los pueblos.

El As es un semimetal perteneciente al grupo (IUPAC) 15 de la tabla periódica. Representa un elemento calcófilo, moderadamente volátil similar al Ga, Ge y Sb (Henke, 2009). Se halla en minerales, generalmente asociado a otros elementos tales como S, B, Cs, Se y Sb. Su movilidad dentro de los sistemas magmáticos, volcánicos e hidrotermales está bien estudiado, sin embargo es la movilidad dentro del ciclo exógeno que determina su impacto en el ambiente. Allí, los niveles de As son muy variables. La toxicidad depende de la especie química, ya sean especies orgánicas o inorgánicas. Entre las especies inorgánicas, el arsenito AsO_3^{3-} es considerado unas 60 veces más tóxico que el arseniato AsO_4^{3-}. Por su parte, la mayoría de las especies orgánicas están asociadas a grupos metílicos tales como el ácido metilarsónico (MAA) y el ácido dimetilarsínico (DMA). En las aguas naturales, generalmente se encuentra en formas inorgánicas y oxidadas [As (V)]. La especiación de las formas inorgánicas

(arsenito y arseniato) depende mayoritariamente de las condiciones de pH y Eh del medio acuoso. Las concentraciones suelen ser menores en aguas superficiales (mares, ríos y lagos), y más elevadas en aguas subterráneas. Los niveles de concentración de As en suelos y sedimentos suelen ser reducidos, si bien pueden aumentar en presencia de fuentes de contaminación naturales o antropogénicas.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido límites de tolerancia para el As de 10 µg l^{-1} (World Health Organization, 2011). Por su parte, el Código Alimentario Argentino (CAA), mediante la Resolución Conjunta SPReI N°34/2012 y SAG y P N°50/2012 inició un procesos de adaptación al límite establecido por la OMS, anteriormente fijado en 50 µg l^{-1}.

3.2. PROPEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL ARSÉNICO

El As (numero atómico 33, masa atómica 74,9216, tabla 3.1) es un metaloide o semimetal del IV periodo de la tabla periódica. El número de masa atómica de sus isótopos varía entre 68 y 80 aunque solo el isótopo 75 es estable. Representa el cuadragésimo séptimo elemento más común de los 88 elementos naturales disponibles sobre el planeta Tierra (Henke, 2009). Si bien raramente se encuentra sólido en su estado elemental, el As presenta tres estados alotrópicos: gris metálico (forma *alfa,* α), negro (forma *beta, β*) y amarillo (forma *gama, γ*).

El estado gris metálico (α) es el más estable a temperatura ambiente. Presenta estructura romboédrica, buena conductividad térmica (50 W K*m^{-1}), pero débil conductividad eléctrica (3,45 × 106 S cm^{-1}). Sublima a 630 °C y posee una tensión de vapor de 1 mm Hg a 372 °C. El estado amarillo (*γ)* se obtiene tras enfriar rápidamente el vapor de As. El compuesto que se origina es extremadamente volátil y reactivo. Esta última característica hace que sea fácil de combinar con otros elementos como el Cl, F y otros metales y no metales. Presenta fosforescencia a temperatura ambiente. Por su parte, el estado negro (*β)* muestra estructura hexagonal y rasgos intermedios entre los estados α y *γ.* Se obtiene luego de un enfriamiento lento del vapor de As o bien tras la descomposición térmica de la arsina (arsano o trihidruro de As). Si bien el estado α pierde el brillo rápidamente en contacto con el aire, los demás estados carecen por completo de brillo metálico. La conductividad eléctrica es siempre muy baja por lo cual el As se puede comportar tanto como un metal o como un no metal en función de su estado de agregación. Los diversos estados de oxidación del As (-3, -1, 0, +3, +5) hacen que sea un elemento abundante en la naturaleza en formas orgánicas e inorgánicas.

Tabla 3.1. Principales parámetros físico-químicos del As, modificado de Holland y Turekian (2014).

Propiedades físicas	
Formula química:	As
Numero Atómico	33
Grupo de la tabla periódica	15
Masa atómica	74,99 g $mol.^{-1}$
Clasificación	Metaloide
Electronegatividad de Pauling	2,18
Potencial primero de ionización	10,08 e.v.
Densidad	5,72 g mol^{-1}
Punto de ebullición:	614 °C
Punto de Fusión:	817 °C

3.3. FUENTES DE ARSÉNICO

El As constituye un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, hidrósfera y en la biósfera (Thornton y Farago, 1996). En la corteza terrestre representa alrededor del $5x10^{-4}$ % y es elemento constituyente de aproximadamente 200 minerales (Bundschuh *et al*., 2008). Por su tendencia a concentrarse en las fases sulfatadas y por sus afinidades y distribuciones dentro de la corteza terrestre, se lo considera como un elemento calcófilo (Matschullat, 2000).

La actividad volcánica es el principal promotor de As en el ambiente (Plant *et al.*, 2014). Esto se debe por un lado a la movilidad del As, que hace que sea fácilmente incorporado en los productos efusivos del vulcanismo, y a que el vulcanismo representa una fábrica constate de sedimento que es transportado, depositado y meteorizado sobre gran parte de la superficie terrestre.

Se estima que en la corteza superior se almacena el 99 % del As disponible sobre el planeta Tierra (Bundschuh *et al*., 2008). Se puede encontrar en su forma natural (arsénico nativo), en minerales primarios (*e.g.* arsenopirita) o asociado a minerales por medio de sucesivas etapas de mineralogénesis (procesos geoquímicos de alta temperatura) o de procesos de interacción agua-roca (procesos geoquímicos de baja temperatura). Las concentraciones en estos últimos son muy variadas dependiendo de las condiciones químicas del medio (en especial de pH y Eh) y pueden alcanzarse valores de circa 100.000 mg kg^{-1} en sulfuros,' mientras que en los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) pueden superarse concentraciones de 76.000 mg kg^{-1} (Smedley y Kinninburgh, 2002). Por su parte, los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al), representan las fuentes de As más significativas en los acuíferos, debido seguramente a su

abundancia, sus características químicas y su tendencia a generar recubrimientos en otras partículas a través de procesos químicos superficiales (Webster y Nordstrom, 2003). Respecto a las rocas, las concentraciones pueden variar de la misma manera, siendo las rocas sedimentarias más ricas en As en comparación con las rocas ígneas (Smedley y Kinniburgh, 2002; Bundschuh *et al.*, 2008 y referencias allí citadas).

En la atmósfera, el As presenta concentraciones bajas, en el orden de 10^{-5}-10^{-3} μg m^{-3}, pudiendo alcanzar 0,003-0,18 μg m^{-3} en áreas contaminadas por actividad industrial (OMS, 2011). La cercanía a procesos volcánicos activos puede aumentar el contenido de As al igual que los procesos industriales. De todas maneras, no se ha encontrado una relación directa entre el As en la atmósfera y la contaminación de las aguas de consumo, por lo que se ha decidido no tratar esta fuente de contaminación en el presente trabajo. Por otra parte, si se considera como contaminación atmosférica los procesos de transporte eólico de material volcánico (loess) que caracterizan muchas áreas de la llanura pampeana, se tiene que asumir que las partículas serían mayoritariamente trizas vítreas.

3.3.1. Minerales de arsénico

De los más de 200 minerales que contienen As, en solo el 10 % de los casos constituye un elemento fundamental en la estructura cristalina. Esta fracción está representada por As nativo, arseniatos (minerales con anión AsO_4^{3-}: Eritrina), sulfuros (*e.g.* arsenopirita), óxidos (*e.g.* arsenolita), sulfatos (*e.g.* beudantita), sulfosales (*e.g.* luzonita), arseniuros (*e.g.* nicolita) y arsenitos (*e.g.* reinerita) (tabla 3.2). Los arseniatos, al igual que los fosfatos y vanadatos, son los más abundantes, (60 % del total). Otro 20 % está constituido por sulfatos y sulfosales, el restante 20 % comprende a los arseniuros, arsenitos, óxidos, mezclas y polimorfos de As elemental. Entre estas clases minerales, el más abundante es la arsenopirita (FeAsS) en asociación con oropimente (As_2S_3) y rejalgar (AsS). En líneas generales, cuando la arsenopirita se forma junto a otros sulfuros en mineralizaciones epitermales auríferas, ésta tiende a ser el primer mineral en cristalizar (Smedley y Kinniburgh, 2002). En esta secuencia paragenética, le siguen el As nativo y la pirita arsénical [$Fe(S, As)_2$]. El rejalgar y el oropimente (As_2S_3) se forman sucesivamente. Se desarrolla de esta manera una zonación donde la arsenopirita rellena el núcleo de los cuerpos mineralizados, mientras que la pirita arsénical y la asociación rejalgar-oropimente se ubican en los bordes (Arehart *et al.*, 1993). La cobaltita (CoAsS), la nicolita (NiAs) y la escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) son otros de los minerales más comunes.

Si bien la arsenopirita y el oropimente están clásicamente asociados a menas y vetas hidrotermales, existen variedades autigénicas formadas en suelos o sedimentos como

resultado de procesos de precipitación por parte de actividad bacteriana en ambientes reductores (Newman *et al.*, 1998; Rittle *et al.*, 1995).

Por sus características y afinidades químicas, el As tiende a seguir el comportamiento del azufre y por esta razón es fácil hallarlo asociado a los sulfuros. La pirita, la calcopirita, la galena y la marcasita pueden presentar concentraciones de As muy variables dentro del mismo mineral (Bundschuh *et al.*, 2008 y referencias allí citadas) (tabla 3.3).

3.3.2. Minerales portadores de arsénico como elemento traza

Pese a que la arsenopirita es el mineral de As más común, es mucho menos abundante en comparación a las variedades de pirita arsénica. Según Nordstrom *et al. (*2000), estas últimas variedades mineralógicas serían las más abundantes en contenido de As en las áreas mineralizadas. Por su parte, Goldhaber *et al.* (2003) definen una amplia gama de eventos hidrogeológicos que pueden enriquecer de As a la pirita en diversos contextos geológicos, desde vetas hidrotermales a medios sedimentarios bajo condiciones reductoras. Al igual que la arsenopirita, la pirita arsénica presenta una variedad autigénica, producto de la actividad bacteriana anaeróbica en suelos y sedimentos reductores particularmente enriquecidos en sulfatos, como por ejemplo ríos, lagos, fondos marinos y acuíferos. En Bangladesh, donde estos procesos tienen un rol mayoritario en los acuíferos, la pirita se encuentra en dos formas cristalinas: framboidal en las partes más someras de la zona saturada y masiva en los estratos más profundos en respuesta a un crecimiento más lento por la escasez de sulfatos (Lowers *et al.*, 2007). En estos ambientes el As es fácilmente incorporado en la estructura de la pirita autigénica. Al variar las condiciones del medio, la pirita puede oxidarse y liberar As.

Tabla 3.2. Minerales de As más comunes en naturaleza. Tomado de Smedley y Kinniburgh (2002).

Minerales	Composición	Origen
Arsénico Nativo	As	Vetas hidrotermales
Nicolita	NiAs	Depósitos de vetas y noritas
Rejalgar	AsS	Depósitos de venas generalmente asociados a oropimente, arcilitas y limolitas y depósitos de aguas termales
Oropimente	As_2S_3	Vetas hidrotermales, aguas termales, productos de sublimación volcánica
Annabergita	$(Ni,Co)_3(AsO_4)_2 \cdot 8\ H_2O$	Mineral secundario
Arsenolita	As_2O_3	Mineral secundario formado por la oxidación de la arsenopirita, arsénico nativo y otros minerales de As
Arsenopirita	FeAsS	Mineral más abundante de As, mayoritariamente en venas mineralizadas
Beudantita	$PbFe_3(AsO_4SO_4)_2(OH)_6$	Mineral de hierro junto con magnesio y arseniato. Mineral secundario en zona de oxidación de depósitos polimetálicos
Claudetita	As_2O_3	Mineral secundario formado por la oxidación del rejalgar,

		arsenopirita y otros minerales de As
Cobaltita	CoAsS	Depósitos hidrotermales de alta temperatura y rocas metamórficas
Conichalcita	$CaCu(AsO_4)(OH)$	Mineral secundario
Enargita	Cu_3AsS_4	Vetas hidrotermales
Escorodita	$FeAsO_4{\cdot}2H_2O$	Mineral secundario
Esmaltita	CoAs2	Vetas auríferas
Farmacosiderita	$Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3{\cdot}5\ H_2O$	Producto de oxidación de la arsenopirita y otros minerales de As
Gersdorfita	NiAsS	Vetas hidrotermales
Hematolita	$(Mn,Mg)_4Al(AsO_4)(OH)8$	Vetas y cavidades en depósitos de Fe-Mn entre estratos de limolitas
Hoernesita	$Mg_3(AsO_4)_2{\cdot}8\ H_2O$	Mineral secundario, residuo de fundición
Löllingita	FeAs2	Depósitos mesotermales, raramente en pegmatitas
Luzonita	Cu_3AsS_4	Vetas de alteración hidrotermal de baja a moderada temperatura
Tenantita	$(Cu,Fe)_{12}As_4S_{13}$	Vetas hidrotermales
Reinerita	$Zn_3(AsO_3)_2$	En dolomías y mineralizaciones polimetálicas de Pb-Zn-Cu

El As puede encontrarse como elemento accesorio en distintas concentraciones dentro de una amplia variedad de minerales (tabla 3.3). Dentro de éstos, toman relevancia los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) donde el As se encuentra formando parte de la estructura o adsorbido en la superficie, siendo este último el mecanismo más efectivo de retención de As en la fase sólida (Wilkie y Hering, 1996; Bhattacharya *et al.*, 2006; Stollenwerk *et al.*, 2007; Bundschuh *et al.*, 2012 y referencias allí citadas). Los fosfatos representan otra fuente mineralógica de As. La apatita y la fluorapatita suelen tener cantidades relevantes de As que pueden ser liberadas en los acuíferos mediante procesos de disolución (Shamsudduha y Uddin, 2007). Sin embargo, los minerales de fosfato son menos abundantes que los sulfuros y los óxidos, y por lo tanto no representan una contribución mayoritaria a la concentración de As en rocas y sedimentos (Smedley y Kinniburgh, 2002).

En los procesos de mineralización, el As puede sustituir al Si, Al, Fe y Ti en una amplia variedad de estructuras minerales (Smedley y Kinninburgh, 2002). De esta manera se encuentra contenido en minerales silicáticos en un promedio de 1 mg kg^{-1}, así como en minerales carbonáticos en cantidades levemente mayores, aunque siempre por debajo de 10 mg kg^{-1} (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Concentraciones de As como elemento traza en minerales de las rocas más comunes. Tomado de Smedley y Kinniburgh (2002).

Mineral	**As (mg kg^{-1})**	**Mineral**	**As (mg kg^{-1})**
Sulfuros		*Silicatos*	
Pirita	100-77.000	Cuarzo	0,4-1,3
Pirrotina	5-100	Feldespato	< 0,1-2,1
Galena	5-10.000	Biotita	1,4

Esfalerita	5-17.000	Anfíbol	1,1-2,3
Calcopirita	10-5.000	*Carbonatos*	
Óxidos		Calcita	1-8
Hematites	Hasta 160	Dolomita	< 3
Óxidos de Fe	Hasta 2.000	Siderita	< 3
Oxihidróxido de Fe(III)	Hasta 76.000	*Sulfatos*	
Magnetita	2,7-41	Yeso/anhidrita	< 1-6
Fosfatos		Barita	< 1-12
Apatita	< 1-1.000	Jarosita	34-1.000

3.3.3. Concentraciones de arsénico en rocas y sedimentos

3.3.3.1. Rocas ígneas

Según diversos autores, las concentraciones de As en la corteza superior reflejarían concentraciones semejantes a las propuestas para las rocas ígneas (tabla 3.4) (Sims *et al.*, 1990; Smedley y Kinniburgh, 2002 y referencias allí citadas). Los promedios oscilan entre 1,5 y 5,9 mg kg^{-1}, siendo este último el promedio propuesto por Smedley y Kinniburgh (2002) para el vidrio volcánico.

Las rocas ígneas presentan variaciones reducidas dentro del rango propuesto a excepción de los basaltos, los cuales muestran amplias variaciones de concentraciones de As (hasta 113 mg kg^{-1}) (tabla 3.4). Este hecho se debe a los procesos hidrotermales que se producen en la zona de dorsal centro oceánica mediante la interacción entre los flujos de alta temperatura de la dorsal y los oxianiones del agua de mar (German y Seyfried Jr, 2014).

Tabla 3.2. Promedios de concentraciones de As en las rocas más comunes. Tomado de Smedley y Kinniburgh, (2002).

Roca/Sedimento	As (mg kg^{-1})
Rocas Ígneas	
Ultrabásicas- peridotita, dunita, kimberlita, etc..	1,5 (0,03–15,8)
Básicas – basalto	2,3 (0,18–113)
Básicas – gabro, dolerita	1,5 (0,06–28)
Intermedias - andesita, traquita, latita	2,7 (0,5–5,8)
Intermedias - diorita, granodiorita, syenita	1,0 (0,09–13,4)
Ácidas - riolita	4,3 (3,2–5,4)
Ácidas – granito, aplita	1,3 (0,2–15)
Ácidas – *pitchstone*	1,7 (0,5–3,3)
Vidrio volcánico	5,9 (2,2–12,2)
Rocas Metamórficas	
Cuarcita	5,5 (2,2–7,6)
Hornfels	5,5 (0,7–11)
Filita – esquistos	18 (0,5–143)
Esquisto – Gneis	1,1 (<0,1–18,5)
Anfibolita – rocas verdes	6,3 (0,4–45)
Rocas Sedimentarias	

Arcilitas marinas - *mudstone*	3-15 (hasta 490)
Arcilitas negras de dorsal centro oceánica	174 (48-361)
Pelitas no marinas - *mudstone*	3,0-12
Arenisca	4,1 (0,6-120)
Limolitas/dolomías	2,6 (0,1-20,1)
Fosforitas	21 (0,4-188)
Red Beds y sedimentos ricos en Fe	1-2900
Evaporitas (yeso/anhidrita)	3,5 (0,1-10)
Carbón fósil	0,3-35.000
Pelitas bituminosas	100-900
Sedimentos	
Varios	3 (0,6–50)
Arenas aluviales (Bangladesh)	2,9 (1,0–6,2)
Sedimentos de lecho de río (Bangladesh)	1,2–5,9
Sedimento de lago (Lake Superior)	2,0 (0,5–8,0)
Sedimento de lago (British Colombia)	5,5 (0,9–44)
Till glacial (British Colombia)	9,2 (1,9–170)
Promedio mundial sedimentos de río	5
Limos de lagos y ríos (Canadá)	6 (<1–72)
Limos loéssicos (Argentina)	5,4–18
Sedimentos de margen continental (arcillosos, algunos anóxicos)	2,3–8,2

3.3.3.2. Rocas metamórficas

En el campo de las rocas metamórficas, las concentraciones de As son inferiores a los 10 mg kg^{-1} y las variaciones dentro de este rango son reducidas. Solo en el caso de las filitas y esquistos (pizarras), como en los basaltos, se pueden presentar concentraciones destacables (hasta 145 mg kg^{-1}) debido a los procesos hidrotermales que pueden desarrollarse en las rocas de fondo oceánico. La serpentinización de rocas de manto (eclogitas y peridotitas) puede aumentar sensiblemente el contenido de elementos calcófilos como el As (Hattori *et al*. 2005). La erosión, el transporte y la depositación de estas rocas en los principales sistemas fluviales de India y Bangladesh representa una de las fuentes principales de As para los acuíferos (Uddin *et al.*, 2011).

3.3.3.3. Rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias suelen tener concentraciones levemente mayores en comparación con las rocas ígneas y metamórficas. Los promedios se sitúan entre 5 y 10 mg kg^{-1} (tabla 3.4). Las areniscas tienden a mostrar los promedios más bajos, probablemente debido a la fuerte componente silicoclástica, con predominio de cuarzo y feldespato. Por su parte, las rocas de grano fino (arcilitas y limolitas) muestran contenidos variables con promedios que llegan hasta 13 mg kg^{-1} (Ure y Berrow, 1982). Las arcilitas negras de dorsal centro oceánica muestran las mayores concentraciones. Por lo general, estos valores coinciden con la cantidad de sulfuros, óxidos, materia orgánica y arcillas que posee la roca. Este concepto constituye la

base de la diferencia entre las concentraciones de As en las arcilitas marinas y no marinas (tabla 3.4). Además, las condiciones anóxicas en las que se pueden depositar las arcilitas marinas suelen conllevar un mayor enriquecimiento en azufre y, como en los basaltos, una mayor cercanía a la dorsal centro oceánica ofrece una mayor interacción con fluidos hidrotermales ricos en azufre y óxidos que fácilmente enlazan con los oxianiones de As.

Las concentraciones en carbón fósil y pelitas bituminosos son siempre elevadas. En algunos casos, los carbones pueden llegar a concentraciones extremadamente altas, por arriba de 35.000 mg kg^{-1}. Estos valores se hallaron en la provincia de Guizhou, suroeste de China. El uso de este carbón para fines alimenticios causó centenares de afectados por arsenicosis y hoy día es ejemplo entre los casos más graves conocidos de intoxicación geogénica por As (Finkelman, 1994).

Las rocas carbonáticas suelen tener bajas concentraciones de As, que reflejan las concentraciones propias de los minerales constituyentes. Por lo contrario, las fosforitas se muestran particularmente enriquecidas en As, probablemente debido a su afinidad con el azufre. Por su parte, las rocas sedimentarias ricas en Fe (capas rojas) presentan concentraciones entre las más altas observadas. Esta característica está relacionada a la alta capacidad de adsorción del Fe(III) y del As(V) a ser adsorbido (Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas).

3.3.3.4. Sedimentos

Los sedimentos sueltos o inconsolidados muestran generalmente concentraciones de As no muy diferentes a las rocas sedimentarias previamente descriptas. Los valores se ubican entre 3 y 10 mg kg^{-1} dependiendo de la textura y mineralogía (tabla 3.4). Dado que la superficie específica es mayor en las fracciones finas (arcillas y limos), los procesos geoquímicos superficiales como la adsorción/desorción y el intercambio iónico son más eficaces en éstas que en las arenas. Esta característica se ve reflejada en las concentraciones de As tanto en los sedimentos consolidados como en los inconsolidados.

Estudios comparativos de concentraciones de As sobre sedimentos fluviales muestran promedios semejantes entre 5 y 8 mg kg^{-1} (Smedley y Kinninburgh, 2002). Los sedimentos lacustres suelen comportarse de la misma manera, siempre que no estén afectados por procesos antrópicos o por mineralizaciones de sulfuros cercanas. De la misma manera, los ambientes reductores pueden aumentar las concentraciones de As en till glacial, sedimentos de margen continental y de lago.

Los sedimentos eólicos primarios (*e.g.* loess) y eólicos retrabajados (*e.g.* loessoides) suelen desarrollar concentraciones similares donde raramente se superan los 10 mg kg^{-1} (Rudnick y Gao, 2014). Sin embargo, en el caso del loess argentino, las concentraciones pueden alcanzar los 37,7 mg kg^{-1} (Nicolli *et al*., 2012 y referencias allí citadas). En comparación con los depósitos de loess descriptos en China, Europa y Estados Unidos, el loess pampeano presenta un alto contenido en vidrio volcánico (Teruggi, 1957). Según este mismo autor, el contenido en vidrio alcanzaría el 60 % en peso en el tamaño de limo (tamaño modal para los sedimentos loéssicos pampeanos). Por otro lado, la concentración de As en el vidrio volcánico puede variar significativamente alcanzando los 47 mg kg^{-1} (Bia *et al.*, 2015).

3.3.3.5. Suelos

Los suelos pueden constituir una de las principales fuentes de As. A la vez representan un ambiente de mucho interés por su vinculación con la actividad antrópica. En general, la fuente de As en los suelos está representada por el material parental. Sus concentraciones, por lo tanto, dependerán del sustrato sobre el que se desarrolla el suelo o bien del material que, a través de procesos de transporte fluvial o eólico, puede ser incorporado en los horizontes pedológicos. Por otro lado, la actividad antrópica puede aumentar sensiblemente las concentraciones de As a través de pesticidas y herbicidas usados en la agricultura al igual que la minería.

El promedio de la concentración de As en suelos no contaminados es entre 5 y 6,83 mg kg^{-1} (Voigh *et al.*, 1996; Kabata-Pendias, 2011). Sin embargo, según el tipo de suelo, los promedios pueden variar significativamente, desde <0,1 a 67 mg kg^{-1} (tabla 3.5) (Kebata-Pendias, 2011).

Tabla 3.5. Abundancia de As en suelos. Tomado de Kebata-Pendias (2011) y Smedley y Kinniburgh (2002).

Suelos	**Taxonomía de Suelos (USDA, 2006)**	**As mg kg^{-1}**
Suelos no contaminados		
Suelos (general)		6,83 (0,1-55)
Suelos volcánicos	Andisols	>20
Arenosoles (suelos arenosos)	Psamments	<0,1-30
Podsoles (franco)	Spodosols	1-27
Cambisoles (franco arenoso)	Inceptisols	1-23
Calcisoles (calcáreos)	Calcids	-
Histosoles (orgánicos)	Histosols	<0,1-67
Suelos contaminados		
Suelos con Pesticidas a base de As		10-2.553
Minería: metales no ferrosos	-	90-11.500
Minería: metales ferrosos	-	120-52.600

Comúnmente, los valores más bajos se encuentran en suelos arenosos y particularmente en aquellos desarrollados sobre granitos. Por el contrario, los suelos ricos en materia orgánica o en sulfatos ácidos desarrollan concentraciones más altas. Los hidróxidos de hierro generalmente juegan un importante rol en el control de las concentraciones y la solubilidad del As. Suelen prevalecer las formas aniónicas como AsO_2^-, $HAsO_4^{-2}$, $H_2AsO_3^{-2}$, si bien los cationes arsenito (As^{+3}) y arseniato (As^{+5}) pueden también observarse (Kabata-Pendias, 2011). Los horizontes de los suelos también suelen mostrar diferencias en las concentraciones de As, siendo generalmente más bajas en los horizontes superficiales en comparación con los horizontes subsuperficiales. Esto depende fuertemente de las condiciones redox del suelo. De esta manera, suelos mal drenados (gleysoles) suelen tener las concentraciones máximas en el horizonte superficial y las mínimas en los horizontes subsuperficiales (figura 3.1).

Antes de los años setenta, cerca del 80 % de los pesticidas solían contener As. Debido a su toxicidad, los productos a base de As se redujeron hasta un 50 % en el año 2000 (Matschullat, 2000). Debido a la aplicación de pesticidas y productos defoliantes, el contenido de As en suelos contaminados puede llegar a 2.553 mg kg^{-1} (Stacey *et al.*, 2010). Por su parte, los suelos contaminados por actividad minera, tanto en cercanías de diques de cola como en afluentes, pueden mostrar concentraciones que están en el orden de los centenares de mg kg^{-1} (tabla 3.5). Los suelos relacionados a extracción de sulfuros y metales suelen presentar las concentraciones más altas debido a la oxidación tanto de los sulfuros como de los óxidos de hierro secundarios resultado de la actividad minera.

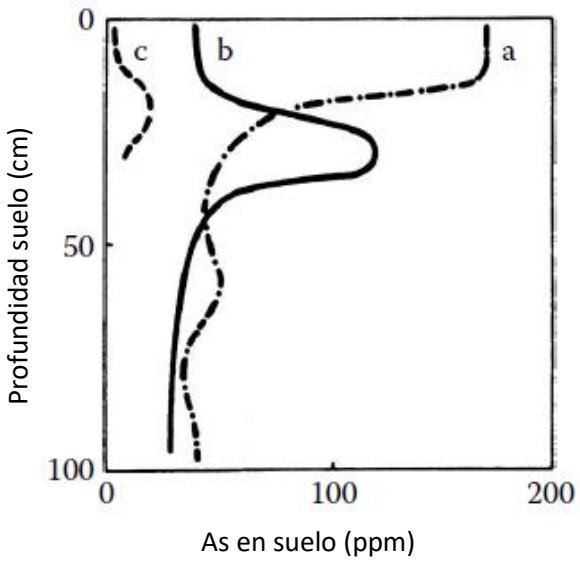


Figura 3.1. Distribución vertical de las concentraciones de As en tres perfiles de suelos contaminados en Japón. **a)** Suelos con gleyzación fuerte; **b)** suelo con gleyzación suave; **c)** suelo de arroz no contaminado. Tomado de Kabata-Pendias (2011).

3.4. ARSÉNICO EN EL AGUA

3.4.1. Formas químicas de arsénico en el agua

En los ambientes acuáticos, el As se encuentra como especie disuelta formando principalmente oxianiones. La especie dominante para el As^{+5} es H_3AsO_4 junto con los correspondientes productos de disolución: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-}. Por su parte, el As^{+3} generalmente se encuentra como H_3AsO_3, además de sus correspondientes derivados H_4AsO^{3+}, H^2AsO^{3-} , $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} (Bundschuh *et al.*, 2008). La movilidad del As en rangos de pH típicos de aguas subterráneas (pH 6,5–8) es única entre los metaloides y los elementos formadores de oxianiones (*e.g.* As, Se, Sb, Mo, V, Cr, U y Re).

La mayoría de los iones metálicos (Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2}) tienden a ser cada vez más insolubles a medida que el pH aumenta. A pH neutros la solubilidad de estos cationes es fuertemente limitada. Como consecuencia, los cationes precipitan como óxidos, hidróxidos, carbonatos y fosfatos o bien se adsorben en arcillas, materia orgánica y óxidos de metales hidratados (Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas). Por su parte, los oxianiones tienden a ser menos adsorbidos a medida que aumenta el pH, quedando disueltos inclusive a pH neutros. En este contexto, los oxianiones de As suelen ser los más problemáticos ya que muestran alta movilidad en una amplia gama de condiciones de óxido-reducción.

La especiación, y por lo tanto la movilidad del As, está controlada mayoritariamente por las condiciones de Eh y pH (figura 3.2). Las especies de As(V) dominan los ambientes oxidantes o reductores y alcalinos, mientras que las especies de As(III) se encuentras más bien en ambientes reductores u oxidantes y ácidos. Si se observa el comportamiento en relación al pH, se observa como los arsenitos dominan los pH ácidos a neutros, mientras que los arseniatos dominan los pH neutros a alcalinos (figura 3.3).

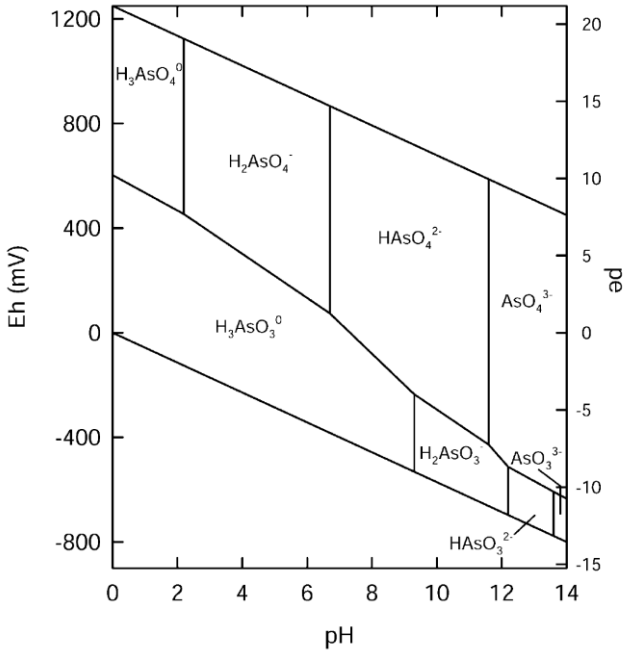


Figura 3.2. Diagrama de pH y Eh para las especies de As en ambiente acuoso. Bajo condiciones oxidantes y bajo pH domina el H2AsO4-, mientras que a altos pH, el $H_2AsO_4^{2-}$ es mayoritario. Por el contrario, bajo condiciones reductoras y pH inferiores a 9,2 domina el $H_2AsO_3^0$. Tomado de Litter *et al.* (2008).

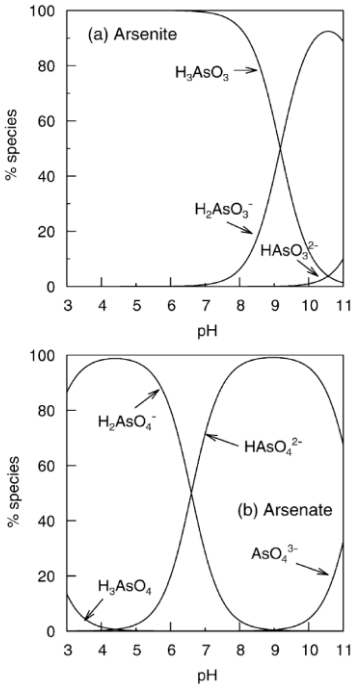


Figura 3.3. Especiación de arsenito (As^{+3}) y arseniato (As^{+5}) en función del pH. Tomado de Litter *et al.* (2008)

En líneas generales, los arseniatos suelen abundar en las aguas superficiales. En las aguas subterráneas suelen encontrarse tanto arsenitos como arseniatos, dependiendo de la cantidad de As que entra en el sistema, de las condiciones de óxido-reducción y de la actividad biológica (Litter *et al.*, 2010).

La gran movilidad del As tiene como resultado una gran distribución en los ambientes acuáticos, desde las aguas subterráneas a las precipitaciones meteóricas. Si bien estos ambientes son de gran importancia para una mejor comprensión de la movilidad del As dentro del ciclo hidrológico, para los fines del presente trabajo se realizará únicamente una breve reseña de las concentraciones de As en las aguas superficiales y subterráneas.

3.4.2. Aguas superficiales

En la literatura se encuentra una extensa cantidad de estudios acerca de las concentraciones de As en ríos, lagos y aguas superficiales en general (Farnfield *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Puntoriero *et al.*, 2014; Reza *et al.*, 2010; Rosso *et al.*, 2011a; Szramek *et al.*, 2004). En relación a las aguas subterráneas, las aguas superficiales suelen presentar valores largamente inferiores (tabla 3.6). En el caso de los ríos, el promedio es inferior a 0,8 µg l^{-1}, dependiendo de factores como la recarga superficial y subterránea (Smedley y Kinniburgh,

2002). Otros factores que influyen en la concentración de As son la presencia de áreas mineralizadas, las actividades mineras y los vertederos tanto urbanos como industriales, así como también los suelos. Las fuentes geotermales pueden tener cierta importancia dando lugar a variaciones estacionales, dependiendo de la carga del río (Nimick *et al.*, 1998).

El clima es un factor que puede enriquecer las concentraciones de As en el ambiente, especialmente cuando predominan condiciones de aridez o semiaridez. En Rio Tercero (provincia de Córdoba) se han detectado concentraciones de hasta 114 µg l^{-1} asociados a altos valores de alcalinidad (Lerda y Prosperi, 1996).

En los lagos se observan concentraciones similares a las halladas en los ríos, por lo general inferiores a 1 µg l^{-1} (Smedley y Kinniburgh, 2002). Los factores que pueden variar este contenido son, como en el caso de los ríos, factores antrópicos, geotermales o climáticos. Una alta tasa de evaporación en un clima árido puede dar como resultado concentraciones superiores como es el caso del Mono Lake (Estados Unidos) donde se detectan hasta 20.000 µg l^{-1} con pH entre 9,5 y 10 (Maest *et al.*, 1992). En la provincia de Buenos Aires, las concentraciones de As en la laguna Chasicó se encuentran entre 92 y 166 µg l^{-1}. Según Puntoriero *et al.* (2014) se debe a la composición volcanogénica del sedimento pampeano.

Las aguas marinas, por su parte, presentan valores que no superan por lo general 1,5 µg l^{-1} (Smedley y Kinniburgh, 2002). A pesar de esto, las zonas estuarinas suelen mostrar valores variables debido a los aportes continentales tanto de agua como de sedimento, del clima, de la salinidad y de los gradientes de óxido-reducción (Bundschuh *et al.*, 2008 y referencias allí citadas). Una vez más, las actividades antrópicas en la zona de aporte así como la actividad geotermal, pueden cambiar sensiblemente las concentraciones de As aunque más bien a escala local.

Tabla 3.6. Concentración de As en algunos ejemplos de aguas superficiales y aguas subterráneas. Tomado de Smedley y Kinniburgh (2002).

Agua Superficial	**As (mg kg^{-1})**
Ríos	
Línea de base general	0,83 (0,13-2,1)
Norte de Chile	190-21.800
Norte de Chile	400-450
Córdoba (Argentina)	7-114
Ríos - Influencia Geotermal	
Sierra Nevada (EEUU)	0.20-264
Waikato (Nueva Zelanda)	32 (28-36)
Ríos - Influencia Minera	
Ron Phibun (Tailandia)	218 (4,8-583)
Ashanti (Ghana)	284 (<2-7.900)
Lagos	
Línea de base (British Columbia)	0,28 (>0,2-0,42)
Ontario	0,7

Francia	0,73-9,2
Japón	0,38-1,9
Laguna Chasicó (Argentina)	58-315
Lagos – Influencia Geotermal	
Oeste EEUU	0,38-1.000
Lago Caviahue (Argentina)	19,1-61,4
Agua Marina	
Atlántico y Pacífico profundo	1,0-1,8
Costas de España	1,5 (0,5-3,7)
Costas de Australia	1,3 (1,1-1,6)

Agua Subterránea	**As (mg kg^{-1})**
Línea de base (Reino Unido)	<0.5-10
Regiones con As geogénico (Cuenca de Bengala, Argentina, México, China septentrional, Taiwán, Hungría)	10-5.000
Aguas contaminadas por minería	50-10.000
Aguas geotermales	<10-50.000
Herbicidas enriquecidos en As (EEUU)	408.000

3.4.3. Aguas Subterráneas

Las concentraciones de As en las aguas subterráneas son por lo general inferiores a 10 µg l^{-1} (Bundschuh *et al.*, 2008; Smedley *et al.*, 2007; Smedley y Kinniburgh, 2002; Welch *et al.*, 2000) (tabla 3.6). Sin embargo, las áreas afectadas por altas concentraciones de As pueden superar los 5.000 µg l^{-1} (Smedley *et al.*, 2003). Como en los casos anteriores, las aguas subterráneas afectadas pueden estar relacionadas a procesos de origen natural (*e.g.* minerales, rocas, procesos geotermales) o bien por procesos antrópicos (*e.g.* minería, actividad industrial, agricultura). En todos estos casos, las características hidroquímicas de las aguas subterráneas pueden ser tanto oxidantes como reductoras, alcalinas como ácidas. En términos generales, los acuíferos contaminados por procesos antrópicos o geotermales suelen tener un carácter local, mientras que los acuíferos contaminados como resultado de procesos naturales suelen tener una extensión más de carácter regional (Smedley y Kinniburgh, 2002). Estos últimos suelen presentarse en contextos geológicos distintos, tanto en edad y litología de los depósitos, como en los materiales fuente de As. Si bien las áreas ricas en sulfuros son una de las fuentes naturales más importantes de As, estudios realizados en México muestran que se necesita solo 1 mg kg^{-1} para obtener 6.000 µg l^{-1} en las aguas de red de consumo (Bundschuh *et al.*, 2008 y referencias allí citadas). En las aguas subterráneas, por lo tanto, la presencia de As no es solo el resultado de una fuente geológica rica en As, sino también del ambiente geoquímico y de las condiciones hidrogeológicas y climáticas.

3.5. ASOCIACIÓN DEL ARSÉNICO EN DISTINTOS AMBIENTES GEOLÓGICOS

El As está presente en una extensa variedad de ambientes tectónicos y geomorfológicos como cuencas de retrepáis, áreas cratónicas, llanuras aluviales, deltas y llanuras mareales. Sin embargo, las llanura aluviales están asociadas acuíferos con concentraciones de As más altas que en los otros ambientes geotectónicos y geodinámicos (Ravenscroft *et al.*, 2009). Los diferentes procesos de movilización que interactúan en estos ambientes producen grandes diferencias en la química del agua, particularmente en la movilización del Fe y el Mn, inclusive con litologías muy diferentes. Es así que tanto en las grandes cuencas hidrográficas del sur y sureste asiático (*e.g.* Brahmaputra-Ganges, Rojo, Amarillo, Mekong) como en el norte de Estados Unidos y Hungría domina la disolución reductiva con aguas caracterizadas por pH cuasi neutro, altos contenidos de Fe y bajo contenido de sulfatos; mientras que en China, en el sur de Estados Unidos y en Argentina las aguas son tendencialmente alcalinas, bajos contenidos de Fe y altos contenidos en nitratos y sulfatos. En todas estas áreas se pueden observar concentraciones de As elevadas (Ravenscroft *et al*., 2009 y referencias allí citadas).

La disolución reductiva domina en todo el margen pasivo de la cordillera Himalayana, desde Pakistán hasta Taiwán, pasando por India y Bangladesh en los grandes sistemas aluviales de Ganges-Brahmaputra, Mekong, Rojo, Amarillo e Indo. Allí, el clima tiene cierta influencia sobre las áreas aluviales, pero la principal causa se asocia a las altas tasas de materia orgánica. Grandes cantidades de compuestos orgánicos pueden limitar el potencial de adsorción ya que favorecen la disolución de los óxidos de Fe y, por lo tanto, determinar una mayor concentración de As en las fases acuosas. Este proceso domina también en ambientes semiáridos y en acuíferos glaciares y fluvioglaciares cuaternarios (Kelly *et al.*, 2005 y referencias allí citadas). En estos últimos, el clima frio limita los procesos de meteorización del sedimento durante la excavación o el transporte glacial y lo posterga a sucesivos procesos de alteración química por aguas de infiltración durante periodos templados y cálidos.

En contraposición a este proceso se encuentra la desorción alcalina. Este proceso caracteriza tanto llanuras aluviales terciarias y cuaternarias, como en rocas metamórficas precámbricas. La llanura pampeana constituye el área más afectada por este proceso donde la meteorización del vidrio volcánico constituye una fuente litológica fundamental (García *et al.*, 2007; Nicolli *et al.*, 2012; Nicolli *et al.*, 1989; entre otros).

3.5.1. Arsénico en las llanuras aluviales

Sobre la base del tipo de sedimento que rellena las cuencas tropicales, Thomas (2003) contrapone aquellas que drenan cadenas montuosas a las que drenan *plateaux o* altos estructurales. Estas últimas suelen presentar canales anchos de bajo gradiente y aportes lentos hacia el océano. Las cuencas superiores de estos sistemas suelen producir sedimentos finos derivados de saprolitas y retrabajados de la llanura de inundación existente. El basamento, por lo general, presenta resistencia a la erosión y por lo tanto deja solo una pequeña porción de la cuenca inferior con topografías deprimidas para poder alojar sedimentos cuaternarios. Las cuencas que drenan frentes montañosos, por lo contrario, presentan cuencas superiores secas caracterizadas por altos gradientes hidráulicos, la generación de abundantes cantidades de sedimentos –relativamente poco alterados- que rellenan rápidamente la cuenca inferior y media. Estos sectores suelen diferenciarse según el régimen climático. De esta manera, las cuencas húmedas del sur y sureste asiático tienden a estar saturadas, ricas en materia orgánica y anóxicas favoreciendo la disolución reductiva; mientras que las cuencas desarrolladas en la provincia de *Basin and Range* (EE.UU.) presentan tablas freáticas deprimidas, pobres en materia orgánica y caracterizadas por evoluciones hidroquimicas diferenciales.

En estos ambientes, la presencia de materia orgánica es un factor determinante ya que, como se ha mencionado anteriormente, limita los procesos de adsorción del As. En este aspecto, las llanuras aluviales cuaternarias y especialmente las holocenas pueden presentar una serie de características composicionales que movilizan grandes cantidades de As en los acuíferos (Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas). Entre ellas la continuidad hidráulica entre materia orgánica y arenas con recubrimientos de Fe. Otro factor es la presencia de espacio de acomodación para que este material pueda acumularse. Para esto, las variaciones del nivel del mar vinculadas a los estadios glaciares e interglaciares son determinantes para la excavación de valle, la generación de espacio de acomodación y la producción de aporte sedimentario. Durante el Cuaternario, se produjeron varios estadios glaciales de los cuales el Último Máximo Glacial (26.500-19.000/20.000 años A.P.; Clark *et al.*, 2009) representa el estadio con el nivel del mar más bajo en los últimos 130.000 años A.P. Durante este periodo, especialmente en el sur y sureste de Asia, la circulación monzónica estaba reducida, las tablas freáticas deprimidas y, la general condición de oxidación de los sedimentos, favorecía la desintegración de la materia orgánica. A su vez, el gradiente hidráulico habría reducido el As disuelto de los acuíferos. Luego del Último Máximo Glacial el nivel del mar empezó a restablecerse determinando una rápida agradación de los valles excavados hasta alcanzar las terrazas fluviales pleistocenas. En el Holoceno medio se

determinó un estadio de mar alto que provocó una depositación generalizada no solo hacia las zonas distales, pero también por arriba de los interfluvios pleistocenos (Goodbred y Kuehl, 2000a, 2000b). Durante este lapso, las condiciones climáticas eran húmedas y cálidas, favoreciendo la formación de materia orgánica acumulada en extensas turberas intercaladas con depósitos de planicie deltaica. Las topografías de bajo gradiente determinaron un bajo gradiente hidráulico y aumentaron el tiempo de residencia de las aguas subterráneas en los sedimentos. Estas condiciones favorecieron la interacción entre la materia orgánica y los recubrimientos de Fe con As adsorbido determinando altas tasas de desorción de este último.

Las variaciones glacioeustáticas ocurridas durante el Cuaternario, no solo han influenciado los sistemas aluviales abiertos hacia el océano, pero también en los sistemas glaciares y periglaciares, si bien en forma más limitada. En depósitos periglaciares de Finlandia, Nueva Inglaterra y Columbia Británica, se ha observado como las inundaciones post-glaciales promovieron reacciones de intercambio catiónico que favorecieron el incremento de pH y por lo tanto promovieron la desorción del As (Ravenscroft *et al.*, 2009 y citas allí presentes).

3.6. DISTRIBUCIÓN DE ARSÉNICO EN LOS RECURSOS HÍDRICOS DE LA REPÚBLICA ARGENTINA

La República Argentina presenta una de las áreas más extensas de planeta Tierra en relación a las altas concentraciones de As en las aguas subterráneas (Nicolli *et al.*, 2012). Desde que se iniciaron los estudios hidrogeológicos en la década del 1980 (Nicolli *et al.*, 1985, 1989) se ha incrementado la identificación de las áreas afectadas por esta problemática en el sector centro-septentrional de la República Argentina, abarcando toda la región Chacopampeana desde los ríos Bermejo y Paraná en los extremos noroeste y noreste, hasta los ríos Desaguadero y Colorado en el sur. También se han estudiado distintas áreas afectadas por altas concentraciones de As en las aguas subterráneas dentro del orógeno andino. Teniendo en cuenta las principales características geológicas, geomorfológicas y climáticas, se puede dividir el territorio argentino en tres zonas: cordillera y precordillera oriental; llanura pampeana árida y semiárida; llanura pampeana húmeda y subhúmeda.

3.6.1. Zona cordillerana y precordillera oriental

La zona de la Puna y del altiplano andino está caracterizada por un clima árido, condiciones oxidantes y alta salinidad de sus aguas. Bundschuh *et al.* (2008 y referencias allí citadas) muestran concentraciones de As en aguas subterráneas de hasta 1.000 µg l^{-1} con un promedio de 187 µg l^{-1} en diversas localidades de la Puna. Estudios en San Antonio de los Cobres muestran concentraciones elevadas de As (así como de Li, B, F y Ce) de hasta 219 µg l^{-1}

en el agua de red (Concha *et al.*, 2010, 2006, 1998; Hudson-Edwards y Archer, 2012). Datos similares son descriptos Nieva *et al.* (2016) en la mina La Concordia y por Murray *et al.* (2013) en la cuenca endorreica de Pozuelos, donde las fuentes estarían relacionadas con: oxidación de los sulfuros en los diques de cola, mineralizaciones auríferas en sedimentitas y rocas volcánicas no mineralizada (*e.g.* ignimbrita).

Las aguas de las termas de Pompeya y de Antuco, así como las aguas superficiales del río Tocomar, suelen comportarse de la misma manera, mostrando concentraciones superiores a 50 µg l^{-1}. Algunas de estas aguas se acumulan en cuencas endorreicas y salares como el Salar de Pastos Grandes y el Salar del Hombre Muerto (Fernández-Turiel *et al.,* 2005).

Hacia el sur, en las provincias de Catamarca y La Rioja, las condiciones hidroquímicas son semejantes en la Laguna de Mulas Muertas y la Laguna Brava. En el Salar de Pipanaco se observan concentraciones que superan los 200 µg l^{-1} (Fernandez-Turiel *et al*., 2005). El origen de estas concentraciones se debería a la presencia de manifestaciones termales (*e.g.* Termas de Santa Teresita).

3.6.2. Llanura pampeana árida y semiárida

Este sector abarca los piedemontes de las Sierra Subandinas y de la Cordillera Oriental, y toda la llanura pampeana del sector centro occidental de la República Argentina, con regímenes climáticos desde áridos a semiáridos. Esta área abarca parte de las provincias del norte y oeste del país como Chaco, Córdoba, Mendoza, Salta, Santiago del Estero, Tucumán y La Pampa. Allí, las condiciones climáticas pueden incrementar las concentraciones de As en las aguas subterráneas como resultado de las altas tasas de evaporación (Bhattacharya *et al.*, 2006 entre otros). Debido a esto, la provincia del Chaco resulta la más vulnerable. Allí, las aguas subterráneas de la llanura semiárida chaqueña muestran concentraciones que superan los cientos de µg l^{-1} y que pueden alcanzar los 1.073 µg l^{-1} (Blanes *et al.*, 2011). En el límite con la provincia de Santiago del Estero se observan concentraciones semejantes en el abanico del río Salado. En este caso, las aguas subterráneas muestran concentraciones crecientes con la profundidad. En las cercanías de la ciudad de Santiago del Estero, Bundschuh *et al.* (2004) analizan los acuíferos del río Dulce donde se describen concentraciones de hasta 2.000 µg l^{-1}. Los autores identifican como fuente: cenizas volcánicas holocenas en la zona no saturada, el vidrio volcánico disperso en los sedimentos cuaternarios y el sedimento resultado de la erosión de rocas magmáticas y metamórficas. Bhattacharya *et al.* (2006), sobre la misma zona, proponen una importante participación de los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) en los procesos de

adsorción. El As estaría luego movilizado por condiciones más reductoras y ricas en materia orgánica dadas por la excesiva irrigación.

La cuenca del río Salí (provincia de Tucumán) es uno de los casos cuyas concentraciones de As en las aguas subterráneas alcanzan los 1.660 µg l^{-1} (Nicolli *et al*., 2010, 2012). El enriquecimiento, tanto de As como de B, F, Mo, V y U y la alta correlación positiva entre los oligoelementos, sugiere una fuente común que los autores atribuyen a trizas de vidrio volcánico. Los oxihidróxidos de Fe (Al, Mn) representarían una segunda fuente tanto del As como de los otros elementos traza descriptos (Bhattacharya *et al.*, 2006; Bundschuh *et al.*, 2004; Smedley *et al.*, 2005). La aledaña cuenca del Burruyacú muestra características semejantes al río Salí, con concentraciones de As comprendidas entre 15,8 y 1.610 µg l^{-1} (Nicolli *et al.*, 2009).

La provincia de Córdoba, junto con La Pampa, constituyen con seguridad las zonas más estudiadas de la Argentina. En la ciudad de Bell Ville (provincia de Córdoba) se describieron algunos entre los primeros casos de arsenicosis. Sin embargo, la problemática abarca la totalidad la provincia, razón por la cual en los últimos 30 años han proliferado una gran cantidad de trabajos enfocados en el origen, la movilidad y el tratamiento de aguas contaminadas con As (Nicolli *et al.*, 1985; Hopenhayn-Rich *et al.*, 1998; Villalba *et al.*, 2005; 2015 entre otros). Estudios de carácter regional muestran que las concentraciones mayores, tanto de As como de F, se encuentran en el sur y sureste del territorio cordobés, con valores que exceden los 1.000 µg l^{-1} (Francisca y Carro Perez, 2009). Valores semejantes son identificados por Cabrera *et al.* (2005) en acuíferos someros, con promedios que van de los 0 a 100 µg l^{-1} en los partidos de Rio Cuarto y Juárez Celman, y de 300 µg l^{-1} en el partido de Marcos Juárez. En este mismo partido, Nicolli *et al.* (1989) realizaron uno de los trabajos más completos y pioneros sobre la contaminación de As. Los autores localizan concentraciones de As entre 100 y 316,2 µg l^{-1} con máximos de 3.810 µg l^{-1}. Además, reconocen la correlación positiva entre As y otros elementos traza como Sb, F, Mo, U y V.

En los últimos 15 años, en la provincia de La Pampa se asistió a un considerable incremento en la cantidad de estudios sobre esta temática (Schulz *et al.*, 2005; Medus *et al.*, 2005; Muñoz *et al.*, 2005 entre otros). Smedley *et al.* (2005), en el norte de la provincia, describen concentraciones de hasta 5.300 µg l^{-1} y una concentración promedio de 414 µg l^{-1}. Las aguas subterráneas están caracterizadas por su alta salinidad y contenidos de B, F, Mo, U y Se. La salinidad, como en los casos previos, es generada por las altas tasas de evaporación. Las fuentes estarían asociadas tanto a las fuentes previamente citadas (*e.g.* vidrio volcánico y

oxihidróxidos de Fe) como a otros minerales que constituyen los sedimentos pampeanos (*e.g.* biotita) (Smedley *et al*., 2005).

Tanto en la provincia de San Juan como en la de Mendoza y San Luis se hallaron concentraciones superiores a 50 µg l^{-1} en los departamentos de 25 de Mayo (San Juan), Lavalle (Mendoza), Coronel Pringles, General Pederna y Gobernador Dupuy (San Luis). Los datos provienen tanto de agua de pozo como de agua de red (Bundschuh *et al.*, 2008 y referencias allí citadas).

3.6.3. Llanura pampeana húmeda y subhúmeda

Este sector abarca la parte de la llanura pampeana con condiciones climáticas de húmedas a subhúmedas donde se ubican las provincias de Buenos Aires y Santa Fe. Esta última ha comenzado a ser objeto de estudio solo en los últimos 20 años aproximadamente. Según Vázquez *et al.* (1999), la población afectada ronda entorno a un 21 % y está distribuida mayoritariamente en el área suroeste. Las concentraciones de As son por lo general menores a 200 µg l^{-1}, aunque en muchos casos se mantiene por arriba de 50 µg l^{-1} (Delgadito, 2005). A pesar de que los valores superan los límites propuestos por la OMS (2011) y el CAA (2011), la especie dominante suele ser los arseniatos [As(V)], mientras que los arsenitos [As(III)] no superan los 2,5 µg l^{-1} (Sigrist *et al*., 2013).

La provincia de Buenos Aires ha sido investigada en menor medida en comparación de las provincias de la llanura pampeana occidental. Probablemente debido a que el acuífero Puelches, del cual se abastece la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y alrededores, presenta bajo contenido de As, se ha dejado atrás el estudio sistemático de los demás acuíferos de la región. Sin embargo, Auge *et al.* (2013), mediante un sondeo de 640 pozos, realizaron un mapeo de las concentraciones de As en la provincia (figura 3.4). Las mayores concentraciones se observan en el noroeste y sur de la provincia, al igual que en la Bahía de Samborombón y en el Positivo Bonaerense (*sensu* Yrigoyen, 1975). De estos sectores, el noroeste de la provincia presenta el riesgo sanitario más alto, así como los partidos de General Alvarado y Lobería (Navoni *et al.*, 2012).

Estudios sobre las aguas superficiales de los principales afluentes revelan que el 59% de ellos contienen entre 55 y 198 µg l^{-1} de As (Rosso *et al.*, 2011a, 2011b). Concentraciones superiores fueron detectadas tanto en el arroyo Chasicó como en la laguna homónima, en cercanías de Bahía Blanca (entre 58 y 315 µg l^{-1} dependiendo de la estación climática). Allí, se realizaron estudios de la matriz sólida de los estratos más superficiales, los cuales revelan una coparticipación del vidrio volcánico y de los oxihidróxidos de Fe en los procesos de liberación

de As a las aguas (Díaz et al., 2016; Puntoriero et al., 2014). Mientras Blanco *et al.*, (2006) proponen la fracción gruesa de suelos y sedimentos superficiales como principal fuente de As, Díaz *et al.* (2016) enfatizan el rol de los procesos de pedogénesis, sobre todo en zonas de llanura de inundación.

La recarga de acuífero freático por parte de las aguas de infiltración, es también analizada por Borzi *et al.* (2015) en el noroeste de la provincia bonaerense, quienes proponen que las variaciones de pH con la profundidad, desde levemente ácidas a levemente alcalinas, controlarían la disolución del vidrio volcánico. Por su parte, Dietrich *et al.* (2016) analizan la zona no saturada e cercanías de la localidad de Azul reconociendo dos fuentes principales vinculadas a oxihidróxidos de Fe y carbonatos ricos en As.

En los partidos de Bahía Blanca, Dorrego y Tres Arroyos se realizaron estudios de carácter local (Othax *et al.*, 2013; Paoloni *et al.*, 2005; Peluso *et al.*, 2014). En los primeros dos casos se observó un control geomorfológico dentro de las concentraciones de As, encontrándose las más bajas en la cuenca superior (zona de recarga) y las más altas en la cuenca inferior (zona de descarga) en el sentido del flujo principal de las aguas subterráneas.

En el partido de Tres Arroyos se analizaron tanto las aguas superficiales como subterráneas en las cercanías de la localidad homónima. Allí se observaron concentraciones de As de 13 a 310 µg l^{-1} (promedio 83 µg l^{-1}) en las aguas superficiales y de 9 a 270 µg l^{-1} (promedio 46 µg l^{-1}) en las aguas subterráneas (Othax *et al.*, 2013).

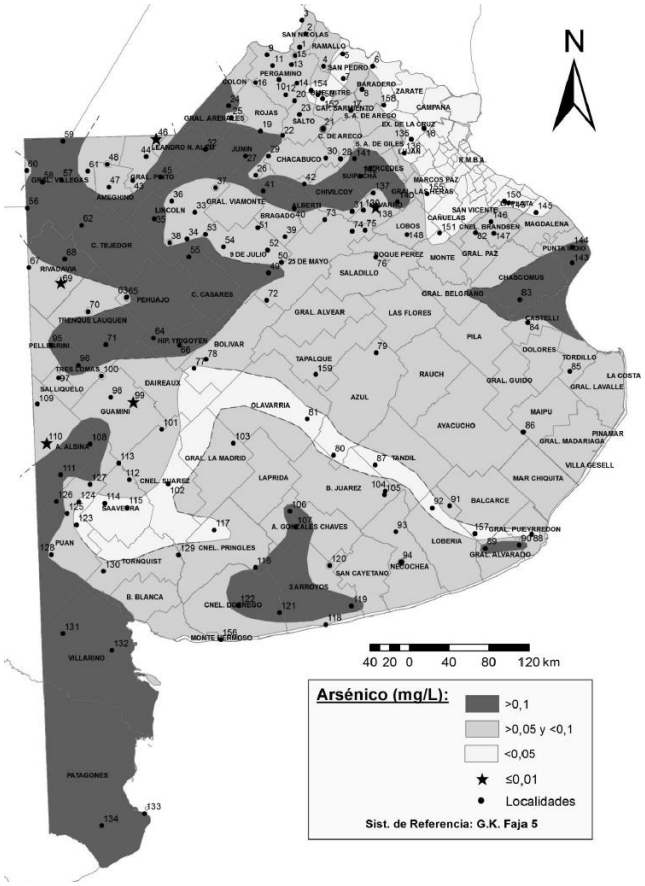


Figura 3.4. Mapa de la provincia de Buenos Aires con las concentraciones de As. Modificado de Auge *et al.* (2005).

Varni *et al.* (2006) realizan un extenso estudio hidrológico e hidroquímico para el partido de Tres Arroyos. Allí describen variaciones en las concentraciones de As que alcanzan los 120 µg l^{-1} en amplias áreas del partido. Destacan que el incremento del elemento traza no es lineal y, si bien muestra correlación positiva con F^-, HCO_3^- y Na^{+2}, ninguno de estos elementos logra establecer un patrón especial distintivo con el As. Además, describen concentraciones mayores de As en la sección somera de algunos pozos, mientras que se reduce en profundidad (pasados los 50 metros) si aumenta el contenido salino. Estos resultados demuestran que las concentraciones de As, por lo menos en lo que respecta al partido de Tres Arroyos, estarían controladas por otros factores que exceden el control de la hidrología de la cuenca de drenaje.

Capítulo 4

Marco geológico y antecedentes del área de estudio

4.1. INTRODUCCIÓN

El área de estudio se enmarca en el ámbito geográfico de la provincia de Buenos Aires, la cual involucra la porción sureste de la provincia geológica de Llanura Chacobonaerense (Ramos, 1999). Dentro de este contexto, se identifican varias cuencas sedimentarias, destacándose la cuenca Chacoparanense, del Salado y de Claromecó. Esta última se encuentra limitada por las provincias geológicas de Tandilia y de Ventania (Ramos, 1999 y referencias allí citadas) que constituyen las áreas positivas de mayor envergadura dentro de la región. En la superficie, el área comprendida entre estas provincias geológicas constituye una planicie elevada de suave pendiente hacia el Océano Atlántico denominada llanura interserrana bonaerense (*sensu* Rolleri, 1975). En conjunto, estas provincias constituyen el Positivo Bonaerense (*sensu* Yrigoyen, 1975).

Cada unidad morfoestructural que integra el Positivo Bonaerense presenta una historia geológica diferente (Cingolani, 2005 y referencias allí citadas) (figura 4.1). Tandilia constituye un sistema de bloques de basamento de edad transamazónica alineados para formar un cordón serrano orientado hacia el sudeste. Ventania representa un conjunto de serranías, con una orientación similar a Tandilia, pero de edad más reciente, con un basamento del Neoproterozoico-Paleozoico Inferior y una cobertura silicoclástica paleozoica con diversos grados de deformación dúctil (Cingolani, 2005 y referencias allí citadas). Por su parte, la cuenca de Claromecó constituye una cuenca de antepaís periférica donde se acumularon los depósitos sinorogénicos de Ventania (Ramos y Kostadinoff, 2005 y referencias allí citadas). Dentro de la

llanura interserrana, existen escasos afloramientos de este relleno sedimentario, asignados a la Formación Tunas (Furque, 1965; Llambias y Prozzi, 1975).

El ascenso andino durante el Mioceno medio activó una serie de cuencas entre los 34° 30´ y 41° latitud Sur que migraron desde el oeste hacia el este en concordancia con la migración del arco (Folguera *et al.*, 2015 y referencias allí citadas). Se generaron altas tasas de aporte sedimentario que lograron cubrir uniformemente el antepaís, incluyendo el Positivo Bonaerense. Esta sedimentación se vio interrumpida únicamente por la transgresión marina paranense ocurrida durante el Mioceno medio-superior (Marengo, 2006). Posteriormente a dicha transgresión, se inició el ciclo de sedimentación continental del Cenozoico tardío.

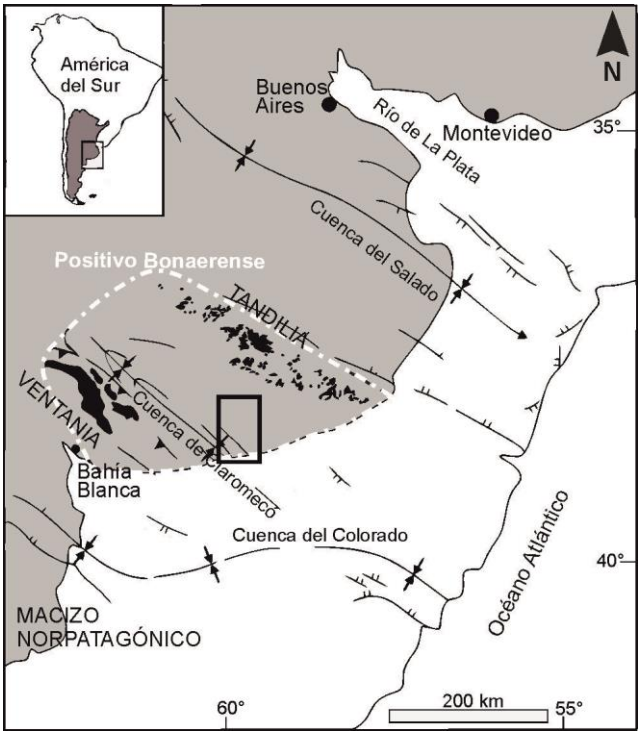


Figura 4.4. Ubicación de las principales unidades morfoestructurales del Positivo Bonaerense (modificado de Cingolani, 2005)**.** En el recuadro se destaca la ubicación de la cuenca del arroyo Claromecó.

4.2. ESTRATIGRAFÍA DE LOS DEPÓSITOS CONTINENTALES DEL CENOZOICO TARDÍO DEL POSITIVO BONAERENSE

En el Positivo Bonaerense, así como en el resto de la provincia de Buenos Aires, los depósitos continentales del Cenozoico tardío conforman sucesiones sedimentarias con una composición litológica notablemente uniforme, preferencialmente volcaniclástica, que se ha interpretado tradicionalmente como materiales eólicos frecuentemente retrabajados por acción del agua (Teruggi, 1957). Pascual *et al.*, (1965) reunieron todos estos depósitos en un

gran ciclo sedimentario vinculado al tercer movimiento de levantamiento andino. Sin embargo, la escasez de afloramientos y la homogeneidad de los depósitos, determinó históricamente la falta de criterios geológicos a la hora de definir unidades litoestratigráficas. Es así que el registro estratigráfico fue agrupado en formaciones, miembros y pisos definidos principalmente sobre la base de su contenido paleontológico y, más recientemente, con el agregado de dataciones de diferentes tipos. Esto se complejiza aún más con la proliferación de nombres formacionales, muchas veces idénticos pero con distinto significados según el autor. Algunas de las propuestas tienen valor local, mientras que en otros casos involucran áreas más extensas (Zárate, 2005).

Zárate (2005), propone separar estos depósitos en subciclos de menor jerarquía con respecto al definido por Pascual *et al.* (1965), cada uno limitado en su techo por discontinuidades regionales. El esquema propuesto es comprensivo de toda la sedimentación cenozoica tardía para la región. El inicio de dichos intervalos depositacionales tiene lugar luego del retiro del Mar Paranense y se extienden hasta el Holoceno. A continuación se describen las características más salientes de estos subciclos depositacionales.

4.2.1. Subciclo Mioceno tardío (12/11 Ma - 7/6 Ma)

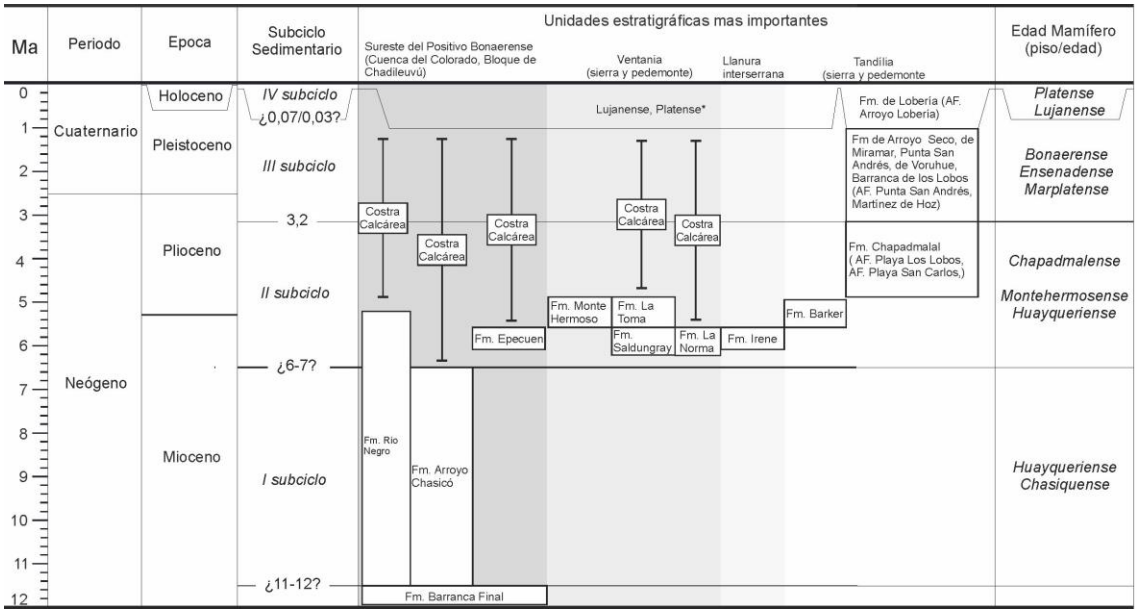
El primer subciclo se desarrolló durante el Mioceno tardío, luego del retiro del Mar Paranense, asignado en las áreas marginales del Positivo Bonaerense a la Formación Barranca Final (Malumián *et al.*, 1998) (tabla 4.1). Sus depósitos se encuentran en un área muy extensa que abarca desde la provincia de La Pampa, la lineación de Vallimanca, hasta las vertientes suroccidentales y noroccidentales de Ventania (Folguera y Zárate, 2009). Toda esta zona habría conformado la cuenca de la Pampa austral (Folguera *et al*., 2015). Otras sedimentitas asignables a este subciclo y aflorantes en la provincia de Buenos Aires son aquellas que integran la Formación Arroyo Chasicó (Pascual, 1961). Las mismas integrarían los depósitos que se continúan en la provincia de La Pampa, reunidos bajo el término de Formación Cerro Azul (Llambias y Prozzi, 1975).

Por lo general, los depósitos de este primer subciclo están representados por limolitas y areniscas volcaniclásticas, a veces conglomerádicas, de color pardo-rojizo con estructuras indicadoras de retrabajo fluvial. Rematan con niveles de costras calcáreas de hasta 2 metros de espesor y por encima suelen estar cubiertos por un manto de sedimentos eólicos (loess) del Pleistoceno tardío – Holoceno que constituyen el material parental de los suelos actuales.

El límite inferior del subciclo estaría acotado al retiro del Mar Paranense, *circa* 11-12 Ma. La edad del límite superior es imprecisa, ya que no se dispone de dataciones en los

depósitos de techo. Sin embargo, sobre la base de las relaciones estratigráficas con los depósitos suprayacentes, se asigna una edad entre 7 y 6 Ma (Zárate, 2005).

Tabla 4.1. Síntesis cronoestratigráfica y subciclos sedimentarios definidos por Zárate (2005), modificado de Folguera y Zárate (2009).



4.2.2. Subciclo Mioceno tardío – Plioceno medio/tardío (7/6 Ma- 3,2 Ma)

A partir del Mioceno tardío, y hasta el Plioceno medio/tardío, se desarrolla el segundo subciclo sedimentario como respuesta a un cambio regional en el espacio de acomodación (tabla 4.1). Según Folguera *et al*. (2015), el avance del frente orogénico andino habría provocado el levantamiento del bloque central de la Pampa durante el Mioceno tardío y un consecuente reacomodamiento de los depocentros sedimentarios. En el Positivo Bonaerense, los depósitos afloran en forma discontinua tanto en los flancos de Ventania y Tandilia, como en las barrancas de la costa atlántica desde Monte Hermoso hasta Mar del Plata (figura 4.1). En Ventania, se manifiestan mediante planicies disectadas por las redes de drenaje actual. Forman parte de estos depósitos la Formación Saldungaray y La Toma (Furque, 1973); la Formación La Norma (Fidalgo *et al.*, 1975 y referencias allí citadas); y la "Formación" Irene (Reig, 1957). En las vertientes nororientales de Tandilia, Rabassa (1973) define la Formación Barker, posteriormente asignada al Plioceno inferior (Prado *et al.*, 1998).

En el ámbito de la costa atlántica, en la localidad de Farola de Monte Hermoso, afloran sedimentitas de ambiente fluvial portadoras de fauna del piso-edad Montehermosense (Tomassini *et al.*, 2013 y referencias allí citadas) y reunidos en la Formación Monte Hermoso (Zavala y Navarro, 1993). Allí se describen dos subambientes fluviales: uno de llanura de

inundación, y uno de canales sinuosos y alta carga en suspensión. Más recientemente, Sosa *et al*. (2016), sobre las mismas unidades, proponen un pasaje gradual desde un ambiente de abanico distal caracterizado por flujos en manto hacia sistemas más canalizados y estables en el techo.

Hacia el noreste, en la base de los acantilados marinos de Mar del Plata y Chapadmalal, aflora la Formación Chapadmalal, definida por Kraglievich (1952) y posteriormente asignada por Zárate (1989) a las Aloformaciones Playa San Carlos y Playa Los Lobos (tabla 4.1).

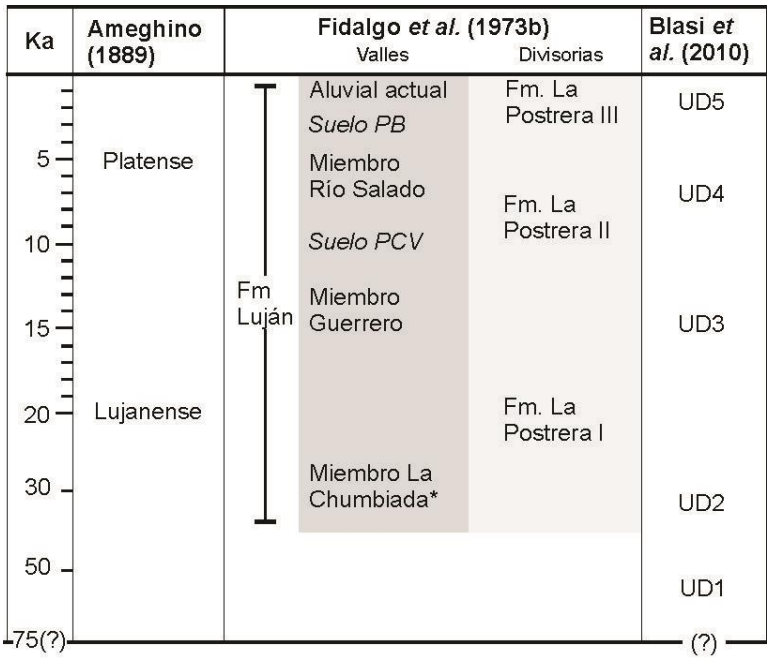
Las edades numéricas propuestas para este subciclo se basan en dataciones en trazas de fisión (4,41 ± 0,05 Ma) sobre un nivel de tefra de la Formación Río Negro (Alberdi et al., 1997). En los acantilados de Mar del Plata se obtuvieron edades comprendidas entre 3,2 y 4,5 Ma sobre la base de dataciones de escorias (Schultz *et al.*, 1998) y magnetoestratigrafía (Orgeira y Valencio, 1984). El límite superior de este subciclo estaría marcado por una discontinuidad erosiva que se observa en los acantilados de Mar del Plata-Miramar (Zárate, 2005).

4.2.3. Subciclo Plioceno tardío-Pleistoceno tardío (3,2 Ma– 0,075 Ma)

Los sedimentos que caracterizan este subciclo afloran en el sector este de la llanura interserrana, en los acantilados marinos de Mar del Plata y Chapadmalal (tabla 4.1). Esta etapa de sedimentación responde a una reactivación general del paisaje marcada por un cambio en las condiciones paleoambientales (Vizcaíno *et al.*, 2004). De esta manera, se labró el sustrato Plioceno medio/tardío y se rellenaron los valles con depósitos fluviales reunidos por Kraglievich (1953) en diversas formaciones y redefinidas por Zárate (1989) en dos aloformaciones: Punta Martínez de Hoz y Punta San Andrés (tabla 4.1). Los depósitos son areno-limosos asociados a rellenos de canal y facies de llanura de inundación, así como a facies de menor energía caracterizadas por drenaje deficiente y formación de paleosuelos, reflejo de una progresiva reducción del espacio de acomodación en respuesta a cambios paleoclimáticos (Beilinson et al., 2013; Beilinson y Raigemborn, 2013). Otras unidades, como la Formación Puelches y Pampeano, serían contemporáneas a las aloformaciones descriptas, si bien ya fuera del contexto interserrano.

La cronología propuesta para este subciclo se basa sobre estudios magnetoestratigráficos (Nabel y Pereyra, 2002; Orgeira y Valencio, 1984; Ruocco, 1989). Las facies basales de ambiente fluvial se acotarían entre 3,2 y aproximadamente 2,3 Ma (Cione y Tonni, 2005).

Tabla 4.2. Esquema estratigráfico para los depósitos del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, modificado de Zárate (2005). *: Miembro definido por Dillon y Rabassa (1985) posteriormente al esquema propuesto por Fidalgo *et al.* (1973b)



4.2.4. Subciclo Pleistoceno tardío – Holoceno (0,030/0,070 Ma - actual)

Este último subciclo es el más estudiado debido a que registra el último ciclo de glaciación, así como la transición climática hacia el interglacial actual, el Holoceno. Por otro lado, almacena la historia de la ocupación humana de los últimos 12.500 años, por lo que reúne una larga serie de propuestas estratigráficas. Desde una perspectiva sedimentológica, este subciclo está integrado por depósitos de interacción fluvio-eólica. Inicialmente, Ameghino (1889) subdivide este paquete sedimentario, correspondiente al Postpampeano, en dos pisos: Lujanense y Platense (tabla 4.2). Por su parte, Fidalgo *et al.* (1973a y b), en la cuenca del Salado, subdividen la propuesta de Ameghino en secuencias estratigráficas de valle y de divisorias, siendo las primeras caracterizadas por sedimentos aluviales y las segundas mayoritariamente eólicos. Bajo este criterio, en las secuencias de valle, el piso Lujanense está integrado por los miembros La Chumbiada (Dillon y Rabassa, 1985) y Guerrero de la Formación Luján, mientras que el piso Platense es redefinido como equivalente al Miembro Río Salado de la misma unidad, y se incorporan dos suelos enterrados denominados Suelo Puesto Callejón Viejo y Suelo Puesto Berrondo (tabla 4.2). Las divisorias, en cambio, suelen estar cubiertas por un extenso manto eólico que cubre transgresivamente unidades de diferentes edades según la región, inclusive el sustrato paleozoico. Fidalgo *et al*. (1973 a) agrupan estos depósitos en la Formación La Postrera, posteriormente subdividida en 3 pulsos (Fidalgo y Tonni, 1981).

Sobre la base de las relaciones estratigráficas con facies eólicas y edades radiocarbónicas, Zárate (2005) propone que la incisión se habría producido entre los 30.000 y 40.000 años antes del presente (AP). Sin embargo, Blasi *et al.* (2010) proponen una edad mayor a la propuesta de Zarate (2005), llevando el inicio de este subciclo a 74.635 ± 6.700 años AP. Asimismo, Toledo (2011), en la cuenca del río Lujan, marca el inicio del ciclo alrededor de los 50 Ka AP.

4.3. CUENCA DEL ARROYO CLAROMECÓ

La cuenca del arroyo Claromecó ocupa una superficie de aproximadamente 3017,18 km^2 y está compartida entre los partidos de Tres Arroyos, San Cayetano y Adolfo Gonzales Chávez (37°42'S, 59°57'O; 38°54'S, 60°33'O) (figura 4.2). Las principales localidades de la zona son Adolfo González Chaves y De La Garma en el sector norte, Tres Arroyos en el centro y Claromecó al sur. Existen diversas urbanizaciones rurales distribuidas en la cuenca que fueron relevadas en el marco de este estudio, como ser: Copetonas, Lin Calel y San Francisco de Belloq. Los principales accesos a la zona están representados por las Ruta Nacional 3 y la Ruta Provincial 228.

Dado que, entre las localidades de Tres Arroyos y Claromecó, la cuenca de drenaje se limita a las directas cercanías del arroyo, se resolvió extender la zona de estudio hasta el río Quequén Salado en el oeste y hasta el arroyo Cristiano Muerto en el este, como lo fuera realizado anteriormente por Varni *et al*. (2006) (figura 4.2).

4.3.1. Geomorfología

Dos unidades geomorfológicas principales dominan el paisaje de la cuenca: la unidad de planicie y lomas, que representan el sustrato neógeno de la cuenca, y la unidad de valles excavados en dicho sustrato (figura 4.3). La unidad de planicie y lomas (U1) está constituida por una zona de planicie de baja pendiente asociada a una serie de lomas elongadas y de poca elevación relativa (∼ 15 m), integradas por sedimentos limosos a conglomerádicos cubiertos por un nivel de calcreta de espesores que varían entre 0,3 y 2 m. La unidad de valles (U2) se desarrolla entre las lomas del sustrato neógeno; se encuentra rellena por sedimentos cuaternarios que conforman la planicie aluvial actual.

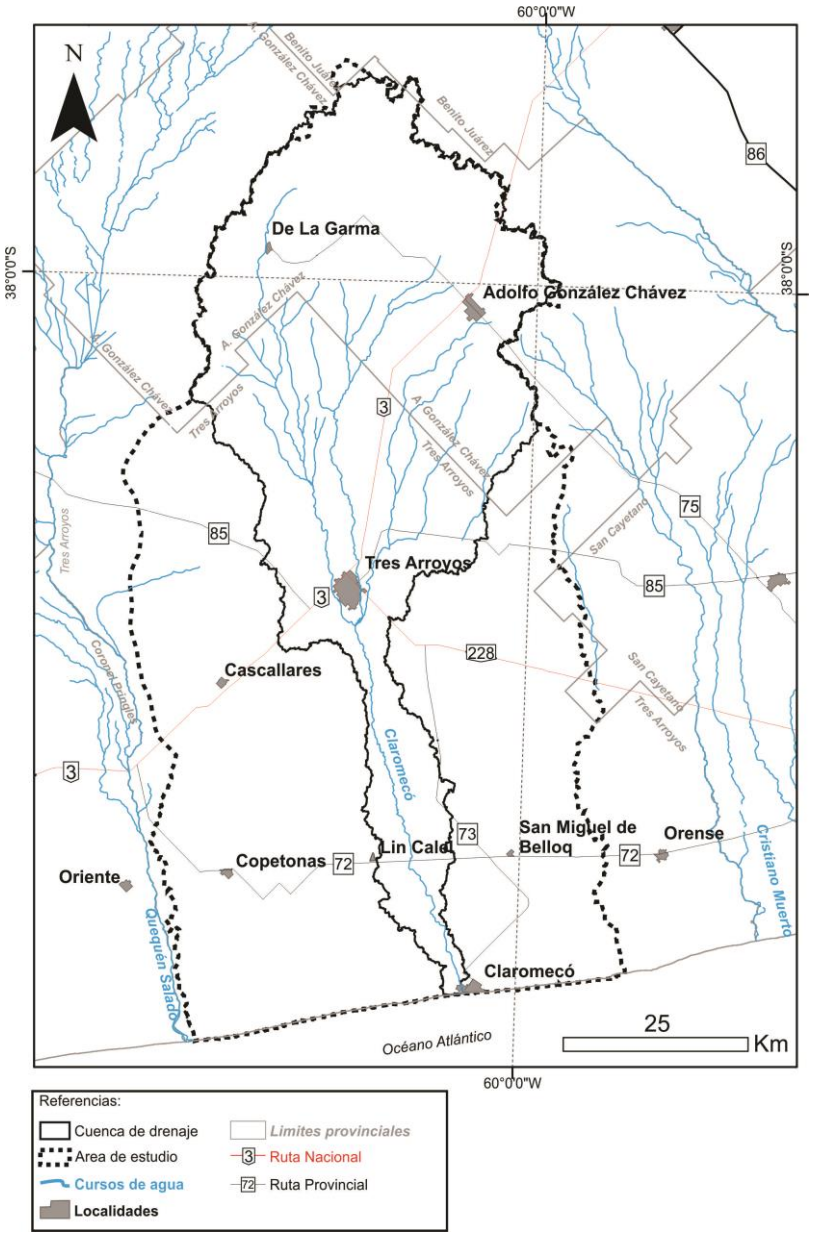


Figura 4.2. Mapa político del área de estudio.

Sobre la base de la distribución de las unidades geomorfológicas, de las pendientes y del diseño de la red de drenaje, la cuenca del arroyo Claromecó se puede subdividir en: cuenca superior, cuenca media y cuenca inferior (Carbone y Piccolo, 2002).

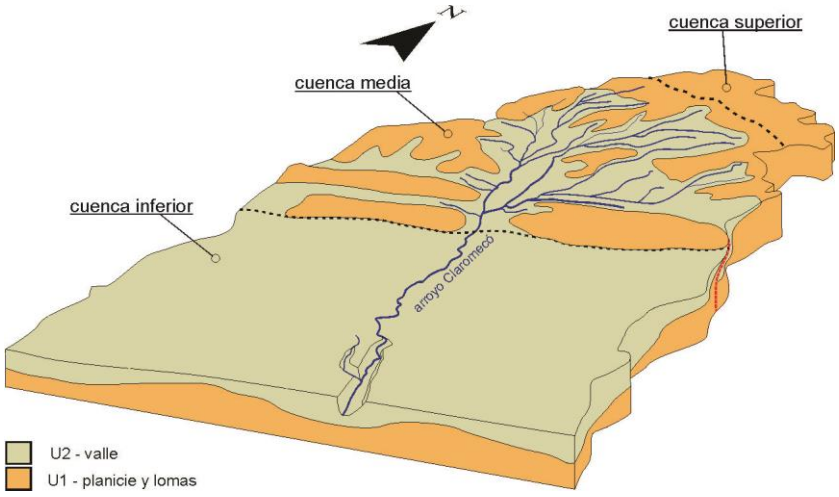


Figura 4.3. Esquema conceptual de las unidades geomorfológicas principales de la cuenca del arroyo Claromecó.

4.3.1.1. Cuenca superior

Abarca el sector norte, donde se ubican las nacientes del arroyo Claromecó, en el ámbito de la denominada Pampa de Juárez o llanura interpuesta (García Martínez *et al.*, 2008). Se caracteriza por formar una planicie con niveles de cementación carbonática someros de entre 1 y 2 m de espesor (Carbone y Píccolo, 2002) cubiertos por una capa discontinua y delgada de sedimentos loéssicos (20 a 30 cm). Esta capa constituye el material parental de los suelos actuales (Panigatti, 2010). Geomorfológicamente, representa una planicie con cotas máximas en el extremo norte (aproximadamente 250 m.s.n.m.) y de suave pendiente hacia el suroeste (aproximadamente 5 ‰).

4.3.1.2. Cuenca media

Se caracteriza por la presencia de elevaciones disectadas por los brazos principales del arroyo Claromecó (figura 4.4). Uno de estos brazos se encuentra al este y sureste de la localidad de Gonzales Chávez, siguiendo el lineamiento Pescado Castigado/Malacara Inferior, así definido por González (1997a y b), y el otro brazo, al oeste de la localidad de De La Garma, hacia el río Quequén Salado (figura 4.4). Las pendientes en estos sectores alcanzan el 50 ‰. Las cumbres de estos cordones, amplias y redondeadas, no superan los 245 m.s.n.m. Algunos sectores, tanto de las lomas como de los interfluvios, exhiben aspecto aterrazado. Hacia el sur se observan una serie de lomas conformando un cordón con orientación este-oeste. Sobre la base de la asimetría de este cordón y el control que ejercen sobre el drenaje, Martínez *et al.* (2011) sugirieron una reactivación tectónica de probable edad pleistocena (figura 4.4).

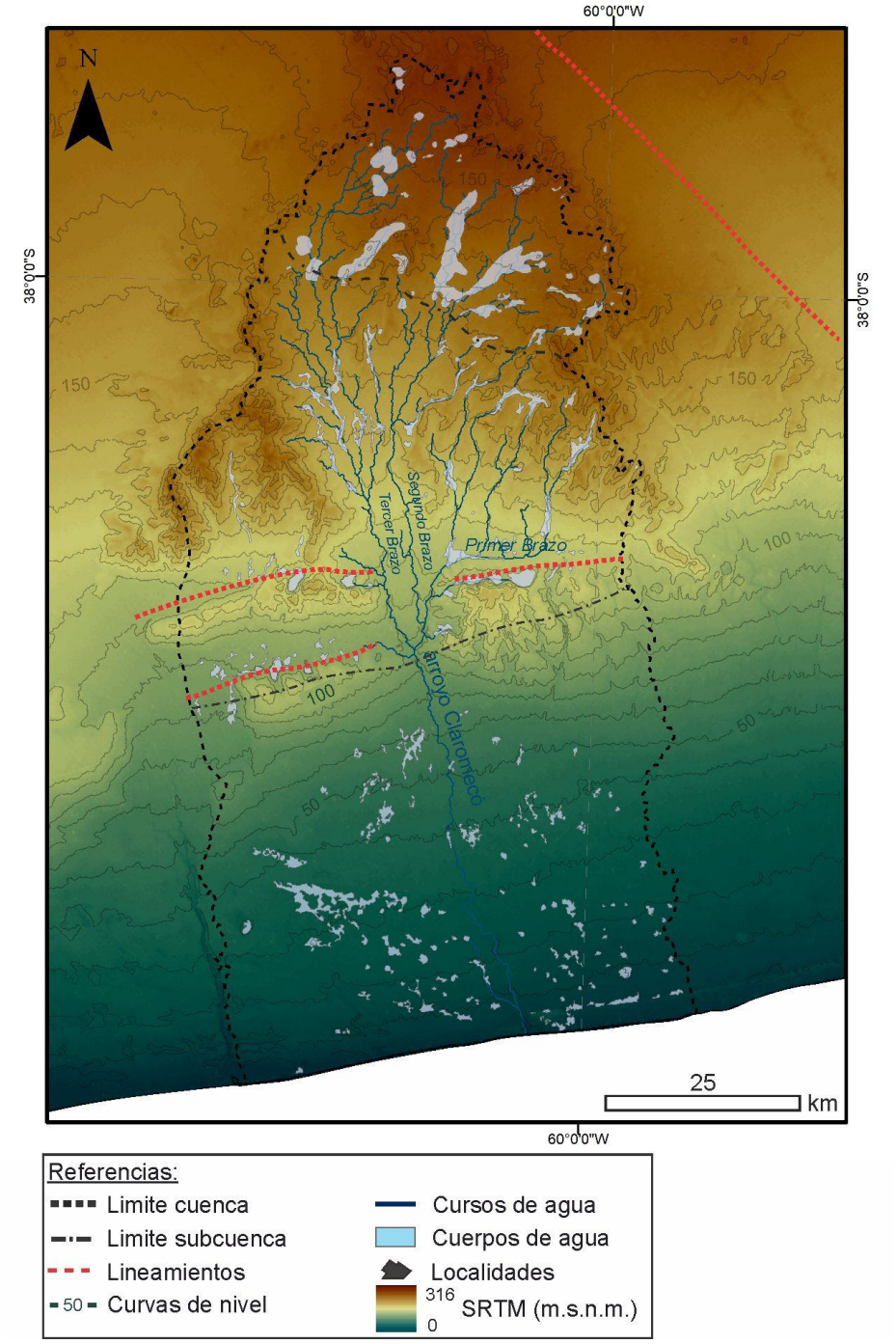


Figura 4.4. Mapa topográfico del área de estudio sobre SRTM de 45 m.

4.3.1.3. Cuenca inferior

Está constituida por una planicie de agradación de baja pendiente (entre 1,1 y 3,3‰) (Carbone y Piccolo, 2002). Dentro de la cuenca inferior también se identifican elementos positivos del relieve, aislados, integrados por dunas vegetadas en parche y médanos costeros. Las dunas vegetadas están compuestas por limos pardos masivos que exhiben una modesta

expresión vertical (no más de 3 m de altura relativa) y amplia cobertura (decenas de metros). En algunos casos, estos cuerpos pueden ser interpretados como lunetas ya que se encuentran asociados a cubetas de deflación donde se han desarrollado ambientes lagunares (Gentile, 2014). Los médanos costeros constituyen un cordón litoral de amplia distribución a lo largo de la costa del Positivo Bonaerense; constituyen localmente un límite topográfico para las aguas superficiales que pueden quedar estancadas en cuerpos de agua alargados en el sentido del cordón medanoso.

4.3.2. Clima

La cuenca del arroyo Claromecó se encuentra ubicada en la faja de climas templados cálidos y húmedos con verano fresco, si bien pueda variar a la faja de veranos cálidos en la franja costera (Kottek *et al.*, 2006). Asimismo, el régimen térmico corresponde al característico para esta faja climática, con una temperatura media anual entre 13 y 15 °C (Carbone *et al.*, 2003) (figura 4.5a). Existe una diferencia estacional marcada entre verano e invierno, observándose las máximas temperaturas en el mes de enero durante el verano y las mínimas térmicas en junio durante el invierno.

Las precipitaciones suelen ser mayores en la cuenca superior, pasando los 900 mm por año; hacia la cuenca inferior las precipitaciones disminuyen alcanzando la isoyeta de los 750 mm en la zona costera (figura 4.5b). En la actualidad, los máximos pluviométricos se observan durante la primavera y el otoño, durante los meses de octubre y marzo respectivamente (Carbone *et al.*, 2003). Al igual que otros sectores de la llanura Interserrana, el otoño representa la época más lluviosa de las dos. Durante esta época y el invierno, se observan además el máximo de humedad relativa, que alcanza el 78 % en la localidad de Tres Arroyos. Al contrario, el mínimo es en enero con un valor próximo al 61 % (Carbone *et al.*, 2003).

Mediante el promedio de las precipitaciones y la temperatura del aire, se puede calcular el Índice de Aridez de De Martonne (I_a) que señala clima húmedo para la cuenca superior y media (I_a= 60/30) y clima subhúmedo (I_a= 30-20) para la cuenca inferior (Bianchi y Cravero, 2010) (figura 4.5c)

La evapotranspiración potencial está comprendida entre los 100 y 110 mm por año, si bien en el sector costero la evapotranspiración es un poco mayor, encontrándose entre 110 y 120 mm por año (www.visor.geointa.org.ar). La presión atmosférica varía entre 986,3 y 1005 hPa, observándose la presión mínima media durante el mes de enero y la máxima media durante la primavera.

Debido al anticiclón semipermanente del Atlántico Sur, los vientos predominantes son los del sector norte y noroeste durante todo el año. Sin embargo, los vientos con mayor velocidad anual son los del sudoeste con un valor promedio de 16 km h^{-1}.

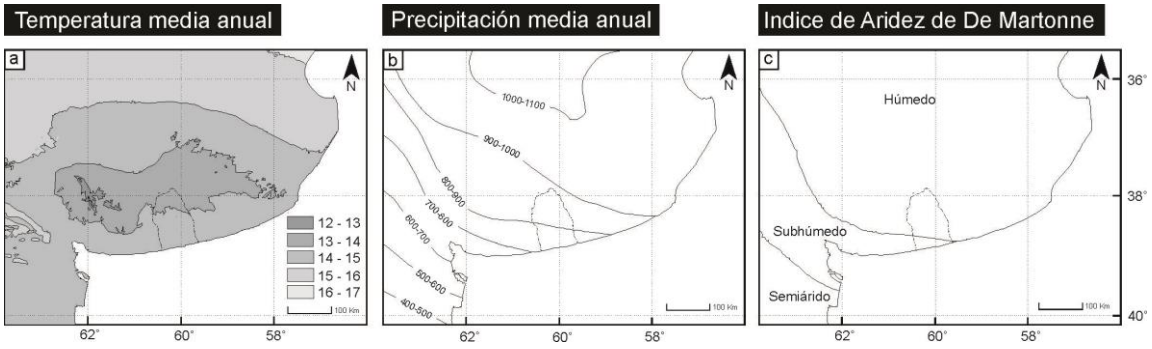


Figura 4.5. Mapas de las principales variables climáticas para la región bonaerense. En línea de trazos la cuenca del arroyo Claromecó. **a)** Temperaturas medias anuales. **b)** Precipitaciones medias anuales. **c)** Índice de Aridez. Modificado del Visor GeoINTA (www.visor.geointa.org.ar).

4.3.3. Hidrografía de la cuenca de Claromecó

4.3.3.1. Aguas Superficiales

Hidrológicamente, la cuenca presenta una baja densidad de drenaje (Carbone y Piccolo, 2002) y es deficitaria ya que buena parte del agua que entra en el sistema no sale por la vía de escurrimiento superficial. Sobre la base de datos de balance hídrico en la cuenca media, se reconoció que predominan los procesos de infiltración y percolación (García Martínez *et al*., 2008).

Las nacientes de los cursos principales de la cuenca del arroyo Claromecó (arroyo Orellano o Primer Brazo, el arroyo del Medio o Segundo Brazo y el arroyo Seco o Tercer Brazo) están ubicadas en las lagunas de la Pampa de Juárez o pampa interpuesta, en la cuenca superior (García Martínez *et al*., 2008). Otros autores consideran que las nacientes del arroyo Claromecó se extenderían hacia el norte, en las laderas noroccidentales de Tandilia (González, 1997a y b; Grondona, 1975). En general, este sector presenta lagunas de régimen permanente y temporario, mientras que el drenaje es de diseño anárquico (figura 4.4).

En la cuenca media, la red de drenaje muestra un diseño subparalelo (figura 4.4). Los tributarios del arroyo Claromecó son de régimen permanente; exhiben barrancas de hasta 3 m y ancho de canal variable entre 2 y 7 m. Al sur de la localidad de Tres Arroyos, los tributarios del arroyo Claromecó confluyen para formar un único curso que drena la cuenca inferior.

En la cuenca inferior la red de drenaje se compone de un canal principal, el arroyo Claromecó, que suele presentar barrancas de hasta 4 m. En las cercanías de la costa atlántica, a unos 3 km de la desembocadura, la profundización del canal del arroyo alcanza unos 8 m. En coincidencia, se observa el desarrollo de cascadas y saltos de no más de 1,5 m de expresión vertical. El trazado está parcialmente antropizado a raíz del riesgo de inundaciones que pueden afectar a las áreas urbanas y a los cultivos. La canalización de los trazados, se realizó en la década de 1980 (García Martínez *et al.*, 2008).

4.3.3.2. Aguas subterráneas

En la cuenca se encuentran varios acuíferos confinados y no confinados con recargas libres en buena parte de la misma (Varni *et al.*, 2006) y que se reúnen bajo el término de aguas subterráneas. El flujo de las aguas subterráneas en la cuenca tiene una configuración mayoritariamente norte-sur (figura 4.6). Las variaciones topográficas pueden resultar en configuraciones de flujo con orientaciones divergentes típicamente asociadas a zonas de recarga, donde se ubican las nacientes de los brazos principales (Varni *et al*., 2006). Además, en esas zonas, las isopiezas muestran un gradiente hidráulico muy reducido, en el orden de 1,5 $x10^{-3}$.

Hacia el oeste y el este de la cuenca superior, se configuran las divisorias de aguas subterráneas con orientación norte-sur que separan la cuenca de Claromecó de las cuencas vecinas del río Quequén Salado y Cristiano Muerto. En estos sectores, las líneas isopiezas muestran convergencia hacia el Segundo y Tercer Brazo. Por su parte, el Primer Brazo no muestra convergencia y de hecho representa el brazo con menor caudal de los tres. Hacia la zona terminal de la cuenca media, las isopiezas exhiben un incremento del gradiente en coincidencia con las lomas de orientación este-oeste (figura 4.6), con gradientes del orden de $2,0x10^{-3}$ (Varni *et al.*, 2006).

Esta configuración se mantiene en la cuenca inferior, donde los gradientes disminuyen nuevamente (valores mínimos en la cuenca de $1,25x10^{-3}$). Se observa nuevamente una divisoria de aguas subterránea entre el río Quequén Salado y el arroyo Claromecó. Hacia el este, no se observa una divisoria de aguas subterránea entre las cuencas de los arroyos Claromecó y Cristiano Muerto (Varni *et al*., 2006).

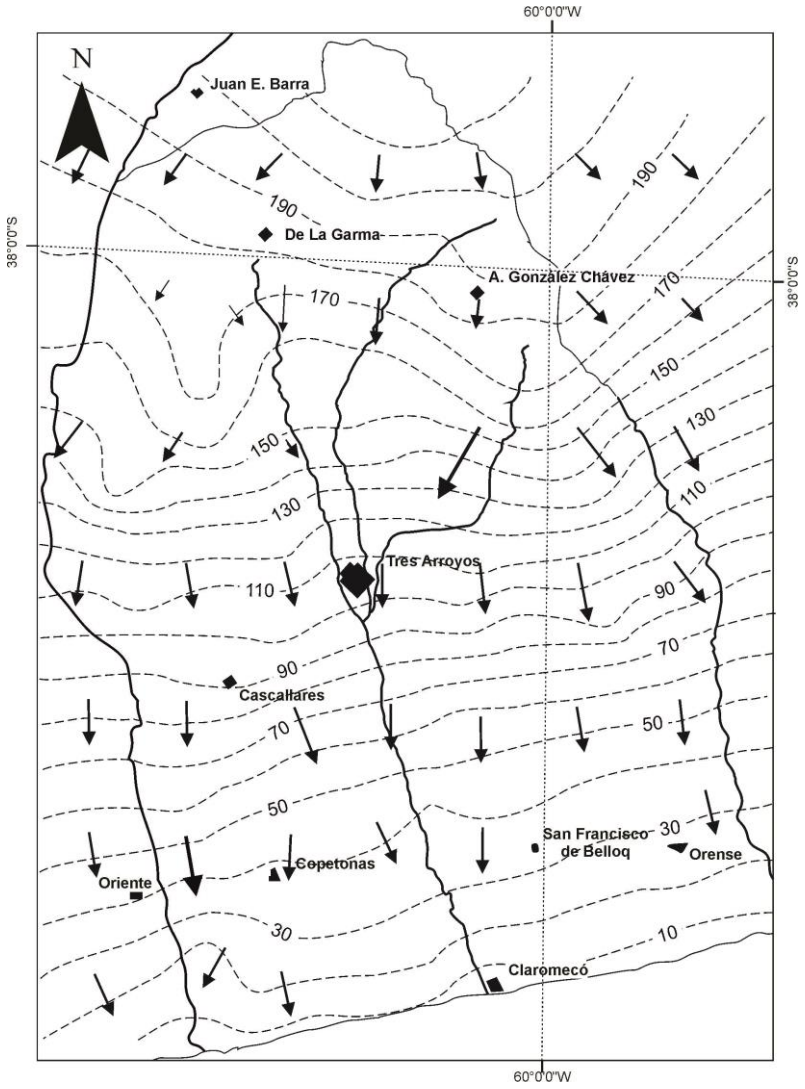


Figura 4.6. Modelo de flujo del agua subterránea para la zona de la cuenca del arroyo Claromecó, modificado de Varni *et al.* (2006). En línea de trazos se muestran las isopiezas, las flechas indican las direcciones de flujo.

4.3.3.3. Hidroquímica de aguas subterráneas

Las aguas subterráneas de la cuenca del Claromecó aumentan el contenido de sales disueltas en la dirección del flujo regional, es decir de norte a sur. Además, se observa la existencia de variaciones de índole local que dan como resultado una evolución química compleja (Varni *et al.*, 2006). En general, el agua subterránea es bicarbonatada sódica y tiende a ser clorurada sódica en la cuenca inferior (Varni *et al.*, 2006). Asimismo, se registra un incremento concordante de la conductividad eléctrica hacia la cuenca inferior. Los elementos mayoritarios, tanto los aniones (HCO_3^-, SO_4^-, Cl^-) como los cationes (Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^+), exhiben un aumento progresivo y generalizado en el sentido del flujo. Sin embargo, las mayores concentraciones de Ca^{+2} y Mg^{+2} están localizadas en las divisorias de aguas entre el arroyo

Claromecó y el río Quequén Salado, así como entre el arroyo Claromecó y el arroyo Cristiano Muerto. Esto probablemente se debe a niveles de calcretas subaflorantes (Varni *et al.*, 2006).

Por su parte, el bicarbonato se comporta de forma opuesta, concentrándose en las cercanías del arroyo Claromecó. Otros iónes como Cl^-, Na^+ y K^+ tienden a seguir el mismo patrón, concentrándose mayoritariamente en la cuenca inferior.

Los NO_3^- presentan concentraciones mayores en la cuenca media, mientras que los F^- se concentran erráticamente. Varni *et al.* (2006) consideran un origen mineralógico para este elemento.

El As presenta concentraciones que se incrementan hacia la cuenca inferior, particularmente en cercanías al arroyo Claromecó. Un comportamiento semejante se localiza en coincidencia con las lomas de orientación este-oeste en el límite entre la cuenca media y la cuenca inferior.

4.3.4. Suelos y vegetación

En la cuenca de drenaje del arroyo Claromecó, predominan los Argiudoles. Sin embargo, existen otros tipos de suelos que reflejan las condiciones de drenaje de las unidades geomorfológicas descriptas. En los interfluvios y divisorias de aguas que constituyen la unidad geomorfológica de planicie y lomas (U1), dominan los Argiudoles líticos. Estos suelos se caracterizan por tener un perfil de moderado desarrollo genético, buen drenaje, textura franco arcillosa en superficie y arcilloso limoso en profundidad (Panigatti, 2010). El material subyacente está muy enriquecido en carbonato de calcio (calcreta).

Las unidades de valle (U2) están caracterizadas por Argiudoles típicos desarrollados sobre las paredes de los valles y en la llanura de inundación. Los primeros presentan un desarrollo espacial importante y son objeto de cultivos (Panigatti, 2010). Se extienden a lo largo de la planicie aluvial y en los albardones del arroyo Claromecó (Carbone y Piccolo, 2002). Estos suelos están representados por Udoles enriquecidos en contenido de arcillas iluviales en horizontes no muy potentes. Las capas de calcreta subaflorantes pueden reducir el espesor del suelo, lo que determina una disminución de la capa agroproductiva. Los Argiacuoles y Natracuoles típicos se desarrollan en los sectores deprimidos, cercanos a los cursos de agua. Están caracterizados por un drenaje deficiente que los convierte en suelos no aptos para cultivos de cosecha, más bien para implementación de pastura. Los Natracuoles tienen un elevado contenido de sodio de intercambio en el horizonte arcilloso (nátrico). En algunos sectores al norte de Tres Arroyos, sobre el Segundo Brazo, se describen suelos hidromórficos (www.visor.geointa.org.ar).

Las unidades eólicas de dunas vegetadas en parche y médanos costeros suelen estar recubiertos por suelos poco desarrollados. Las dunas vegetadas en parche suelen presentar Hapludoles énticos, internamente engrosados por material eólico volcaniclástico y vegetados por pastizales (Panigatti, 2010). Sobre la costa atlántica, pueden desarrollarse Udipsament típicos sobre los médanos costeros. Estos suelos se caracterizan por un débil desarrollo genético y bajo contenido en materia orgánica.

La vegetación, prevalentemente herbácea, que se encuentra en la cuenca se caracteriza por especies mesófitas: *Bromus unioloides*, *Loliul multiflorum*, *Piptochaetium napostaense*, *Stipa neesiana*, *Stipa papposa*, *Medicago sativa* y *Plantago lanceolata* (Carbone y Piccolo, 2002). Estos autores señalan la presencia de especies hidrófitas en los sectores deprimidos caracterizados por Natracuoles típicos.

La faja templada y el régimen de humedad al que pertenece la cuenca del arroyo Claromecó hacen que la calidad de los campos se considere buena pese a las heterogeneidades mencionadas. El 51,4 % del territorio está ocupado por la agricultura de cereales (trigo, avena y cebada) y oleaginosas (soja, maíz y girasol), mientras que otro 45 % está destinado a la ganadería bovina en primer lugar y ovina en segundo lugar (Carbone y Piccolo, 2002).

4.3.5. Antecedentes estratigráficos

Los antecedentes estratigráficos y geocronológicos dentro de la cuenca de drenaje del arroyo Claromecó no son abundantes. Una de las razones puede atribuirse a la falta de afloramientos en el área de estudio. Además, las unidades aflorantes en canteras o en las barrancas de los arroyos no muestran relaciones de corte entre sí, por lo que resulta difícil correlacionarla con una propuesta estratigráfica previa. Sin embargo, la cantidad de antecedentes hallados es suficiente para realizar una recopilación estratigráfica a una escala adecuada en relación a los propósitos de este trabajo.

De acuerdo con Varni *et al.* (2006), se define como basamento hidrogeológico de la cuenca a las lutitas y areniscas paleozoicas de la Formación Tunas. Se asume esta unidad como basamento hidrológico porque constituye una barrera impermeable para las aguas subterráneas que son, en parte, objeto de interés para el estudio del origen del As en la cuenca. Estos depósitos afloran en el sector noreste, siguiendo el lineamiento Cristiano Muerto y en las cercanías de Lumb (Furque, 1965), Gonzales Chávez (Monteverde, 1938), Mariano Roldan (Llambías y Prozzi, 1975) y De La Garma (Harrington, 1970). Varni *et al.* (2006), mediante sondeos eléctricos verticales (SEV) e información previa aportada por perfiles de

pozos, muestran cómo los sedimentos paleozoicos se profundizan paulatinamente hacia el suroeste en la cuenca superior. Luego, a la altura de las lomas, cambia de dirección profundizándose hacia el sur de forma suave entre 400 y 500 metros, y más abrupta en el restante sector austral (Figura 4.7a). Según los mismos autores, sobreyaciendo las sedimentitas paleozoicas se ubican dos formaciones miocenas características de la llanura interserrana (Figura 4.7b). La Formación Olivos o "El Rojo", constituida por areniscas gruesas pardo rojizas de ambiente continental, intercaladas con fangolitas y arcillitas arenosas con nódulos de yeso, anhidrita e intercalaciones de cenizas volcánicas.

Por arriba, se observan los depósitos de la Formación Paraná (Nabel y Pereyra, 2002). Esta formación está constituida por arcillas y arenas arcillosas verdosas y verdeazuladas con niveles calcáreos y fósiles marinos. Sobre la base de los datos de geoeléctrica, el techo de la formación resulta bien acotado con los valores de resistividad (2-12 g l^{-1}) mientras que no se hace discriminación del contacto entre la Formación Olivos y la Formación Paraná (Groeber, 1945). De todas maneras, las formaciones reunirían un espesor de hasta 200 m por arriba del basamento en la zona más austral, disminuyendo de espesor hacia el norte.

Por encima de estas formaciones miocenas, apoyan unidades continentales correlacionables con los subciclos descriptos por Zárate (2005) y aflorantes en distintos lugares de la cuenca. En este contexto, las unidades más antiguas integran las áreas de interfluvios y divisorias de agua en la cuenca superior. Zarate y Rabassa (2005), haciendo referencia a estos depósitos, así como a aquellos que integran los interfluvios de las cuencas aledañas del río Quequén Salado y del arroyo Cristiano Muerto, los definen como sincrónicos a la Formación Barker (Rabassa, 1973). Sin embargo, en el partido de La Madrid, en sedimentos correlacionables con los descriptos, se han hallado restos de vertebrados del piso/edad Montehermosense (Pardiñas y Gonzales, 1986). De todas maneras, esta unidad se habría depositado dentro del segundo subciclo (Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío) de Zárate (2005). En todas estas localidades, los sedimentos están constituidos por limos-arenas rojizos, con intraclastos, gravas y bloques carbonáticos, que exhiben estructuras características de ambiente fluvial. Suelen rematar con un nivel de calcretas de hasta 2 m de espesor, comúnmente cubiertas por un manto delgado de limos eólicos (loess) del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno (Zárate, 2005).

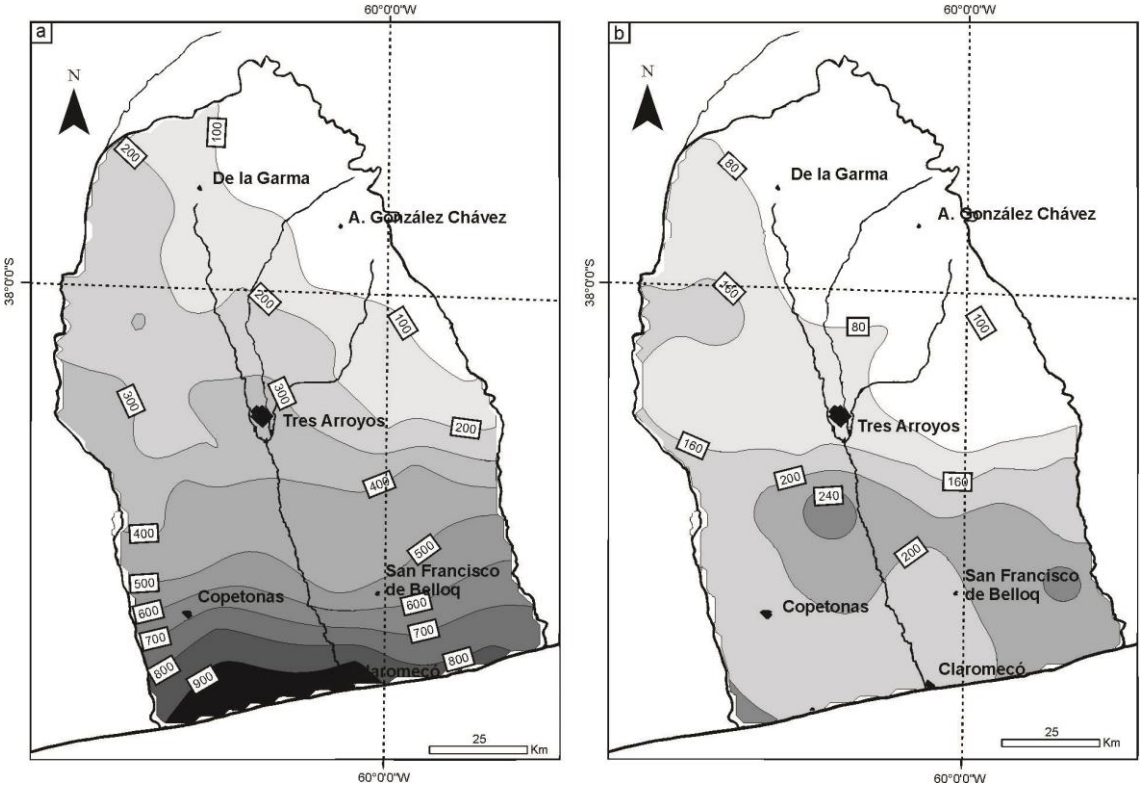


Figura 4.7. Profundidades (en metros desde la superficie) establecidas mediante SEV, tomado de Varni *et al.* (2006). **a)** Basamento hidrológico (Fm. Tunas); **b)** base de la Fm. Paraná.

En los acantilados marinos de Claromecó, se describen sedimentos arenosos de playa vinculados a la transgresión marina Belgranense, correspondiente al interglacial Sangamoniano de *circa* 120.000 años AP (piso isotópico 5e) (Isla *et al.*, 2000, 1996).

A la altura de Tres Arroyos, se describen sedimentos loéssicos correlacionables al subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno en el ámbito del sitio arqueológico Arroyo Seco II (Politis et al., 2016). Los mismos estarían apoyando, discontinuidad mediante, sobre los depósitos mio-pliocenos del segundo subciclo. Están caracterizados por una secuencia de arenas limosas castañas, con concentraciones variables de carbonato de calcio y pedogénesis incipiente. Este material loéssico representa el material parental del suelo actual que remata la secuencia. Sobre la base de las dataciones realizadas en restos de vertebrados (*Equus neogeus, Eutatus seguini, Glossotherium robustum, Megatherium americanum,* entre otros), la sucesión comprendería un lapso estimado entre el Pleistoceno tardío (12.240 ± 110 ^{14}C AP) y el presente (Politis *et al.*, 2016). Desde un punto de vista estratigráfico, Politis *et al.* (2016) correlacionan esta secuencia con la Formación La Postrera (Fidalgo et al., 1973b).

En las barrancas del arroyo Claromecó, ubicadas unos 3 km aguas arriba de la desembocadura en el Océano Atlántico, Frenguelli (1928) describe sedimentos asignables a

este mismo subciclo. De base a techo, describe tres unidades que asigna a los pisos: Lujanense, Querandinense y Platense (*sensu* Frenguelli, 1957). El primero, correlacionable con el Miembro Guerrero de la Formación Lujan (*sensu* Fidalgo *et al*., 1973b), está representado por depósitos gris-verdosos de arenas finas y limos de ambiente fluvial y composición netamente volcaniclástica. Muestra espesores de hasta 7 m por sobre el cauce del arroyo y se pueden dividir en bancos y estratos internamente laminados. Se hallan restos de mamíferos terrestres (placas de *Glyptodon reticulatus Ow*. y de *Panochtus tuberculatus Ow*.) y moluscos tanto de ambiente estuarino (*Tagelus gibbus* Spengl., *Heleobia australis* d'Orb.) como de agua dulce (*Chilina Parchappi* d'Orb., *Heleobia Parchappi* d'Orb.) (Frenguelli, 1928).

Por arriba, Frenguelli (1928) describe una capa de hasta 15 cm de sedimentos areno-arcillosos, ricos en materia orgánica, asignada al Querandinense. Los restos de fósiles hallados corresponden mayoritariamente a moluscos marinos, neríticos y estuarinos (*Credipula fornicata* L., *Heleobia australis* d'Orb., *Bullia globulosa* Kien., *Ostrea puelchana* d'Orb., *Brachydontes rodriguezi* d'Rob., *Mytilus patagonicus* d'Orb., *Amiantis purpurata* Lam., *Tagelus gibbus* Spengl.) juntos a restos de cangrejos, ostrácodos, briozoos y valvas de *Chilina parchapii* de procedencia fluvial. Estos depósitos suelen estar intercalados con las fases finales del Lujanense de manera que no siempre es posible distinguirlos.

Sigue a estos depósitos en contacto neto, un banco discontinuo de limos blanquecinos diatomáceos, laminados, con concentraciones variables de carbonato. Frenguelli (1928) asigna estos depósitos al piso Platense equivalente al Miembro Río Salado de la Formación Luján (*sensu* Fidalgo *et al*., 1973 b). Por su parte, Prieto *et al*. (2014) aportan una edad comprendida entre 7.700-7.300 y 3.200-2.500 ^{14}C AP. Estos depósitos se caracterizan por una amplia cantidad de restos de moluscos (*Heleobia parchapii*, *Heleobia australis*) y diatomeas tanto de agua dulce (*Achnanthidium biasolettianum*, *Cocconeis placentula*, *Staurosira construens var. venter*) como de agua salada (*Diploneis Interrupta*, *Hyalodiscus subtillis, Tabularia fasciculata:* Prieto *et al*., 2014).

Aguas abajo, las facies asociadas al Lujanense van acuñándose, mientras que las facies del Querandinense se hacen más potentes. En proximidades de la desembocadura del arroyo Claromecó, las facies están intercaladas mostrando una gradual transición tanto vertical como horizontal. Este arreglo muestra cómo, mientras en la zona de desembocadura se formaba el estuario Querandinense, aguas arriba y dentro del cauce continuaba la sedimentación fluvial Lujanense. Por su parte, las facies platenses varían su espesor a lo largo de los perfiles sobre el arroyo Claromecó. La concentración de moluscos y diatomeas, así como la formación de

pequeñas turberas en los niveles inferiores, indicarían un cambio en la sedimentación con la aparición de aguas estancadas asociadas a un ambiente lagunar (Frenguelli, 1928).

Las dunas vegetadas y los médanos costeros de la cuenca inferior representan secuencias sincrónicas a las descriptas, recubriendo los sedimentos mio-pliocenos de la cuenca superior. Las primeras representan depósitos loéssicos de arenas finas y limos gruesos resultado de cuatro ciclos depositacionales ocurridos a partir del Pleistoceno tardío (Zárate y Blasi, 1991). La granulometría de estos sedimentos se hace más fina cuanto más lejos de la costa atlántica se encuentren debido a los procesos eólicos que los generaron (Zárate y Blasi, 1993).

Capítulo 5

Cuenca del arroyo Claromecó: ambientes sedimentarios

5.1. FACIES DEPOSITACIONALES

Se realizaron un total de 8 perfiles sedimentológicos de detalle dentro de la cuenca del arroyo Claromecó: 3 en la unidad geomorfológica de planicie y lomas (U1) y 5 en la unidad geomorfológica de valles (U2) (ver anexo II: perfiles sedimentológicos). Mediante el análisis de las secuencias sedimentarias se definieron 10 facies depositacionales (tabla 5.1).

5.1.1. Conglomerados masivos matriz sostén (Gm)

Esta facies se encuentra constituida por conglomerados matriz sostén, de coloración castaño-rojiza (10YR 6/4 en húmedo; 10YR 7/4 y 10YR 8/2 en seco), de aspecto masivo o con estratificación horizontal incipiente. Conforma cuerpos delgados de 30 a 70 cm de espesor, de aspecto tabular o en cuña. Las bases son netas y horizontales mientras que el techo, plano, es frecuentemente modificado por capas de carbonato de calcio (calcisoles, ver a continuación). Los clastos psefíticos son subredondeados a subangulares, y están compuestos por material carbonático o pelítico. Sus diámetros varían entre 2 y 3 cm, aunque se observan clastos de mayores dimensiones (hasta 8 cm) (figura 5.1a). La matriz, compuesta por arenas muy finas a limosas, suele estar cementada por carbonato de calcio.

Interpretación. Se interpreta a esta facies como los depósitos de flujos gravitacionales cohesivos (Miall, 2014; Pyrcz, 2003).

Tabla 5.1. Código de facies depositacionales determinadas para los depósitos del Cenozoico tardío de la cuenca del arroyo Claromecó.

Facies	Litología	Estructuras	Interpretación
Gm	Conglomerados matriz sostén	Masivo	Flujo de detritos cohesivos
SGh	Arenas finas conglomerádicas	Laminación paralela	Flujos turbulentos mantiformes, alto régimen
SGt	Arenas finas conglomerádicas	Estratificación entrecruzada en artesas	Bajo régimen de flujo; migración de barras 3D
Sh	Arenas finas a medias con guijarros o arenas finas a muy finas	Estratificación horizontal y deformación sinsedimentaria	Migración de barras longitudinales o flujos en manto, alto régimen
Sr	Arenas finas a medias o arenas finas a limosas	Laminación ondulítica	Migración de óndulas, bajo régimen de flujo
Sp	Arenas finas a medianas con guijarros o arenas finas limosas	Estratificación entrecruzada planar	Barras transversales y linguoides, 2D
Hl	Arreglo heterolítico entre arenas finas y arcillas	Laminación horizontal y frecuente deformación sinsedimentaria	Migración de ondulas 2D, variación de energía del flujo con alternancia de tracción-decantación
Fl	Arenas muy finas y limosas	Laminación horizontal, deformación sinsedimentaria ocurrente	Flujos tractivos y capa plana de alto régimen
Fm	Arenas muy finas, limosas hasta arcillosas	Masivas, bien seleccionadas	Acreción vertical de mantos eólicos (loess)
Fcf	Limos y arcillas heterolíticas	Laminación horizontal, valvas de agua dulce y diatomeas	Depósitos originados por tracción de baja energía y decantación en ambiente lagunar

5.1.2. Arenas conglomerádicas con laminación paralela (SGh)

Caracterizan esta facies arenas finas a limosas, conglomerádicas, color castaño-rojizo (10Y 4/4 en húmedo; 10YR 7/4 y 10YR 8/2 en seco) con laminación paralela. Conforman cuerpos tabulares de hasta 2 m de espesor vertical y hasta 6 m de extensión lateral. Las bases son netas e irregulares, en algunos sectores forman cierta concavidad, mientras que el techo es plano, cuando no está disectado por las facies SGt (ver a continuación) (figura 5.1b). Internamente, los clastos conglomerádicos son de naturaleza carbonática y presentan dimensiones en su eje mayor de hasta 12 cm. El arreglo de los mismos es caótico, si bien se pueden observar zonas de mayor concentración, no necesariamente asociadas a base o techo de los cuerpos.

Interpretación. Esta facies se interpreta como la depositación de material clástico desde flujos turbulentos mantiformes bajo condiciones de capa plana de alto régimen (Miall, 2006).

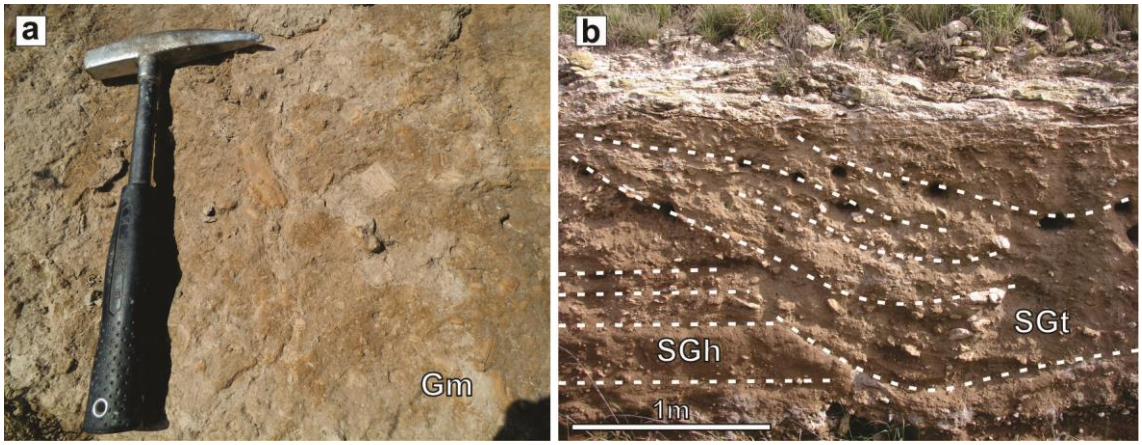


Figura 5.5. a) Facies de Conglomerados masivos matriz sostén (Gm) (piqueta=25 cm) (perfil MP_D; anexo II: perfiles sedimentológicos); **b)** facies de Arena conglomerádica con laminación paralela (SGh) y Arenas conglomerádicas con estratificación entrecruzada en artesa (SGt) (perfil MP_V).

5.1.3. Arenas conglomerádicas con estratificación entrecruzada en artesa (SGt)

Esta facies se caracteriza por arenas finas a limosas, conglomerádicas, color castaño-rojizas (10YR 4/4 en húmedo; 10YR 7/4 y 10YR 8/2 en seco). Domina una estructura entrecruzada en artesa en *sets* de media a gran escala (0,5 a 1,5 m de espesor, por 2 a 3 m de extensión lateral), amalgamados en *cosets* de hasta 4 m de desarrollo lateral (figura 5.1b). Los estratos presentan bases netas y cóncavas, mientras que el techo es plano. Internamente presentan un arreglo granodecreciente, con una mayor concentración de gravas en la base de los cuerpos. Los clastos psefíticos son de naturaleza carbonática mayoritariamente, aunque también se han reconocido intraclastos oscuros de material pelítico o de cuarcita (menor a 0,5 cm). Las dimensiones promedio de los clastos es de 4 cm con máximos de hasta 15 cm.

Interpretación. La litología y la estructura de esta facies permite asignar estos depósitos a formas de relleno de canal bajo un alto régimen de flujo, vinculados a la migración de barras tridimensionales (Miall, 2006).

5.1.4. Arenas finas con estratificación horizontal (Sh)

Esta facies está caracterizada por arenas finas a muy finas de color gris verdoso (10YR 5/4 en húmedo; 10YR 6/2 en seco), ocasionalmente gravosas. Los cuerpos son tabulares con espesores verticales de hasta 2,3 m y longitudinales de más de 15 m, manteniendo una relación anchura/profundidad > 15. Cabe aclarar que la anchura probablemente sea mayor, pero la naturaleza de los afloramientos donde aparece esta facies no permite esclarecer mayormente la relación. Los cuerpos presentan estratificación horizontal, cada estrato muestra espesores con un promedio de aproximadamente 30 cm; internamente se observan

capas de hasta 2 cm laminadas. El arreglo de los estratos es granodecreciente. Es común la laminación convoluta dentro de los estratos (figura 5.2a).

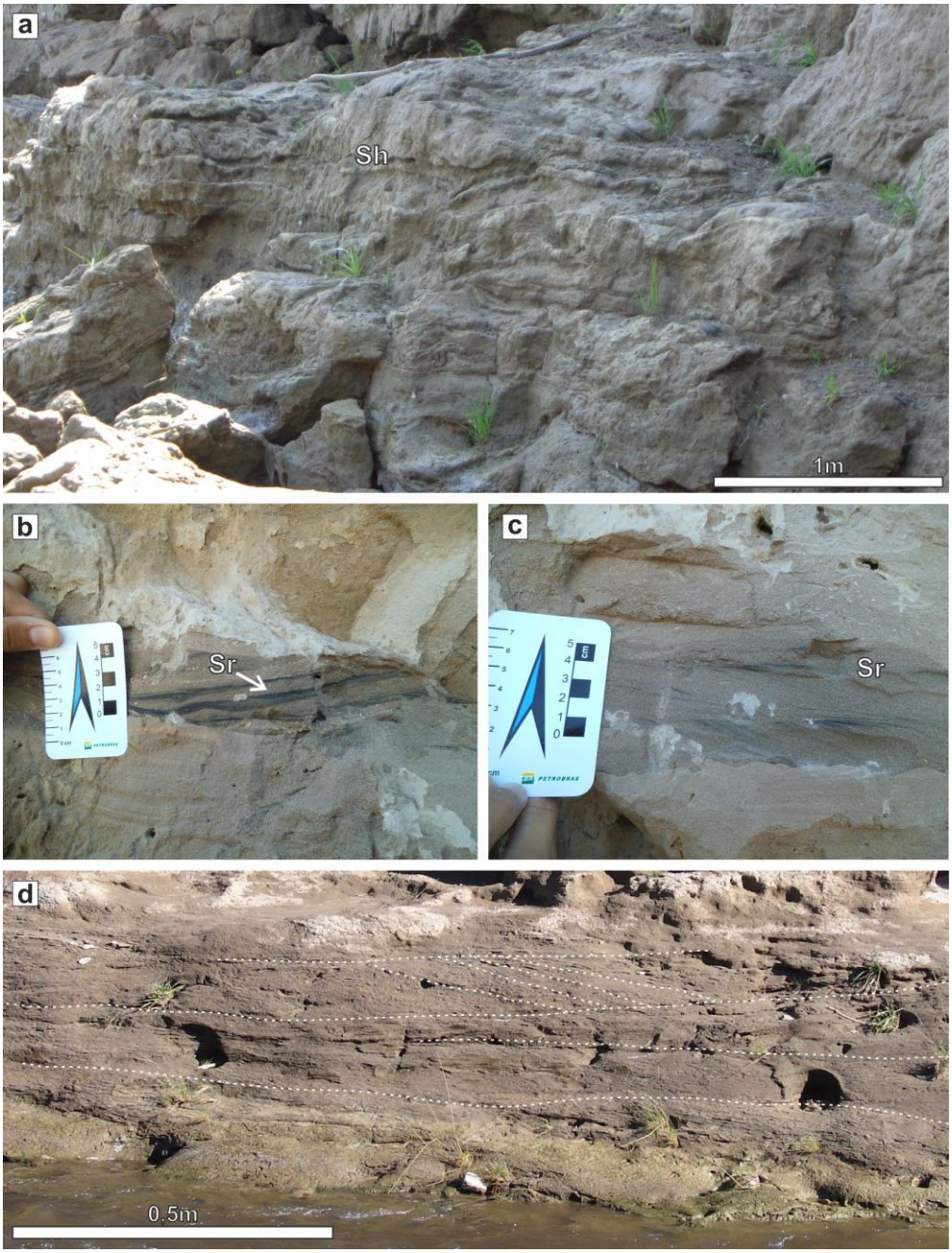


Figura 5.6. a) facies de arenas finas con estratificación horizontal (Sh) donde se aprecia además la laminación convoluta (perfil CL_03: anexo II: perfiles sedimentológicos); **b** y **c)** facies de arenas finas con laminación ondulítica (Sr) (perfil CL_03); **d)** facies de arenas finas con laminación entrecruzada planar (Sp) (perfil PA_T).

Interpretación. Se trata de depósitos generados por la migración de barras longitudinales o flujos en manto en condiciones de alto régimen de flujo (Ghazi y Mountney,

2009)(Miall, 2006). Por su parte, la laminación convoluta puede estar asociada a procesos de deformación sinsedimentaria debido a escape de agua por carga (Rust y Jones, 1986).

5.1.5. Arenas finas con laminación ondulítica (Sr)

Esta facies se caracteriza por arenas finas a medias, ocasionalmente gravosas, de buena a mediana selección. Predominan las tonalidades castaño-grisáceas (10YR 5/4) en húmedo y castaño-amarillentas (10YR 8/2) en seco. La facies presenta laminación entrecruzada en artesa en *sets* y *cosets* con una relación anchura/profundidad >10, (anchura de entre 2 y 3 m y una profundidad de 10 a 80 cm) (figura 5.2b y c). Las bases son netas e irregulares. Se observa un arreglo interno granodecreciente, en ocasiones conglomerádicos en la base, caracterizados por clastos carbonáticos y restos de valvas. Las láminas se caracterizan por la presencia de minerales máficos que marcan definidamente las relaciones de *onlap* y *downlap* (figura 5.2c). Aisladamente se describen paquetes con laminación entrecruzada tangencial, en una relación transicional con las estructuras anteriormente descriptas.

Interpretación. Se interpreta esta facies como relleno de canal por migración de óndulas en condiciones de bajo régimen de flujo (Miall, 2014).

5.1.6. Arenas finas con estratificación entrecruzada planar (Sp)

Esta facies suprayace a las arenas finas con estratificación horizontal (Sh). Se trata de arenas finas a muy finas y limosas en tonalidades castaño-grisáceas (10YR 5/4) en húmedo, mientras que desarrollan tonalidades castaño-amarillentas (10YR 8/2) en seco. Presenta estratificación entrecruzada planar de bajo ángulo (entre 9° y 12°) en *sets* y *cosets* de no más de 0,3 m de espesor (figura 5.2d). En algunos sectores se aprecia laminación convoluta como en otras facies descriptas anteriormente. Los cuerpos son tabulares con bases netas y planas; la geometría del techo es variable, siendo neto y plano si suprayacen facies Sh y transicional si suprayacen facies más finas (facies Fl, a continuación).

Interpretación. Se interpreta esta facies como migración de barras transversales 2D en un régimen de baja energía (Miall, 2014; Ramos *et al.*, 1986). Dada la naturaleza del afloramiento, no es posible determinar la geometría del cuerpo en su integridad, sin embargo la acomodación de los sets y el suave buzamiento de las láminas entrecruzadas puede corresponderse a una macroforma con acreción frontal (Allen, 1983; Miall, 1988). En este caso también, la laminación convoluta puede estar asociada a procesos de deformación sinsedimentaria debido a escape de agua por carga (Rust y Jones, 1986).

5.1.7. Limos gruesos con laminación horizontal (Fl)

Se trata de limos gruesos y arenas muy finas (en menor medida) arcillosas, con coloraciones castaño-verdosas a grisáceas (10YR 6/2) en húmedo y tonalidades más claras en seco (10YR 8/2) (figura 5.3a y b). La estructura sedimentaria que domina es la laminación horizontal fina, ocasionalmente convoluta. Los cuerpos son tabulares con bases netas y planas, aunque se pueden reconocer estructuras cóncavas. El techo es plano y neto; generalmente muestra desarrollo de pedogénesis incipiente que culmina en facies de estabilización (ver a continuación en facies postdepositacionales). En estos sectores la laminación es menos evidente y es acompañada por una marcada bioturbación por raíces.

Interpretación. Esta facies se vincula a depositación desde cuerpos de agua dominados por altos regímenes de flujo, probablemente vinculados con flujos mantiformes (Miall, 2014). La pedogénesis y la bioturbación por raíces pueden haber obliterado la laminación en algunos sectores resultando en un aspecto masivo.

5.1.8. Arenas muy finas heterolíticas laminadas (Hl)

Esta facies está conformada por láminas delgadas heterolíticas de arenas muy finas (10YR 5/4, húmedo) y limos arcillosos (10YR 4/2, seco). Integran cuerpos lentiformes de hasta 50 cm de espesor y un metro aproximadamente de extensión lateral (figura 5.3b). Pueden presentar laminación convoluta. Lateralmente estos cuerpos se encuentran vinculados con facies Fl.

Interpretación. Sobre la base de su característica litológica y la geometría de los cuerpos, se interpreta esta facies como relleno de canales de descarga con una variación periódica en el régimen de energía (Smith *et al.*, 1989). Facies heterolíticas continentales, no relacionadas a mareas, han sido descriptas por Davies-Vollum y Kraus (2001) y relacionadas con depósitos aluviales vinculados con procesos de avulsión. La laminación convoluta estaría vinculada a escape de agua debido a una depositación relativamente rápida (Clemente y Pérez-Arlucea, 1993)

5.1.9. Limos masivos (Fm)

Esta facies está constituida por limos gruesos de buena selección, castaño oscuro a medianamente oscuro-grisáceo (10YR 4/2 en húmedo; 10YR 6/2 en seco), masivos o con

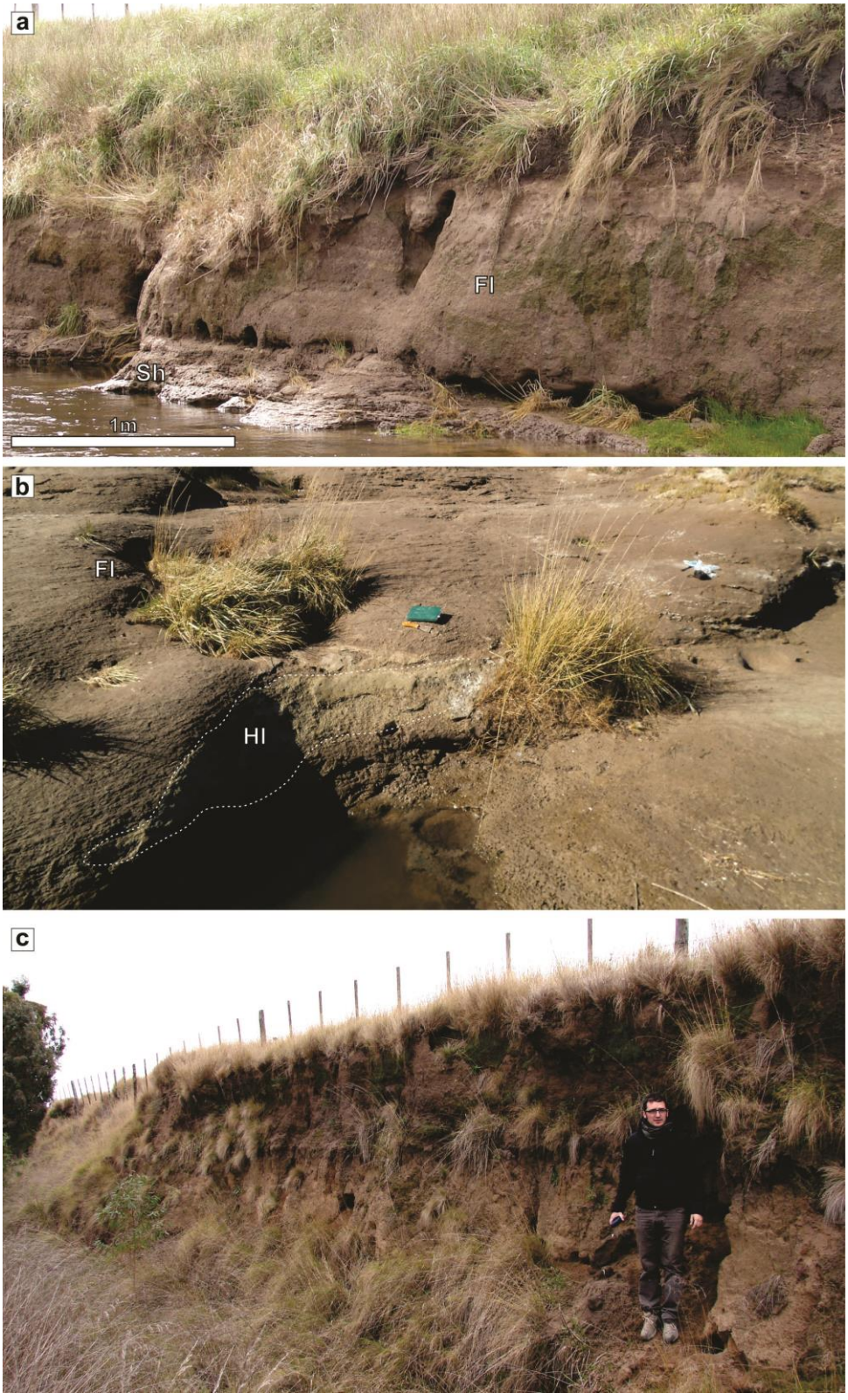


Figura 5.7. Facies finas de limos laminados (Fl), heterolíticos (Hl) y masivos (Fm). **a)** Facies de Limos con laminación horizontal (Fl) suprayacentes a Arenas con estratificación horizontal (Sh) (perfil PA_A; anexo II: perfiles sedimentológicos); **b)** lente integrada por limos heterolíticos con laminación horizontal (Hl) en limos con laminación horizontal (Fl) (perfil PA_T); **c)** facies de Limos masivos (Fm) conformando un depósito loéssico (perfil PAL_2).

laminación incipiente. Conforman bancos de 1 metro de espesor vertical en promedio, pero pueden alcanzar hasta un máximo de 3 m (figura 5.3c). En cuanto a la geometría de los cuerpos, suelen ser de dos tipos. El primero, con bases cóncavas y techo plano, es transicional desde facies Fl. El sector superior puede estar afectado por procesos pedogenéticos incipientes. En el segundo caso, los cuerpos muestran base plana y techo convexo. La relación anchura/profundidad suele ser mayor a 10, con anchuras en el orden de las decenas a centenares de metros y profundidades de hasta 4 m. El techo, en este caso, suele estar cubierto por los suelos actuales.

Interpretación. Dada la geometría de los cuerpos y la carencia de estructura primaria, se vincula esta facies a depósitos de suspensión eólica tipo loess (Schokker y Koster, 2004; Zárate, 2003). En algunos sectores, donde se aprecia una cierta laminación horizontal, varios autores consideran la participación de procesos fluviales localizados (Zárate, 2003 y referencias alli citadas). Dentro de las unidades aflorantes, la composición mineralógica suele variar en términos de balance entre las asociaciones descriptas por varios autores (Zárate y Blasi, 1991; Zárate, 2003 entre ellos), lo que implicaría variaciones en la zona de aporte.

5.1.10. Limos heterolíticos con laminación horizontal (Fcf)

Esta facies está compuesta por limos laminados blanquecinos (5Y 8/1) intercalados con arcillas grises oscuras (5Y 3/1). Constituyen cuerpos con anchuras del orden de las decenas de metros y profundidades variables desde pocos centímetros a un máximo de 1,50 m (figura 5.4ª y b). La base es neta y ondulosa (las ondas son amplias e irregulares, dependientes del sustrato) y el techo neto y plano. Las láminas presentan espesores variables alcanzando, en algunos sectores, el rango de estrato muy delgado (figura 5.4b). Asimismo, dentro de los cuerpos, algunos sectores se muestran más consolidados por la presencia de carbonato de calcio en la matriz o bien por la presencia de láminas de yeso. En todos los perfiles el contenido fosilífero es muy alto, con la presencia de valvas de diferentes moluscos (*Heleobia* y *Succinea* principalmente) y diatomeas. Prieto *et al.* (2014), en relación al contenido fosilífero de esta facies, determinan especies tanto dulciacuícolas como de agua salada.

Interpretación. Esta facies está asociada a depósitos de tracción de bajo régimen de flujo y decantación en un contexto de albufera (Miall, 1985). En este caso, la fauna mixta permite asignar un contexto estuarino, marcado por la presencia de aguas mixtas. Ricci Lucchi *et al.* (2006), describen facies similares en el ámbito de la albufera de Lesina, caracterizados por sedimentos finos, ocasionalmente carbonáticos, donde las etapas de mayor o menor influencia marina están interpretadas sobre la base del contenido en foraminíferos y

ostrácodos. La presencia de láminas de yeso se correlaciona con condiciones de evaporación (Prieto *et al*., 2014).

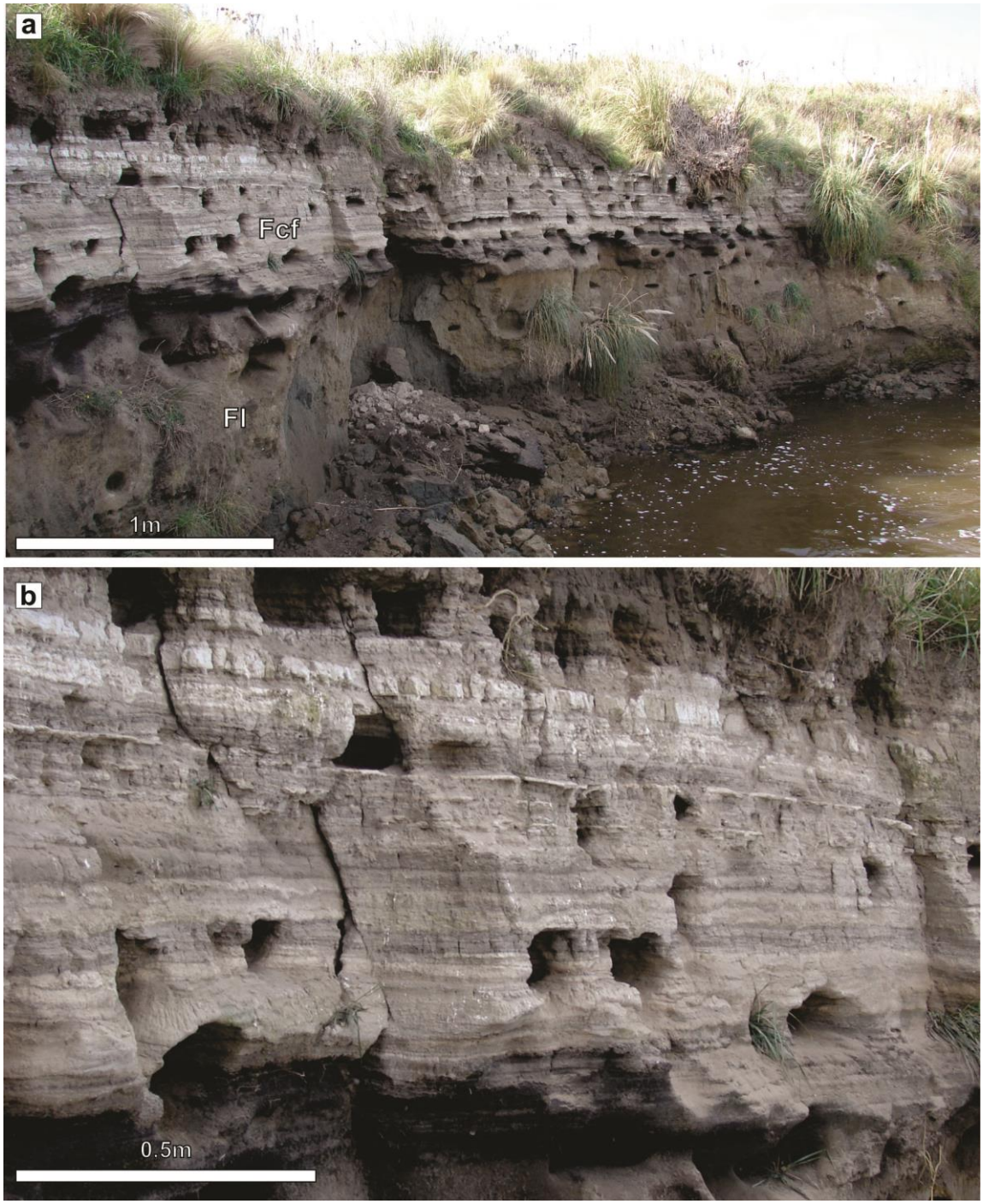


Figura 5.8. Facies de limos heterolíticos con laminación horizontal (Fcf) (perfil CL_03; anexo II: perfiles sedimentológicos). **a)** Facies Fcf suprayacentes a Limos laminados (Fl); **b)** detalle de la facies Fcf donde se aprecian estratos delgados enriquecidos en carbonato y yeso.

5.2. FACIES POSTDEPOSITACIONALES

Para los propósitos de los objetivos planteados, y coherentemente con la variedad de rasgos paleopedológicos hallados, se definieron tres grandes grupos de facies postdepositacionales (tabla 5.2). Por un lado están aquellas facies que presentan abundante carbonato de calcio y, por el otro, aquellas que no presentan carbonato de calcio (en términos relativos). Las facies enriquecidas en carbonato de calcio, a su vez, se diferenciaron en aquellas que presentan rasgos pedológicos o aquellas que carecen de los mismos. Para las facies carbonáticas postdepositacionales se siguió la propuesta de Zárate (1989), modificada por Beilinson (2012). Esta clasificación tiene en cuenta la geometría de la acumulación calcárea, estructura interna, consistencia y abundancia o continuidad lateral.

Tabla 5.2. Código y características salientes de las facies postdepositacionales de los depósitos del Cenozoico tardío en la cuenca del arroyo Claromecó.

Facies	Código	Textura	Estructura	Interpretación
Facies carbonáticas no pedogenéticas				
Micrita tabular	Mt	Micrita	Banco micrítico tabular y bandeado	Interacción con la tabla freática
Bancos y tabiques micríticos	Mtt	Micrita, limolita	Venas irregulares horizontales	Interacción con la tabla freática
Facies carbonáticas pedogenéticas				
Nódulos micríticos	C-Nd	Micrita	Acumulaciones nodulares macizos, alargados, en casos coalescentes	Pedogénesis: calcretización en etapas II y III
Rizolitos carbonáticos	C-Rz	Micrita	Acumulaciones tubulares en depósitos tabulares planares	Pedogénesis: ambientes anegados, tabla freática alta
Micrita laminar	Ml	Micrita y microesparita	Laminas y planchas horizontales y coalescentes	Pedogénesis: calcretización en etapa IV
Micrita brechada con pseudopliegue	Mlp	Micrita y microesparita	Cementación carbonática intensa, brechamiento y plegamiento	Pedogénesis: calcretización en etapa VI y ciclos de disolución, formación de grietas y recementación
Facies pedogenéticas no carbonáticas				
Recubrimientos de arcilla	Cu	Arcilla	Pátinas discontinuas y moderadamente organizadas	Pedogénesis: procesos iluviales
Pedorasgos de óxidos de Fe-Mn	FM-Nd	Arcilla	Acumulaciones nodulares e impregnaciones	Pedogénesis: ciclos de humedad-sequedad del suelo
Rizoconcreciones de Fe-Mn	FM-Rz	Arcilla	Acumulaciones e impregnaciones tubulares	Pedogénesis: zonas anegadas y reductoras

5.2.1. Facies carbonáticas no pedogenéticas

5.2.1.1. Micrita tabular (Mt)

Esta facies está constituida por bancos tabulares de micrita de hasta 30 cm de espesor y de gran continuidad lateral (figura 5.5a). Los bancos están muy consolidados y muestran contactos netos tanto en la base como en el techo. Internamente, su estructura está representada por una matriz micrítica uniforme y cementación esparítica en halo en las paredes de las cavidades (figura 5.5b).

Interpretación. Según Wright (1990), este tipo de microestructura correspondería al tipo alfa, constituida por una cementación micrítica y esparítica en menor medida y ausencia de rasgos biogénicos. Esta microestructura sería el resultado de la circulación de soluciones supersaturadas en bicarbonato que precipitan junto con el Ca. Las cavidades, en estos casos, pueden manifestar distintas etapas de crecimiento de calcita. El desarrollo de bancos tabulares y la microestructura tipo alfa se asocia a calcretas de agua subterránea o calcretas freáticas (Alonso-Zarza y Wright, 2010). Estas calcretas están asociadas a cementación carbonática interestratal dentro de acuíferos someros (Mann y Horwitz, 1979).

5.2.1.2. Bancos y tabiques micríticos (Mtt)

Esta facies muestra el desarrollo de acumulaciones micríticas en dos direcciones preferenciales (bancos) o en una (tabiques) a lo largo de los planos de estratificación o bien a lo largo de estructuras previas (base de canales). Su aspecto general es masivo en formas alargadas según el plano principal de crecimiento (figura 5.5c). Sus dimensiones no superan los 40 cm. Pueden estar bien a moderadamente consolidadas. El estudio micromorfológico muestra una microestructura semejante a la descripta en relación a la micrita tabular, con un predominio de micrita en la masa basal y eventuales acumulaciones esparíticas en las oquedades (figura 5.5d).

Interpretación. Esta facies se asocia a circulación de soluciones supersaturadas en calcita. Si bien el origen es difícil de establecer, representan rasgos comunes dentro de las calcretas tipo alfa (Alonso-Zarza y Wright, 2010 y referencias allí citadas). La presencia de estas facies a lo largo de los planos de estratificación o de superficies preferenciales (*e.g.* lecho de canal, discontinuidades) sugiere que estas estructuras se formaron a partir de infiltración de agua meteórica seguida por precipitación en presencia de barreras de permeabilidad (Khadkikar *et al*., 1998).

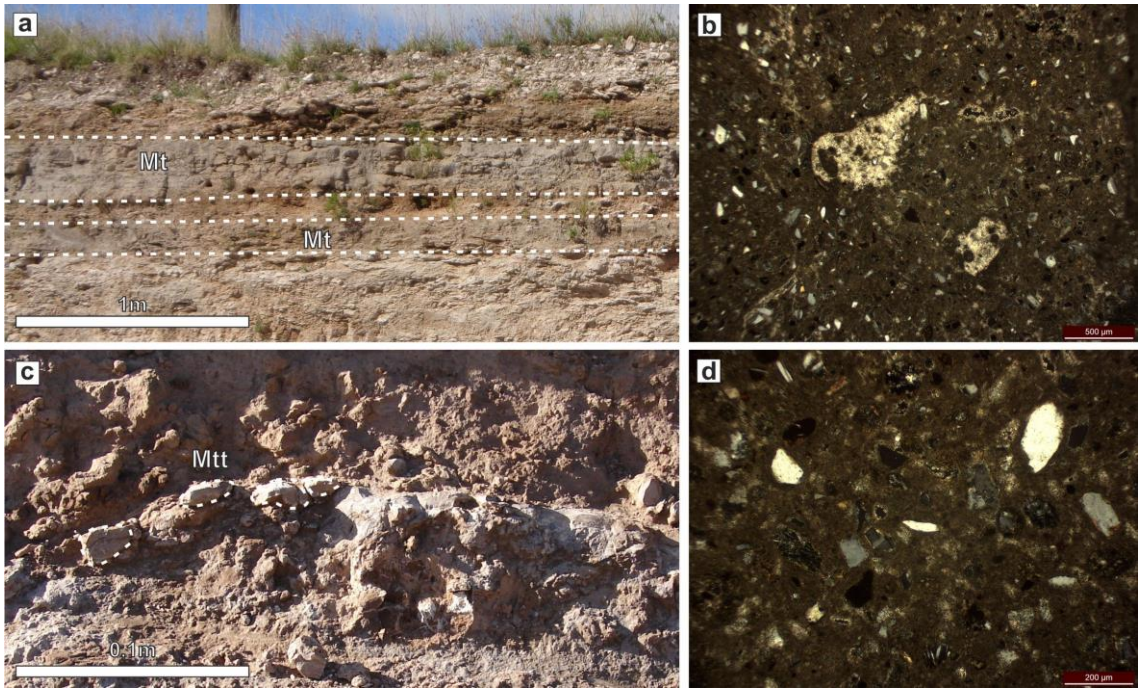


Figura 5.9. Facies carbonáticas no pedogenéticas (perfil MP_T; anexo II: perfiles sedimentológicos). **a)** facies de Micrita tabular (Mt) en bancos horizontales; **b)** microfotografía de micrita tabular (Mt**)** con esparita rellenando oquedades**; c)** facies de bancos y tabiques micríticos (Mtt); **d)** microfotografías donde se observa micrita en la masa basal.

5.2.2. Facies carbonáticas pedogenéticas

5.2.2.1. Nódulos carbonáticos (C-Nd)

Estas facies muestran una forma subredondeada, aunque presentan un eje más prominente (figura 5.6a). Sus dimensiones son variables entre 0,5 cm hasta 5-7 cm en su eje mayor. El análisis micromorfológico muestra una composición micrítica y una microestructura concéntrica, no siempre continua, probablemente relacionadas con las etapas de crecimiento. Pueden presentar un núcleo constituido por uno o más granos de minerales.

Interpretación. Tanto para la clasificación de carbonatos pedogenéticos de Goudie (1973) como para la de Machette (1985), los nódulos carbonáticos se formarían durante los estadios iniciales de la carbonatización, sin una influencia biológica directa (Wieder y Yaalon, 1982), más bien dependería de la porosidad y la textura del material hospedante (Alonso-Zarza y Tanner, 2010).

5.2.2.2. Rizolitos carbonáticos (C-Rz)

Estos elementos están constituidos por concreciones tubulares e irregulares de carbonato de calcio, conformando un denso enrejado de hasta 15 cm de espesor y algunas

decenas de metros de extensión lateral (figura 5.6b). Suelen presentar diámetros de hasta 1 cm mientras que el eje mayor no supera los 15 cm. Suelen desarrollarse en el techo de las facies Fl y Fm. El estudio micromorfológico de estos elementos revela una estructura concéntrica donde se puede observar un núcleo más consolidado de color oscuro-negruzco de composición mayoritariamente mangánica, mientras que los bordes exteriores mantienen un color blanquecino de composición carbonática y fosfática (figura 5.6c).

Interpretación. En depósitos del margen del largo Turkana (Tanzania), Liutkus *et al.* (2005) describen estructuras calcáreas semejantes y las asignan a rizolitos cálcicos. Por otra parte, Mount y Cohen (1984) describen rizolitos carbonáticos enriquecidos en manganeso, con desarrollo preferentemente horizontal, asociados a ambientes anegados que reflejarían el crecimientos de matas radicales de macrofitas.

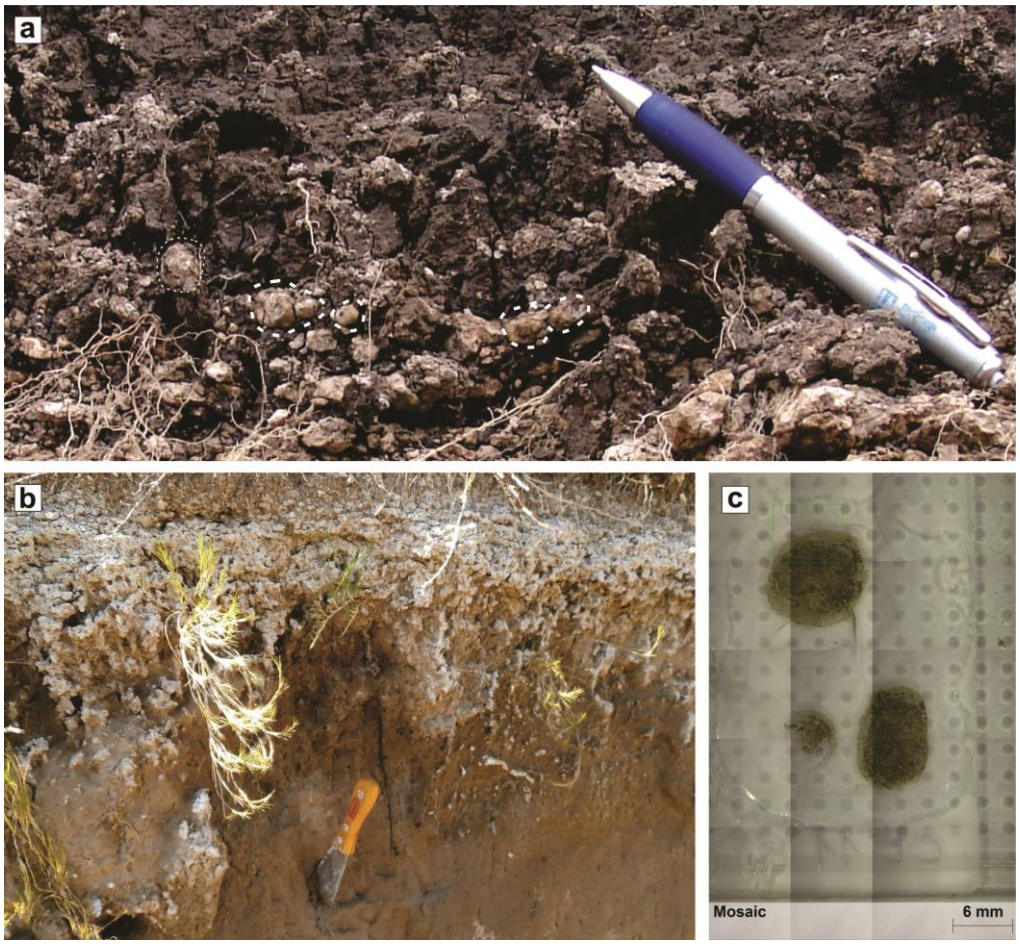


Figura 5.6. Facies carbonáticas pedogenéticas. **a)** Facies de Nódulos carbonáticos (C-Nd) (perfil PA_A; anexo II: perfiles sedimentológicos); **b)** facies de rizolitos carbonáticos (C-Rz) sobre Limos masivos (Fm) (perfil PA_T); **c)** corte transversal de dos rizolitos cuya composición química ha sido estudiada en el capítulo 7.

5.2.2.3. Micrita laminar (Ml)

Se trata de delgadas láminas de micrita con estructura tipo *platy* (Alonso-Zarza, 1999), subhorizontales e irregulares (de hasta 2 cm de espesor y varios metros de continuidad lateral) unidas por láminas y venillas verticales del mismo material, conformando un enrejado complejo (figura 5.7a). Se desarrollan en el techo de las facies SGt y SGh. El espesor de las láminas y la densidad del enrejado disminuyen desde el techo de los estratos hacia su base. El análisis micromorfológico muestra la presencia una masa basal micritizada con presencia de microfracturas, en cuyo interior se observan ooides y peloides coalescentes en una masa microesparítica. Los ooides presentan un núcleo conformado por uno o más granos de minerales (cuarzo en su mayoría) rodeado por capas concéntricas de micrita de diferentes espesores. Los peloides carecen de núcleo.

Interpretación. Según la clasificación propuesta por Machette (1985), la formación de láminas delgadas de micrita corresponde al estadio evolutivo IV, separando de esta manera los suelos cálcicos de las calcretas pedogenéticas, siempre y cuando el horizonte tenga más de 46 cm de espesor en materiales hospedantes pobres de gravas.. Según Hay y Reeder (1978), la formación de la microestructura estaría controlada por procesos de reemplazo de la arcilla por micrita. Según estos autores, estos reemplazos estarían señalados por bajas relaciones Si/Al y K/Al debido a los procesos de lixiviación de la illita y la formación de argilominerales con composiciones más cercanas a las halloysitas y caolinitas.

5.2.2.4. Micrita brechada con pseudoplegamiento y estructura tipo Tepee (Mlp)

Se trata de estratos tabulares con espesores que varían entre 0,5 y 1,4 m y gran continuidad lateral. Internamente, estos niveles están constituidos por acumulaciones masivas de carbonato de calcio o bien por nódulos y planchas de hasta 7 cm de espesor y 40 cm de longitud. El sedimento hospedante se encuentra por lo general cementado completamente por carbonato de calcio, aunque pueden observarse algunos sectores relícticos desprovistos del mismo, conformando una brecha (*sensu* Machette, 1985). El grado de cementación disminuye desde el techo hacia la base de los estratos, por lo que los núcleos de material hospedante aumentan su participación en profundidad. Otra característica de esta facies es el desarrollo de pseudoplegamientos, con sinclinales pandos y anticlinales agudos. La morfología de estos pliegues cambia según el material hospedante: cuando el material parental está consolidado, se observan sinclinales y estructuras como de escape de agua (*tepee structure*) (5.7b), mientras que cuando el material parental es blando y poroso los pliegues son amplios (5.7c) (Watts, 1977). El estudio micromorfológico revela la presencia de cavidades (5.8a) y

fracturas con bordes micríticos rellenos con ooides de mayor dimensión con respecto a la facies anterior y cementadas por esparita-microesparita (figura 5.8b y c)

Interpretación. La formación de brechas carbonáticas ha sido definida por Machette (1985) como el último estadio evolutivo de las calcretas pedogenéticas (VI). Brechas similares han sido descriptas por Beilinson (2009) en la Aloformación Punta San Andrés y por Iriondo y Krohling (2009; 2008) en la Formación Puerto Alvear en el sudeste de la provincia de Entre Ríos. Estructuras de pseudoplegamiento semejante a las observadas, fueron descriptas por Watts (1977) en calcretas de Botswana y Sudáfrica, e interpretadas como sucesivas etapas de disolución, brechamiento y cementación.

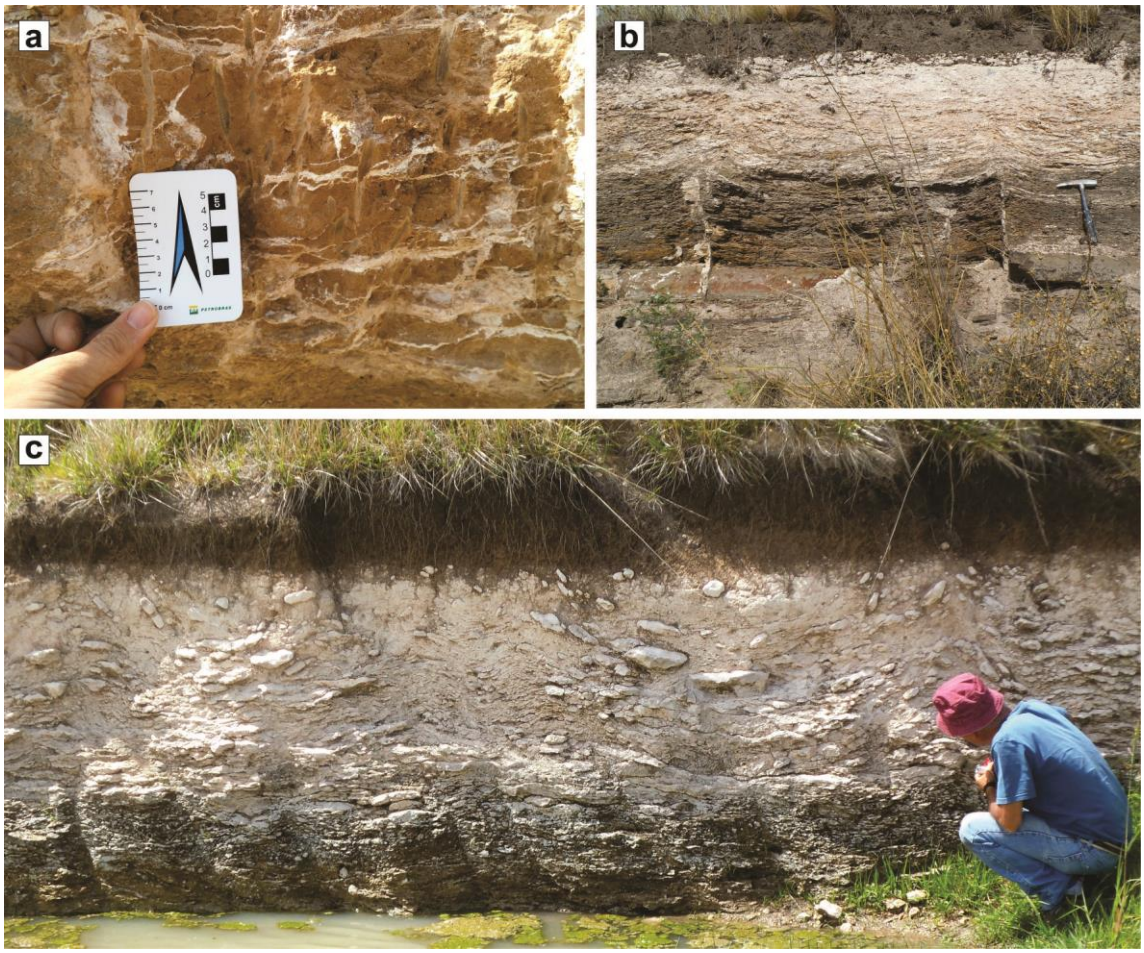


Figura 5.10. Facies carbonáticas pedogenéticas. **a)** Facies de Micrita laminar (Ml) (sitios MP_GC2; figura 2.2); **b)** Facies de Micrita brechada con pseudopliegamiento y estructura tipo *Tepee* (Mlp) sobre lutitas de la Formación Tunas (sitios MP_GC1); **c)** Facies Mlp sobre sedimentos de la facies SGh (sitios MP_J3).

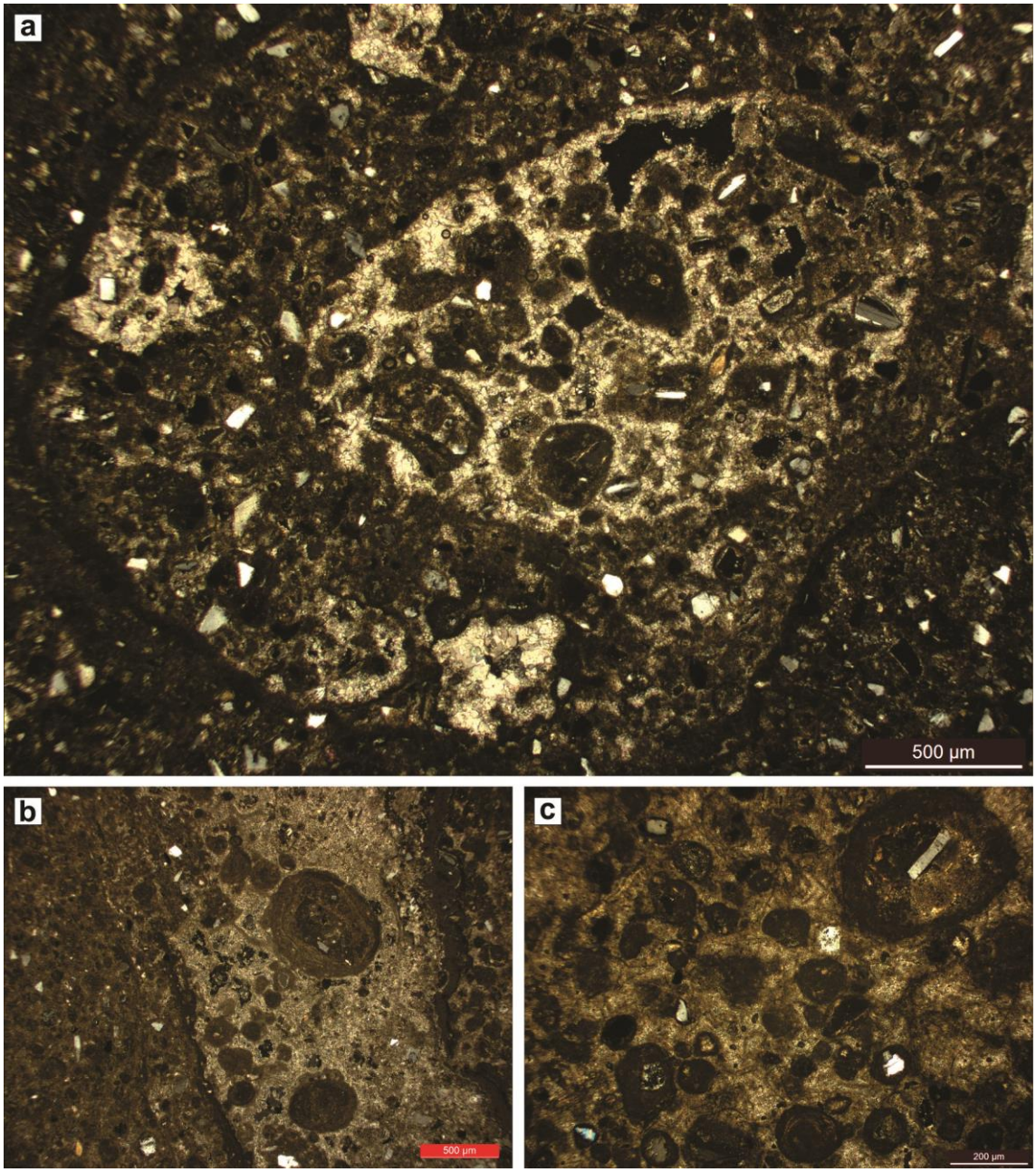


Figura 5.11. Microfotografías de facies micríticas pedogenéticas. **a)** oquedad rellena por esparita y ooides dentro de la facies de Micrita laminar (Ml); **b y c)** microfotografías de ooides en fracturas rellenas con esparita en la facies de Micrita brechada con pseudoplegamiento y estructura tipo Tepee (Mlp).

5.2.3. Facies pedogenéticas no carbonáticas

Los horizontes que presentan los rasgos que se describen a continuación tienen un espesor de entre 10 y 40 cm. Son cuerpos tabulares de techo neto y plano y base difusa. El material hospedante de estos rasgos puede varían en relación al material parental que, de todas maneras, mantienen una textura de limo grueso arenoso a arcilloso. El estudio

micromorfológico de estos horizontes pedológicos permitió reconocer nódulos de hierro-manganeso, impregnaciones, rizoconcreciones y recubrimientos de arcilla.

5.2.3.1. Recubrimientos de arcilla (Cu)

Se trata de recubrimientos arcillosos continuos o en parches en paredes de cavidades y poros, de colores amarillentos y castaño-rojizos (figura 5.9a). Las arcillas que los componen están medianamente orientadas y, en muchos casos, se pueden distinguir capas concéntricas hacia el interior del poro. En la mayoría de los casos, los revestimientos se ven fracturados y con una delgada capa de microesparita entre los segmentos de arcilla en la masa basal.

Interpretación. Estas estructuras están asociadas por lo general a procesos iluviales, mediante los cuales la arcilla puede acomodarse en las paredes de poros, oquedades y canalículos, resultando en capas delgadas y orientadas. Según Kühn *et al.* (2010), cuando los recubrimientos se muestran moderadamente orientados en parches o zonas discretas, pueden estar asociados a procesos hidromórficos. En muchos casos, estas estructuras resultan brechadas. Según los mismos autores, las causas de este brechamiento pueden ser múltiples, entre ellas la recristalización de minerales pedogenéticos como calcita y yeso, que conlleva a una dilatación de la matriz y una sucesiva fragmentación de los recubrimientos.

5.2.3.2. Pedorasgos de óxidos de hierro y manganeso (FM-Nd)

Los horizontes analizados muestran la presencia de concentraciones de óxidos de hierro y manganeso bajo la forma de impregnaciones y nódulos (figura 5.9b y c). Los nódulos de hierro-manganeso representan el rasgo más conspicuo dentro de estos horizontes. Los mismos se observan tanto macro como microscópicamente. Pueden ser redondeados o, más comúnmente, subredondeados a irregulares. En algunos casos presentan un núcleo micrítico para luego desarrollarse en composiciones ferrosas. La coloración puede variar desde castaño-rojizo a oscuro-negruzco, probablemente debido a las diferentes concentraciones de hierro y manganeso. En algunos casos, los nódulos no alcanzan a estructurarse como tales y se observan impregnaciones de coloraciones similares.

Interpretación. Se asocian estos rasgos a condiciones hidromórficas (Stoops *et al*., 2010). Los nódulos por su parte, reflejan regímenes de humedad con repetición estacional de condiciones húmedas y secas (Kraus y Aslan, 1993).

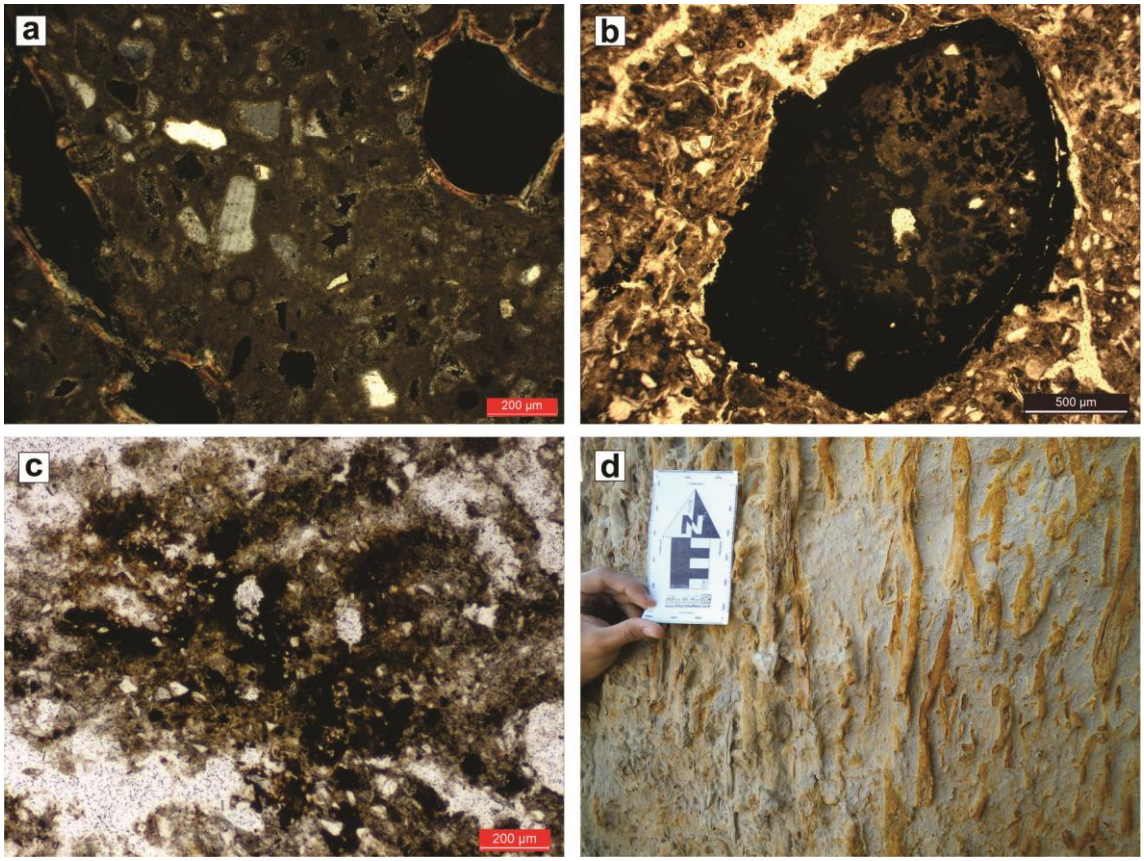


Figura 5.9. Rasgos pedogenéticos no carbonáticos. **a)** Microfotografía de Recubrimiento de arcillas (Cu); **b)** microfotografía de nódulo de hierro-manganeso (FM-Nd) con bordes de crecimiento**; c)** microfotografía de la facies anterior (FM-Nd) con impregnación de Fe-Mn; d**)** fotografía de rizoconcreciones de hierro (FM-Rz) (perfil CL_03; anexo II: perfiles sedimentológicos).

5.2.3.3. Rizoconcreciones de hierro y manganeso (FM-Rz)

Estas estructuras se observan en la cuenca inferior del arroyo Claromecó, sobre las barrancas del arroyo homónimo. Están constituidas por trazas radicales tubulares y verticales, caracterizadas por precipitaciones ferruginosas en halo de hasta 4,5 cm de diámetro, que penetran las secuencias subyacentes por un máximo de 3 metros aproximadamente (figura 5.9c). Internamente, es posible reconocer distintos halos de crecimientos caracterizados por concentraciones diferentes de óxidos de Fe. Es común la presencia de las raíces que dieron origen a las rizoconcreciones, algunas aún en vida y otras ya en estado de descomposición.

Interpretación. Estas estructuras se vinculan a la actividad radical en ambientes anegados con una prevalencia de condiciones reductoras. Bajo estas condiciones anóxicas, el Fe presente en el sedimento puede precipitar en las inmediaciones de raíces donde se generan condiciones de mayor oxigenación debido a la actividad radical (Mount y Cohen, 1984; Sundby *et al*., 1998). Allí, el Fe precipitaría en el espacio poral, entre los granos de los sedimentos y la

raíz, tanto durante la vida como posteriormente a la muerte de la misma. Estas condiciones pueden generarse tanto con aguas dulces como con aguas salobres.

En la cuenca aledaña del río Quequén Grande, Tonello *et al.* (2002) han descripto estructuras similares cuyo desarrollo sería posterior a los 2.700 años AP, luego del descenso generalizado del nivel freático para la zona.

5.3. SUELOS ACTUALES

El estudio de los suelos actuales se basó en la descripción de los horizontes de suelos identificados durante las tareas de campo con la posterior incorporación de información micromorfológica y química durante tareas posteriores de laboratorio. Para su caracterización genética se utilizó la codificación propuesta por USDA (2006).

5.3.1. Horizontes A

Los horizontes A representan los horizontes más superficiales observados. Tienen espesores que varían entre 15 y 23 cm, presentan una coloración oscura-negruzca (10YR 4/2 en húmedo, 10YR6/2 en seco) debido a la acumulación de materia orgánica, y suelen estar fuertemente disturbados por la biota (figura 5.10a). La estructura de los agregados es migajosa a granular con un mediano grado de pedalidad. Si bien la textura suele ser franco limosa, en sectores cercanos a los cauces fluviales pueden ser más arenosa. En algunos casos, la presencia de gravas en la base y de modificaciones por medio mecánicos antrópicos, permitió determinarlos como horizontes A*p*. El límite con los horizontes subyacentes es neto a transicional. En este último caso se han reconocido horizontes AB caracterizados por una variación de la coloración (10YR 4/2, 10YR 5/2), una mejor pedalidad y presencia de agregados prismáticos. Estos horizontes pueden desarrollarse con espesores de hasta 20 cm.

5.3.2. Horizontes B

Los horizontes iluviales B presentan espesores de hasta 21 cm y coloración oscura (10YR 4/2, 10YR 6/2) en muestra húmeda y con tonalidades amarronadas y pardas más claras (10YR 7/4, 10YR 8/2) en seco. La estructura del horizonte se caracteriza por agregados prismáticos tendientes a formas columnares. Están generalmente disturbados por la actividad radical. Suelen desarrollar distintos rasgos pedogenéticos mediante los cuales pueden ser clasificados ulteriormente, como sugerido a continuación.

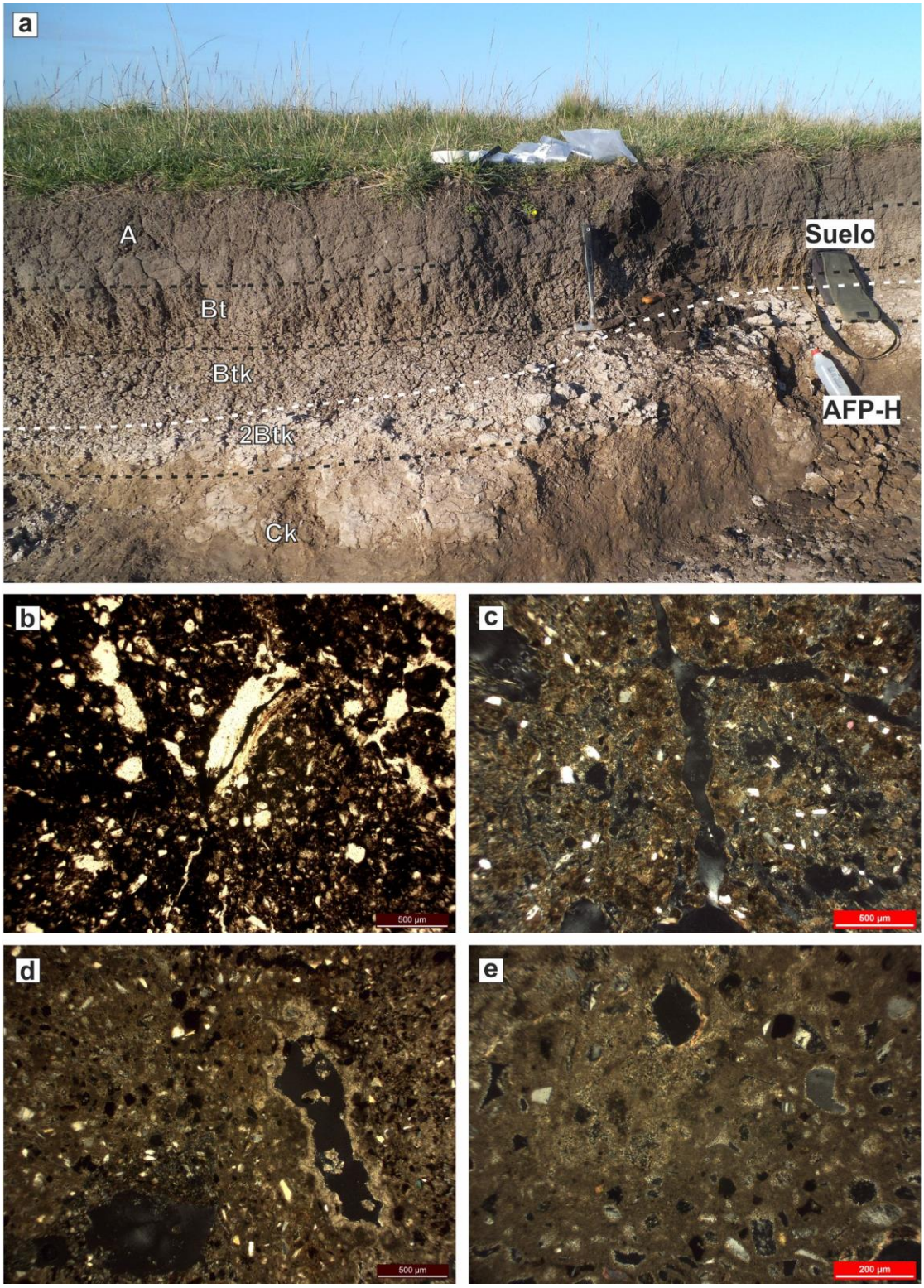


Figura 5.10. Ejemplo de suelo sobre el tercer brazo (perfil PA_B; anexo II: perfiles sedimentológicos). **a)** horizontes pedológicos (limitados por líneas de trazo negras) y los límites entre el suelo actual y el paleosuelo AFP-H (línea de trazos blanca); **b)** microfotografía de horizonte A con cámaras y vacíos en parte rellenos de material vegetal**; c)** microfotografía de horizonte Bt con arcillas iluviales (recubrimientos) sobre fractura y fabrica-b reticulada**; d)** horizonte 2Btk con masa basal micritizada y cutanes de arcilla y carbonato; **e)** horizonte Ck con masa basal micritizada y reducidos rasgos de iluviación con recubrimiento de arcilla.

5.3.2.1. Horizontes Bt

Estos horizontes desarrollan caras de fricción como resultado de la expansión de argilominerales en las caras de los prismas columnares. Mediante el estudio micromorfológico se reconoció la presencia de fábrica-b reticulada y desarrollo de recubrimientos de arcillas en poros, fracturas y oquedades, seguidos en menor medida por desarrollo de nódulos e impregnaciones de hierro-manganeso. Estos horizontes se describen en las zonas más bajas dentro de la planicie de inundación y cercanos a los cauces actuales (figura 5.10a).

5.3.2.2. Horizontes Bk

Estos horizontes presentan acumulaciones de carbonato de calcio pedogenético (k). Se observan nódulos pequeños (<1 mm) y recubrimientos diseminados en la matriz. El carbonato puede formar, además de las acumulaciones mencionadas, una masa micrítica y estructuras de acumulación nodular centimétricas. En estos casos, los prismas columnares resultan más consolidados y reaccionan al ácido clorhídrico al 5%.

5.3.2.3. Horizontes Btk

Semejantes a los anteriores, pero con una mayor presencia de arcilla iluvial visible sobre las caras de los agregados columnares (figura 5.10d).

5.3.3. Horizontes C

Estos horizontes son, aunque no siempre, el material parental de los suelos actuales. En muchos casos existen discontinuidades sedimentológicas y pedológicas evidenciadas por cambios granulométricos mayores al 10 %, cambios de coloración y de procesos pedológicos que afectan a estos niveles. Los espesores de estas capas son muy variables, si bien, por lo general, no superan los 2 m. Luego los sedimentos pierden todo rasgo pedogenético.
Existen diferencias en los rasgos pedogenéticos que permiten clasificar ulteriormente estos horizontes. Los mismos se detallan a continuación:

5.3.3.1. Horizontes Ck

Los horizontes se muestran particularmente endurecidos y cementados. El análisis micromorfológico de estos horizontes muestra la presencia de micrita diseminada en la masa basal, presencia de revestimientos de arcilla y de microesparita que se asocian a una fábrica tipo alfa (Wright y Tucker, 1991) (figura 5.10e).

5.4. ASOCIACIONES DE FACIES

Mediante el análisis de las facies depositacionales y postdepositacionales se confeccionaron 9 asociaciones de facies. Estas se dividieron sobre la base de las unidades geomorfológicas que las integran con el objetivo de mantener la relación estratigráfica entre los principales cuerpos aflorantes (tabla 5.3).

Tabla 5.3. Asociaciones de facies depositacionales (AF) y postdepositacionales (AFP) de los sedimentos del Cenozoico tardío en la cuenca del arroyo Claromecó.

Unidad Geomorfológica U1: planicie y lomas			
Nombre	**Geometría**	**Facies Constitutivas**	**Origen**
AF-E1	Tabular plana	Fm y subordinado Fl	Manto eólico (loess)
AF-A	Tabular plana	Gm, SGh	Flujos en manto
AF-B	Fajas complejas a/p < 5	SGt y subordinados Gm y SGh	Canales complejos amalgamados
AFP-C	Tabular plana	C-Nd, Ml y Mlp	Pedogénesis (calcretización)
Unidad Geomorfológica U2: valles			
Nombre	**Geometría**	**Facies Constitutivas**	**Origen**
AF-C	Faja simple a/p < 15	Sh, Sr y Sp	Canales arenosos mantiformes
AF-D	Tabular Plana	Fl, y Hl	Llanura de inundación
AF-E2	Tabular plana	Fm y subordinado Fl	Manto eólico (loess)
AF-F	Tabular, base irregular y techo plano	Fcf y Hl	Tracción y decantación en ambiente de marisma
AFP-H	Tabular plana	C-Nd, Cu, FM-Nd y FM-Rz	Pedogénesis (hidromorfismo)

5.4.1. Asociaciones de facies de la unidad geomorfológica de planicie y lomas (U1)

5.4.1.1. Loess (AF-E1)

Depósitos masivos a muy finamente laminados y bien seleccionados de limos finos y arcillosos (facies Fm y Fl). Las sucesiones suelen formar amplios mantos de hasta 2,5 m de espesor vertical cuyas bases nunca se encuentran expuestas. Los techos de estos cuerpos suelen estar afectados por el desarrollo de suelos actuales, cierto grado de calcretización del sedimento y por la presencia de rizolitos y nódulos carbonaticos.

Esta asociación de facies está relacionada con depósitos de ambiente eólico, mantiformes, de tipo loess (Zárate y Blasi, 1993; Zárate, 2003).

5.4.1.2. Flujos en manto (AF-A)

Consiste en conglomerados matriz sostén en cuerpos tabulares masivos alternados con arenas finas con gravas y laminación horizontal incipiente (facies Gm y SGh) (figura 5.11a y b). Los cuerpos muestran un desarrollo vertical de entre 60 y 90 cm mientras que pueden alcanzar

varias decenas de metros en extensión lateral, mostrando una relación anchura/profundidad (A/P) > 15. Las bases son netas e irregulares (erosivas), en algunos sectores exhiben cierta concavidad, mientras que los techos suelen ser planos. Los clastos psefíticos son en su mayoría carbonáticos (ver facies postdepositacionales a continuación), irregulares y angulosos, cuya abundancia varía entre 5 y 25%.



Figura 5.12. Asociaciones de facies de la unidad geomorfológica U1. **a)** Secuencia sedimentaria con relación arquitectural entre las asociación de facies de depósitos eólicos (AF-E1) y los Flujos en manto (AF-A). Se observa un protosol hidromórfico (AFP-H) entre las dos AF (perfil MP_D; Anexo II: perfiles sedimentológicos); **b)** secuencia sedimentaria donde se detallan las relaciones arquitecturales entre las asociaciones de facies de flujos en manto (AF-A), los Canales complejos amalgamados (AF-B) y los calcisoles (AFP-C) (perfil MP_V).

Esta asociación de facies se interpreta como flujos gravitacionales híperconcentrados (facies Gm; Miall, 2014) que pasan transicionalmente a flujos turbulentos de alto régimen (facies SGh). Los mismos pueden representar en algunos casos la zona de flujo laminar por cizalla dentro de los flujos de detritos (Bridge, 2003). Las variaciones espaciales y temporales sugieren un proceso de agradación por flujos en manto. Las bases erosivas cóncavas indicarían una canalización incipiente.

5.4.1.3. Canales complejos amalgamados (AF-B)

Se trata de cuerpos integrados por las facies SGt y en menor medida por las facies Gm y SGh. Los litosomas presentan bases netas e irregulares de forma cóncava y techo plano (figura 5.11b). La relación anchura/profundidad es de 4,5-5, siendo la profundidad de los cuerpos entre 1 y 2 m y el anchura de 5 a 9 m aproximadamente. Esta relación suele mantenerse en cuerpos menores que se amalgaman horizontalmente hacia el techo de los cuerpos principales. Internamente, se caracterizan por facies conglomerádicas en la base (facies Gm), seguidas por arenas finas conglomerádicas con estratificación entrecruzada en artesa (facies SGt) y que culminan con arenas finas con estratificación horizontal (facies SGh). En estos sectores se observa bioturbación de raicillas seguida por costras calcáreas de espesores variables entre 30 y 60 cm (ver facies postdepositacionales a continuación).

Esta asociación de facies se interpreta como el relleno multiepisódico de canales gravosos y complejos (Miall, 2014). El amalgamiento lateral de los cuerpos y la calidad de su relleno indicaría la presencia de canales móviles en un sistema entrelazado (Gibling, 2006).

5.4.1.4. Paleosuelo: calcisoles (AFP-C)

Consisten en acumulaciones micríticas tabulares de espesores variables (de 0,3 a 2 metros) y de gran continuidad lateral. Se desarrollan en el techo de las asociaciones de facies AF-A y AF-B (figura 5.11b). En esta asociación de facies se integran las Micritas laminares (Ml) y las micritas brechadas con pseudopliegues (Mlp). En la cuenca superior se muestra un mayor desarrollo de las facies Mlp, tantos sobre sedimentos no consolidados como sobre las pelitas de la Formación Tunas. La cuenca media muestra el desarrollo de láminas y planchas subhorizontales asociadas a la facies Ml. En las lomas donde es posible seguir estas acumulaciones, el mayor desarrollo se observa en la cumbre; descendiendo hacia los valles estas morfologías se reducen en espesor y abundancia.

Según los criterios definidos por Machette (1985), estarían representados los estadios IV y V (incipiente) de desarrollo de las costras calcáreas o calcretes, caracterizados por la presencia de matriz cementada, estructuras angulares, peloides micríticos, nódulos carbonáticos y brechamiento incipiente. Sobre la base de los estadios identificados, se propone un tiempo mínimo de formación de 500 mil años aproximadamente (Birkeland, 1999). Si bien los tiempos de formación dependen ampliamente de las condiciones de temperatura, precipitaciones, relieve y escurrimiento, implican también tasas de sedimentación extremadamente bajas y la presencia de superficies geomorfológicas estables (Goudie, 1973).

5.4.2. Asociaciones de facies de unidad geomorfológica de valle (U2)

5.4.2.1. Canales arenosos mantiformes (AF-C)

Esta asociación está conformada por depósitos asignados a las facies Sh, Sr y Sp en cuerpos tabulares o lentiformes de hasta 4 m de espesor y más de 20 m de desarrollo horizontal (A/P < 15). Los cuerpos comienzan con aproximadamente 2 m de estratos de arenas con estratificación horizontal (Sh) (figura 5.12a). Siguen arenas finas a medias de mejor selección en estratos horizontales formando bancos de hasta 1,7 m. En estos estratos son comunes las facies Sp y St en lentes de no más de 30 cm de espesor y hasta 4 m de desarrollo horizontal. Las bases de estos cuerpos suelen ser netas e irregulares, probablemente por socavamiento. Esta asociación de facies suele estar en transición gradual hacia facies de llanura de inundación (AF-D).

Sobre la base de la geometría de los cuerpos y el arreglo de las diferentes facies, se interpreta esta asociación de facies como canales complejos y mantiformes (Friend *et al*., 1979; Miall, 2014). Las estructuras sedimentarias reflejan la migración de barras longitudinales (2D) en un contexto de alta energía y baja sinuosidad (Gibling, 2006). La presencia de óndulas sobre el techo de barras longitudinales se asocia a un ambiente fluvial entrelazado donde existe una alternancia de flujos de alta energía y ocasionalmente flujos menguantes capaces de generar estructuras menores que se preservan en el registro (Miall, 2014).

5.4.2.2. Fluvial: llanura de inundación (AF-D)

Se trata de cuerpos tabulares con gran extensión lateral (> 40 m) y con una potencia de hasta 4 m sobre la base del arroyo Claromecó (figura 5.12a y b). Internamente, se caracterizan por arenas muy finas a limosas masivas o con laminación horizontal (facies Fl y Hl) con

abundantes rasgos de bioturbación por raíces. En la cuenca media, el techo de estos litosomas remata con los suelos actuales, en la cuenca inferior suelen pasar en transición hacia facies de

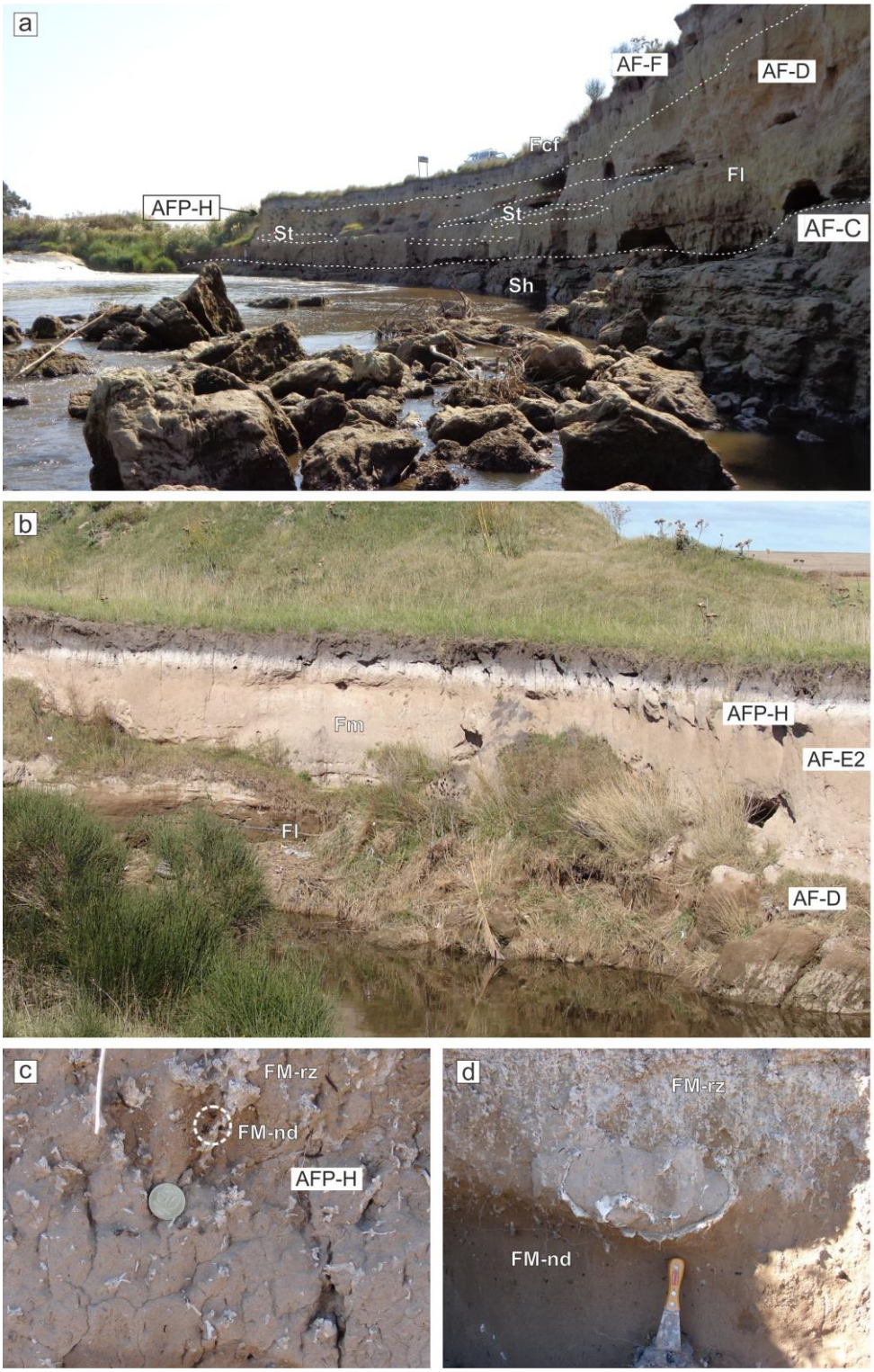


Figura 5.13. Asociaciones de facies de la Unidad Geomorfológica 2. **a)** Secuencia sedimentaria (CL_03) donde se observan las relaciones arquitecturales entre las asociaciones de facies de Canales mantiformes en la base (AF-C) seguidos por la Llanura de Inundación (AF-D) con aisladas lentes de canales secundarios, los Protosoles hidromórficos (AFP-H) y los Depósitos de marisma (AF-F) (la escala está dada por la camioneta arriba del acantilado); **b)** Secuencia sedimentaria (perfil PA_T) donde se observan las relaciones arquitecturales entre los

depósitos de Llanura de Inundación (AF-D), los Depósitos eólicos (AF-E), los Protosoles hidromórficos (AFP-H) y los suelos actuales; **c)** Detalle de AFP-H con los principales rasgos que lo conforman; **d)** caparazón de *Eutatus sequinii* entre los AF-E y los AFP-H.

granulometrías similares, pero carentes de estructuras primarias (AF-E2) (figura 5.12b). La laminación horizontal es apreciable en los sectores basales, donde, en algunos casos, se puede observar una leve estratificación horizontal en paquetes de hasta 20 cm. Hacia el techo de esta sucesión aparecen limos arenosos masivos frecuentemente bioturbados por raicillas (facies Fm), nódulos de hierro-manganeso y rizolitos carbonáticos formando un enrejado de hasta 20 cm de espesor y gran continuidad lateral (decenas de metros).

Se interpreta a esta asociación de facies como depósitos de desborde en llanura de inundación (Miall, 2014). La débil estratificación horizontal, así como el aspecto masivo, sugiere una depositación rápida a partir de flujos concentrados (Svendsen *et al*., 2003). La presencia de nódulos de hierro-manganeso y los rizolitos carbonáticos en el techo, así como la deformación sinsedimentaria que acompaña los niveles inferiores, se asocian a ambientes anegados. Por otra parte, los rasgos mencionados junto con la bioturbación por raíces se interpretan como una pedogénesis incipiente. Kraus y Aslan (1993) describen paleosuelos hidromórficos inmaduros en ambientes de llanura de inundación proximal debido al continuo aporte de material sedimentario por parte de las crecidas de los canales. Es probable que, en el caso de estas facies de llanura de inundación, el aporte haya sido rápido y constante, con relativamente poco tiempo para la pedogénesis. Por su parte, las lentes heterolíticas pueden estar asociadas a canales secundarios rellenos periódicamente, donde se alterna tracción y decantación de limos y arcillas (Beilinson, 2012).

5.4.2.3. Manto eólico (AF-E2)

Depósitos masivos o con laminación incipiente y bien seleccionados de limos gruesos a arenosos (facies Fm y Fl). Los cuerpos forman amplios mantos de espesores variables entre pocos centímetros hasta 2 m. Pueden rellenar depresiones (figura 5.12b) o conformar topografías positivas (figura 5.3c). Se encuentran mayoritariamente en la unidad U2 aunque si pueden constituir una delgada cubierta sobre los calcisoles (AFP-C) en la unidad U1 (perfil MP_V; anexo II: perfiles sedimentológicos). Las bases, cuando expuestas, pueden ser netas y planas o bien transicionales desde facies de llanura de inundación (AF-D). Los techos de estos cuerpos suelen estar afectados por rasgos pedogenéticos (*e.g.* rizolitos, nódulos de Fe-Mn).

Se vincula esta asociación de facies con depósitos eólicos de tipo loess (Zárate y Blasi, 1991, 1993). En comparación con los depósitos eólicos descriptos en la U1, estas facies son

más gruesas, pudiéndose relacionar con cambios en las zonas de aporte del sedimento (Zárate, 2003).

5.4.2.4. Laguna costera (AF-F)

Estos depósitos constituyen cuerpos tabulares de gran extensión horizontal (aproximadamente 400 m) y espesores variables de hasta 1,40 m (figura 5.12a). Internamente, se trata de arenas muy finas a limosas y limos arcillosos laminados con presencia de gasterópodos y diatomeas (Facies Hl, Fl y Fcf). La base es neta y ondulada, mientras que el techo es plano y neto. El arreglo interno de las facies muestra variaciones irregulares en los espesores de las láminas y lentes delgadas heterolíticas. Algunas láminas muestran una cementación incipiente y nódulos carbonáticos milimétricos. Son comunes los restos de invertebrados (*e.g. Heleobia parchapii y Heleobia australis*).

Esta asociación de facies se interpreta como el relleno de cuerpos de agua someros donde se alternan procesos de tracción y decantación (Miall, 2014). La presencia de restos de gasterópodos y diatomeas, tanto dulceacuícolas como marinos (Prieto *et al.* 2014), permite asignar a estos depósitos a un ambiente de laguna costera.

5.4.2.5. Paleosuelo: protosoles hidromórficos (AFP-H)

Tienen un espesor de 15 a 190 cm y se desarrollan sobre facies de llanura de inundación (AF-D) tanto en la cuenca media como en la cuenca inferior. Macroscópicamente se caracterizan por la presencia de revestimientos de arcillas (facies Cu), nódulos tanto de hierro-manganeso como de carbonato (facies FM-Nd y C-Nd), rizolitos carbonáticos (C-Rz) y rizoconcreciones de hierro-manganeso (facies FM-Rz) (figura 5.12c y d). Los techos de estas unidades suelen estar cementadas por carbonato de calcio diseminado en la masa basal. En las barrancas del arroyo Claromecó, entre las localidades de Tres Arroyos y Lin Calel, son comunes la facies C-Rz en el techo y desarrollo de nódulos (Fm-Nd y C-Nd) a continuación. Aguas abajo, en cercanías de la localidad de Claromecó, los rizolitos pasan a ser de composición férrica (FM-Rz) y presentan un mayor desarrollo vertical, alcanzando una longitud de hasta casi 2 m desde el techo.

Según los rasgos pedológicos observados se define esta asociación de facies como un Protosol (Mack *et al*., 1993). Asimismo, si bien se observaron variedad de rasgos micromorfológicos, la mayor abundancia de los nódulos de Fe-Mn sugiere el predominio de condiciones hidromórficas, lo que permite clasificarlos como protosoles hidromórficos. El desarrollo incipiente de estos paleosuelos puede estar vinculado con el ambiente de

formación, ya que suele estar sobre los depósitos de llanura de inundación (AF-D) (Kraus y Aslan, 1993). La matriz micritizada puede vincularse a la fluctuación del nivel freático, similar a lo descripto para los calcretes tipo alfa (Wright, 1990).

5.5. AMBIENTES Y CICLOS DEPOSITACIONALES

El análisis del arreglo vertical y lateral que muestran las diferentes asociaciones de facies permite la interpretación de los ambientes depositacionales en los cuales se acumularon los sedimentos aquí estudiados. En términos generales, puede interpretarse que las unidades muestran la interacción entre sistemas eólicos y fluviales en una planicie aluvial (figura 5.13), con una escasa participación de depósitos litorales en cercanía de la costa atlántica.

De un punto de vista estratigráfico, los depósitos más antiguos se asignan a ambientes eólicos de tipo loess (AF-E1), los cuales fueron parcialmente erosionados por la instalación de flujos en manto, híperconcentrados, y por flujos fluidos pobremente canalizados de alto régimen (AF-A). Estos depósitos son muy similares a los descriptos por Sosa *et al.* (2016) para los niveles inferiores de la Formación Monte Hermoso y podrían entonces atribuirse también a un abanico aluvial distal dominado por flujos en manto y flujos fluidos turbulentos. Suprayacen depósitos de canal, caracterizados por rellenos multiepisódicos en un ambiente fluvial de baja sinuosidad y de alta energía (AF-B) (figura 5.13a). La naturaleza carbonática de las gravas que integran las formas de lecho en esta etapa demuestra la capacidad erosiva del sistema, capaz de labrar los depósitos subyacentes. El arreglo arquitectural de los litosomas muestra un amalgamiento horizontal de los canales hacia el techo. Estos depósitos culminan con el desarrollo de una espesa costra calcárea (AFP-C).

La sucesión de elementos arquitecturales mantiformes, tanto eólicos (AF-E1) como fluviales siempre más canalizados demuestran la existencia de un contexto progresivo de erosión dominante (Gibling, 2006; Cain y Mountney, 2009). Por su parte, la amalgamación de los canales hacia el techo de estas unidades y el desarrollo de calcisoles indicaría a su vez una disminución simultánea del espacio de acomodación (Catuneanu *et al*., 2011). Sobre la base del estadio de desarrollo de estos calcisoles en la cuenca superior (facies Mlp) se infiere que el periodo de estabilidad y no depositación debe haber durado un tiempo mínimo de 500.000 años (figura 5.13b).

Los sedimentos hasta aquí descriptos afloran en la cuenca superior y media, integrando la unidad geomorfológica de planicies y lomas (U1). Su contexto geológico y las características sedimentológicas de los depósitos analizados sugieren una correlación con el

subciclo Mioceno tardío – Plioceno medio/tardío (¿7/6? Ma – 3,2 Ma) de Zárate (2005). Desde un punto de vista regional, Zárate y Rabassa (2005) describen aquellos sedimentos aflorantes entre Coronel Pringles, el río Quequén Grande y las cercanías de Tres Arroyos como remanentes de una planicie mio-pliocena. El piso-edad Montehermosense determinada por Pardiñas y Gonzáles (1986) en sedimentos similares a los descriptos en tres localidades dentro del partido de La Madrid, acotaría los depósitos estudiados al Plioceno temprano-medio. De ser así, se podría correlacionar estos depósitos neógenos con la Formación La Toma, aflorante en las barrancas del río Sauce Grande, y a la Formación Barker, en el área de Tandilia.

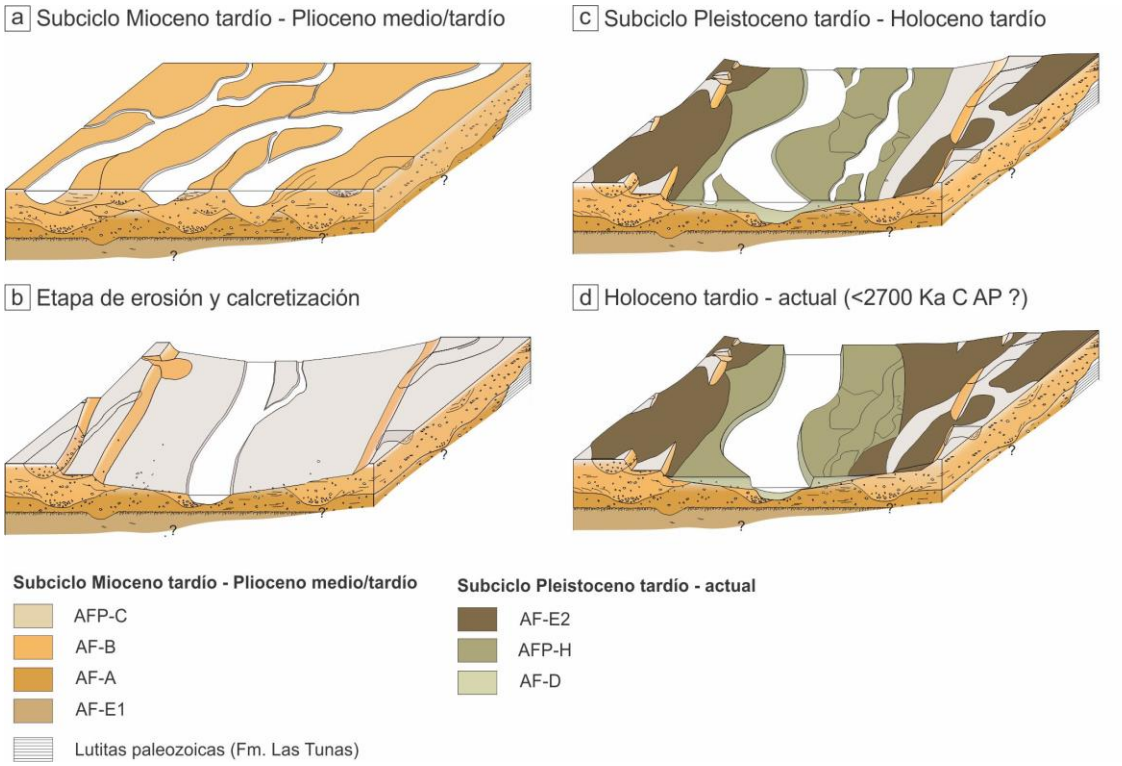


Figura 5.14. Modelo de evolución sedimentaria dentro de la cuenca del arroyo Claromecó. **a)** Subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío con depositación de las asociaciones de facies AF-E1, AF-A, AF-B y AFP-C. **b)** Etapa de erosión y calcretización de las superficies expuestas (AFP-C); **c)** Subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, en esta imagen limitado hacia el Holoceno medio. En esta etapa se rellenan los valles con las AF-C, AF-D, AF-E2, AFP-H y AF-F; **d)** última etapa dentro del Subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno limitada a los últimos 2.700 años AP. Durante esta etapa se excavan los cursos actuales.

El registro sedimentario continúa con un ciclo que logró cubrir de manera uniforme la cuenca inferior y los valles desarrollados entre las lomas de la cuenca media (figura 5.13c). Las asociaciones de facies muestran la evolución de un sistema fluvial sinuoso con el desarrollo de barras arenosas longitudinales (AF-C), hacia sistemas de baja energía y más estabilizados, representados por canales de menor jerarquía con preservación de barras tridimensionales

rodeadas por depósitos de llanura de inundación (AF-D). Esta asociación de facies domina largamente el relleno más superficial de los valles de la cuenca. En algunos perfiles (ejemplo PA_R; anexo II: perfiles sedimentológicos), las facies de llanura de inundación rematan con estratos delgados (hasta 50 cm) de limos eólicos (AF-E2), lo que muestra una vez más la interacción entre sistemas eólicos y fluviales en la cuenca. En todos los casos, los perfiles exhiben facies de paleosuelos hidromórficos (AFP-H) sobre las que se pueden hallar depósitos de inundaciones recientes y suelos actuales. Los paleosuelos hidromórficos manifiestan cambios faciales según la ubicación en la cuenca. Estas diferencias pueden estar asociadas con variaciones del nivel freático. De acuerdo con Mount y Cohen (1984), el desarrollo de pequeños rizolitos carbonáticos enriquecidos en manganeso reflejaría condiciones de nivel freático alto, con una zona vadosa de poco espesor. En cambio, los rizolitos férricos de hasta 2 m de longitud que se encuentran en la zona de desembocadura del arroyo Claromecó, estarían relacionados con una zona vadosa más amplia y con concentraciones bajas de Ca y Mn en el ambiente. Las variaciones del nivel freático en el marco de esta etapa de estabilización están vinculadas, probablemente, con variaciones del nivel del mar. Asimismo, las variaciones del nivel del mar habrían influido directamente sobre el espacio de acomodación, con formación de paleosuelos asociados a un nivel freático deprimido (nivel relativo del mar bajo) y un contexto de erosión dominante asociado a la formación de cubetas de deflación y dunas en parche (AF-E2). Por otro lado, durante las etapas holocenas de nivel relativo de mar alto, se habrían generado pedorasgos asociados a nivel freático alto al mismo tiempo que el aumento relativo del espacio de acomodación habría favorecido, en la zona de desembocadura del arroyo Claromecó, la formación de depósitos de laguna costera (AF-F).

De acuerdo con los restos fósiles hallados y los fechados propuestos por otros autores (Prieto *et al.*, 2014; Politis *et al.*, 2016) se asocia este relleno sedimentario al subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno propuesto por Zárate (2005). Durante este lapso, la sedimentación habría estado controlada por los ciclos de glaciación-interglaciación ocurridos por lo menos durante los últimos 23.000 años aproximadamente.

La secuencia depositacional fluvial (AF-C y AF-D) descripta en los perfiles en cercanía de la desembocadura del arroyo Claromecó ha sido asignada por Frenguelli (1928) al piso Lujanense. Sobre la base del esquema propuesto por Fidalgo *et al.* (1973a y b) y a las características litológicas, estos depósitos son asignables al Miembro Guerrero de la Formación Lujan. Asimismo, los paleosuelos hidromórficos que rematan estos depósitos son comparables con el suelo enterrado Suelo Puesto Callejón Viejo identificado por Fidalgo *et al.* (1973a y b) en la cuenca inferior del Salado y sucesivamente en otros cuerpos dentro del Positivo Bonaerense

(*i.e.* Valles del Quequén Grande, Quequén Salado, Sauce Grande, Napostá Grande). En perforaciones realizadas en cercanías del sitio arqueológico Arroyo Seco (partido de Tres Arroyos), Gentile (2014) describe una secuencia fluvial seguida por un suelo enterrado a los que les asigna una posición estratigráfica similar a la del Miembro Guerrero y del Suelo Puesto Callejón Viejo respectivamente.

De acuerdo con Zárate y Blasi (1991), los depósitos eólicos (AF-E2) se habrían depositado en distintas etapas a lo largo del Pleistoceno tardío-Holoceno. Estratigráficamente serían asignables a alguno de los miembros I, II y III definidos por Fidalgo *et al.* (1973b) para la Formación La Postrera. Gentile (2014) y Politis *et al.* (2016) arriban a la misma asignación estratigráfica en el marco del sitio arqueológico Arroyo Seco II.

Los ambientes de laguna costera (AF-F) se habrían desarrollado a lo largo del Holoceno y, particularmente, durante el máximo nivel del mar del Holoceno medio (Isla, 2012) con facies similares a las descriptas por Tonello *et al.* (2002) para la desembocadura del río Quequén Grande. Asimismo, el estado de preservación de las raíces y rizoconcreciones ferruginosas sugiere que las mismas habrían comenzado su desarrollado durante el Holoceno temprano, durante la etapa de desarrollo de los paleosuelos hidromórficos (Suelo Puesto Callejón Viejo), y estarían aún en actividad. Si las condiciones de crecimiento de las trazas radicales fueran las mismas descriptas por Tonello *et al.* (2002), con espejos de aguas someros y condiciones de saturación del sedimento, es posible conjeturar que la excavación de los cauces actuales se habría iniciado con el retiro generalizado de los niveles freáticos con posterioridad a los 2.700 años AP, tomando como base una datación propuesta por Zárate *et al*. (2000) (figura 5.13d).

Capítulo 6

Cuenca del arroyo Claromecó: granulometría y mineralogía

6.1. GRANULOMETRÍA

En conjunto, la mayoría de las muestras presentan un gran predominio de las fracciones limo, limo grueso y arena muy fina (tabla 6.1 y 6.2). Los limos representan la fracción más conspicua con un valor promedio de 32,44%, un máximo de 72,12% (muestra A5) y un mínimo de 2,77% (muestra CL05). Le siguen las arenas muy finas (26,39% promedio) y los limos gruesos (20,05% promedio). El tamaño arcilla presenta un contenido promedio de 11,30%. La fracciones de arena media, gruesa y muy gruesa son muy escasos (la sumatoria de sus promedios no llega al 1%).

La clasificación de los sedimentos según (Folk, 1968) (figura 6.1) señala que los limos arenosos (87,4%) son los más abundantes, en menor medida arenas limosas (12,6%) y una pequeña cantidad como limos (3,5%). Las muestras se distribuyen uniformemente en el triángulo a lo largo de la franja comprendida entre los extremos limo y arena. No se observa una diferenciación neta entre los sedimentos que integran los depósitos de las unidades geomorfológicas. Únicamente, se intuye cierta tendencia de los sedimentos de la U1 hacia tamaños menores en comparación con los sedimento de la U2. Por otra parte, no se desprenden patrones claros dentro de los ambientes sedimentarios. Los suelos no muestran diferencias granulométricas que se aparten de la tendencia general.

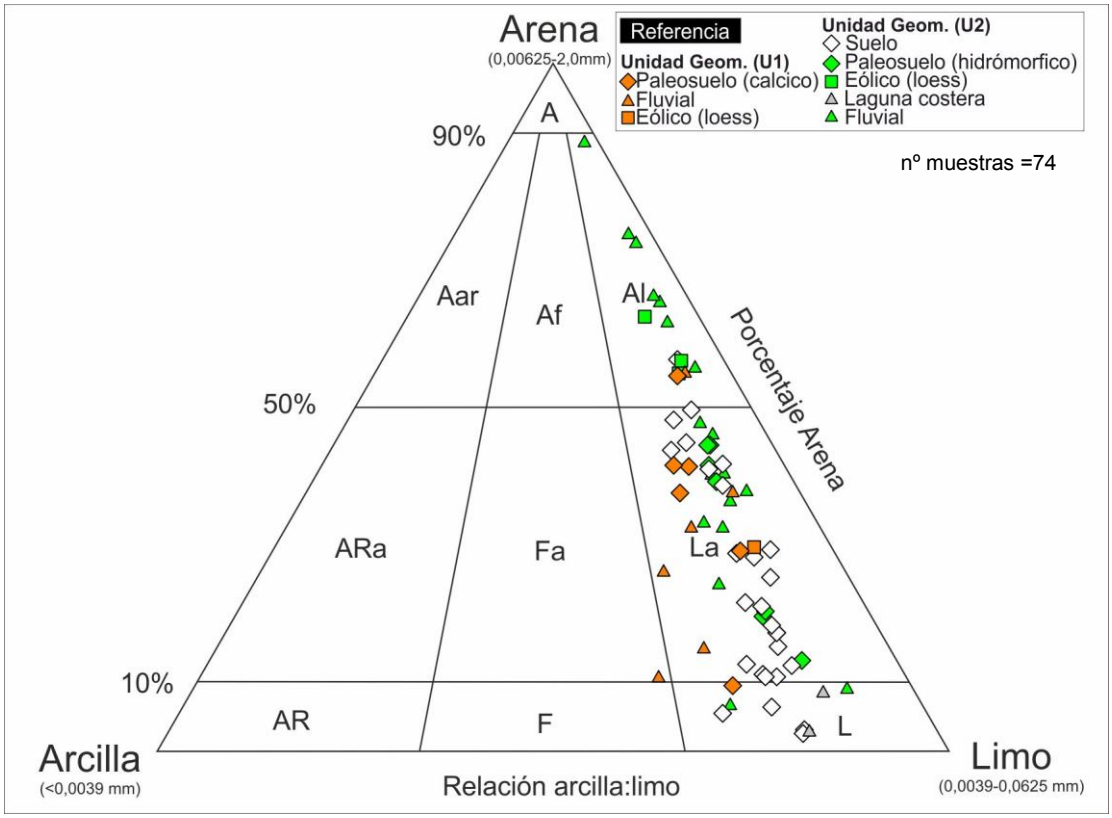


Figura 6.15. Clasificación textural según Folk (1968) con los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó.

6.1.1. Distribuciones modales

Los histogramas de frecuencias muestran distribuciones normales y apartamientos de éstas, marcados por la presencia de una o más subpoblaciones granulométricas que determinan distribuciones bimodales y polimodales.

En términos de porcentaje, el 37,8 % (n=28) de las muestras presenta un histograma unimodal con la moda situada entre 3,4 y 6,6 Φ y un promedio de 4,88 Φ en la clase granulométrica de limo grueso (figura 6.2). Las muestras que presentan esta característica unimodal proceden de varios perfiles distribuidos dentro de la cuenca del arroyo Claromecó sin una localización particular.

El 40,5% (n=30) de las muestras presenta histogramas bimodales (figura 6.2). De éstas, la mitad son marcadamente bimodales con dos modas bien definidas en los rangos de limo fino y arena muy fina. La mayoría de las muestras que presenta estas características pertenece a horizontes de suelos actuales y a paleosuelos. La otra mitad suele presentar la moda principal en el tamaño limo grueso (promedio de 3,9 Φ) y la moda secundaria ubicada en tamaño de limo fino (promedio de 6,5 Φ).

Finalmente, el restante 20,3% (n=13) de las muestras presenta histogramas polimodales. Estas mismas suelen presentar la moda principal entre la fracción limo grueso y arena muy fina (4 Φ). La moda secundaria se encuentra en la fracción limo fino (entre 6,5 y 7,5 Φ), mientras que la terciaria se ubica en la fracción arena mediana (promedio de 1,5 Φ).

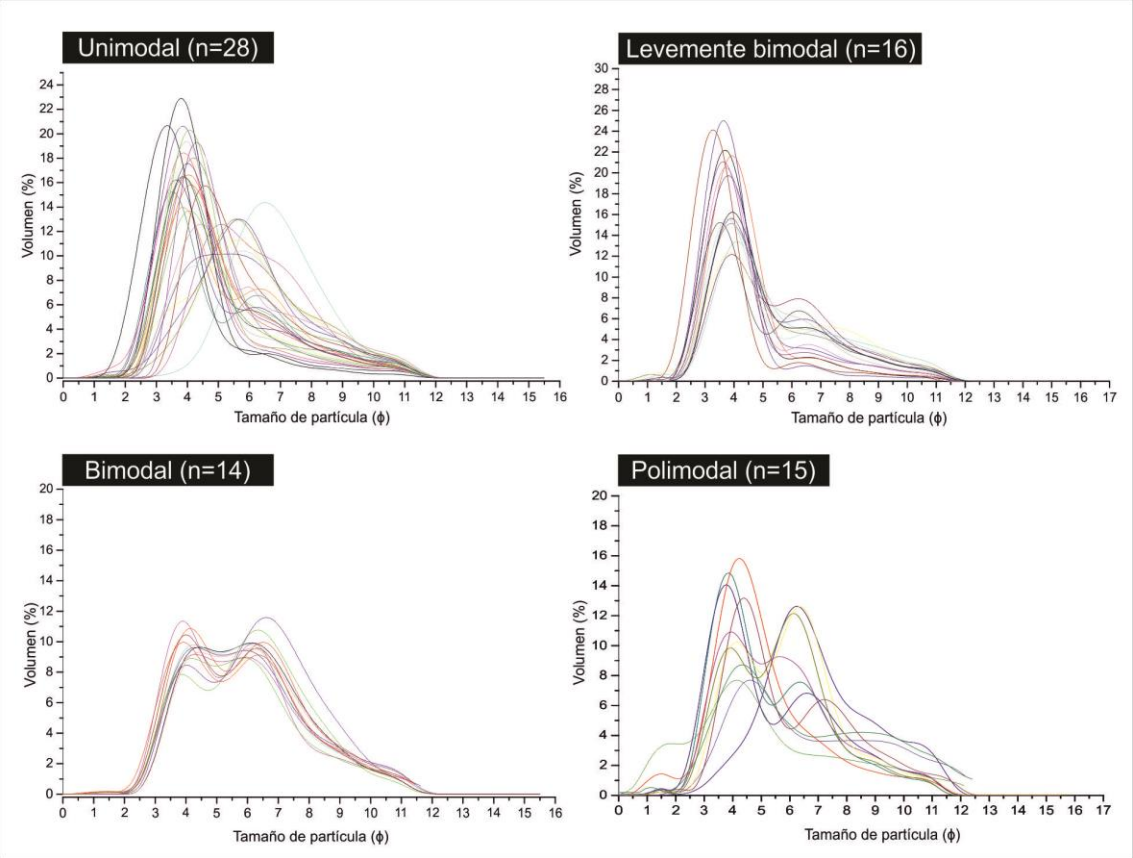


Figura 6.2. Curvas de distribución de las muestras analizadas agrupadas según las características modales. Para cada grupo se indica el número de muestras.

6.1.2. Parámetros estadísticos

Los valores de la media señalan un promedio general de 5,06 Φ (limo fino). Este valor coincide con el límite entre limos gruesos y limos finos según el sistema de Udden-Wentworth (Wenthworth, 1922). El valor mínimo corresponde a 3,35 Φ (arena muy fina) en arenas fluviales en cercanías de la costa atlántica sobre las barrancas del arroyo Claromecó (muestra CL05, perfil CL_03; anexo: perfiles). Por su parte, el valor más alto es de 6,84 Φ corresponde a la muestra de horizonte C del perfil MP_J2 (muestra DLG04-C1; anexo: perfiles). En líneas generales, se puede observar que las muestras que superan el valor de 6 ϕ representan suelos actuales o paleosuelos (hidromórficos) del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno.

La desviación estándar (σ_I) muestra que la mayoría del sedimento es pobremente seleccionado (71,6 %; n= 50). Una pequeña parte resulta muy pobremente seleccionado (25,6 %; n=21), mientras que los sedimentos moderadamente seleccionados (1,3 %; n=1) y moderadamente bien seleccionados (1,3 %, n=1) son muy escasos. Estas últimas clases se observan únicamente en los sedimentos eólicos (loess).

En cuanto a la asimetría, la mayoría de los sedimentos presenta una asimetría muy positiva (64,8 %; n=48). El 23,4 % (n=18) presenta asimetría positiva, mientras que el restante 10,8 % (n=8) se muestran simétricas.

Los valores de curtosis determinan que el 51,3% (n= 38) de las muestras posee una distribución mesocúrtica, el 16,2 % (n=12) presenta una distribución leptocúrtica, otro 17,5 % (n=13) muy leptocúrtica y el restante 13,5 % (n=10) platicúrtica.

Si se separan los sedimentos según el ambiente sedimentario se observa lo siguiente: en la unidad morfológica U1, los sedimentos eólicos basales muestran una media de 5 ϕ, son pobremente seleccionados, una distribución asimétrica positiva y leptocúrtica; los sedimentos fluviales suprayacentes muestran una media de 5,1 ϕ, mala selección, una distribución asimétrica muy positiva y leptocúrtica. Las facies de estabilización (calcisoles) disminuyen a 4,5 ϕ, muy mala selección y una distribución asimétrica muy positiva y leptocúrtica (figura 6.3).

En la unidad geomorfológica de valles (U2), los sedimentos fluviales muestran una media de 4,4 ϕ, son mal seleccionados, con una distribución muy asimétrica positiva y leptocúrtica. Por encima, los sedimentos eólicos (loess) muestran una media de 4,2 siendo más gruesos en comparación con los mantos eólicos mio-pliocenos. Además presentan mala selección y una distribución asimétrica muy positiva y muy leptocúrtica. El ambiente de laguna costera presenta una media de 5,8 ϕ, mala selección, una distribución asimétrica positiva y mesocúrtica. Los paleosuelos hidromórficos presentan una media intermedia de 5,1 ϕ, son mal seleccionados y muestran una distribución muy asimétrica positiva y leptocúrtica Finalmente los suelos muestran una media de 5,4 ϕ, un grado de selección malo y una distribución asimétrica positiva y mesocúrtica.

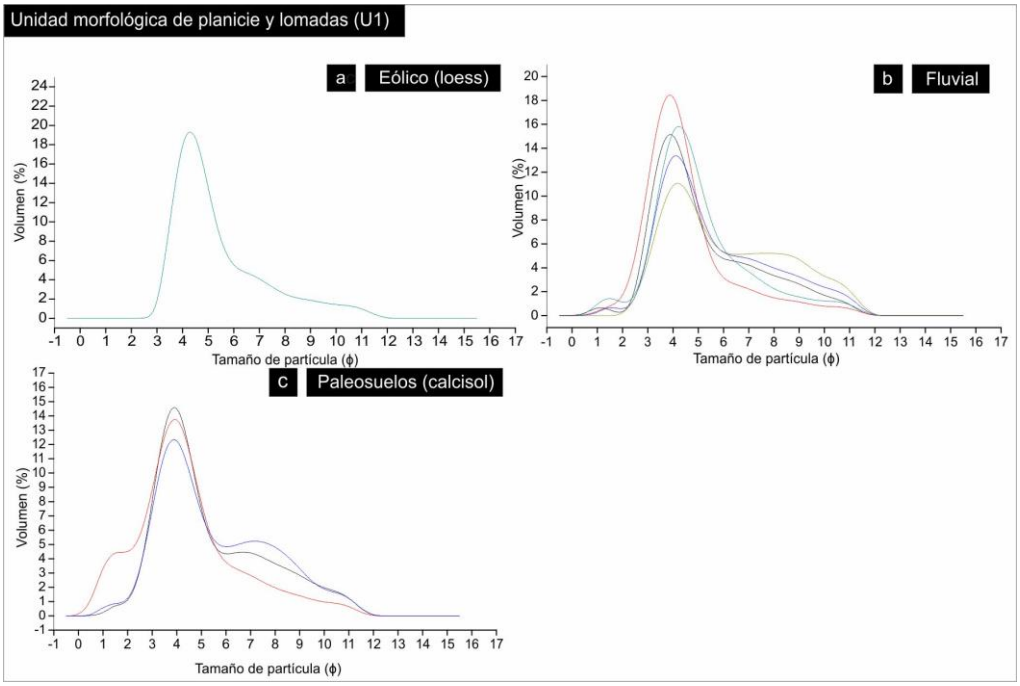


Figura 6.3. Curvas de distribución de los ambientes sedimentarios de la unidad geomorfológica U1. **a)** ambiente eólico tipo loess; **b)** ambiente fluvial; **c)** paleosuelos tipo calcisol.

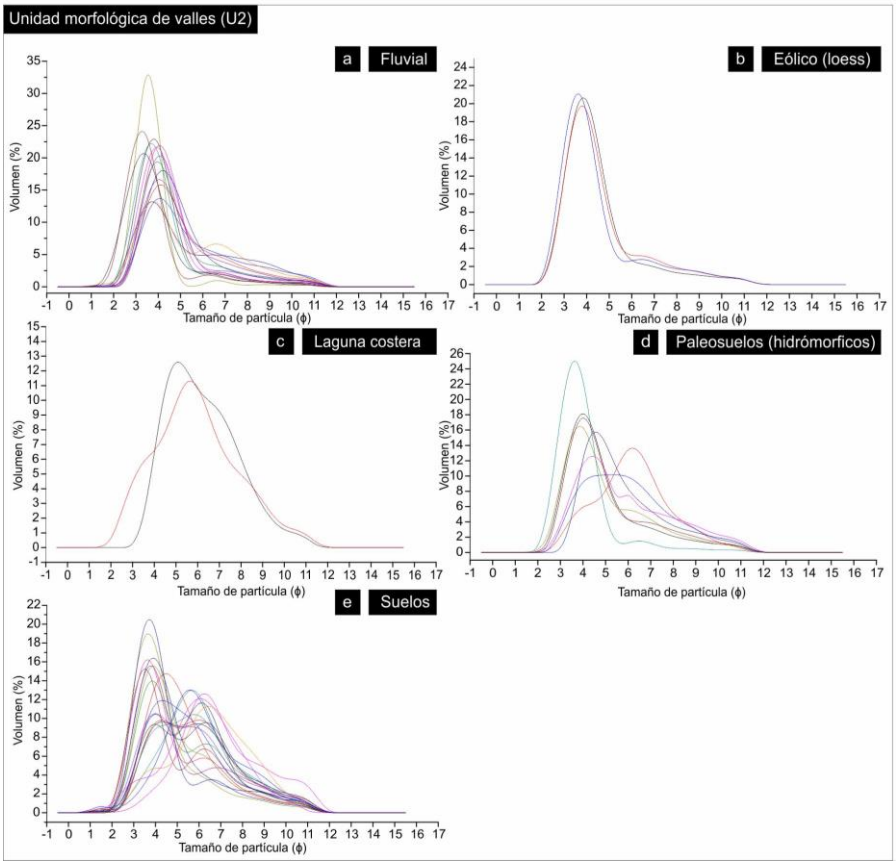


Figura 6.4. Curvas de distribución granulométrica de los ambiente sedimentarios de la unidad geomorfológica U2. **a)** ambiente fluvial; **b)** ambiente eólico tipo loess; **c)** ambiente de laguna costera; **d)** paleosuelos (paleosuelo hidromórfico); **e)** suelos actuales con promedio de los horizontes A y B.

Tabla 6.1. Resultados de análisis granulométricos y parámetros estadísticos (continúan en la página siguiente)

Muestra	Arcilla	Limo			Arena						Parametros			Moda	Media	Selección	Simetría	Curtosis
		fino	grueso	TOT	muy fina	fina	media	gruesa	muy gruesa	TOT	D (0,1)	D(0,5)	D (0,9)		Mz	σ	Sk	Kg
DLG01	16,3	29,4	22,0	51,4	24,8	6,1	1,2	0,2	0,0	32,4	2,1	37,3	113,5	polimodal	5,4	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
A1	4,4	10,5	22,9	33,3	46,4	15,9	0,0	0,0	0,0	62,3	14,0	75,4	141,0	unimodal	3,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
A2	9,5	28,4	26,0	54,4	29,5	6,6	0,0	0,0	0,0	36,1	4,2	45,5	112,1	unimodal	4,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
A3	14,4	30,3	22,3	52,7	26,0	6,6	0,3	0,1	0,0	33,0	2,4	38,3	112,3	unimodal	5,3	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
A4	13,6	46,5	20,5	67,0	16,4	3,1	0,0	0,0	0,0	19,5	2,8	22,0	88,3	unimodal	5,7	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
A5	17,1	72,1	8,6	80,8	1,3	0,3	0,6	0,0	0,0	2,2	2,6	10,8	32,1	unimodal	6,6	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
A6	13,1	49,6	19,2	68,8	16,0	2,2	0,0	0,0	0,0	18,2	3,0	19,6	83,9	bimodal	5,8	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
A7	9,7	27,4	22,0	49,3	32,0	8,9	0,0	0,0	0,0	41,0	4,0	50,5	121,2	bimodal	4,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
CL03	3,7	11,6	19,3	30,9	44,9	20,5	0,0	0,0	0,0	65,4	13,4	80,4	153,8	lev. Bimodal	3,8	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
CL04	4,1	13,1	27,2	40,2	42,8	12,8	0,0	0,0	0,0	55,7	12,5	68,3	133,6	lev. Bimodal	4,0	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
CL05	1,6	2,8	6,8	9,6	63,6	25,2	0,0	0,0	0,0	88,8	60,7	99,0	152,9	lev. Bimodal	3,4	mod. seleccionado	simétrica	mesocurtica
CL06	2,4	6,3	17,3	23,5	50,3	23,8	0,0	0,0	0,0	74,1	37,1	88,7	158,8	lev. Bimodal	3,6	mod. bien seleccionado	simétrica positiva	muy leptocurtica
CL07	11,6	55,9	24,4	80,3	8,1	0,0	0,0	0,0	0,0	8,1	3,5	18,4	58,3	unimodal	5,9	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
CL09	13,3	49,1	17,8	66,9	12,4	7,0	0,4	0,0	0,0	19,8	3,0	21,4	106,6	unimodal	5,7	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
CL10	12,9	53,3	13,7	66,9	15,8	4,4	0,0	0,0	0,0	20,2	3,2	17,2	96,4	bimodal	5,8	mal seleccionado	simétrica	platicurtica
DLG 09	31,4	46,6	11,7	58,2	6,9	1,7	1,6	0,3	0,0	10,4	1,2	8,6	64,4	lev. bimodal	6,8	muy mal seleccionado	simétrica	platicurtica
DLG 10	23,0	31,9	19,4	51,3	20,0	5,7	0,0	0,0	0,0	25,8	1,5	23,6	103,0	lev. bimodal	5,9	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
DLG 11	9,7	27,3	33,6	60,8	29,2	0,3	0,0	0,0	0,0	29,5	4,1	43,6	88,6	unimodal	5,0	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
DLG 12	13,1	38,5	31,4	70,0	17,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,0	2,7	29,6	73,4	unimodal	5,5	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
DLG 14	11,7	42,9	16,5	59,4	22,7	6,3	0,0	0,0	0,0	29,0	3,1	25,4	109,3	bimodal	5,4	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
DLG 15	12,3	22,1	15,0	37,1	22,5	13,6	10,0	0,0	4,5	50,6	3,0	63,7	346,3	polimodal	4,5	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
DLG03	8,4	26,2	27,9	54,0	27,6	6,3	2,6	1,0	0,0	37,5	5,0	47,9	124,4	polimodal	4,8	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
DLG06	23,6	44,7	17,2	61,9	8,5	2,1	3,4	0,5	0,0	14,5	1,4	15,3	81,9	polimodal	6,3	muy mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
DLG4 A	14,9	44,9	18,9	63,7	17,2	4,2	0,0	0,0	0,0	21,4	2,4	21,5	94,6	bimodal	5,7	muy mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
DLG4 B1	13,5	45,7	19,0	64,8	17,6	3,9	0,2	0,0	0,0	21,8	2,7	22,1	94,8	bimodal	5,6	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
DLG4 B2	13,9	51,7	19,5	71,2	10,4	3,3	1,1	0,1	0,0	14,9	2,7	20,7	81,7	unimodal	5,8	mal seleccionado	simétrica positiva	leptocurtica
DLG4 Bt	16,2	53,2	19,9	73,2	8,0	2,2	0,4	0,0	0,0	10,6	2,4	18,7	64,6	unimodal	6,0	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
DLG4 C1	25,8	58,8	10,3	69,0	4,4	0,8	0,1	0,0	0,0	5,2	1,2	11,3	41,4	lev. bimodal	6,8	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
GC04	10,7	21,6	23,0	44,5	32,8	12,1	0,0	0,0	0,0	44,9	3,5	55,6	132,5	unimodal	4,7	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
GC05	10,5	30,2	11,0	41,2	29,6	18,0	0,5	0,0	0,0	48,1	3,7	58,6	0,5	bimodal	4,7	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
GC06	7,7	27,2	15,6	42,8	32,6	16,7	0,3	0,0	0,0	49,6	5,4	61,8	148,6	bimodal	4,6	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
GC07	9,2	34,3	17,9	52,2	28,1	9,8	0,5	0,2	0,0	38,6	4,3	42,2	127,1	polimodal	4,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
GC08	5,7	18,1	19,2	37,3	38,3	18,8	0,0	0,0	0,0	57,0	3,0	41,7	135,0	unimodal	5,4	mal seleccionado	simétrica	mesocurtica
L03 B	19,2	57,8	10,6	68,3	9,2	3,2	0,0	0,0	0,0	12,4	2,3	12,4	74,6	lev. bimodal	6,3	mal seleccionado	simétrica	mesocurtica

Tabla 6.2. Resultados de análisis granulométricos y parámetros estadísticos.

L04 A	13,2	25,7	17,4	43,1	31,6	12,1	0,0	0,0	0,0	43,7	2,8	52,5	132,3	bimodal	5,0	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
L05 Bt	18,0	59,1	12,1	71,2	7,9	3,0	0,0	0,0	0,0	10,9	2,3	13,6	66,9	lev. bimodal	5,1	muy mal seleccionado	simétrica	platicurtica
L06 BC	12,4	40,3	18,7	58,9	20,6	7,3	0,7	0,1	0,0	28,7	3,0	27,9	115,4	polimodal	4,2	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
L07 B	9,8	48,9	16,6	65,5	18,5	5,8	0,4	0,7	0,0	25,3	4,0	22,8	105,8	polimodal	5,4	muy mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
L08 A	12,4	32,9	15,5	48,4	26,8	11,3	0,9	0,1	0,0	39,2	3,0	41,7	135,0	polimodal	5,4	mal seleccionado	simétrica	mesocurtica
LIN21	5,3	13,4	24,4	37,8	41,6	15,3	0,0	0,0	0,0	56,9	10,8	70,2	141,4	unimodal	4,1	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
LIN22	6,5	17,0	21,6	38,5	40,0	15,0	0,0	0,0	0,0	54,9	7,2	68,5	140,1	lev. bimodal	4,3	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
LIN23	6,5	17,0	18,3	35,3	41,6	16,6	0,0	0,0	0,0	58,2	7,0	72,6	143,9	bimodal	4,3	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
S01	5,8	15,5	23,8	39,3	37,0	15,5	2,1	0,4	0,0	54,9	9,1	68,6	155,9	unimodal	4,1	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
S02	15,5	28,2	15,9	44,1	26,7	13,2	0,4	0,2	0,0	40,4	2,4	44,1	140,2	polimodal	5,2	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
S03	6,6	14,0	16,1	30,1	42,2	21,1	0,0	0,0	0,0	63,3	7,4	79,7	155,6	lev. bimodal	4,2	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
TA 01	4,1	8,1	21,6	29,7	49,0	17,3	0,0	0,0	0,0	66,3	15,9	79,2	143,8	lev. bimodal	3,8	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurti
TA 02	4,6	14,5	32,1	46,7	41,2	7,5	0,0	0,0	0,0	48,7	12,8	61,3	117,5	unimodal	4,2	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
TA 03	7,5	19,0	26,0	45,0	37,9	9,7	0,0	0,0	0,0	47,6	6,1	59,8	123,9	unimodal	4,5	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
TA 04	6,6	24,2	31,6	55,8	32,0	5,6	0,0	0,0	0,0	37,6	7,2	49,6	109,2	unimodal	4,6	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
TA05	7,7	21,4	26,3	47,7	35,2	9,4	0,0	0,0	0,0	44,5	5,7	56,2	122,8	unimodal	4,6	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
TA06 A	7,8	33,9	29,2	63,1	23,6	4,6	0,8	0,2	0,0	29,2	5,4	38,6	104,0	lev. bimodal	5,0	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
TA06 AB	10,4	38,3	23,3	61,5	21,1	5,5	1,2	0,3	0,0	28,1	3,7	32,4	109,4	lev. bimodal	5,2	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
TA06 B	13,1	47,0	19,1	66,1	16,5	4,4	0,0	0,0	0,0	20,8	2,9	22,1	94,6	unimodal	5,6	mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
TA08	16,8	34,8	24,4	59,2	20,0	4,1	0,0	0,0	0,0	24,0	2,1	29,2	95,1	unimodal	5,6	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
TA09	8,2	26,4	21,0	47,4	33,1	11,2	0,2	0,0	0,0	44,5	5,0	54,8	129,7	unimodal	4,7	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TA10	9,8	32,2	19,0	51,2	28,0	10,2	0,8	0,1	0,0	39,0	4,0	44,7	129,3	polimodal	4,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TA11	9,9	30,0	20,1	50,1	31,2	8,8	0,0	0,0	0,0	40,0	3,9	48,0	120,7	lev. bimodal	4,9	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TA12	12,3	37,8	17,7	55,5	24,2	7,4	0,6	0,1	0,0	32,3	3,0	31,0	116,8	polimodal	5,3	muy mal seleccionado	simétrica positiva	mesocurtica
TA14A	13,9	25,5	19,2	44,7	29,1	10,6	1,6	0,2	0,0	41,5	2,6	49,5	135,3	polimodal	5,1	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TA14B	7,0	18,7	19,8	38,5	27,4	13,9	8,9	4,4	0,0	54,6	6,5	70,1	327,7	lev. bimodal	4,1	muy mal seleccionado	simétrica positiva	leptocurtica
TB11	2,8	9,9	12,2	22,0	37,5	32,6	5,1	0,0	0,0	75,2	21,1	103,1	211,6	unimodal	3,4	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
TB12	12,0	60,8	14,4	75,1	10,8	2,1	0,0	0,0	0,0	12,9	3,3	16,4	73,4	lev. bimodal	5,9	mal seleccionado	simétrica	leptocurtica
TB13	17,8	62,0	9,8	71,8	7,1	3,3	0,1	0,0	0,0	10,5	2,5	11,8	65,3	lev. bimodal	6,4	mal seleccionado	simétrica	mesocurtica
TB14	7,5	29,1	21,7	50,8	31,0	10,6	0,0	0,0	0,0	41,7	5,5	50,7	127,4	lev. bimodal	4,7	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TR11	8,1	25,6	26,1	51,7	31,9	8,3	0,0	0,0	0,0	40,2	5,1	50,6	119,0	unimodal	4,8	mal seleccionado	muy asim. positiva	leptocurtica
TR12	6,7	17,0	30,4	47,3	38,1	7,9	0,0	0,0	0,0	46,0	7,0	58,5	118,2	unimodal	4,4	mal seleccionado	muy asim. positiva	muy leptocurtica
TR13	9,5	23,7	25,3	49,0	33,9	7,6	0,0	0,0	0,0	41,5	4,2	52,5	117,0	unimodal	4,8	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TR14	13,1	38,5	31,4	70,0	17,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,0	2,7	29,6	73,4	polimodal	5,5	mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TR22	12,1	25,9	20,7	46,6	30,3	9,6	0,6	0,9	0,0	41,3	3,1	49,8	128,9	lev. bimodal	5,0	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	mesocurtica
TR23	15,1	30,1	17,4	47,4	24,7	10,3	1,8	0,6	0,0	37,4	2,5	40,0	138,4	polimodal	5,2	muy mal seleccionado	muy asim. positiva	platicurtica
Promedio	**11,2**	**32,2**	**20,1**	**52,3**	**26,6**	**9,0**	**0,7**	**0,2**	**0,1**	**36,5**	**6,1**	**43,8**	**117,7**		**5,0**			

Finalmente se confeccionaron diagramas bivariados para observar el comportamiento de los parámetros estadísticos entre sí. En estos ejemplos se definen dominios relacionados con el ambiente de depositación del sedimento de acuerdo con las propuestas de otros autores. La relación entre moda y selección muestra que la población de datos se ubica enteramente en el dominio de la depositación fluvial (figura 6.5a) (Folk y Ward, 1957). Por su parte, la relación entre curtosis y asimetría (figura 6.5b) muestra valores casi completamente por arriba de 0,1 ϕ, por lo que estarían relacionados con ambientes de sedimentación eólica o de decantación (Sk_I < 0,1 ϕ) (Tanner, 1991). En cuanto a la curtosis, la población de datos está por debajo de 3ϕ, lo que vincularía los sedimentos con procesos de decantación (Watson *et al*., 2013). El último diagrama relaciona a la selección con la asimetría (figura 6.5c). En el mismo se puede observar cómo la población de datos se concentra en el dominio fluvial. Una sola muestra (CL05) de ambiente fluvial en las barrancas del arroyo Claromecó en cercanías de la localidad homónima (perfil CL_03; anexo: perfiles sedimentológicos) se sitúa en las proximidades del dominio de playa.

En síntesis, la población de datos muestra una abundancia de limos arenosos, mal a muy mal seleccionados, con una marcada asimetría positiva, de mesocúrticos a leptocúrticos. Si bien la moda está bien definida en la fracción de limos gruesos, una importante cantidad de muestras presenta subpoblaciones granulométricas que definen modas secundarias en los limos finos. En algunos casos, la moda principal y la moda secundaria son igualmente abundantes (ambas por arriba de 15%). En estos casos las muestras suelen estar relacionadas con suelos actuales o paleosuelos (paleosuelos hidromórficos).

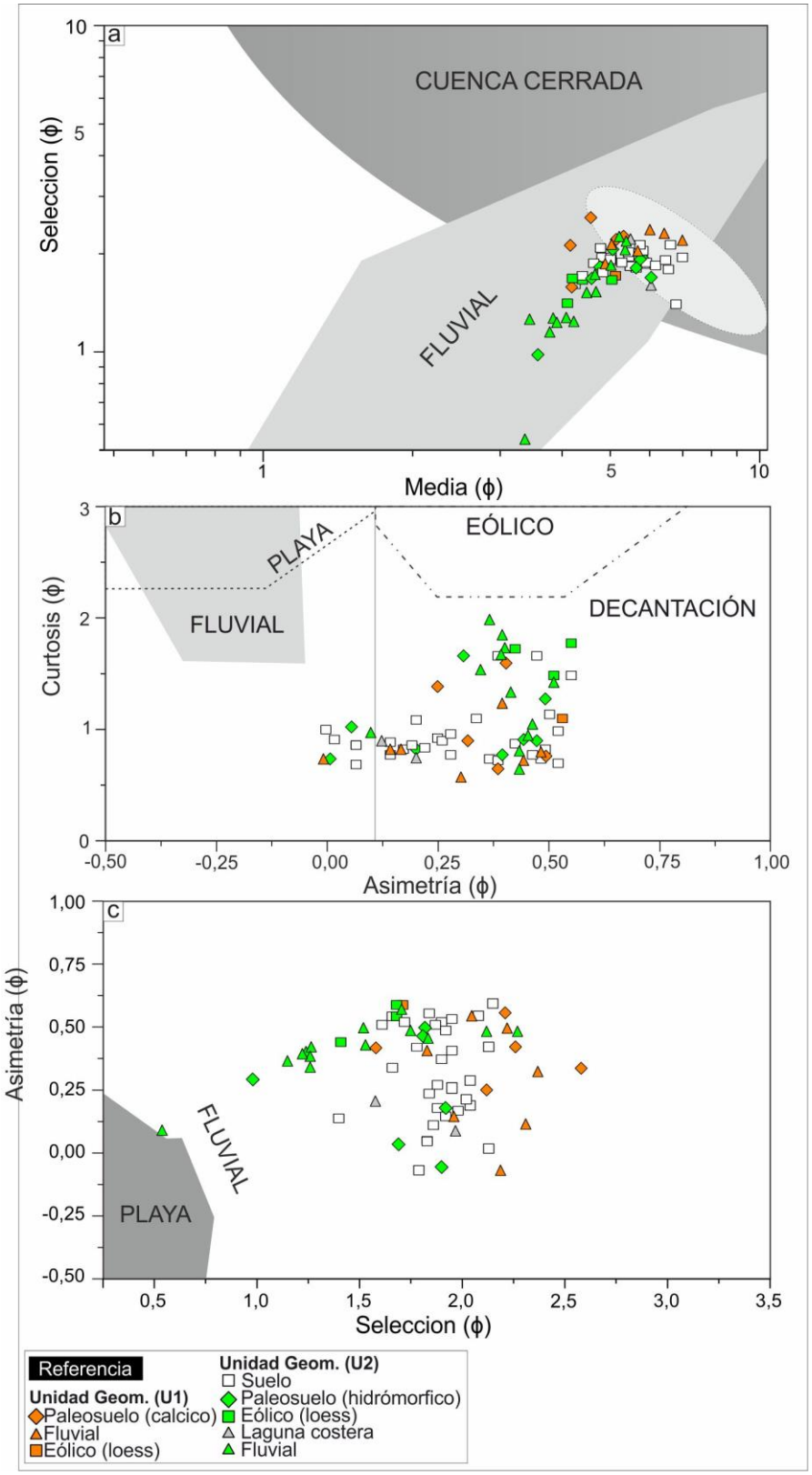


Figura 6.5. Diagramas bivariados donde se observa la relación entre los parámetros estadísticos. **a)** Media versus selección; **b)** asimetría versus curtosis; **c)** selección versus asimetría.

6.2. MINERALOGÍA

6.2.1. Caracterización mineralógica de la fracción arena

Las principales especies mineralógicas identificadas en los cortes delgados mediante microscopio petrográfico fueron: cuarzo, vidrio volcánico, minerales opacos, feldespato alcalino, plagioclasa, alteritas, litoclastos, augita, enstatita, epidoto, hornblenda, lamprobolita, diópsido y apatita (tabla 6.3). En forma muy minoritaria (< 0,1 %) se hallaron granate, olivino, mica, biotita, zircón y fluorita.

Cuarzo. Es el más más abundante, variable entre 21,3 % y 54,3 %; promedio 35,4 %. Cuarzo monocristalino y escasos ejemplares de cuarzo policristalino (siempre inferiores al 6,7 %) (figura 6.6a); redondeado a subredondeado. Su aspecto es generalmente limpio, si bien, dependiendo de la muestra, pueda verse englobado por una matriz carbonática producto de procesos postdepositacionales.

Vidrio volcánico. Sus concentraciones suelen variar considerablemente dependiendo de la muestra analizada entre un mínimo de 0,3% a un máximo de 31,6%; contenido promedio de 16,8% en el tamaño arena. En términos generales, existe cierta variación en la concentración del vidrio siendo menor en las muestras del sustrato mio-plioceno (promedio de 10,6%) y mayor en las muestras procedentes del relleno pleistoceno (promedio de 18,3%). En concordancia con lo propuesto por Teruggi (1957), se observan dos tipologías de vidrio volcánico: un incoloro denominado vidrio ácido (figura 6.6b) y uno color pardo-amarronado que el autor definió como vidrio básico (figura 6.6c).El vidrio ácido es mucho más abundante que el vidrio básico el cual nunca supera la concentración de 0,3%. La morfología del vidrio es variada, por lo general dominan las trizas, algunas en fragmentos muy angulosos, probablemente como remanentes de tabiques intravesiculares, y otras con formas de prismas alargados e irregulares con bordes angulosos y puntiagudos, con estructura fluidal y canalículos intercomunicados (figura 6.6b). Más detalle sobre la morfología del vidrio se propone a continuación (sección 6.4)

El estado de alteración es muy variable, indicando una mezcla de poblaciones distintas o, bien, la presencia de vidrios con características químicas diferentes y por lo tanto más o menos resistentes a los procesos de meteorización. Se observan fragmentos limpios a ligeramente alterados, material fino rellenando oquedades. Estos últimos pueden generar cierta birrefringencia que interfiere con el carácter isótropo del vidrio. En algunas muestras el vidrio presenta material birrefringente rodeando la estructura. En otros casos, este material rellena la forma del vidrio limitando el carácter amorfo a un solo sector (figura 6.6c y d).

Minerales opacos. Contenido variable entre 7,0 % y 20,6 %, con un promedio de 12,7 %.

Feldespatos potásicos. Presenta concentraciones variables entre 2% y 16,3 %, con un promedio de 9,6 %. Su variedad es casi exclusivamente de ortoclasa y escasas cantidades de microclino (figura 6.6e); redondeado a subredondeado; frecuentemente alterado con formación de pátinas arcillosas, tanto en los bordes como en la parte central de los cristales.

Plagioclasas. Varía en los rangos de 2 % al 15 %, con un promedio del 8,41 %. Los cristales son subeuhedrales a euhedrales con desarrollo de maclado polisintético (figura 6.6e). Muestran cierto grado de alteración en bordes y núcleos; presencia de arcillas como productos de alteración.

Alteritas. Con un contenido variable entre 2 % y 13 % (promedio de 6,5 %) se encuentran un grupo de minerales livianos intensamente alterados (alteritas, *sensu* Imbellone y Ferrer, 1980) que carecen de aquellas características que permiten el reconocimiento del mineral (*e.g.* colores de interferencia, maclas, birrefringencia). En términos generales preservan algún aspecto incoloro que permite reconocerlos (figura 6.6f); presentan diminutas alteraciones oscuras y pátinas de color pardo-rojizas, probablemente impregnaciones de óxidos e hidróxidos de hierro y minerales arcillosos producto de los procesos de alteración (figura 6.6f).

Litoclastos. Alcanzan el 1,07% y se dividen en dos tipos: litoclastos y volcaniclastos (figura 6.6e y f respectivamente). Abundan mayoritariamente los volcaniclastos, caracterizados por fragmentos de textura pilotáxica con cristales de plagioclasa, eventualmente piroxenos o anfíboles, en una pasta afanítica (figura 6.7a). Los litoclastos son muy escasos y se observan únicamente en los sedimentos fluviales mio-pliocenos (figura 6.7b). En clastos redondeados a moderadamente bien redondeados, de tamaño mayor con respecto a los volcaniclastos y de aspecto pelítico, probablemente vinculados a las pelitas aflorantes a lo largo del margen noreste de la cuenca de Claromecó (Formación Tunas).

Augita. Variable entre 0,3 y 16 %, con un promedio de 2,2 %. Se observa en prismas cortos y redondeados de color verde claro a casi incoloro, sin pleocroísmo, relieve alto, alta birrefringencia y ángulos de extinción entre 33° y 39° (figura 6.7c). No está afectada por alteración.

Enstatita. Contenido promedio de 1,5 % con máximos de 4,0 %. En fragmentos euhedrales y redondeados a subredondeados (figura 6.7 c). El pleocroísmo es de verde a verdoso-amarronado en la mayoría de los casos y de verde a un verde más pálido y rosado en los restantes casos. El relieve es alto, la birrefringencia de baja a media y extinción recta. En algunos trabajos realizados sobre sedimentos semejantes (*e.g.* Imbellone y Ferrer, 1980) se encuentran minerales de aspecto muy similar y definidos con el término intermedio de

hipersteno. En este trabajo, se consideran estos elementos como enstatita en su aspecto amplio y comprensivo de los términos intermedios, tal como lo sugiere Morimoto (1988).

Hornblenda. Variable entre 0,3 % y 2,3 %, con un promedio de 0,9 %. Presenta prismas alargados de relieve medio alto, de color verdoso y neto pleocroísmo hacia verdes oscuros. Su birrefringencia es medio alta con ángulos de extinción alrededor de los 20°.

Lamprobolita (hornblenda basáltica). Contenido entre 0,3 % y 1,3 % (promedio 0,6 %). En prismas alargados de color pardo-amarronado con pleocroísmo hacia marrón intenso (figura 6.7c). La birrefringencia es alta y presenta ángulo de extinción alrededor de los 10°.

Diópsido. Entre 0,3% y 0,6 % (promedio 0,4 %). Forma prismas cortos, color verde pálido, casi incoloro, con pleocroísmo sobre el verde amarillento y relieve alto (figura 6.7d). Su birrefringencia es medio-alta y muestra ángulos de extinción sobre los 40°.

Tabla 6.3. Concentración de minerales obtenido mediante conteo. Qtz: cuarzo monocristalino, Qtp: cuarzo policristalino, Pl: plagioclasa, Kfs: feldespato alcalino, Au: augita, En: enstatita, Di: diópsido, Horn: hornblenda, Lam: lamprobolita, Ep: epidoto.

Muestras	Cuarzo			Vidrio			Pl	Kfs	Au	En	Di	Hornblenda		Ep	Opacos	Alteritas	Volcaniclasto	Otros
	Qtz	Qtp	Tot	Ácido	Básico	ToT						Horn	Lam					
A07	36,7	2,3	39	19,3	-	19,3	12,0	6,0	0,6	1,0	-	0,3	0,3	0,6	12,0	2,6	-	0,1
A01	26,6	-	26,6	24,7	-	24,7	5,6	14,0	0,6	0,3	-	0,6	0,3	1,0	13,3	5,0	-	0,6
A02	33,6	-	33,6	17,0	0,3	17,3	8,0	9,3	1,6	2,0	0,3	0,3	-	1,0	16,3	3,0	-	-
A03	32,0	-	32	26,0	-	26,0	7,0	5,3	1,6	0,3	-	0,3	-	0,6	15,0	4,3	-	0,6
A04	39,0	-	39	13,7	-	13,6	6,0	5,3	1,0	0,7	0,3	0,6	0,6	1,3	20,6	3,0	-	0,3
A06	40,6	-	40,6	11,0	0,3	11,3	9,6	20,0	2,0	2,0	0,3	-	0,3	1,3	8,6	3,6	-	0,2
CL05	19,7	1,7	21,3	29,3	1,0	29,3	4,6	17,0	1,1	1,7	-	0,3	1,0	2,0	8,0	10,0	3	0,3
DLG11	40,6	-	40,6	1,0	0,3	1,3	8,0	13,6	3,0	2,0	-	2,0	0,3		18,0	3,0	1,6	-
DLG12	54,3	-	54,3	0,3	-	-	9,0	10,6	1,0	1,0	-	1,3	0,3	0,3	14,6	4,3	-	-
DLG14	44,3	-	44,3	15,7	0,3	16,0	7,6	7,0	2,0	0,7	-	1,0	-	1,0	13,6	6,3	-	-
DLG15	40,6	-	40,6	8,3	1,0	9,3	8,6	16,3	4,3	0,7	0,3	1,6	1,0	0,6	10,0	3,3	1,6	-
LIN 22	32,0	-	32	25,0	-	25,0	9,0	8,0	2,0	-	0,6	2,0	-	2,0	7,0	8,0	-	2,0
LIN 23	40,0	-	40	22,0	-	22,0	14,0	9,0	1,0	-	-	1,0	-	1,0	8,0	2,0	-	1,0
TA02	23,6	-	23,6	22,0	1,0	23,0	4,6	17,0	2,3	2,3	-	0,3	0,6	1,0	12,6	11,3	-	1,0
TA09	31,0	-	31	26,3	-	26,3	2,0	12,0	0,3	1,3	0,3	1,0	1,3	1,3	14,3	7,3	-	-
TA11	32,6	-	32,6	20,7	0,7	21,3	7,0	12,3	0,6	2,7	0,3	0,6	-	1,6	11,6	9,0	-	0,3
TA14B	28,6	-	28,6	5,0	1,0	6,0	6,3	11,0	2,3	2,3	-	0,6	0,6	-	9,3	6,0	3,9	0,3
TB11	29,0	2,7	31,7	18,7	1,3	20,0	11,3	9,6	1,6	0,7	0,3	1,6	1,0	0,6	9,3	5,6	3,6	0,3
TB12	33,0	6,7	39,7	20,0	-	20,0	11,6	5,3	1,6	0,0	-	0,3	-	0,3	10,0	5,3	3,6	0,3
TB13	34,3	2,3	36,7	7,0	0,3	7,3	9,3	8,3	2,0	4,0	-	1,3	0,6	2,0	13,6	6,3	0,6	-
TB14	35,7	3,3	39	13,0	-	13,0	11,6	8,3	1,0	2,0	-	1,0	0,3	1,3	10,6	7,0	2	1,0
TR13	32,0	1,3	33,3	20,7	0,3	21,0	9,0	11,6	0,6	2,3	-	0,6	0,6	2,3	9,0	6,3	4,3	2,0
TR14	27,6	-	27,6	12,3	1,0	13,3	10,3	6,0	3,6	1,7	-	2,3	0,6	0,3	18,6	11,3	1	0,6
TR21	26,7	3,3	30	7,0	-	7,0	15,6	10,3	2,0	2,0	-	-	-	-	17,3	10,6	1,6	-
TR22	37,3	-	37,3	9,3	-	9,3	8,3	8,0	1,3	-	0,3	-	-	1,0	12,3	13,6	-	0,3
TR23	33,3	5,3	38,7	3,0	-	3,0	12,0	9,3	3,0	2,3	-	0,3	0,6	0,6	20,3	7,6	1	0,3
V21	41,0	2,7	43,7	11,0	-	11,0	5,6	5,0	1,0	1,0	-	0,3	0,3	-	17,0	9,3	1,2	0,3
V22	34,0	-	34	31,0	0,7	31,6	2,0	2,6	16,0	1,3	-	2,0	-	1,0	9,3	5,0	-	-
V23	27,3	6,7	34	21,6	-	21,6	11,3	8,0	1,6	0,7	-	-	1,0	0,3	8,0	8,0	5	-
Promedio	**34,0**	**3,5**	**35,4**	**15,9**	**0,7**	**16,8**	**8,5**	**9,9**	**2,2**	**1,5**	**0,3**	**0,9**	**0,6**	**1,1**	**12,7**	**6,5**	**2,4**	**0,6**

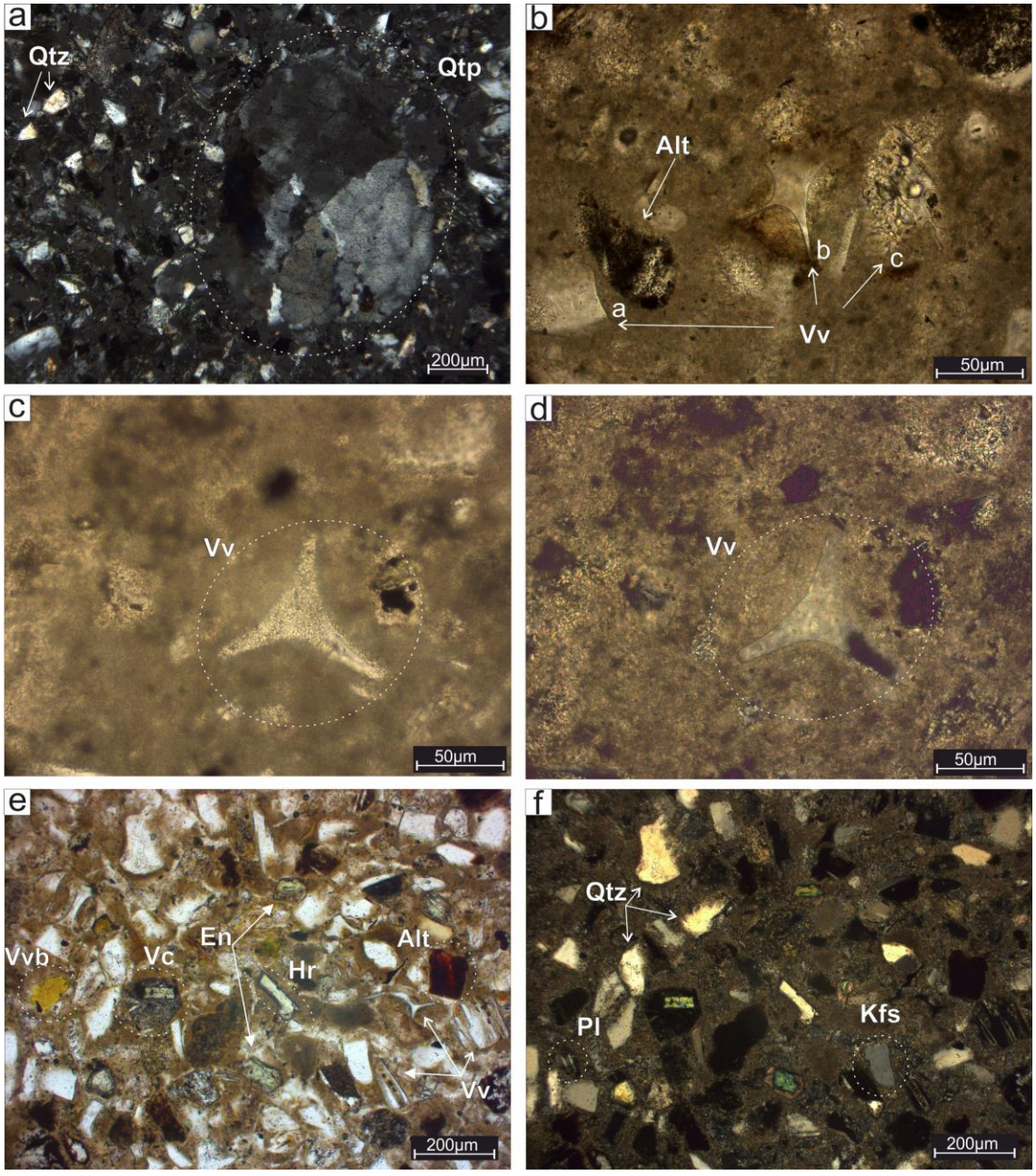


Figura 6.6. Microfotografías de componentes minerales. **a)** Cuarzo monocristalino (Qtz) y policristalino (Qtp); **b)** Trizas de vidrio volcánico de varias morfologías y en varios estadios de alteración; **c)** Vidrio volcánico alterado parcialmente sustituido por material birrefringente; **d)** Imagen anterior con nicoles cruzados; **e)** Vidrio basáltico (Vvb), volcaniclastos (Vc), enstatita (En), hornblenda (Hr), alterita (Alt) y trizas de vidrio volcánico (Vv) en muestra sin nicoles cruzados; **f)** Imagen anterior con nicoles cruzados: cuarzo (Qtz) y feldespato alcalino (Kfs); plagioclasa (Pl);.

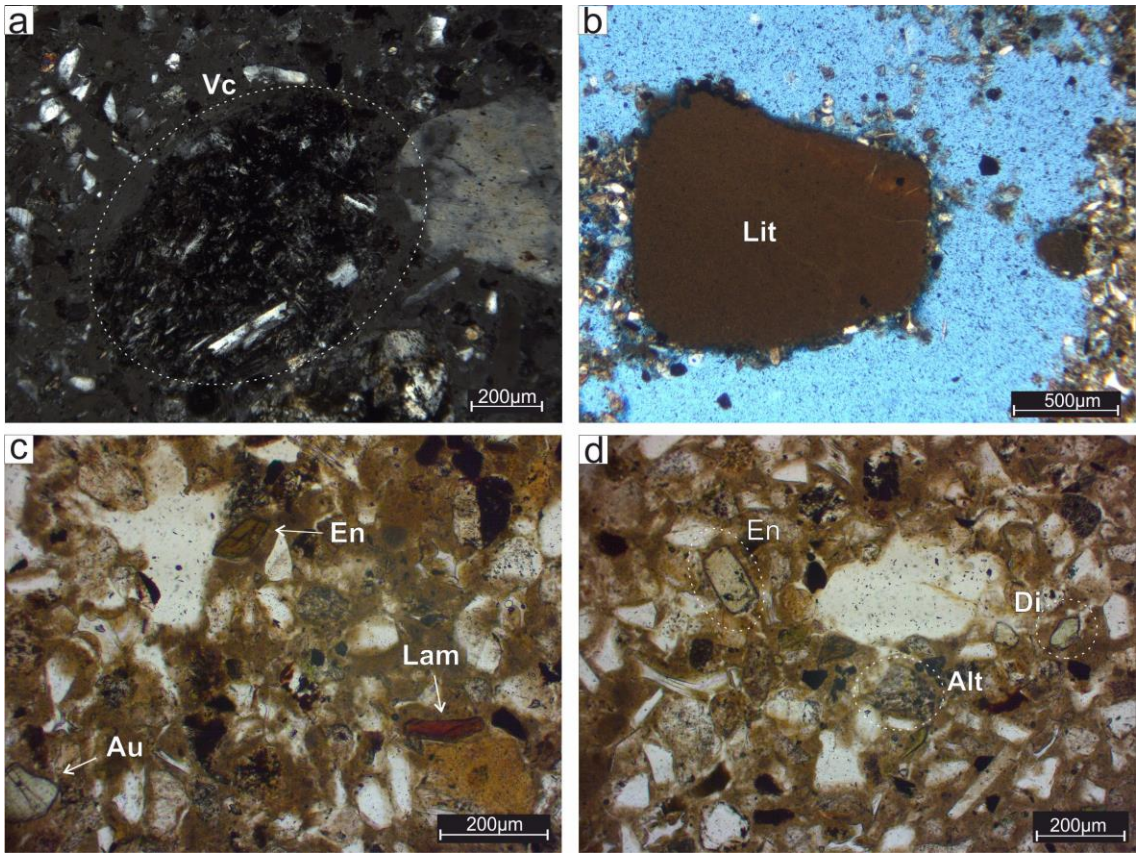


Figura 6.7. Microfotografía de componentes minerales. **a)** Volcaniclasto (Vc); **b)** Litoclasto (Lit); **c)** enstatita (En), augita (Au) y lamprobolita (Lam); **d)** Enstatita (En), diópsido (Di) y alterita (Alt).

6.2.2. Estudio semicuantitativo de la mineralogía en roca total

Los análisis de Difractometría de Rayos X (DRX) mostraron la presencia de 22 especies minerales en distintos grados de abundancia (tabla 6.4).

- *Muy abundante (>50%).*En línea general ninguno de los minerales sobrepasa el límite de 50 %. Sin embargo, la suma de las varias especies identificadas dentro de la serie de la plagioclasa pueden alcanzar un contenido de 56% en diversas muestras. En un solo caso donde se midió una ceniza volcánica retrabajada (muestra SC1), la albita puede alcanzar contenidos de hasta el 53 %. Otra muestra de ceniza (TR21C) presenta contenidos semejantes, en el orden del 48 %. Estos resultados son coherentes con la composición mineralógica de la fracción vítrea del tipo dacitica-riodacitica (Heiken y Wohletz, 1985).
- *Abundante (25-50 %).* la andesina (promedio de $\sim$ 27,7%) y la anortita (promedio de $\sim$ 25 %).

- *Moderado (15*-25 %). Albita (promedio de ∼ 24,9 %), la anortoclasa (promedio de ∼22,8 %) y la sanidina (promedio de ∼ 15 %).
- *Escaso (5*-15 %). Cuarzo (promedio de ∼ 11,5%), ortoclasa (promedio de ∼ 5,5%), carbonato de Ca en forma de calcita (promedio de ∼ 12,1 %), enstatita (promedio de ∼6,5%), hornblenda (promedio de ∼ 5 %) y los argilominerales (promedio de ∼ 11,2 %).
- *Muy escaso (1-5%).* Augita (promedio de ∼ 4,1 %), diópsido (promedio de ∼ 3,8 %), epidoto (promedio de ∼ 4,5 %), hedenbergita (promedio de ∼ 3,9 %), olivino en los términos de fayalita y forsterita (promedio de ∼ 4,5 %), ferrosilita (promedio de ∼ 3,9 %), magnetita (promedio de ∼ 1,2 %) y la suma de otros óxidos de hierro como hematita y maghemita (promedio de ∼ 1,6 %).
- *Trazas (<1 %).* Goethita, clinoptilolita u otros minerales del grupo de la ceolitas (más enriquecidas en sodio).

Si se comparan los porcentajes de las especies minerales establecidas mediante conteo (fracción psamitica) y mediante DRX (roca total), se pueden apreciar variaciones relativamente acentuadas en el contenido de determinadas especies (figura 6.8).

Las diferencias más sensibles se observan en el contenido de la plagioclasa que, mediante DRX supera el 50 %, mientras que mediante conteo no alcanza el 10 %. Esta diferencia puede estar asociada a varias razones, entre ellas, el tipo de análisis y el error que conlleva cada uno en términos cuantitativos. Otra razón puede vincularse a la presencia de alteritas cuya mineralogía está obliterada debido a la falta de propiedades ópticas, pero que quizás presenten propiedades cristalográficas identificables mediante DRX.

Sin embargo, la fracción modal limo, la más abundante en los sedimentos analizados, no puede analizarse mediante conteo debido al tamaño de partícula. Según Teruggi (1957), el loess pampeano, en esta misma fracción modal, puede alcanzar un contenido de vidrio volcánico de hasta el 60% y presenta una composición mayoritariamente feldespática sódica. Es posible por lo tanto que la diferencia observada entre las dos mediciones pueda estar asociada a la fracción vítrea presente en la fracción limo.

El contenido de minerales opacos, al igual que la plagioclasa, muestra diferencias sensibles entre las técnicas usadas (figura 6.8). Los opacos cuantificados mediante conteo son 4 veces más abundantes que los óxidos definidos mediante DRX. Es posible que en el primer caso la sobreestimación esté dada por una mayor participación de óxidos amorfos que, considerando el bajo índice de cristalinidad, no serían detectados mediante DRX.

Tabla 6.4. Análisis semicuantitativos de sedimento en roca total. An: anortita; And: andesina; Ab: albita; ANC: anortoclasa; San: sanidina; Or: ortoclasa, He: hedenbergita, Au: augita, Di: diópsido; En: enstatita; Fer: ferrosilita; Ho: hornblenda; Ep: epídoto; Fa: fayalita; Fo: forsterita; Mag: magnetita.

Muestra	Qz	Plagioclasas				Feldespatos alcalinos				Calcita	Clinopiroxenos				Ortopiroxeno			Ho	Ep	Olivina		Mag	Oxidos	Arcillas
		An	And	Ab	Tot	Anc	San	Or	Tot		He	Au	Di	Tot	En	Fer	Tot			Fa	Fo			
A01	7	20	14	16	50	-	-	7	7	-	-	-	4	4	12	-	12	-	-	-	-	-	-	4,3
A03	10	-	32	27	59	-	-	5	5	3	-	-	4	4	6	-	16	-	-	-	-	-	-	14,4
A04	17	19	-	16	35	-	-	3	3	11	9	-	5	14	4	-	4	-	2	-	-	1	-	13,6
A05	12	-	24	19	43	-	-	5	5	-	-	-	-	10	8	-	8	-	1	-	-	-	2	17,1
A06	11	17	25	21	63	-	-	6	6	1	-	3	2	5	-	2	2	-	-	-	-	-	2	13,1
A07	11	-	25	22	47	19	-	6	25	1	2	6	7	15	-	-	-	-	-	-	-	-	1	9,7
CL05	14	26	28	22	76	-	-	3	3	-	1	2	2	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
CL10	9	28	-	23	51	-	-	5	5	20		4	4	8	6	-	6	-	-	-	-	-	-	12,9
CL07	1	32	-	-	32	-	-	1	1	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,6
CL11	10	35	-	36	71	-	-	4	4	-	-	3	2	5	4	6	10	-	-	-	-	-	-	2,4
DLG_4BT	14	22	-	31	53	-	11	-	11	-	-	-	7	7	-	9	9	-	-	-	-	-	-	16,2
DLG1	18	-	-	36	36	29	-	-	29	-	9	-	8	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,3
DLG13	6	19	21	15	55	22	-	6	28	-	-	2	-	2	9	-	9	-	-	-	-	1	-	11,7
DLG4	30	-	-	44	44	26	-	-	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,9
DLG9	1	20	-	15	35	-	19	-	19	**63**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,4
GC04	12	20	26	23	69	-	-	-	-	2	3	5	3	11	6	-	6	-	-	-	-	-	-	10,7
GC05	9	26	-	19	45	17	-	-	17	7	9		2	11	5	-	5	7	-	-	-	-	-	10,5
L03B	20	-	-	46	46	-	-	-	0	1	5	1	1	7	-	-	-	9	-	6	-	3	2	19,2
L04A	7	22	22	16	60	10	-	4	14	-	-	-	3	3	4	-	4	1	-	1	-	-	-	13,2
L07B	11	-	30	26	56	15	-	5	20	1	2	-	3	5	8	-	8	-	-	-	-	-	-	9,8
L06BC	8	23	29	21	73	-	-	-	-	1	3	4	2	9	6	2	8	-	-	-	-	-	-	12,4
L05Bt	13	22	-	19	41	17	-	-	17	-	5	-	-	5	9	3	12	-	-	-	3	-	-	18,0
LIN22	10	-	38	30	68	-	-	9	9	-	-	7	-	-	-	-	-	5	-	-	-	1	-	6,5
S03	10	34	21	16	71	-	-	-	-	-	-	4	4	8	9	2	11		-	-	-	-	-	6,6
S01	13	18	22	16	56	-	-	5	5	-	-	4	4	8	5	-	5	3	-	-	1	-	-	5,8
TA05	6	41	25	20	86	-	-	-	-	-	1	-	3	4		-	-	-	-	1		-	-	7,7
TA01	12	22	24	18	64	-	-	6	6	-	-	-	3	3	2	-	2	-	-	-		-	1	4,1
TA03	9	-	34	25	59	-	-	6	6	17	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-		-	-	7,5
TA02	15	-	40	26	66	-	-	13	13	-	-	-	6	6	-	-	-	-	-	-		-	-	4,6
TA06A	17	18	-	20	38	-	-	4	4	-	1	1	5	7	11	3	14	4	4	-	1	-	-	7,8
TA06AB	11	27	-	30	57	-	-	-	-	2	4		4	8	3	-	3	-	-	-		-	-	10,4
TA06B	17	-	43	28	71	-	-	10	10	-	1	3	2	6	-	-	-	-	-	4	1	1	3	13,1
TA09	16	39	-	27	66	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	2	1	-	8,2
TB14A	9	32	20	14	66	12	-	4	16	-	-	-	-	3	6	-	6	-	-	-	-	-	-	13,9
TB14B	15	15	19	15	49	-	-	7	7	-	-	2	1	3	6	-	6	-	-	-	-	1	1	7,0
TB13	13	-	33	26	59	-	-	5	5	2	4	-	-	4	9	-	9	-	-	-	-	-	-	17,8
TB12	12	-	32	25	57	-	-	6	6	2	-	5	3	8	-	-	-	-	-	-	-	1	1	12,0
TB11	10	25	30	25	80	-	-	3	3	-	-		5	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8
TB13K	11		34	28	62	-	-	-	-	6	-	4	4	8	-	-	-	-	-	-	-	-	1	17,8
TR23	7	19	-	18	37	-	-	6	6	40	-	5	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,1
TR21C	5	-	-	48	48	43	-	-	43	-	-	5	3	8	-	-	-	-	-	-	-	1	-	12,1
TR14	17	34	-	25	59	-	-	-	-	2	-	8	-	8	8	-	8	6	-	-	-	-	-	7,5
TR13	14	24	28	25	77	-	-	-	-	-	-	-	3	3	5	-	5	-	-	-	1	-	-	9,5
SC1	5	-	-	53	53	41	-	-	41	-	-	-	-	-	4	-	4	-	-	-	-	-	-	7,2
Promedio	**11,5**	**25,0**	**27,7**	**24,9**	**56,6**	**22,8**	**15,0**	**5,5**	**12,1**	**12,1**	**3,9**	**3,9**	**3,7**	**6,9**	**6,5**	**3,9**	**7,4**	**5,0**	**3,0**	**3,0**	**1,5**	**1,2**	**1,6**	**11,1**

A modo de síntesis, se agrupan los datos de DRX con el conteo de la fracción vítrea para realizar estimaciones sobre la base de los ambientes sedimentarios definidos (tabla 6.5). Se observa de esta manera que en el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío, las mayores variaciones en los ambientes de sedimentación se observa en el contenido de vidrio volcánico que pasa de elemento traza en los ambientes eólico a escaso en los ambientes fluviales y los paleosuelos cálcicos. Tanto cuarzo como plagioclasas, feldespatos alcalinos, clinopiroxenos y ortopiroxenos no muestran variaciones significativas en términos de abundancia relativa dentro de los tres ambientes. La calcita por su parte aumenta drásticamente en los paleosuelos cálcicos. Los argilominerales son abundantes en los ambientes eólicos y escasos en los ambientes fluviales y en los paleosuelos cálcicos.

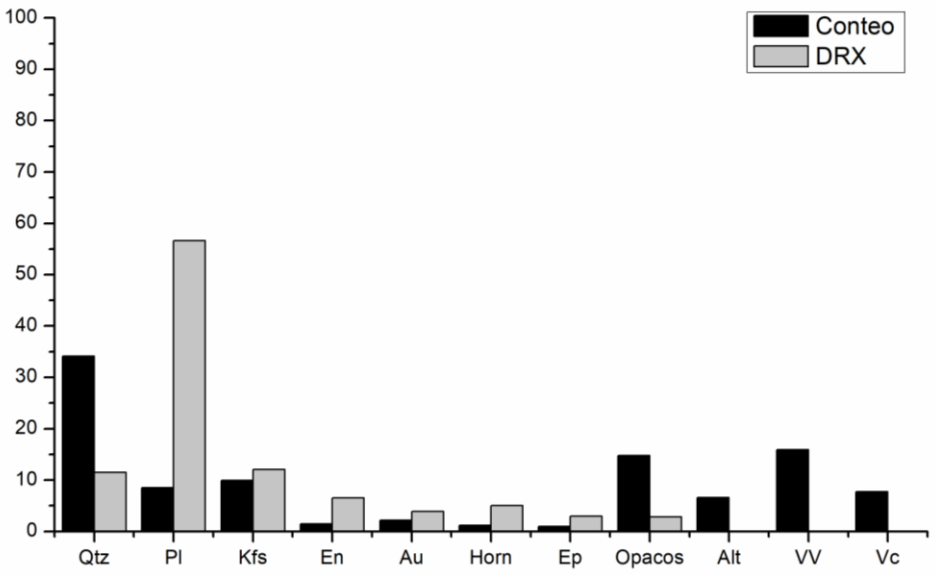


Figura 6.8. Comparación entre las concentraciones de especies minerales determinadas mediante conteo y DRX.

En el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, el vidrio volcánico es moderado en los ambientes fluviales y en los paleosuelos hidromórficos mientras que es escaso en suelos y en los ambientes eólicos (loess). En los depósitos de laguna costera holocena el vidrio no se determinó. El cuarzo se mantiene en el rango de escaso en todos los ambientes sedimentarios menos en la laguna costera donde presenta una abundancia del orden de traza a muy escaso. Las plagioclasas son de moderadas a abundantes en todos los ambientes. Los mayores contenidos (sumatoria de las plagioclasas) se observan en los paleosuelos hidromórficos, mientras que disminuyen drásticamente en la laguna costera. Los feldespatos alcalinos no muestran variaciones significativas dentro de la especie de la ortoclasa, sin embargo se

observan contenidos anómalos en los ambiente eólicos y en los horizontes de los suelos. La calcita es muy abundante en la laguna costera mientras que es muy escasa en los suelos, en el resto de los ambientes es escasa. El resto de los minerales no muestra variaciones significativas. Los óxidos de Fe (*e.g.* magnetita, goethita, hematita), por su parte muestran un leve incremento en los horizontes A y B y en los paleosuelos hidromórficos.

Las metodologías hasta aquí utilizadas no logran arrojar mayor información al respecto, por lo que se requiere de metodologías específicas orientadas a identificar óxidos e hidróxidos de Fe y a definir las posibles relaciones geoquímicas con el As**.** Para esto, se requiere una aproximación de mayor escala de detalle.

Tabla 6.5. Estimación de las concentraciones minerales mediante conteo (vidrio volcánico) y DRX (resto de los minerales). VV: vidrio volcánico definido mediante conteo; Qz: cuarzo; An: anortita; And: andesina; Ab: albita; Anc: anortoclasa; San: sanidina; Or: ortoclasa, He: hedenbergita, Au: augita, Di: diópsido; En: enstatita; Fer: ferrosilita; Ho: hornblenda; Ep: epídoto; Fa: fayalita; Fo: forsterita; Mag: magnetita; Ox: óxidos como goethita y hematita.

Ambientes sedimentarios	VV	Qz	Plagioclasas			K-Feldespatos			Calcita	Clinopirox			Ortopirox		Ho	Ep	Olivina		Mag	Ox	Arcillas
			An	And	Ab	Anc	San	Or		He	Au	Di	En	Fer			Fa	Fo			
Unidad gemorfológica U2: subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno																					
Horizonte A	15	13	22	25	21	15	-	5	2	2	5	4	7	3	4	4	1	1		2	10
Horizonte B	11	14	22	32	27	16	11	6	1	3	3	3	8	5	9	1	1	2	2	2	15
Paleosuelo *	20	12	31	30	25	-	-	5	8	5	4	3	5	6		4	1	2	1	1	11
Eólico (loess)	12	7	27	30	20	-	17	9	7		6	4	9	2	5				1		15
Laguna costera	-	1	32	-	-	-	-	1	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12
Fluvial	23	11	23	29	23	-	-	6	10	1	2	4	7	-	-	-	-	-	-	1	6
Unidad gemorfológica U1: subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío																					
Paleosuelo **	11	10	22	20	16	12	-	6	40	-	4	3	6	-	-	-	-	-	1	1	12
Fluvial	9	12	19	22	22	26	-	6	-	9	3	6	7		3			1	1		11
Eólico (loess)	1	14	20	-	15	-	19	-	6	-	3	-	2	-	2	-	-	-	-	-	31

6.2.3. Estudio semicuantitativo de la mineralogía en la fracción pelítica

Mediante DRX se identificaron seis especies de argilominerales cuyas abundancias relativas se indican a continuación:

- *Abundante (25-50 %).* Interestratificados de illita/esmectita (promedio de ∼ 30 %) (tabla 6.6). Su pico de máxima intensidad se presenta alrededor de los 13 Å. Cuando la muestra es glicolada este pico se desdobla en dos, uno alrededor de 17Å y el otro en 10 Å. En la muestra calcinada, el pico de los interestratificados illita/esmectita colapsa. El índice de cristalinidad es muy bajo y caracterizado por picos débiles y amplios.
- *Escaso (5-15 %). E*smectita (promedio de ∼ 13,9 %); illita (promedio de ∼ 9,6 %). La esmectita presenta su pico de mayor intensidad entre los 13 y 17 Å (001), desplazándose hacia los 17 Å en la muestra glicolada. Pueden observarse otros picos de menor intensidad en 8,5 Å, 5,6Å y 3,5 Å (figura 6.9a). El índice de cristalinidad de la esmectita varía considerablemente. En términos generales se observa cierta

congruencia con la edad relativa de los sedimentos. En este sentido los picos suelen ser débiles y amplios en los suelos actuales y sedimentos recientes (Pleistoceno tardío-Holoceno), mientras que resultan más estrechos y de mayor intensidad en los sedimentos más antiguos (Mio-Plioceno). La illita, por su parte, presenta el pico de mayor intensidad alrededor de los 10 Å (001) y otros dos de menor intensidad en 5 Å (002) y 3,3 Å (003) (figura 6.9b). Los mismos no se alteran en las muestras glicoladas y calcinadas. En la mayoría de los casos se la observa formando parte de interestratificados con la esmectita.

- *Muy escaso (1-5 %).* Caolinita (promedio de ∼ 1,2 %), clorita (promedio de ∼ 1,4%) y ceolita. La caolinita y la clorita presentan un pico de máxima intensidad muy parecido alrededor de 7,16 Å (001) y 7,10 (002) Å respectivamente (figura 6.9). Dada la baja concentración que presentan estos argilominerales, su reconocimientos se establece mediante la ubicación del pico (002) para la caolinita y (004) para la clorita, que se disponen en 25,1° 2θ (3,55 Å) y 24,9° 2θ (3,58 Å). En el grupo de las ceolitas, se reconoció la clinoptilolita con un pico de máxima intensidad en 8,9Å (figura 6.9). La misma se detectó solo en la mitad de las muestras (48,1 %) asociada a suelos y paleosuelos (paleosuelos hidromórficos) del subciclo Pleistoceno-Holoceno.

En términos generales, estos resultados concuerdan con los valores promedio de contenido de arcilla para el registro del Cenozoico tardío de la provincia de Buenos Aires (Camilion, 1993 y referencias alli citadas). En la Aloformación Punta San Andrés los valores son semejantes, con una mayor abundancia de los términos interestratificados (illita-esmectita), seguidos por illita y esmectita (Beilinson, 2012).

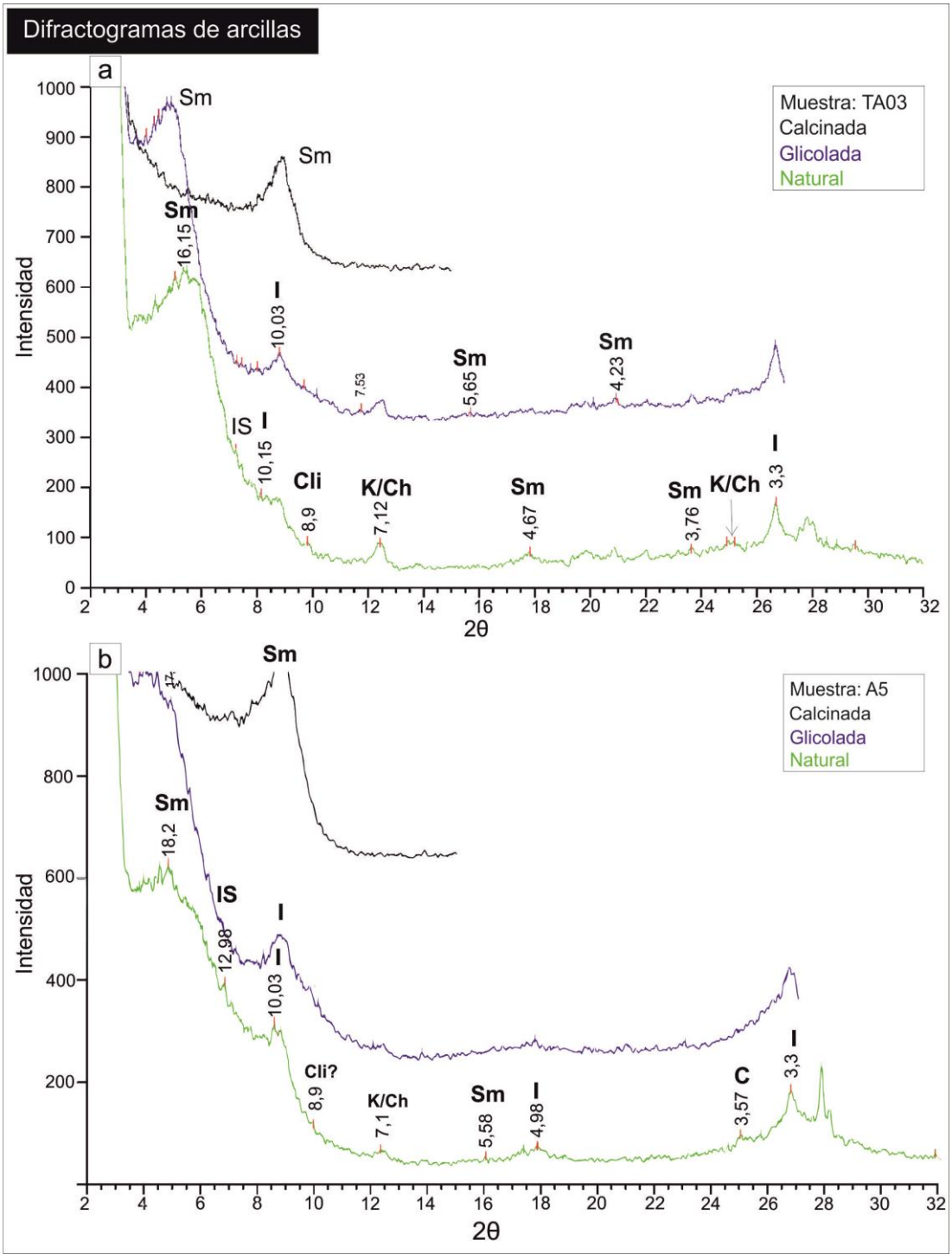


Figura 6.9. Ejemplos de difractogramas de AO con los principales picos observados. **a)** Muestra TA03; **b)** muestra A5. El resto de los difractogramas se encuentran en el anexo III: difractogramas.

Tabla 6.6. Análisis semicuantitativos de los principales argilominerales presentes. I: illita, Sm: esmectita, IS: interestratificados illita/esmectita: Zeo: ceolita, K: caolinita, Cl: clorita.

Muestra	I	Sm	IS	I+IS	Sm+IS	Zeo	K+Cl	K	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
A4	12,6	14,4	22,6	35,1	37,0	2,9	2,1	0,9	1,2
A5	17,9	13,0	26,8	44,7	39,8	0,4	1,5	0,8	0,7
CL03	8,3	16,4	18,2	26,5	34,7	1,7	3,0	1,2	1,8
CL07	1,6	22,7	5,7	7,3	28,3	0,8	0,6	0,3	0,3
CL10	3,8	21,0	7,6	11,4	28,6	1,5	1,5	0,7	0,8
CL12	5,8	6,6	56,4	62,2	63,0	-	5,8	2,6	3,2
CL13	4,2	19,2	15,6	19,8	34,8	1,9	0,7	0,3	0,4
CL21	3,3	12,9	33,1	36,4	46,0	4,0	4,0	2,2	1,8
DLG01	11,5	13,6	28,8	40,4	42,5	-	2,6	1,4	1,2
DLG09	4,9	13,4	39,0	43,9	52,4	-	1,2	0,6	0,6
DLG11	6,5	17,4	18,7	25,2	36,2	-	2,5	1,4	1,1
DLG13	7,3	10,7	40,9	48,2	51,6	-	4,5	1,3	3,2
DLG4A	20,2	3,6	62,8	83,1	66,4	-	1,4	0,4	0,9
DLG4BT	17,1	12,4	30,2	47,3	42,6	-	1,6	0,7	0,9
GC04	12,8	8,4	43,2	56,0	51,6	-	5,2	2,6	2,6
GC05	6,0	18,7	15,0	21,0	33,7	-	2,1	0,9	1,2
MR1B	10,0	15,9	23,8	33,8	39,7	-	1,3	0,6	0,7
PM1	4,8	4,8	67,3	72,1	72,1	5,5	1,5	0,9	0,6
S01	6,7	16,3	21,5	28,2	37,8	-	3,4	1,8	1,6
S02	13,7	10,4	38,4	52,1	48,8	1,6	2,4	1,2	1,2
TA03	5,5	20,5	6,5	12,0	27,0	-	2,9	1,5	1,4
TA06A	13,7	11,5	31,7	45,3	43,2	1,9	3,4	1,1	2,3
TA06B	11,9	16,1	21,0	32,9	37,0	0,5	1,2	0,6	0,6
TR1A	11,1	12,1	33,3	44,4	45,4	1,3	2,9	1,5	1,5
TR23	4,6	15,6	30,3	34,9	45,9	-	1,3	0,6	0,7
V23	6,4	8,8	51,1	57,4	59,9	3,4	1,9	1,3	0,6
TR21	5,8	17,6	19,4	25,2	37,1	-	2,2	0,8	1,3
Promedio	***8,8***	***13,9***	***30,0***	***38,8***	***43,8***	***1,0***	***2,4***	***1,1***	***1,3***

Desde el punto de vista de los ambientes sedimentarios (tabla 6.7), en el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío la mayor abundancia de illita se observa en los ambientes fluviales así como los interestratificados de illita/esmectita. La esmectita por su parte es abundante en los depósitos eólicos (loess). La clorita y la caolinita no varían significativamente en los ambientes observados. Las ceolitas se observan solo en los ambientes fluviales.

En el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, la illita es más abundante en los horizontes B de los suelos actuales, seguidos por los horizontes A y los paleosuelos hidromórficos. La esmectita es más abundante en estos últimos y en los depósitos de laguna costera. Estos dos ambientes presentan esmectita con índices de cristalinidad muy diferentes, pues en los paleosuelos hidromórficos es muy bajo y *viceversa* en la laguna costera. El contenido en clorita

y caolinita es de traza a muy escaso en todos los ambientes, siendo menor en los ambiente de laguna costera y mayor en los ambientes eólicos (loess). Las ceolitas, por su parte, son traza en la mayoría de los ambientes sedimentarios, con excepción de los paleosuelos hidromórficos y de los ambientes fluviales donde alcanzan la categoría de muy escaso.

Tabla 6.7. Contenido semicuantitativo de argilominerales en los ambientes sedimentarios de la cuenca del arroyo Claromecó. VV: vidrio volcánico determinado por conteo. I: illita, Sm: esmectita, IS: interestratificados de illita/esmectita, K: caolinita, Cl: clorita, Ceo: ceolita.*: paleosuelo hidromórfico; **: paleosuelo cálcico.

Unidad geomorfológica U2: subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno							
Ambiente sedimentario	**VV**	**Arcillas**					
		I	Sm	IS	K	Cl	Ceo
Horizonte A	15,3	12,7	11,5	35,7	1,0	1,5	0,8
Horizonte B	11,2	14,9	12,5	30,3	1,2	1,2	0,2
Paleosuelo *	20,0	8,2	17,7	15,1	0,8	1,0	2,2
Eólico (loess)	11,5	6,5	15,1	20,9	1,7	1,6	-
Laguna costera	-	1,6	22,7	5,7	0,3	0,3	0,8
Fluvial	23,1	5,1	15,1	26,6	1,7	1,7	1,2
Unidad geomorfológica U1: subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío							
Paleosuelo **	11,15	4,6	15,6	30,3	0,6	0,7	-
Fluvial	8,8	8,3	12,4	36,3	1,1	1,3	0,8
Eólico (loess)	-	6,5	17,4	18,7	1,4	1,1	-

6.3. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN DE LA FRACCIÓN VÍTREA

El análisis sobre partículas separadas de vidrio volcánico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) señaló la presencia de trizas de diferentes tamaños y formas. Desde un punto de vista granulométrico, los tamaños predominantes de las trizas varían entre el limo fino y el limo grueso. Sin embargo, también se identificaron partículas de tamaños mayores (arenas finas). Morfológicamente las trizas pueden ser pumíceas prismáticas, vesiculares y fluidales o bien septos y tabiques de vesículas mayores (figura 6.10). La mayoría de estas partículas está cubierta por una delgada capa de material fino en forma de escamas o, más en general, de impurezas irregulares y caóticas adheridas en la superficie del vidrio.

El análisis de microsonda se realizó en varios sectores de diversas trizas seleccionadas. Se individualizó una superficie limpia de impurezas, la microsonda determinó una composición predominantemente silícea con una escasa presencia de otros elementos mayoritarios como K, Na, Mg y Al (figura 6.10e). En cambio, en otros sectores donde se observaron fragmentos escamosos adheridos a la superficie, la microsonda arrojó una composición silícea con un leve enriquecimiento en Al, K, Na y en menor medida Mg (figura 6.10f). Estos últimos podrían indicar tanto variaciones composicionales dentro de los granos vítreos como la presencia de esmectita o de clinoptilolita. Desde un punto de vista

estequiométrico, la relación Si:Al parecería más compatible con una ceolita de la serie clinoptilolita-heulandita con una relación 5:1, que con arcillas de la serie de la esmectita con una relación 1(2):1. En el campo de las ceolitas sedimentarias, la clinoptilolita-heulandita se forma más fácilmente debido a que no precisa enriquecerse en álcalis, como es el caso de la analcima o la fillipsita (Teruggi y Andreis, 1963).

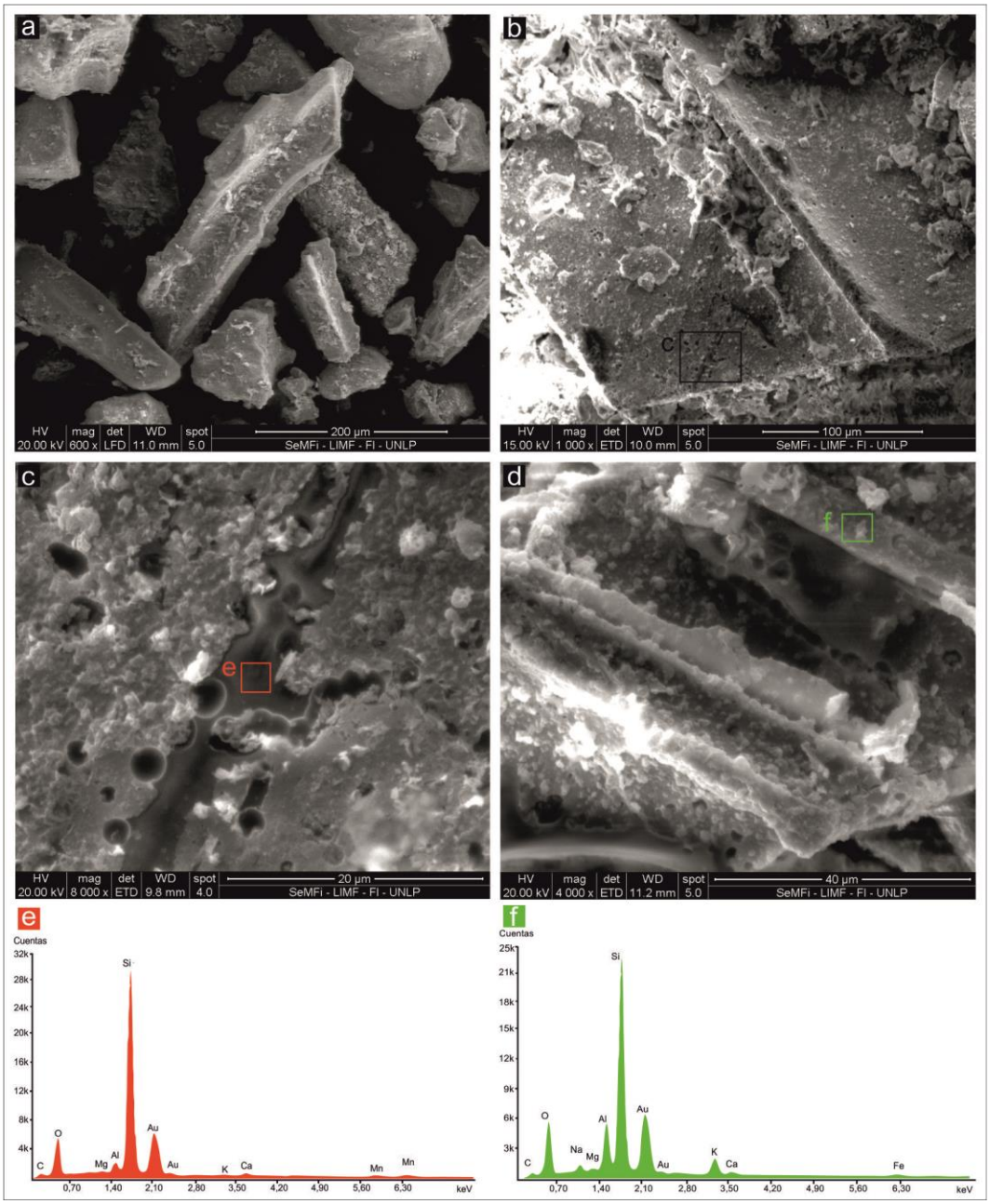


Figura 6.10. Imágenes SEM sobre trizas de vidrio volcánico. **a)** Trizas volcánicas con magnificación de 600X; **b)** Triza volcánica con magnificación de 1000X; **c)** Magnificación de 8000X en triza volcánica de la imagen anterior; **d)** Magnificación de 4000X sobre triza volcánica. **e)** EDS sobre punto detallado en la imagen (c); **f)** EDS sobre punto detallado en la imagen (d).

Capítulo 7
Cuenca del arroyo Claromecó: geoquímica

7.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se proporcionan los resultados de los análisis geoquímicos, tanto cuantitativos como cualitativos, de los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó.

Las concentraciones de elementos mayoritarios y minoritarios se dividieron sobre la base de los ambientes sedimentarios. Cada ambiente presenta a continuación el análisis de las concentraciones de los elementos traza con particular atención a las concentraciones del As y las correlaciones que el mismo mantiene con el resto de los elementos. A continuación se proporcionan los análisis estadísticos mediante los cuales se identificaron los ambientes más idóneos a ser tratados desde un punto de vista cualitativo. El análisis cualitativo de sedimentos seleccionados representa la última sección del presente capítulo.

En general, los contenidos de SiO_2 en la cuenca del arroyo Claromecó son bajos (53,9%), en comparación con otros depósitos de loess de la República Argentina y del planeta Tierra propuestos por distintos autores (tabla 7.1) (Ebens y Connor, 1980; Nicolli *et al*., 1989; Rudnick y Gao, 2014; Smedley *et al*., 2005; Taylor *et al*., 1983; Teruggi, 1957). El contenido de Al_2O_3 y Na_2O de los sedimentos estudiados es levemente más alto, con promedios de 14,2 % y 2,7 % respectivamente. El Fe_2O_3 y MnO también muestran contenidos más elevados que el promedio de las otras localidades, con un promedio de 5,02 y 0,08 % respectivamente. Los valores de LOI, varían entre 1,11 y 32,80 % (promedio de 8,77%), demostrando una amplia variación en contenido de carbonatos y en las fases hidratas (*e.g.* arcillas, sulfatos) y materia orgánica. El CaO muestra contenidos altos en comparación con los demás ejemplos.

En cuanto a los elementos traza, los depósitos de loess con los cuales se realizó una comparación no muestran diferencias significativas en su conjunto. Sin embargo, hay un

incremento en algunos elementos como V, As, Mo y Sr en los promedios obtenidos para la cuenca del arroyo Claromecó con respeto a los promedios propuestos para otras áreas del planeta.

Tabla 7.3. Contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y traza promedio para la cuenca del arroyo Claromecó. Se muestran los contenidos promedio para las localidades: Buenos Aires (Teruggi, 1957); Córdoba (Nicolli *et al*., 1989); La Pampa (Smedley *et al*., 2005); Estados Unidos (Ebens y Connor, 1980); Alemania y China (Taylor *et al*., 1983); promedio sobre loess de todo el mundo (Rudnik y Gao, 2014).

Elemento	Unidad	Cuenca del arroyo Claromecó	Buenos Aires	Córdoba	La Pampa	E.E.U.U.	Alemania	China	Planeta tierra
SiO_2	%	53,9	63,54	61,3	59,69	71	59,9	72,8	66,62
Al_2O_3	%	14,6	15,65	15,6	15,03	11,3	7,78	15,4	15,4
Fe_2O_3	%	4,9	5,11	4,83	4,84	4,4	2,9	4,31	5,04
MnO	%	0,1		0,5	0,1	0,05	0,07	0,12	0,1
MgO	%	2,7	1,56	1,87	1,85	0,99	3,45	1,59	2,48
K_2O	%	2	2,75	2,33	2,23	2,3	1,27	2,21	2,8
Na_2O	%	2,7	2,8	4,62	2,68	1,1	0,84	1,28	3,27
TiO_2	%	0,6	0,84	0,7	0,71		0,32	0,78	0,64
P_2O_5	%	0,2		0,17	0,15	0,11			0,15
CaO	%	8,8	2,75	4,45	6	0,67	23,11	0,95	3,59
LOI	%	9,5	3,9	4,45	6,3				
V	mg kg^{-1}	155,7			100	100	41	99	97
Cr	mg kg^{-1}	33,6					42	69	92
Co	mg kg^{-1}	12,7					7	18	17,3
Ni	mg kg^{-1}	15,8					14	34	47
Cu	mg kg^{-1}	25,2					38	30	28
Ga	mg kg^{-1}	25					6,6	17	17,5
As	mg kg^{-1}	10,7		16,7	8	12			4,8
Se	mg kg^{-1}	<1,00		1,53	1	0,21			0,09
Rb	mg kg^{-1}	58,8					44,6	108	84
Sr	mg kg^{-1}	386,1					360	104	320
Y	mg kg^{-1}	20,2							21
Mo	mg kg^{-1}	3,9		3,4	3	<3			1,1
Cs	mg kg^{-1}	3,6					2,2	7,7	4,9
Ba	mg kg^{-1}	372,5					200	480	624
Pb	mg kg^{-1}	14,7					4,9	12	17
Th	mg kg^{-1}	8,4					5,4	13,6	10,5
U	mg kg^{-1}	2,7		2,99	2,5		1,83	2,51	2,7

7.2. GEOQUÍMICA DEL SUBCICLO MIOCENO-PLIOCENO MEDIO/TARDÍO

7.2.1 Elementos mayoritarios y minoritarios

7.2.1.1. Ambientes eólicos (loess) y fluviales

La SiO_2 muestra un promedio de 60,26 %, más alto con respecto al promedio de la cuenca (tabla 7.2). Resultados semejantes se observan en los contenidos de Al_2O_3 (17,07 %) y K_2O (2,73 %). Estos contenidos reflejan la mineralogía dominada por cuarzo, vidrio volcánico,

plagioclasas y feldespatos. Los contenidos de Fe_2O_3 (4,72 %), MgO (2,80 %), Na_2O (3,18 %), TiO_2 (0,56 %), P_2O_5 (0,27 %), CaO (3,26 %) y LOI (3,67 %) son reducidos, mientras que el contenido de MnO (0,08 %) no presenta cambios significativos.

Las variaciones de los elementos dentro de los ambientes eólicos y fluviales son mínimas, tanto en el perfil MP_T (muestras TR21 y TR22), como en el perfil MP_D (muestras DLG11 y DLG13) (figura 7.1).

En los sedimentos fluviales en cercanía de Tres Arroyos (perfil MP_T; figura 7.1) se encontró un depósito de ceniza volcánica retrabajada que muestra una composición intermedia (muestra TR21C). Los contenidos en elementos mayoritarios (tabla 7.2) son comparables con los contenidos descriptos por Nicolli *et al.* (1989) en cenizas del Cenozoico tardío de la provincia de Córdoba.

Tabla 7.2. Contenido de elementos mayoritarios y minoritarios (expresados en % en base hidratada) de los ambientes sedimentarios y paleosuelos del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío en la cuenca del arroyo Claromecó. *: Muestra no representada en perfil sedimentológico.

Subciclo Mioceno tardío- Plioceno medio/tardío - Ambiente sedimentarios												
Ambiente	**Muestra**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MnO**	**MgO**	**CaO**	**K_2O**	**Na_2O**	**TiO_2**	**P_2O_5**	**LOI**
Fluvial	TR22	63,14	16,36	4,62	0,08	2,60	2,92	2,39	2,69	0,25	0,06	3,50
Fluvial	TR21	58,59	14,96	3,65	0,09	3,07	4,94	2,47	2,79	0,26	0,05	7,91
Fluvial	DLG 13	62,17	16,85	5,44	0,07	2,70	3,63	1,79	3,14	0,87	0,27	1,45
Eólico	DLG 11	60,94	17,01	5,50	0,09	3,42	2,59	3,26	3,26	0,79	0,92	1,11
Fluvial	S01 *	59,47	16,65	5,35	0,09	3,64	2,37	2,51	2,83	0,79	0,09	3,90
Tefra	TR21C	60,13	19,90	3,68	0,05	1,16	2,77	3,62	3,86	0,11	0,02	4,00
Promedio		**60,26**	**17,07**	**4,72**	**0,08**	**2,80**	**3,26**	**2,73**	**3,18**	**0,56**	**0,27**	**3,67**
Subciclo Mioceno tardío- Plioceno medio/tardío - Paleosuelos												
Calcisol	TR23	35,90	7,61	2,23	0,02	1,82	30,52	1,63	1,53	0,24	0,06	32,5
Calcisol	DLG14A	22,11	5,59	2,11	0,11	1,59	31,9	0,91	1,73	0,23	0,19	27,8
Calcisol	DLG14B	30,20	9,20	2,67	0,06	1,95	24,09	0,86	2,11	0,43	0,25	18,40
Promedio		**29,40**	**7,47**	**2,34**	**0,06**	**1,79**	**28,84**	**1,13**	**1,79**	**0,30**	**0,17**	**26,23**
P. Hidromórfico	DLG 12	63,22	16,22	5,74	0,12	3,04	1,73	2,78	2,96	0,87	0,56	1,75

7.2.1.2. Paleosuelos cálcicos e hidromórficos

En el caso de los paleosuelos cálcicos, ambos perfiles estudiados muestran en promedio un aumento del CaO (28,84 %) y del LOI (26,23 %), mientras disminuye consecuentemente el SiO_2 (29,40 %) con respecto al promedio de la cuenca (tabla 7.2). Estos contenidos están directamente relacionados con la presencia de concreciones y estructuras carbonáticas que caracterizan a estas facies postdepositacionales. El resto de los elementos mayoritarios y minoritarios muestran un marcado empobrecimiento al igual que el SiO_2 (Al_2O_3: 7,47 %; Fe_2O_3: 2,34 %; MgO: 1,79 %; K_2O: 1,13 %; Na_2O: 1,79 %; P_2O_5: 0,17 %).

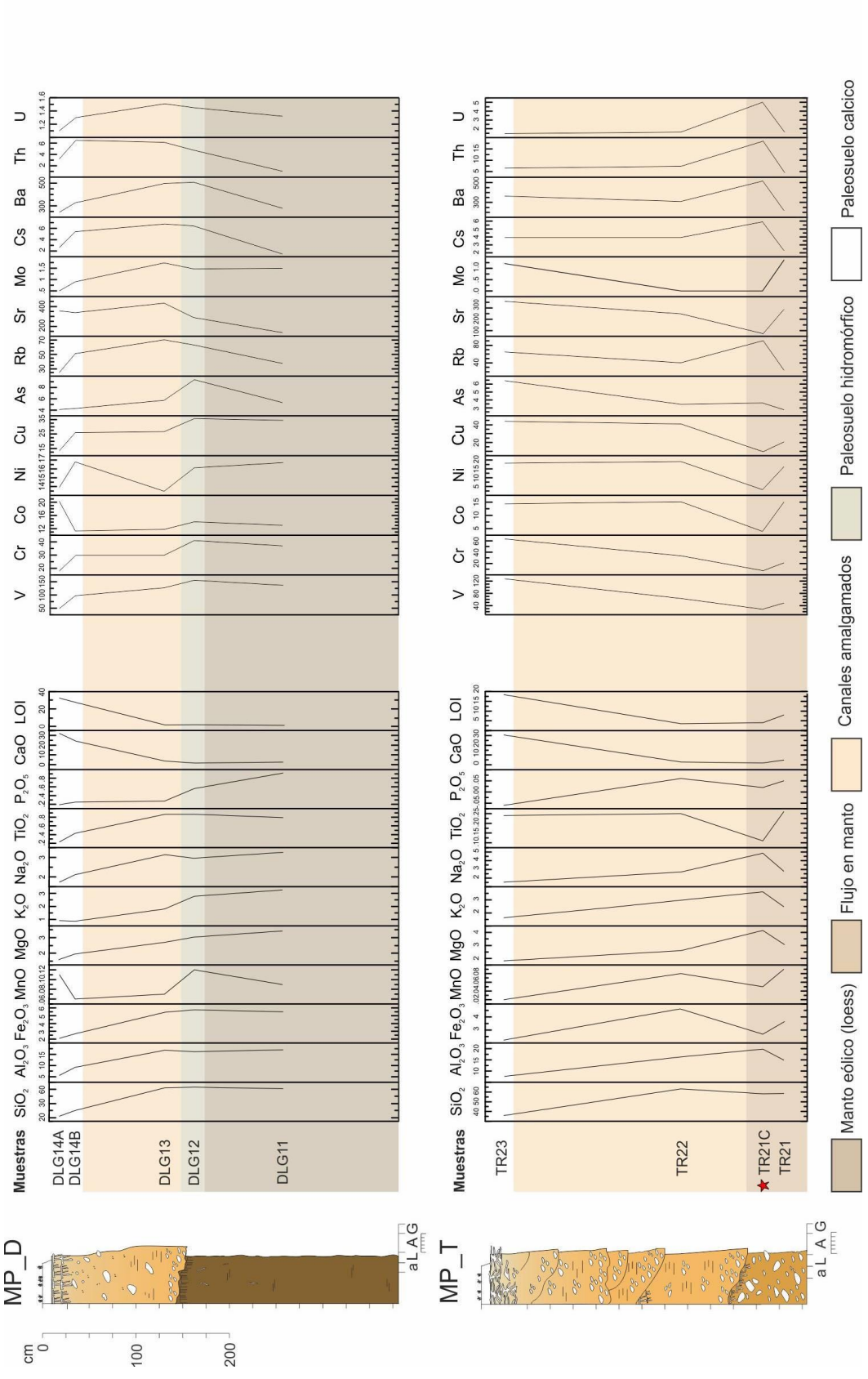


Figura 7.1. Perfiles con los contenidos de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en los sedimentos del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío de la cuenca del arroyo Claromecó.

Solo en la muestra DLG14A, el MnO exhibe un aumento consistente. El corte delgado realizado en este punto presenta impregnaciones opacas asociadas a nódulos carbonáticos y a revestimientos de arcillas, cuyas composiciones estén probablemente vinculadas con óxidos de Mn. El paleosuelo hidromórfico (AFP-H, perfil MP-D; figura 7.1) desarrollado en el perfil MP_D presenta contenidos de elementos mayoritarios y minoritarios en línea con aquellos determinados para las facies depositacionales. Sobresalen sin embargo las concentraciones de MnO (0,12 %).

7.2.2. Elementos traza

Los elementos traza se normalizaron sobre la base del contenido de dichos elementos en la corteza superior, propuesto por Taylor y McLennan (1985) (figura 7.2). En general, el Cu, Ga, As y Se se encuentran enriquecidos (>1), mientras los metales de transición como el Cr y Ni están empobrecidos (< 1). Luego de esto, los ambientes sedimentarios (eólicos y fluviales) en sí no muestran variaciones significativas. Únicamente los sedimentos eólicos (loess) presentan picos menores a 1 en el Cs y el Th. Una muestra de ambiente fluvial (TR21) presenta una caída importante de Se. Pese a esto, la comparación de los contenidos de elementos traza de los sedimentos y la tefra (muestraTR21C en cercanías de Tres Arroyos) indica que la mayoría de las anomalías son coincidentes aunque con picos atenuados en los primeros.

7.2.2.1. Ambientes eólicos (loess) y fluviales

En comparación con el contenido de elementos traza normalizados a la corteza superior, los sedimentos eólicos y fluviales resultan empobrecidas en los términos de V, Ga, As, Rb, Sr, Mo, Cs, Th y U, mientras que elementos como Cr, Co, Ni, Cu, Ba y Pb resultan ligeramente incrementados (tabla 7.3). Desde un punto de vista estratigráfico, las variaciones de los elementos traza no sigue un comportamiento determinado (figura 7.1).

El As exhibe concentraciones que varían de 3,5 a 6,4 mg kg^{-1} con un promedio de 4,7 mg kg^{-1} (tabla 7.3). En términos de correlación con el resto de los elementos (tabla 7.4), establece correlaciones positivas fuertes con el Fe_2O_3, TiO_2, V, Ga, Se y Pb; positiva moderada con Al_2O_3, MgO, Na_2O, Cr, Co, Rb y Ba; positiva débil con P_2O_5, Cu, Sr, Mo y Cs; correlación nula con MnO, K_2O y Th. Presenta correlaciones negativas débiles y moderadas con CaO, LOI, Ni y U.

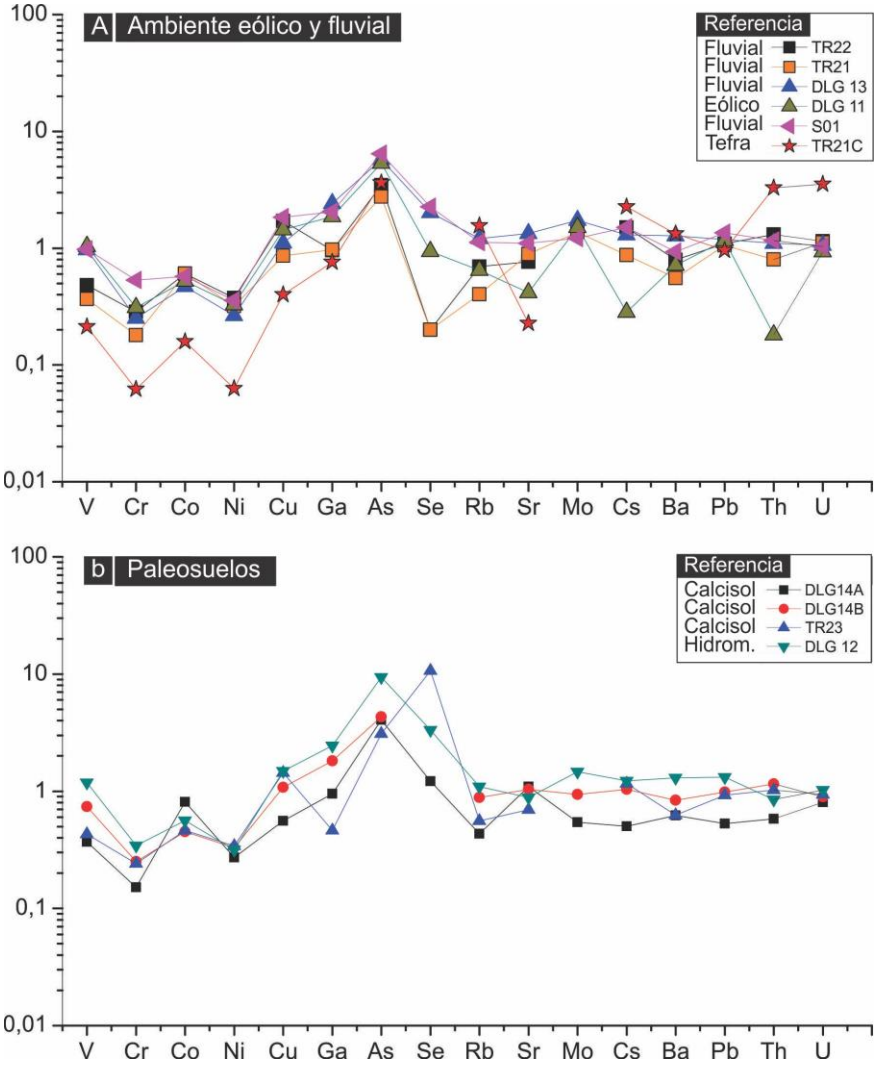


Figura 7.2. Elemento traza en los sedimentos del subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío en la cuenca de Claromecó. Los valores están normalización según los valores de corteza superior propuestos por Taylor y McLennan (1985).

Tabla 7.3. Concentraciones de elementos traza (en mg kg^{-1}) en los sedimentos del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío de la cuenca del arroyo Claromecó. *: Muestra no localizada en los perfiles sedimentológicos propuestos. ND: no determinado.

Ambiente	Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
Fluvial	**TR22**	63,2	33,8	15,1	19,1	41,1	15,3	3,5	0,01	40,4	247,9	0,00	3,9	310,7	13,8	7,3	1,6
Fluvial	**TR21**	48,1	21,4	15,1	16,2	20,7	15,5	2,8	0,01	23,3	289,0	1,37	2,3	216,6	13,3	4,5	1,6
Fluvial	**DLG 13**	127,3	29,9	11,8	13,5	26,6	38,6	5,7	0,10	70,2	432,9	1,73	3,4	496,1	15,0	6,2	1,5
Eólico	**DLG 11**	136,3	37,0	13,0	16,7	34,5	29,9	5,4	0,05	37,4	135,6	1,50	0,7	278,6	14,7	1,0	1,3
Fluvial	**S01 ***	127,7	63,4	14,4	18,3	44,0	32,7	6,4	0,11	65,0	358,3	1,21	3,9	362,9	17,0	6,5	1,5
Tefra	**TR21C**	27,8	7,4	4,0	3,2	9,6	12,1	3,6	ND	90,4	74,1	0,00	5,9	516,5	12,1	18,4	5,0
Promedio		**100,5**	**37,1**	**13,9**	**16,8**	**33,4**	**26,4**	**4,7**	**0,06**	**47,3**	**292,7**	**1,16**	**2,8**	**333,0**	**14,8**	**5,1**	**1,5**
Subciclo Mioceno tardío- Plioceno medio/tardío - Paleosuelos																	
Calcisol	**TR23**	48,5	18,0	20,3	13,9	13,4	15,2	4,1	0,1	25,1	355,6	0,5	1,3	243,0	6,7	3,2	1,1
Calcisol	**DLG14A**	96,9	29,8	11,3	16,8	26,0	29,0	4,3	ND	51,2	337,4	0,9	2,7	327,5	12,4	6,5	1,3
Calcisol	**DLG14B**	56,4	28,8	11,6	17,3	34,4	7,4	3,1	0,54	32,3	225,3	0,00	3,0	243,3	11,7	5,7	1,3
Promedio		**67,3**	**25,5**	**14,4**	**16,0**	**24,6**	**17,2**	**3,8**	**0,3**	**36,2**	**306,1**	**0,5**	**2,3**	**271,3**	**10,3**	**5,1**	**1,2**
Hidromórfico	**DLG 12**	155,6	41,0	14,1	16,1	35,6	39,2	9,4	0,17	63,3	288,1	1,47	3,2	508,1	16,6	4,7	1,5

Tabla 7.4. Matriz de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en los ambientes sedimentarios fluviales y eólicos del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío de la cuenca del arroyo Claromecó (n=6). En gris se evidencia la correlación entre el As y el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,57	1																									
Fe_2O_3	0,39	0,98	1																								n=5
MnO	-0,53	-0,12	-0,10	1																							
MgO	-0,69	0,14	0,28	0,77	1																						
K_2O	-0,27	0,11	0,09	0,83	0,62	1																					
Na_2O	0,11	0,61	0,66	-0,19	0,22	0,26	1																				
TiO_2	0,03	0,77	0,89	-0,15	0,43	0,00	0,77	1																			
P_2O_5	0,12	0,55	0,55	0,20	0,33	0,68	0,86	0,52	1																		
CaO	-0,38	-0,84	-0,80	-0,34	-0,39	-0,36	-0,21	-0,50	-0,37	1																	
LOI	-0,66	-0,97	-0,92	0,27	0,03	-0,09	-0,71	-0,72	-0,64	0,70	1																
V	0,11	0,86	0,95	-0,02	0,48	0,16	0,77	0,98	0,61	-0,66	-0,80	1															
Cr	-0,15	0,50	0,57	0,48	0,68	0,18	-0,07	0,48	-0,04	-0,78	-0,25	0,56	1														
Co	-0,32	-0,66	-0,72	0,59	0,07	0,23	-0,87	-0,83	-0,54	0,16	0,75	-0,76	0,06	1													
Ni	0,01	-0,07	-0,17	0,72	0,24	0,45	-0,63	-0,47	-0,21	-0,47	0,22	-0,31	0,46	0,80	1												
Cu	0,31	0,57	0,50	0,44	0,30	0,26	-0,22	0,17	-0,01	-0,91	-0,38	0,33	0,81	0,23	0,74	1											
Ga	0,09	0,73	0,85	-0,32	0,29	-0,20	0,71	0,98	0,37	-0,41	-0,69	0,92	0,43	-0,86	-0,56	0,10	1										
As	0,05	0,80	0,91	-0,01	0,51	-0,01	0,55	0,94	0,34	-0,68	-0,68	0,95	0,73	-0,63	-0,20	0,45	0,92	1									
Se	-0,06	0,60	0,74	-0,20	0,39	-0,31	0,39	0,87	0,04	-0,44	-0,47	0,81	0,66	-0,60	-0,34	0,28	0,92	0,93	1								
Rb	0,29	0,67	0,74	-0,44	0,04	-0,54	0,25	0,75	-0,10	-0,47	-0,57	0,69	0,56	-0,60	-0,30	0,36	0,84	0,83	0,92	1							
Sr	-0,02	-0,03	0,08	-0,64	-0,24	-0,91	-0,16	0,27	-0,62	0,23	0,08	0,10	0,13	-0,29	-0,47	-0,16	0,45	0,31	0,62	0,71	1						
Mo	-0,48	0,10	0,28	-0,17	0,40	-0,02	0,72	0,67	0,41	0,25	-0,14	0,54	-0,05	-0,67	-0,79	-0,55	0,67	0,46	0,52	0,25	0,27	1					
Cs	0,27	0,00	-0,02	-0,33	-0,34	-0,73	-0,65	-0,14	-0,83	-0,12	0,12	-0,18	0,35	0,23	0,24	0,40	0,01	0,10	0,31	0,55	0,70	-0,47	1				
Ba	0,48	0,62	0,66	-0,73	-0,27	-0,68	0,34	0,66	-0,07	-0,27	-0,62	0,58	0,23	-0,74	-0,52	0,11	0,79	0,66	0,77	0,93	0,73	0,27	0,48	1			
Pb	-0,17	0,58	0,70	0,21	0,64	-0,02	0,17	0,73	0,02	-0,67	-0,37	0,74	0,93	-0,26	0,09	0,60	0,71	0,90	0,90	0,77	0,38	0,26	0,33	0,49	1		
Th	0,29	-0,11	-0,14	-0,40	-0,46	-0,78	-0,70	-0,26	-0,88	0,01	0,20	-0,31	0,21	0,27	0,20	0,29	-0,10	-0,04	0,19	0,45	0,70	-0,50	0,99	0,43	0,18	1	
U	0,15	-0,63	-0,71	-0,36	-0,68	-0,63	-0,82	-0,77	-0,87	0,53	0,61	-0,84	-0,38	0,55	0,17	-0,18	-0,63	-0,68	-0,44	-0,19	0,38	-0,57	0,65	-0,07	-0,47	0,76	1

7.2.2.2. Paleosuelos cálcicos e hidromórficos

En comparación con el promedio de las concentraciones de elementos traza de la cuenca, los paleosuelos muestran valores similares a los relativos ambientes depositacionales, manteniendo la misma relación entre elementos empobrecidos y enriquecidos. Los valores más altos de As (9,4 mg kg^{-1}) se observan en el paleosuelo hidromórfico (muestra DLG12). Esta muestra coincide con los valores más altos para el V (155,60 mg kg^{-1}) y un pico del Cr (41 mg kg^{-1}) y del MnO (0,12 %). En los calcisoles el As no muestra concentraciones mayores a las que se observan en los sedimentos fluviales y eólicos. Sin embargo, en las cercanías de Tres Arroyos (perfil MP_T; figura 7.1), la muestra de calcisol (TR23) presenta la concentración más alta para el perfil, alcanzando los 4,1 mg kg^{-1}. Estas concentraciones son semejantes a las que se hallan dentro de los calcisoles en el perfil MP_D (figura 7.1).

La matriz de correlación calculada para estas asociaciones de facies postdepositacionales (tabla 7.5) muestran en línea general relaciones similares a los sedimentos fluviales y eólicos, aunque sí con valores más extremos. En este sentido se observan correlaciones positivas fuertes con SiO_2, Fe_2O_3, MgO, K_2O, V y Ba; correlaciones positivas moderadas con Al_2O_3, Na_2O, TiO_2, P_2O_5, Cr, Ga, Rb, Mo, Pb y U; correlaciones positivas débiles con Cu y Cs; correlaciones nulas con Ni y Sr; correlaciones negativas débil con Th y Se; negativa fuerte con CaO y LOI.

Tabla 7.5. Matriz de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza en paleosuelos del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío en la cuenca del arroyo Claromecó (n=4). En gris se evidencia la correlación entre el As y el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,96	1																									
Fe_2O_3	0,95	0,98	1																							n=4	
MnO	0,33	0,42	0,58	1																							
MgO	0,97	1,00	0,99	0,47	1																						
K_2O	0,97	0,87	0,89	0,32	0,90	1																					
Na_2O	0,85	0,95	0,96	0,65	0,94	0,73	1																				
TiO_2	0,92	0,99	0,99	0,55	0,98	0,81	0,99	1																			
P_2O_5	0,80	0,90	0,95	0,75	0,91	0,70	0,99	0,96	1																		
CaO	-0,94	-0,99	-0,99	-0,55	-0,99	-0,85	-0,98	-1,00	-0,95	1																	
LOI	-0,82	-0,94	-0,94	-0,64	-0,93	-0,69	-1,00	-0,98	-0,98	0,97	1																
V	0,72	0,74	0,86	0,88	0,79	0,73	0,83	0,80	0,89	-0,82	-0,81	1															
Cr	0,62	0,75	0,83	0,89	0,77	0,53	0,91	0,85	0,96	-0,83	-0,91	0,91	1														
Co	0,23	-0,01	-0,08	-0,69	0,00	0,35	-0,32	-0,17	-0,40	0,12	0,35	-0,32	-0,60	1													
Ni	-0,20	0,06	0,10	0,60	0,03	-0,36	0,36	0,21	0,41	-0,15	-0,39	0,25	0,58	-0,98	1												
Cu	0,37	0,60	0,61	0,68	0,57	0,18	0,81	0,71	0,82	-0,66	-0,83	0,58	0,87	-0,78	0,83	1											
Ga	0,60	0,54	0,69	0,82	0,61	0,69	0,59	0,58	0,68	-0,62	-0,56	0,94	0,72	-0,15	0,04	0,29	1										
As	0,92	0,88	0,95	0,64	0,92	0,93	0,85	0,88	0,87	-0,91	-0,82	0,93	0,78	0,01	-0,05	0,42	0,87	1									
Se	-0,45	-0,13	-0,19	0,08	-0,21	-0,66	0,11	-0,01	0,08	0,09	-0,17	-0,24	0,18	-0,85	0,89	0,64	-0,52	-0,44	1								
Rb	0,54	0,59	0,73	0,97	0,64	0,55	0,74	0,68	0,83	-0,69	-0,72	0,97	0,91	-0,50	0,41	0,62	0,92	0,81	-0,13	1							
Sr	-0,14	-0,38	-0,28	-0,13	-0,31	0,11	-0,51	-0,44	-0,45	0,38	0,56	-0,04	-0,43	0,58	-0,71	-0,81	0,31	0,02	-0,95	-0,04	1						
Mo	0,65	0,55	0,69	0,72	0,63	0,76	0,56	0,57	0,63	-0,62	-0,52	0,90	0,64	0,00	-0,12	0,17	0,99	0,88	-0,63	0,86	0,40	1					
Cs	0,28	0,50	0,55	0,79	0,49	0,11	0,75	0,63	0,79	-0,59	-0,77	0,62	0,88	-0,87	0,89	0,98	0,37	0,41	0,61	0,70	-0,71	0,24	1				
Ba	0,81	0,81	0,91	0,81	0,85	0,81	0,86	0,85	0,90	-0,87	-0,83	0,99	0,88	-0,21	0,15	0,54	0,92	0,97	-0,30	0,93	-0,03	0,91	0,56	1			
Pb	0,57	0,71	0,79	0,91	0,72	0,48	0,89	0,81	0,94	-0,80	-0,89	0,90	1,00	-0,65	0,63	0,88	0,71	0,74	0,22	0,92	-0,44	0,62	0,91	0,86	1		
Th	-0,43	-0,23	-0,13	0,63	-0,22	-0,51	0,10	-0,06	0,19	0,11	-0,12	0,20	0,44	-0,97	0,92	0,60	0,12	-0,16	0,91	0,42	-0,39	-0,04	0,72	0,08	0,50	1	
U	0,64	0,80	0,84	0,79	0,79	0,50	0,95	0,89	0,97	-0,86	-0,96	0,81	0,97	-0,60	0,63	0,94	0,57	0,72	0,32	0,80	-0,61	0,48	0,92	0,80	0,97	0,41	1

7.3. GEOQUÍMICA DEL SUBCICLO PLEISTOCENO TARDÍO-ACTUAL

7.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios

7.3.1.1. Ambiente fluvial

Los sedimentos con mayor representación dentro de este subciclo integran cuerpos de canales arenosos y de llanura de inundación (figuras 7.3, 7.4 y 7.5). La geoquímica de estas asociaciones de facies se interpreta de forma conjunta ya que las diferencias en contenido de mayoritarios y traza son desestimables. Esta uniformidad geoquímica concuerda con la composición mineralógica y textural descripta en los capítulos anteriores.

Las concentraciones de SiO_2 varían entre 41,92 y 62,46 %, con un promedio de 56,32 % (tabla 7.6). El valor más bajo, que da origen a esta amplitud en la variación de contenido de SiO_2, está asociado a la muestra TA03 en el perfil PA_T (figura 7.3) vinculada a facies de llanura de inundación y que se caracteriza además, por un alto contenido de CaO y LOI (tabla 7.6). Si se compara el promedio establecido para este subciclo depositacional con el subciclo Mio-Plioceno, las concentraciones de SiO_2 resultan empobrecidas. Un comportamiento semejante se observa en relación con el contenido de Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, K_2O, Na_2O y P_2O_5. El CaO y el LOI, por su parte, resultan particularmente enriquecidos (8,86 % y 6,22 % respectivamente) siendo por tal razón los mayores observados en la cuenca.

7.3.1.2. Ambiente eólico tipo (Loess)

Los resultados para los mantos eólicos tipo loess muestran una composición general más cercana a las composiciones propuestas para depósitos loéssicos de la llanura pampeana, con un valor promedio de SiO_2 de 60,53 % (tabla 7.6; figura 7.4) (Teruggi, 1957). El Al_2O_3 alcanza un contenido promedio de 19,44% y se observa un enriquecimiento general en MgO, K_2O y Na_2O en comparación con los depósitos fluviales del mismo subciclo. Los otros elementos oscilan en contenidos similares a los sedimentos fluviales, a excepción del CaO y el LOI, cuyos promedios muestran una sensiblemente empobrecimiento en contenido.

7.4.1.3. Laguna costera

Los depósitos de laguna costera muestran un contenido bajo de SiO_2 (33,18 %) en comparación con las unidades descriptas hasta el momento (tabla 7.6) (figura 7.5). Por su parte, el CaO y el LOI presentan los valores más altos para la cuenca, alcanzando promedios de 26,62 % y 25,20 % respectivamente. El contenido en Al_2O_3 se encuentra entre los más bajos,

con un valor promedio de 4,95 %. Presentan concentraciones bajas también el Fe_2O_3 (3,29 %), MnO (0,05 %), MgO (2,10 %), K_2O (0,84 %), Na_2O (1,20 %) y el TiO_2 (0,18 %). El P_2O_5, por su parte, alcanza las concentraciones más altas registradas en la cuenca (1,50 %).

Tabla 7.6. Contenido de elementos mayoritarios y minoritarios (expresados en % en base hidratada) del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno en la cuenca del arroyo Claromecó. *: Muestra no representada en perfil sedimentológico.

Muestra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	TOT
Ambiente fluvial												
A1	62,46	18,55	3,84	0,06	3,61	2,16	2,60	3,27	0,64	0,06	2,50	99,7
A3	56,05	17,52	4,39	0,07	1,55	7,99	1,60	1,71	0,52	0,08	7,60	99,1
TA 01	59,39	18,76	4,62	0,09	3,62	2,65	2,16	2,76	0,85	0,10	4,30	99,3
TA 03	41,92	8,14	2,69	0,03	1,87	24,64	0,97	2,56	0,33	0,02	15,40	98,6
TA05	55,96	17,84	6,00	0,09	2,24	4,20	1,80	2,77	0,56	0,05	7,20	98,7
TA09	62,10	18,58	4,25	0,05	2,32	3,33	1,94	2,76	0,78	0,08	1,90	98,1
TB11	59,31	18,15	5,51	0,08	3,12	2,26	2,77	2,97	0,82	0,05	4,10	99,1
TB12	53,72	16,38	4,32	0,04	0,36	8,28	1,53	0,73	0,60	0,08	14,2	100,2
S02 *	52,98	8,21	2,35	0,07	1,31	30,28	0,42	0,46	0,11	0,08	2,9	99,2
CL12	59,34	19,43	5,24	0,08	3,29	2,82	1,90	2,98	0,91	0,11	2,10	98,2
Promedio	**56,32**	**16,15**	**4,32**	**0,07**	**2,33**	**8,86**	**1,77**	**2,30**	**0,61**	**0,07**	**6,22**	**99,03**
Ambiente eólicos (loess)												
LIN22	60,86	19,90	4,98	0,07	2,16	2,88	2,62	2,86	0,72	0,03	1,53	98,59
LIN21	60,57	19,00	5,60	0,08	3,18	1,96	2,76	2,84	0,75	0,03	2,20	98,97
S03 *	60,17	19,42	4,30	0,08	3,12	3,08	1,40	3,82	0,62	0,02	1,60	98,14
Promedio	**60,53**	**19,44**	**4,96**	**0,08**	**2,82**	**2,64**	**2,26**	**3,17**	**0,70**	**0,03**	**1,78**	**98,57**
Laguna costera												
CL13	21,81	4,08	5,30	0,03	2,15	32,29	0,25	0,50	0,14	0,04	32,60	99,2
CL07	30,11	3,21	1,35	0,07	1,31	30,28	0,42	0,46	0,11	0,08	31,70	99,1
CL10	47,61	7,57	3,22	0,03	2,85	17,29	1,83	2,64	0,27	4,37	11,30	99,0
Promedio	**33,18**	**4,95**	**3,29**	**0,05**	**2,10**	**26,62**	**0,84**	**1,20**	**0,18**	**1,50**	**25,20**	**99,11**
Paleosuelos hidromórficos												
TB12	55,00	16,12	6,11	0,10	2,54	5,64	1,89	2,73	0,97	0,07	9,00	100,2
TA09	57,58	15,48	8,40	0,15	2,17	3,69	1,83	2,73	0,90	0,16	6,50	99,6
A4	42,57	7,79	4,65	0,03	1,01	27,27	0,91	1,57	0,77	0,02	14,40	101,0
TR14	59,96	17,58	5,33	0,05	2,34	2,09	1,80	2,73	0,65	0,06	6,80	99,4
CL11	59,65	19,31	6,79	0,04	3,09	2,10	2,13	2,73	0,80	0,18	2,50	99,3
TR1R	41,19	8,61	4,82	0,87	1,75	22,87	1,99	1,56	0,32	0,04	15,48	99,5
Promedio	**52,66**	**14,15**	**6,02**	**0,21**	**2,15**	**10,61**	**1,76**	**2,34**	**0,74**	**0,09**	**9,11**	**99,83**
Suelos actuales: horizontes B												
TB13	55,33	17,56	6,98	0,07	2,48	2,09	1,67	2,73	0,99	0,03	9,30	99,24
TA06 B	49,23	10,50	6,90	0,09	4,41	4,98	3,82	4,75	0,98	0,04	12,20	97,92
A5	52,78	14,72	7,24	0,06	2,73	5,41	1,85	2,72	0,64	0,02	12,40	100,57
TR1B	49,85	9,75	4,66	0,05	1,48	11,21	1,55	0,70	0,54	0,03	20,10	99,90
Promedio	**51,80**	**13,13**	**6,44**	**0,07**	**2,77**	**5,92**	**2,22**	**2,73**	**0,79**	**0,03**	**13,50**	**99,41**
Suelos actuales: horizontes A												
A7	59,75	19,06	3,37	0,05	2,04	3,63	1,34	2,74	0,59	0,10	5,80	98,47
A6	58,70	18,99	5,84	0,06	1,42	3,70	1,37	1,74	0,71	0,04	6,60	99,16
LIN23	59,83	18,59	5,08	0,07	3,08	2,28	2,69	2,78	0,65	0,07	3,20	98,34
TA06 A	56,14	15,36	4,26	0,06	2,17	4,46	1,73	2,73	0,64	0,10	10,90	98,55
TA06 AB	54,19	15,82	4,45	0,05	2,42	7,03	1,52	2,73	0,65	0,06	11,00	99,93
TB14	58,63	18,89	3,64	0,06	3,02	3,06	1,57	3,76	0,62	0,11	6,00	99,37
TR15A	59,88	18,96	3,78	0,05	3,07	3,04	1,61	2,73	0,67	0,10	4,40	98,27
TR14	56,86	19,78	6,03	0,14	2,30	3,20	1,76	2,74	0,69	0,04	6,05	99,57
Promedio	**58,00**	**18,18**	**4,55**	**0,07**	**2,44**	**3,80**	**1,70**	**2,74**	**0,65**	**0,08**	**6,74**	**98,96**

7.4.1.4. Paleosuelos hidromórficos

Los paleosuelos hidromórficos (AFP-H) presentan contenidos promedio de SiO_2 (52,66 %), levemente más bajos que los ambientes fluviales y eólicos (tabla 7.6) (figuras 7.3, 7.4 y 7.5). Al igual que el SiO_2, muestran concentraciones más bajas Al_2O_3 (14,15 %), MgO (2,15 %) y K_2O (1,76 %). Por el contrario, los valores promedio de Fe_2O_3 (6,02 %), MnO (0,21 %), Na_2O (2,44 %), CaO (10,61 %) y el LOI (9,11 %) resultan enriquecidos con respeto a las facies fluviales. El P_2O_5 (0,09 %) no presenta variaciones significativas.

7.4.1.4. Suelos actuales

La SiO_2 muestra contenidos promedio de 58 % en los horizontes A, un empobrecimiento en los horizontes B (51,80 %) (tabla 7.6). Un comportamiento semejante es apreciable en el caso de Al_2O_3, Na_2O y P_2O_5 aunque sí el empobrecimiento es menor en proporción. De forma opuesta, Fe_2O_3, MgO, K_2O, TiO_2, CaO y el LOI. Estos últimos presentan un mayor contenido en Fe_2O_3 probablemente debido al mayor contenido en óxidos e hidróxidos de Fe. Por otra parte, la presencia de horizontes Bk presupone un aumento además en los contenidos de CaO y LOI (muestra TR1B).

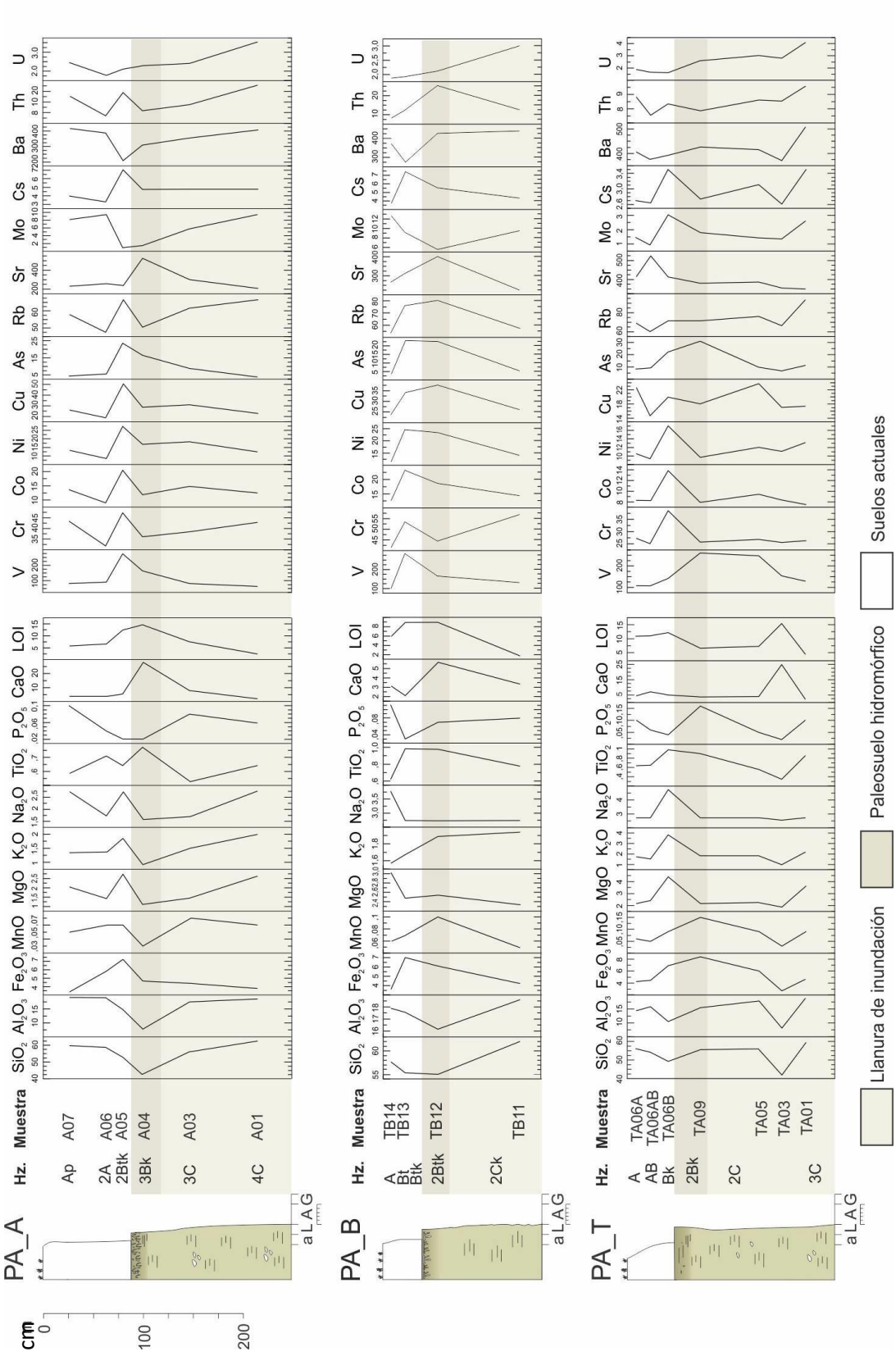


Figura 7.3. Concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza en los perfiles PA_A, PA_B y PA_T del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno de la cuenca del arroyo Claromecó. Hz.: horizontes pedológicos.

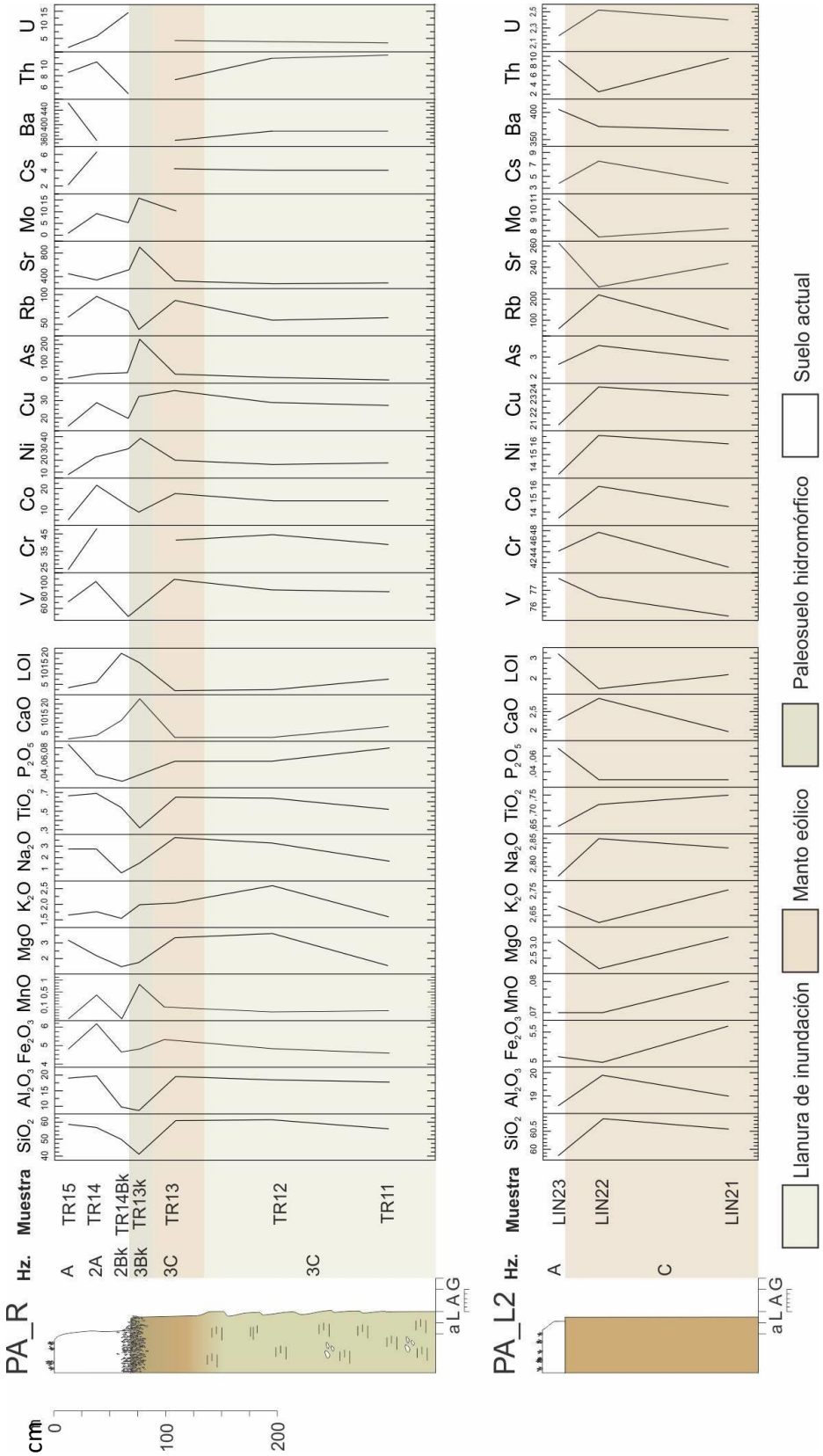


Figura 7.4. Concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza en los perfiles PA_R y PA_L2 del subciclo Pleistoceno tardío- Holoceno de la cuenca del arroyo Claromecó. Hz.: horizontes pedológicos.

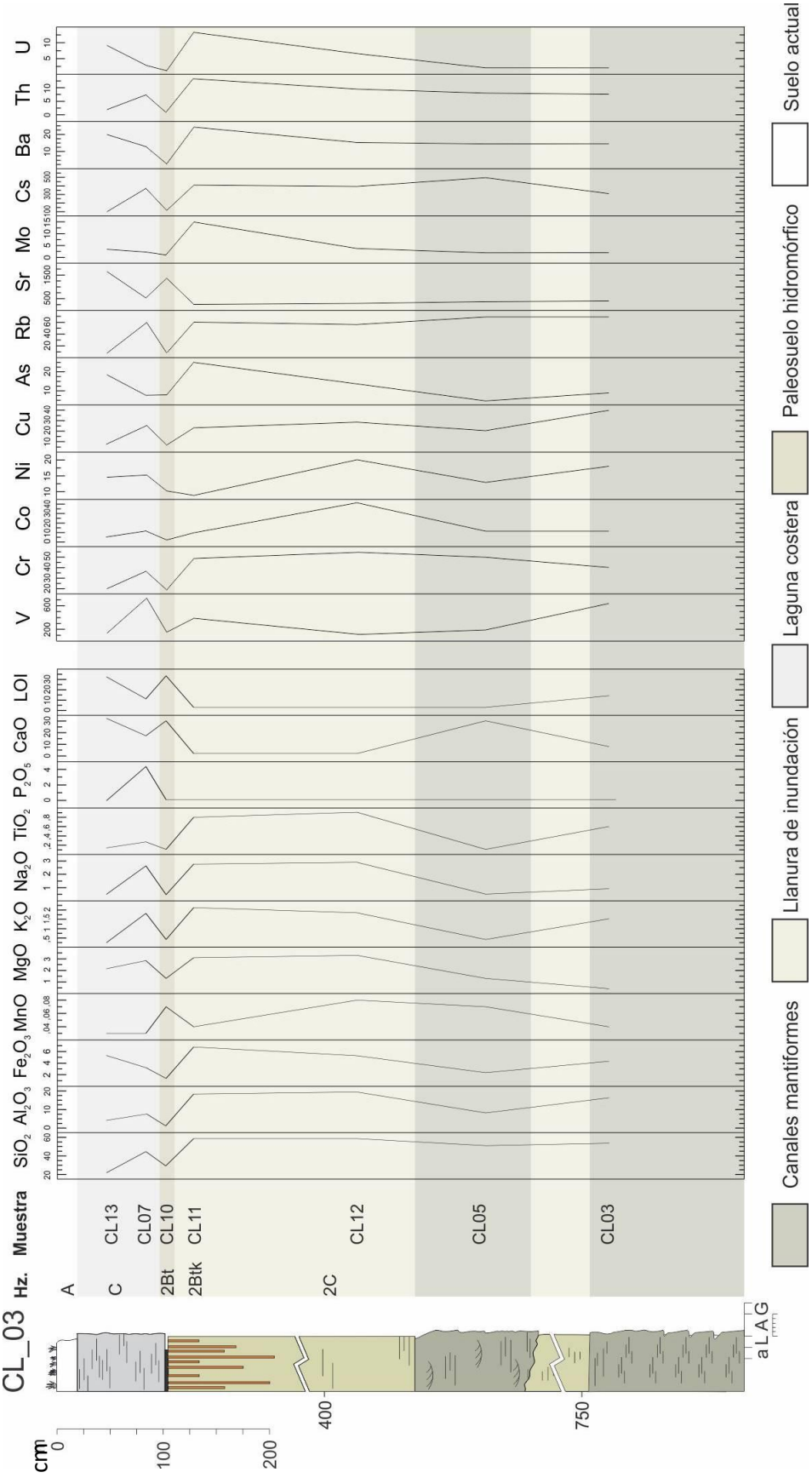


Figura 7.5. Concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza en el perfil CL_03 del subciclo Pleistoceno tardío- Holoceno de la cuenca del arroyo Claromecó Hz.: horizontes pedológicos.

7.3.2. Geoquímica de elementos traza

A continuación se realiza una descripción de los resultados obtenidos y divididos según los ambientes sedimentarios (tabla 7.7).

Tabla 7.7. Concentraciones de elementos traza (expresados en mg kg^{-1}) en los distintos ambientes del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno.

Muestra	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
Ambiente fluvial																
A1	64,2	42,9	12,5	13,0	22,7	15,3	4,1	0,0	66,6	207,6	9,3	4,8	407,0	13,8	13,1	3,5
A3	92,1	38,8	14,6	17,5	29,9	15,6	8,8	0,0	61,8	298,7	5,8	4,8	355,1	15,8	9,5	2,4
TA 01	135,2	26,3	7,6	13,0	17,6	32,1	11,7	0,2	93,8	347,5	2,6	3,5	507,3	14,8	9,6	4,1
TA 03	156,3	25,6	8,2	11,1	17,1	28,6	6,0	0,0	65,8	357,3	1,4	2,6	370,6	13,1	8,5	2,8
TA05	247,4	26,8	9,4	12,0	23,6	33,1	9,2	0,0	76,1	385,6	1,4	3,1	415,5	14,8	8,6	3,0
TA09	132,4	56,7	14,3	14,2	26,3	14,6	5,5	1,4	57,3	224,6	9,6	4,4	442,9	13,6	12,7	3,0
TB11	79,2	18,2	8,3	15,0	20,0	25,3	7,0	0,2	50,6	397,4	1,1	2,7	390,3	11,7	5,0	1,5
TB12	637,6	30,2	11,3	18,0	39,9	25,1	8,9	1,5	69,6	464,0	2,1	3,6	309,8	14,9	6,5	1,9
S02 *	189,8	40,9	11,3	12,9	19,1	37,7	6,1	0,2	69,1	430,3	1,7	2,6	517,6	13,4	7,5	2,0
CL12	114,5	44,6	41,6	20,0	31,2	15,3	13,7	ND	56,2	233,2	3,8	3,5	394,6	17,0	9,5	6,6
Promedio	**184,9**	**35,1**	**13,9**	**14,7**	**24,8**	**24,3**	**8,1**	**0,4**	**66,7**	**334,6**	**3,9**	**3,6**	**411,1**	**14,3**	**9,1**	**3,1**
Ambiente eólicos (loess)																
LIN22	77	48	16	17	24	3	3,7	53	220	ND	7	375	-	17	3	ND
LIN21	75	41	14	16	23	-	2,9	0	59	245	-	4	370	-	10	2
S03	112	31	11	15	28	36	4,3	0	74	391	1	3	495	14	7	1
Promedio	**88**	**40**	**14**	**16**	**25**	**20**	**3,6**	**18**	**118**	**318**	**4**	**127**	**432**	**15**	**6**	**2**
Laguna costera																
CL13	133	10	5	15	7	10	18,5	-	8	1646	3	1	99	20	2	9
CL07	153	9	2	10	7	6	7,8	1	8	1362	1	1	114	3	1	1
CL10	728	27	12	15	25	30	7,6	1	60	532	2	3	371	13	7	3
Promedio	**337,93**	**15,1**	**6,3**	**13,3**	**13,2**	**15,0**	**11,3**	**0,8**	**25,1**	**1179,8**	**2,2**	**1,5**	**194,7**	**11,9**	**3,4**	**4,4**
Paleosuelos hidromórficos																
TB12	168,7	44,5	18,7	23,3	38,4	16,1	22,6	0,0	80,4	401,7	5,6	5,5	427,5	16,1	25,4	2,1
TA09	260,6	25,5	7,9	9,7	18,1	31,5	30,9	0,2	71,5	380,6	1,8	2,7	426,6	14,2	7,9	2,6
A4	164,7	36,0	11,8	16,8	28,7	11,9	16,5	0,0	50,5	524,7	1,4	4,7	309,1	18,8	8,4	2,3
TR14	105,5	48,0	20,1	22,9	28,8	16,8	18,0	0,0	56,6	319,2	10,2	6,3	357,0	19,2	12,4	4,1
CL11	387,6	38,7	9,7	8,8	23,2	17,4	24,9	0,6	60,1	256,6	14,9	5,4	409,8	24,2	13,3	13,3
Promedio	**217,4**	**38,5**	**13,7**	**16,3**	**27,4**	**18,7**	**22,6**	**0,2**	**63,8**	**376,5**	**6,8**	**4,9**	**386,0**	**18,5**	**13,5**	**4,9**
Horizontes B																
TB13	283,6	53,5	23,1	24,5	34,1	18,3	23,2	0,0	76,0	312,1	9,2	7,4	274,2	20,0	12,4	1,9
TA06 B	140,9	38,6	13,9	17,2	19,9	32,3	22,3	0,0	71,5	413,3	3,0	3,5	392,0	15,7	8,3	1,6
A5	275,7	47,5	20,4	27,4	50,6	18,7	23,5	0,0	66,5	239,7	0,9	7,1	209,1	20,7	11,8	2,1
TR1B	46,3	nd	11,7	29,6	19,7	16,3	35,2	-	72,2	517,8	5,3	-	-	-	5,0	14,5
Promedio	**186,6**	**46,5**	**17,3**	**24,7**	**31,1**	**21,4**	**26,0**	**0,0**	**71,5**	**370,7**	**4,6**	**6,0**	**291,8**	**18,8**	**9,4**	**5,0**
Horizontes A																
A7	84,2	43,3	13,6	13,3	26,1	12,5	4,8	0,0	57,8	231,8	8,2	4,0	416,3	12,7	11,0	2,5
A6	91,5	31,7	9,0	8,4	18,8	17,8	5,5	0,0	47,5	256,2	9,4	3,3	387,4	17,4	7,4	1,8
LIN23	77,7	44,2	13,6	13,3	21,0	16,2	2,7	0,0	59,8	263,2	10,8	3,8	401,6	12,2	9,1	2,1
TA06 A	107,2	27,2	8,3	10,5	22,5	32,6	8,3	0,4	68,8	415,7	1,4	2,7	405,5	13,6	8,8	1,9
TA06 AB	105,7	25,0	8,2	9,5	14,7	29,0	9,1	0,1	60,1	524,9	0,9	2,6	376,1	12,8	7,5	1,7
TB14	100,4	41,4	12,5	11,6	23,6	13,5	3,5	0,0	53,4	265,8	12,6	3,7	372,0	12,5	8,2	1,9
TR15A	71,4	24,5	5,2	8,0	15,3	32,1	5,7	0,0	61,8	447,5	1,0	2,2	459,4	13,9	8,5	1,7
TR14	105,6	48,0	21,6	22,9	28,8	18,3	29,9	-	96,6	346,5	9,2	6,3	357,0	-	10,3	5,8
Promedio	**92,9**	**35,7**	**11,5**	**12,2**	**21,4**	**21,5**	**8,7**	**0,1**	**63,2**	**344,0**	**6,7**	**3,6**	**396,9**	**13,6**	**8,9**	**2,4**

7.3.2.1. Ambientes fluviales

Con respecto a los valores normalizados para la corteza superior, los metales de transición como Cr, Co y Ni están empobrecidos en todas las muestras, con excepción de la muestra *CL12* con un pico en el Co (figura 7.6a). Los otros metales de transición muestran un comportamiento fluctuante (en relación al valor 1). De ellos, el V y el Mo resultan particularmente enriquecidos, por sobre todo en la muestra *CL1.*

El Se es muy variable, con importantes anomalías tanto positivas como negativas. El resultado de la medición de este elemento mediante ICP-MS fue inconsistente en una amplia cantidad de muestras. El Mo, el Th y el U resultan enriquecidos.

El As está enriquecido en todas las muestras; la concentración varía entre 4,1 y 13,7 mg kg^{-1} con un valor promedio de 8,1 mg kg^{-1}. Presenta correlación positiva moderada con Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, Co, Ni, Se, Pb y U; correlación positiva débil con SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2, V, Cu y Rb; correlación nula con K_2O, Na_2O, LOI, Ga, Sr y Ba; correlación negativa débil y moderada con CaO, Mo, Cs y Th (tabla 7.8).

7.3.2.2. Ambiente eólico (loess)

La relación de los elementos traza (figura 7.6b) muestra una cierta homogeneidad en cuanto a los metales de transición (V, Cr, Co, Ni y Cu) semejante a las otros ambientes del subciclo. Sin embargo, a partir del Ga las muestras exhiben concentraciones variables y heterogéneas. El As resulta enriquecido mientras que el Se presenta concentraciones divergentes, como fuera observado en los otros ambientes sedimentarios. El Rb está muy enriquecido en la muestra LIN22, así como en relación al Mo y Cs. El Th está empobrecido. Las otras dos muestras presentan concentraciones similares y cercanas a los valores de normalización.

El As presenta concentraciones variables entre 2,9 y 4,3 mg kg^{-1} con un promedio de 3,6 mg kg^{-1}. Presenta una correlación positiva fuerte con CaO, Cu, Ga y Ba; correlación positiva moderada con Na_2O, V, Sr y Pb; correlación positiva débil con Al_2O_3 y MnO; correlación nula con MgO, Se y R; correlación negativa débil con Cs y Th; correlación negativa moderada con SiO_2, LOI, Cr, Co, Ni y U; fuerte negativa con Fe_2O_3, K_2O, TiO_2 y K_2O (tabla 7.9). Estas correlaciones están caracterizadas por valores extremos y contrastantes con las observadas para las asociaciones de facies fluviales, probablemente debido a la escaza cantidad de muestras analizadas.

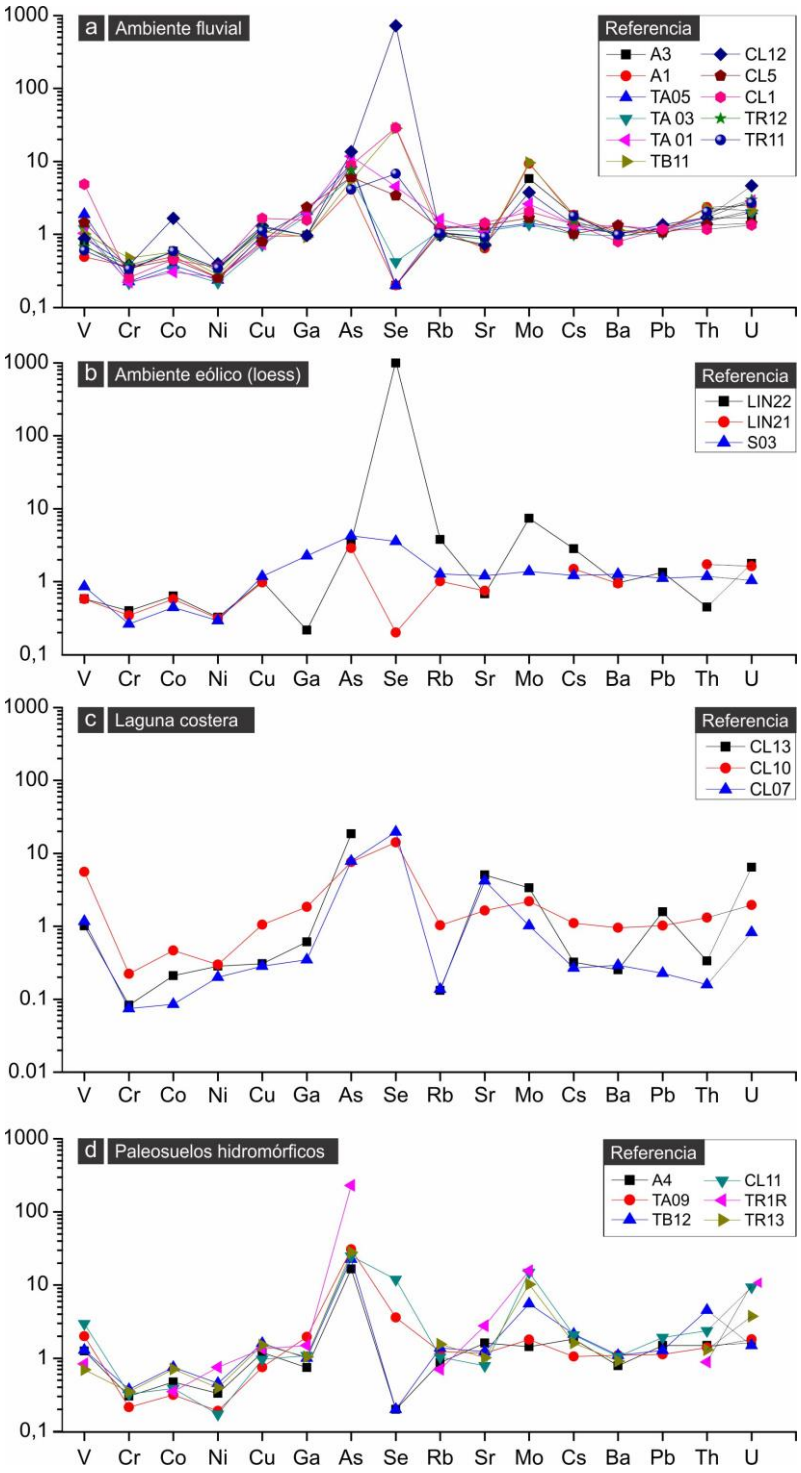


Figura 7.6. Elemento traza en los sedimentos del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno en la cuenca de Claromecó. Los valores están normalización según los valores de corteza superior propuestos por Taylor y McLennan (1985). **a)** Ambiente fluvial; **b)** Ambiente eólico tipo loess; **c)** Laguna costera; **d)** Paleosuelos hidromórficos.

Tabla 7.8. Matriz de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los ambientes fluviales del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno de la cuenca del arroyo Claromecó. En gris las correlaciones del As con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,83	1																									
Fe_2O_3	0,53	0,82	1																								n=10
MnO	0,52	0,44	0,56	1																							
MgO	0,55	0,51	0,37	0,58	1																						
K_2O	0,72	0,84	0,69	0,34	0,70	1																					
Na_2O	0,39	0,53	0,49	0,31	0,86	0,73	1																				
TiO_2	0,68	0,88	0,74	0,35	0,63	0,83	0,65	1																			
P_2O_5	0,54	0,45	0,21	0,41	0,12	0,05	-0,17	0,43	1																		
CaO	-0,78	-0,98	-0,83	-0,38	-0,55	-0,90	-0,63	-0,90	-0,31	1																	
LOI	-0,81	-0,44	-0,22	-0,65	-0,63	-0,39	-0,34	-0,38	-0,50	0,36	1																
V	-0,28	-0,11	0,00	-0,44	-0,72	-0,30	-0,62	-0,17	0,06	0,11	0,61	1															
Cr	0,41	0,15	-0,24	-0,14	0,00	-0,12	-0,03	0,04	0,47	-0,05	-0,50	-0,19	1														
Co	0,26	0,31	0,24	0,18	0,23	0,05	0,18	0,39	0,63	-0,23	-0,35	-0,15	0,48	1													
Ni	0,30	0,46	0,36	0,01	-0,14	0,15	-0,18	0,44	0,67	-0,36	-0,08	0,24	0,25	0,72	1												
Cu	0,17	0,38	0,28	-0,31	-0,48	0,02	-0,35	0,23	0,44	-0,32	0,23	0,65	0,29	0,43	0,81	1											
Ga	-0,47	-0,57	-0,21	0,22	-0,24	-0,48	-0,40	-0,52	-0,25	0,55	0,24	0,26	-0,58	-0,52	-0,56	-0,47	1										
As	0,12	0,40	0,53	0,50	0,17	0,08	0,06	0,49	0,66	-0,33	-0,04	0,13	-0,16	0,57	0,57	0,32	0,03	1									
Se	0,19	0,28	0,28	0,22	0,29	0,07	0,23	0,43	0,58	-0,22	-0,29	-0,12	0,31	0,97	0,66	0,34	-0,38	0,66	1								
Rb	-0,09	-0,04	-0,06	0,28	0,06	-0,14	-0,11	-0,10	0,13	0,04	0,14	0,22	-0,28	-0,39	-0,41	-0,25	0,57	0,28	-0,31	1							
Sr	-0,51	-0,47	-0,09	-0,08	-0,61	-0,42	-0,65	-0,45	-0,24	0,45	0,53	0,63	-0,68	-0,50	-0,15	0,01	0,79	0,04	-0,39	0,27	1						
Mo	0,58	0,43	-0,07	-0,16	0,28	0,35	0,32	0,27	0,19	-0,40	-0,46	-0,34	0,79	0,18	0,09	0,17	-0,78	-0,37	0,00	-0,24	-0,83	1					
Cs	0,58	0,58	0,12	-0,06	0,15	0,39	0,19	0,33	0,33	-0,53	-0,28	-0,17	0,62	0,19	0,32	0,41	-0,79	-0,10	0,00	-0,08	-0,70	0,88	1				
Ba	0,24	-0,16	-0,23	0,55	0,38	-0,15	0,03	-0,12	0,26	0,21	-0,63	-0,42	0,19	-0,13	-0,48	-0,66	0,46	-0,02	-0,10	0,44	-0,06	0,02	-0,20	1			
Pb	0,16	0,38	0,28	0,24	-0,03	-0,09	-0,06	0,25	0,69	-0,27	-0,04	0,15	0,33	0,68	0,63	0,58	-0,32	0,75	0,63	0,20	-0,29	0,12	0,41	-0,17	1		
Th	0,42	0,31	-0,12	-0,05	0,40	0,21	0,44	0,19	0,17	-0,29	-0,40	-0,40	0,74	0,20	-0,14	-0,04	-0,56	-0,22	0,07	0,08	-0,86	0,88	0,74	0,21	0,25	1	
U	0,28	0,38	0,26	0,35	0,57	0,19	0,49	0,51	0,55	-0,35	-0,37	-0,30	0,35	0,81	0,35	0,09	-0,35	0,63	0,84	0,08	-0,62	0,20	0,19	0,14	0,68	0,45	1

Tabla 7.9. Matriz de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los ambientes eólicos (loess) del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,45	1																									
Fe_2O_3	0,60	-0,44	1																								
MnO	-0,98	-0,61	-0,44	1																							
MgO	-0,78	-0,91	0,02	0,89	1																						
K_2O	0,87	-0,06	0,92	-0,76	-0,37	1																					
Na_2O	-0,91	-0,03	-0,89	0,81	0,44	-1,00	1																				
TiO_2	0,80	-0,18	0,96	-0,67	-0,25	0,99	-0,98	1																			
P_2O_5	0,48	-0,57	0,99	-0,30	0,17	0,85	-0,81	0,91	1																		
CaO	-0,26	0,74	-0,93	0,08	-0,39	-0,71	0,65	-0,79	-0,97	1																	
LOI	0,00	-0,89	0,80	0,19	0,62	0,50	-0,43	0,60	0,88	-0,97	1																
V	-0,90	-0,01	-0,89	0,80	0,43	-1,00	1,00	-0,98	-0,81	0,66	-0,44	1															
Cr	1,00	0,44	0,61	-0,98	-0,77	0,87	-0,91	0,81	0,49	-0,28	0,01	-0,90	1														
Co	0,99	0,35	0,69	-0,95	-0,71	0,92	-0,95	0,86	0,57	-0,37	0,11	-0,94	1,00	1													
Ni	1,00	0,44	0,61	-0,98	-0,78	0,87	-0,91	0,81	0,49	-0,28	0,01	-0,90	1,00	1,00	1												
Cu	-0,84	0,10	-0,94	0,73	0,33	-1,00	0,99	-1,00	-0,87	0,74	-0,54	0,99	-0,85	-0,90	-0,85	1											
Ga	-0,87	0,05	-0,92	0,76	0,38	-1,00	1,00	-0,99	-0,85	0,70	-0,49	1,00	-0,88	-0,92	-0,88	1,00	1										
As	-0,62	0,42	-1,00	0,46	0,00	-0,93	0,90	-0,97	-0,98	0,92	-0,78	0,90	-0,63	-0,71	-0,63	0,95	0,93	1									
Se	0,81	0,89	0,02	-0,91	-1,00	0,41	-0,49	0,30	-0,13	0,35	-0,58	-0,47	0,80	0,74	0,80	-0,37	-0,42	-0,05	1								
Rb	0,76	0,92	-0,06	-0,87	-1,00	0,33	-0,41	0,22	-0,21	0,43	-0,65	-0,40	0,75	0,68	0,75	-0,29	-0,34	0,04	1,00	1							
Sr	-0,96	-0,17	-0,81	0,88	0,57	-0,97	0,99	-0,94	-0,71	0,53	-0,29	0,99	-0,96	-0,98	-0,96	0,96	0,98	0,82	-0,61	-0,54	1						
Mo	0,70	0,95	-0,15	-0,82	-0,99	0,25	-0,33	0,13	-0,30	0,51	-0,71	-0,31	0,69	0,61	0,69	-0,20	-0,26	0,13	0,98	1,00	-0,46	1					
Cs	0,89	0,80	0,18	-0,96	-0,98	0,55	-0,62	0,45	0,03	0,19	-0,44	-0,61	0,89	0,84	0,89	-0,51	-0,56	-0,21	0,99	0,97	-0,73	0,94	1				
Ba	-0,89	0,00	-0,90	0,79	0,42	-1,00	1,00	-0,98	-0,82	0,67	-0,45	1,00	-0,90	-0,94	-0,90	0,99	1,00	0,91	-0,46	-0,39	0,99	-0,30	-0,60	1			
Pb	0,06	0,92	-0,76	-0,25	-0,67	-0,45	0,37	-0,55	-0,85	0,95	-1,00	0,39	0,04	-0,05	0,05	0,49	0,44	0,75	0,63	0,69	0,24	0,75	0,50	0,40	1		
Th	-0,49	-1,00	0,40	0,65	0,93	0,01	0,07	0,13	0,53	-0,71	0,87	0,06	-0,48	-0,39	-0,48	-0,05	0,00	-0,38	-0,91	-0,94	0,22	-0,97	-0,83	0,05	-0,90	1	
U	0,97	0,22	0,78	-0,91	-0,61	0,96	-0,98	0,92	0,68	-0,49	0,25	-0,98	0,97	0,99	0,97	-0,95	-0,96	-0,79	0,64	0,58	-1,00	0,50	0,76	-0,98	-0,19	-0,27	1

n=3

7.3.2.3. Laguna costera

Los depósitos de laguna costera presentan concentraciones heterogéneas que probablemente estén relacionadas con las distintas tasas de aporte y condiciones climáticas durante la etapa de relleno. Las concentraciones de elementos trazas normalizadas a la corteza superior muestran variaciones en las tres muestras (figura 7.6c). En términos generales, las variaciones muestran un empobrecimiento en los metales de transición (Cr, Co y Ni, y en menor medida el Cu). El V resulta ligeramente enriquecido al igual que el Ga, As y Se.. Luego, el resto de los elementos varía según la muestra analizada. En el caso de la muestra CL07 se observa un empobrecimiento en los elementos que siguen al Sr, mientras CL10, si bien presenta los mismos picos de CL07, se mantiene más cercana a las condiciones de la corteza superior. La muestra CL13 por su parte exhibe una variación muy amplia caracterizada por picos positivos de Sr, Mo y U, así como por los picos negativos de Y, Cs, Ba y T.

El As presenta concentraciones que varían entre 7,64 y 18,5 mg kg^{-1}, con un promedio de 11,3 mg kg^{-1}. Presenta correlación positiva fuerte con el U; moderada positiva con Fe_2O_3, CaO, LOI, Sr, Mo y Pb; nula con MgO; débilmente negativa con Al_2O_3, MnO, TiO_2, Co, Cu, Ga, Cs, Th; moderadamente negativa con SiO_2, Na_2O, P_2O_5, V, Rb, Ba; fuerte negativa con Se (tabla 7.10).

7.3.2.4. Paleosuelos hidromórficos

Las variaciones de los elementos traza normalizados a la corteza superior, muestran características semejantes a las descriptas para los sedimentos fluviales anteriormente descriptos (figura 7.6d). Sin embargo, tanto el As como el Mo resultan enriquecidos. El Se muestra menores variaciones con respecto a los sedimentos fluviales, mientras que hay un mayor enriquecimiento en las concentraciones de U.

El As exhibe las concentraciones más altas para la cuenca del arroyo Claromecó. Las mismas varían en un rango de 16,5 y 30,9 mg kg^{-1}, con un promedio de 22,6 mg kg^{-1}. La muestra TR1R, situada en el perfil PA_T y caracterizada por la presencia de rizolitos cálcicos (figura 7.4), exhibe concentraciones de As de hasta 230, 72 mg kg^{-1}. Debido a que este valor resulta fuera de confianza estadística, no se toma para establecer el promedio. A diferencia de los sedimentos fluviales, en estos paleosuelos el As presenta una fuerte correlación positiva con el Fe_2O_3 y una moderada correlación positiva con MnO, K_2O, Na_2O, TiO_2, P_2O_5, V, Ga, Se, Rb y Ba. Presenta una débil correlación positiva con SiO_2, Al_2O_3 y U, mientras que presenta correlación nula con Mo y Th. Las correlaciones son negativas débiles con Sr y Pb, mientras que son negativa moderadas con CaO, LOI, Cr, Co, Ni, Cu y Cs (tabla 7.11).

Tabla 7.10. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los sedimentos de laguna costera del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,87	1																									
Fe_2O_3	-0,34	0,16	1																								n=3
MnO	-0,23	-0,68	-0,83	1																							
MgO	0,63	0,93	0,52	-0,90	1																						
K_2O	0,98	0,96	-0,13	-0,44	0,78	1																					
Na_2O	0,94	0,98	-0,02	-0,54	0,85	0,99	1																				
TiO_2	0,88	1,00	0,13	-0,66	0,92	0,97	0,99	1																			
P_2O_5	0,96	0,98	-0,05	-0,51	0,83	1,00	1,00	0,98	1																		
CaO	-0,98	-0,95	0,15	0,42	-0,77	-1,00	-0,99	-0,96	-0,99	1																	
LOI	-0,96	-0,97	0,07	0,50	-0,82	-1,00	-1,00	-0,98	-1,00	1,00	1																
V	0,96	0,98	-0,06	-0,50	0,82	1,00	1,00	0,98	1,00	-1,00	-1,00	1															
Cr	0,93	0,99	0,02	-0,57	0,86	0,99	1,00	0,99	1,00	-0,99	-1,00	1,00	1														
Co	0,80	0,99	0,29	-0,77	0,97	0,91	0,95	0,99	0,94	-0,90	-0,93	0,94	0,96	1													
Ni	0,33	0,75	0,77	-0,99	0,94	0,53	0,62	0,73	0,59	-0,51	-0,58	0,59	0,65	0,83	1												
Cu	0,94	0,99	-0,01	-0,55	0,85	0,99	1,00	0,99	1,00	-0,99	-1,00	1,00	1,00	0,95	0,63	1											
Ga	0,88	1,00	0,13	-0,66	0,92	0,97	0,99	1,00	0,98	-0,96	-0,98	0,98	0,99	0,99	0,73	0,99	1										
As	-0,76	-0,34	0,87	-0,46	0,03	-0,60	-0,50	-0,36	-0,53	0,62	0,55	-0,54	-0,47	-0,21	0,36	-0,49	-0,37	1									
Se	0,65	0,20	-0,94	0,58	-0,18	0,47	0,37	0,22	0,40	-0,49	-0,41	0,41	0,34	0,06	-0,50	0,36	0,22	-0,99	1								
Rb	0,95	0,98	-0,04	-0,52	0,84	1,00	1,00	0,99	1,00	-0,99	-1,00	1,00	1,00	0,95	0,61	1,00	0,99	-0,52	0,39	1							
Sr	-1,00	-0,91	0,28	0,30	-0,68	-0,99	-0,97	-0,92	-0,97	0,99	0,98	-0,98	-0,96	-0,84	-0,40	-0,96	-0,92	0,71	-0,60	-0,97	1						
Mo	-0,31	0,19	1,00	-0,85	0,55	-0,10	0,02	0,17	-0,02	0,12	0,03	-0,03	0,05	0,33	0,79	0,03	0,17	0,86	-0,92	0,00	0,24	1					
Cs	0,93	0,99	0,03	-0,58	0,87	0,99	1,00	0,99	1,00	-0,98	-1,00	1,00	1,00	0,96	0,66	1,00	0,99	-0,46	0,33	1,00	-0,95	0,06	1				
Ba	0,96	0,97	-0,08	-0,48	0,81	1,00	1,00	0,98	1,00	-1,00	-1,00	1,00	1,00	0,93	0,57	1,00	0,98	-0,56	0,43	1,00	-0,98	-0,05	1,0	1			
Pb	-0,22	0,29	0,99	-0,90	0,62	0,00	0,11	0,26	0,08	0,02	-0,06	0,07	0,15	0,41	0,85	0,12	0,26	0,80	-0,88	0,09	0,15	1,00	0,2	0,0	1		
Th	0,90	1,00	0,11	-0,64	0,91	0,97	0,99	1,00	0,99	-0,97	-0,98	0,99	1,00	0,98	0,72	0,99	1,00	-0,39	0,25	0,99	-0,93	0,14	1,0	1,0	0,2	1	
U	-0,61	-0,14	0,96	-0,63	0,24	-0,42	-0,31	-0,16	-0,35	0,44	0,36	-0,35	-0,28	0,00	0,55	-0,30	-0,16	0,98	-1,00	-0,33	0,55	0,94	-0,3	-0,4	0,9	-0,2	1

Tabla 7.11. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los paleosuelos hidromórficos del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,98	1																									
Fe_2O_3	0,52	0,48	1																								n=5
MnO	0,27	0,19	0,79	1																							
MgO	0,90	0,97	0,49	0,16	1																						
K_2O	0,94	0,98	0,62	0,35	0,98	1																					
Na_2O	0,96	0,94	0,63	0,49	0,89	0,96	1																				
TiO_2	-0,05	0,03	0,52	0,67	0,19	0,24	0,22	1																			
P_2O_5	0,63	0,66	0,86	0,37	0,70	0,74	0,63	0,27	1																		
CaO	-0,99	-0,97	-0,60	-0,41	-0,90	-0,96	-0,99	-0,10	-0,65	1																	
LOI	-0,92	-0,94	-0,62	-0,16	-0,92	-0,93	-0,84	0,01	-0,85	0,89	1																
V	0,31	0,41	0,60	0,03	0,54	0,49	0,27	0,26	0,88	-0,30	-0,65	1															
Cr	0,24	0,28	-0,67	-0,53	0,26	0,15	0,16	-0,36	-0,48	-0,17	-0,02	-0,46	1														
Co	0,17	0,16	-0,58	-0,19	0,08	0,06	0,18	-0,21	-0,63	-0,16	0,17	-0,75	0,90	1													
Ni	-0,10	-0,12	-0,65	-0,14	-0,18	-0,19	-0,05	-0,12	-0,80	0,09	0,44	-0,87	0,78	0,95	1												
Cu	-0,20	-0,12	-0,62	-0,22	-0,05	-0,13	-0,10	0,20	-0,67	0,17	0,41	-0,56	0,75	0,80	0,86	1											
Ga	0,42	0,31	0,92	0,85	0,24	0,42	0,52	0,34	0,66	-0,50	-0,43	0,31	-0,71	-0,50	-0,52	-0,68	1										
As	0,47	0,45	0,99	0,79	0,48	0,60	0,59	0,59	0,85	-0,56	-0,58	0,63	-0,68	-0,60	-0,66	-0,58	0,89	1									
Se	0,44	0,54	0,46	-0,16	0,64	0,56	0,33	0,03	0,85	-0,39	-0,76	0,96	-0,24	-0,60	-0,79	-0,53	0,18	0,48	1								
Rb	0,36	0,39	0,58	0,79	0,46	0,55	0,62	0,86	0,30	-0,51	-0,24	0,08	-0,09	0,12	0,12	0,27	0,46	0,61	-0,07	1							
Sr	-0,94	-0,96	-0,42	0,00	-0,92	-0,90	-0,82	0,18	-0,71	0,88	0,97	-0,52	-0,24	-0,02	0,27	0,28	-0,25	-0,38	-0,68	-0,14	1						
Mo	0,69	0,77	-0,02	-0,47	0,78	0,67	0,52	-0,36	0,43	-0,59	-0,77	0,44	0,53	0,17	-0,11	-0,02	-0,24	-0,05	0,67	-0,15	-0,87	1					
Cs	0,20	0,27	-0,71	-0,69	0,26	0,12	0,08	-0,45	-0,41	-0,11	-0,06	-0,32	0,97	0,78	0,64	0,66	-0,79	-0,72	-0,08	-0,24	-0,28	0,63	1				
Ba	0,67	0,71	0,82	0,71	0,77	0,84	0,83	0,70	0,72	-0,77	-0,67	0,49	-0,20	-0,15	-0,27	-0,10	0,62	0,83	0,40	0,86	-0,55	0,21	-0,28	1			
Pb	0,18	0,29	-0,31	-0,81	0,36	0,18	-0,05	-0,50	0,22	-0,05	-0,40	0,49	0,36	-0,08	-0,26	-0,08	-0,52	-0,31	0,68	-0,56	-0,50	0,82	0,56	-0,23	1		
Th	0,24	0,35	-0,11	0,12	0,46	0,41	0,40	0,53	-0,14	-0,31	-0,08	-0,14	0,59	0,62	0,57	0,82	-0,31	-0,07	-0,14	0,68	-0,14	0,22	0,50	0,47	-0,07	1	
U	0,47	0,58	0,18	-0,43	0,66	0,53	0,30	-0,21	0,66	-0,38	-0,74	0,81	0,08	-0,34	-0,56	-0,34	-0,10	0,18	0,94	-0,24	-0,74	0,86	0,26	0,22	0,88	-0,05	1

7.3.2.5. Suelos actuales

Los horizontes A muestran un empobrecimiento de metales de transición (Cr, Co y Ni) y enriquecimiento en As y Mo principalmente. Los horizontes B exhiben un comportamiento general semejante a los horizontes A (figura 7.7). El Se muestra variaciones heterogéneas en las muestras de suelo, independientemente del horizonte analizado.

Las concentraciones de As en los suelos, en general (junto con los paleosuelos hidromórficos), son las mayores observadas en la cuenca del arroyo Claromecó. Los horizontes A exhiben un promedio de 8,7 mg kg^{-1} con valores que varían entre 2,67 y 29,9 mg kg^{-1}. Los horizontes B muestran un promedio de 26,0 mg kg^{-1} con valores entre 22,3 y 35,2 mg kg^{-1} (tabla 7.7).

En los horizontes A, el As presenta correlación positiva fuerte con MnO y U; positiva moderada con Fe_2O_3, P_2O_5, Co, Ni, Cu, Se, Rb y Cs; correlación positiva débil con Al_2O_3, TiO_2, LOI, V, Cr, Sr, Pb y Th; correlación nula con K_2O, Na_2O, CaO, Ga y Mo; correlación negativa débil con SiO_2, MgO y B (tabla 7.12). Los horizontes B exhiben correlación positiva moderada con Se, y U; correlación positiva débil con Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, LOI, Ni, Ga, Rb, Sr, Mo y Ba; correlación nula con K_2O; correlación negativa débil con MgO, Na_2O, TiO_2, CaO, V, Cr, Co, Cu, Cs, Pb, Th y U (tabla 7.13).

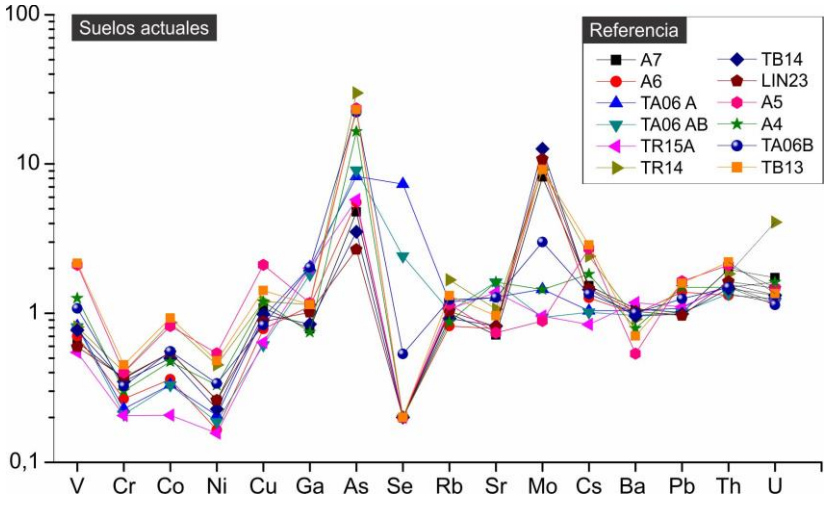


Figura 7.7. Elementos traza en los suelos actuales del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno en la cuenca de Claromecó. Los valores están según los valores de corteza superior propuestos por Taylor y McLennan (1985).

Tabla 7.12. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los horizontes A del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,72	1,00																									
Fe_2O_3	-0,20	0,21	1,00																								n=8
MnO	-0,18	0,37	0,65	1,00																							
MgO	0,24	0,09	-0,40	-0,01	1,00																						
K_2O	0,20	0,01	0,26	0,29	0,55	1,00																					
Na_2O	0,01	-0,01	-0,58	0,05	0,73	0,15	1,00																				
TiO_2	-0,11	0,23	0,84	0,39	-0,27	0,06	-0,61	1,00																			
P_2O_5	0,33	-0,17	-0,91	-0,55	0,53	-0,03	0,65	-0,76	1,00																		
CaO	-0,85	-0,75	-0,09	-0,28	-0,31	-0,42	-0,13	-0,08	-0,18	1,00																	
LOI	-0,89	-0,86	-0,06	-0,16	-0,41	-0,41	-0,07	-0,09	-0,07	0,87	1,00																
V	-0,84	-0,48	0,24	0,36	-0,35	-0,28	0,16	0,04	-0,27	0,56	0,77	1,00															
Cr	0,37	0,65	0,23	0,63	0,09	0,33	0,29	-0,15	-0,16	-0,58	-0,55	-0,01	1,00														
Co	0,02	0,51	0,44	0,87	-0,04	0,24	0,19	0,04	-0,41	-0,35	-0,29	0,28	0,91	1,00													
Ni	-0,08	0,42	0,44	0,94	0,01	0,24	0,18	0,09	-0,41	-0,29	-0,21	0,30	0,79	0,96	1,00												
Cu	0,15	0,41	0,14	0,66	-0,16	0,05	0,26	-0,23	-0,05	-0,44	-0,19	0,29	0,83	0,85	0,81	1,00											
Ga	-0,49	-0,67	-0,11	-0,24	0,10	-0,08	-0,16	0,18	0,12	0,49	0,54	0,11	-0,85	-0,64	-0,41	-0,60	1,00										
As	-0,42	0,20	0,58	0,90	-0,19	-0,05	-0,07	0,43	-0,60	0,05	0,12	0,49	0,33	0,69	0,82	0,50	0,04	1,00									
Se	-0,66	-0,89	-0,03	0,13	-0,21	-0,01	-0,01	-0,12	0,14	0,44	0,78	0,65	-0,47	-0,32	-0,10	0,05	0,64	0,70	1,00								
Rb	-0,33	0,11	0,41	0,88	0,05	0,17	0,10	0,23	-0,36	-0,07	0,06	0,37	0,35	0,67	0,84	0,54	0,14	0,93	0,72	1,00							
Sr	-0,69	-0,65	-0,09	-0,10	0,18	-0,12	0,00	0,15	-0,02	0,69	0,61	0,28	-0,73	-0,45	-0,24	-0,58	0,89	0,21	0,49	0,25	1,00						
Mo	0,49	0,68	0,26	0,34	0,01	0,23	0,20	0,01	-0,14	-0,62	-0,58	-0,06	0,84	0,63	0,42	0,58	-0,94	0,00	-0,57	-0,09	-0,88	1,00					
Cs	0,03	0,57	0,51	0,90	-0,12	0,15	0,10	0,16	-0,48	-0,36	-0,30	0,28	0,87	0,99	0,96	0,84	-0,61	0,75	-0,42	0,69	-0,44	0,62	1,00				
Ba	0,53	0,01	-0,53	-0,57	0,26	0,00	-0,13	-0,20	0,54	-0,24	-0,30	-0,78	-0,45	-0,63	-0,54	-0,43	0,41	-0,50	-0,08	-0,31	0,14	-0,48	-0,62	1,00			
Pb	0,07	0,18	0,65	-0,28	-0,71	-0,42	-0,80	0,78	-0,62	-0,01	0,06	-0,01	-0,37	-0,43	-0,67	-0,27	0,08	0,16	-0,06	-0,52	-0,12	-0,01	-0,22	0,02	1,00		
Th	0,31	0,39	-0,13	0,45	0,00	0,11	0,16	-0,43	0,10	-0,39	-0,33	-0,15	0,66	0,65	0,68	0,76	-0,38	0,37	-0,07	0,53	-0,37	0,22	0,61	0,08	-0,47	1,00	
U	-0,13	0,45	0,54	0,95	-0,12	0,08	0,01	0,29	-0,52	-0,23	-0,16	0,32	0,64	0,88	0,96	0,72	-0,27	0,93	-0,18	0,89	-0,12	0,29	0,92	-0,49	-0,36	0,60	1

Tabla 7.13. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza para los horizontes B del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	CaO	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	As	Se	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																										
Al_2O_3	0,92	1																									n=5
Fe_2O_3	0,74	0,70	1																								
MnO	0,73	0,58	0,81	1																							
MgO	0,30	0,25	0,55	0,43	1																						
K_2O	0,14	0,01	0,40	0,40	0,95	1																					
Na_2O	0,25	0,28	0,64	0,52	0,93	0,86	1																				
TiO_2	0,35	0,47	0,47	0,56	0,52	0,43	0,71	1																			
P_2O_5	0,58	0,41	0,64	0,90	0,01	0,03	0,16	0,36	1																		
CaO	-0,90	-0,79	-0,75	-0,66	-0,65	-0,52	-0,52	-0,38	-0,36	1																	
LOI	-0,65	-0,74	-0,80	-0,78	-0,34	-0,16	-0,57	-0,78	-0,67	0,51	1																
V	0,52	0,72	0,75	0,38	0,15	-0,11	0,34	0,38	0,31	-0,41	-0,77	1															
Cr	0,15	0,40	-0,19	-0,50	0,17	-0,04	0,02	0,03	-0,71	-0,26	0,22	0,26	1														
Co	0,32	0,57	0,10	-0,23	0,27	0,01	0,20	0,22	-0,50	-0,38	-0,18	0,44	0,99	1													
Ni	0,02	0,06	-0,44	-0,60	-0,10	-0,18	-0,39	-0,51	-0,71	-0,10	0,58	-0,25	0,94	0,61	1												
Cu	0,18	0,43	0,09	-0,25	0,03	-0,24	0,02	-0,10	-0,39	-0,12	-0,16	0,50	0,72	0,79	0,51	1											
Ga	0,37	0,16	0,74	0,76	0,69	0,76	0,72	0,42	0,58	-0,57	-0,45	0,18	-0,51	-0,36	-0,60	-0,49	1										
As	0,43	0,10	0,11	0,29	-0,14	-0,01	-0,36	-0,42	0,38	-0,39	0,25	-0,29	-0,38	-0,38	0,18	-0,44	0,27	1									
Se	0,42	0,20	0,68	0,80	-0,09	0,01	0,02	0,11	0,94	-0,25	-0,69	0,29	-0,79	-0,72	-0,80	-0,60	0,65	0,83	1								
Rb	0,83	0,70	0,40	0,55	0,46	0,39	0,29	0,38	0,29	-0,86	-0,34	0,05	0,31	0,36	0,26	0,02	0,30	0,45	0,11	1							
Sr	-0,66	-0,78	-0,75	-0,33	-0,47	-0,20	-0,46	-0,22	-0,08	0,70	0,56	-0,82	-0,53	-0,66	-0,16	-0,67	-0,23	0,10	0,03	-0,36	1						
Mo	0,38	0,44	-0,11	-0,06	0,02	-0,05	-0,08	0,35	-0,17	-0,38	-0,05	-0,03	0,64	0,53	0,42	-0,02	-0,23	0,14	-0,30	0,62	-0,05	1					
Cs	0,16	0,43	-0,18	-0,55	-0,13	-0,36	-0,30	-0,24	-0,64	-0,13	0,20	0,48	0,93	0,93	0,93	0,85	-0,66	-0,32	-0,68	0,14	-0,58	0,49	1				
Ba	0,21	0,00	0,14	0,71	0,19	0,34	0,31	0,66	0,68	-0,14	-0,53	-0,52	-0,61	-0,58	-0,66	-0,69	0,48	0,35	0,51	0,38	0,51	0,03	-0,77	1			
Pb	-0,23	0,03	-0,33	-0,80	-0,26	-0,42	-0,39	-0,53	-0,78	0,20	0,54	0,41	0,75	0,71	0,77	0,75	-0,67	-0,51	-0,68	-0,32	-0,41	0,16	0,88	-0,96	1		
Th	0,41	0,56	0,09	0,24	0,16	-0,02	0,20	0,47	0,07	-0,27	-0,48	0,21	0,43	0,55	0,17	0,56	-0,27	-0,36	-0,36	0,48	-0,30	0,30	0,37	0,25	-0,04	1	
U	-0,15	-0,39	-0,55	-0,36	-0,42	-0,23	-0,69	-0,71	-0,19	0,15	0,79	-0,72	-0,59	-0,33	0,50	-0,38	-0,25	0,75	0,66	0,09	0,52	0,19	-0,27	0,16	-0,22	-0,42	1

En síntesis, las concentraciones de As varían a lo largo de la cuenca sobre la base del ambiente sedimentario analizado y la unidad geomorfológica a la que pertenece. Si se realiza un promedio de la concentración de As para cada localidad y cada perfil sedimentológico que se realizó, se observa como las concentraciones aumentan progresivamente desde la cuenca superior hacia la cuenca inferior (figura 7.8). En la cuenca media, se observan variaciones a escala local que se apartan del patrón mencionado y que parecen responder más bien a las unidades geomorfológicas U1 y U2. Asimismo, en la cuenca inferior se observan reducidas áreas con concentraciones menores con respecto al entorno, representadas por las dunas eólicas del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno.

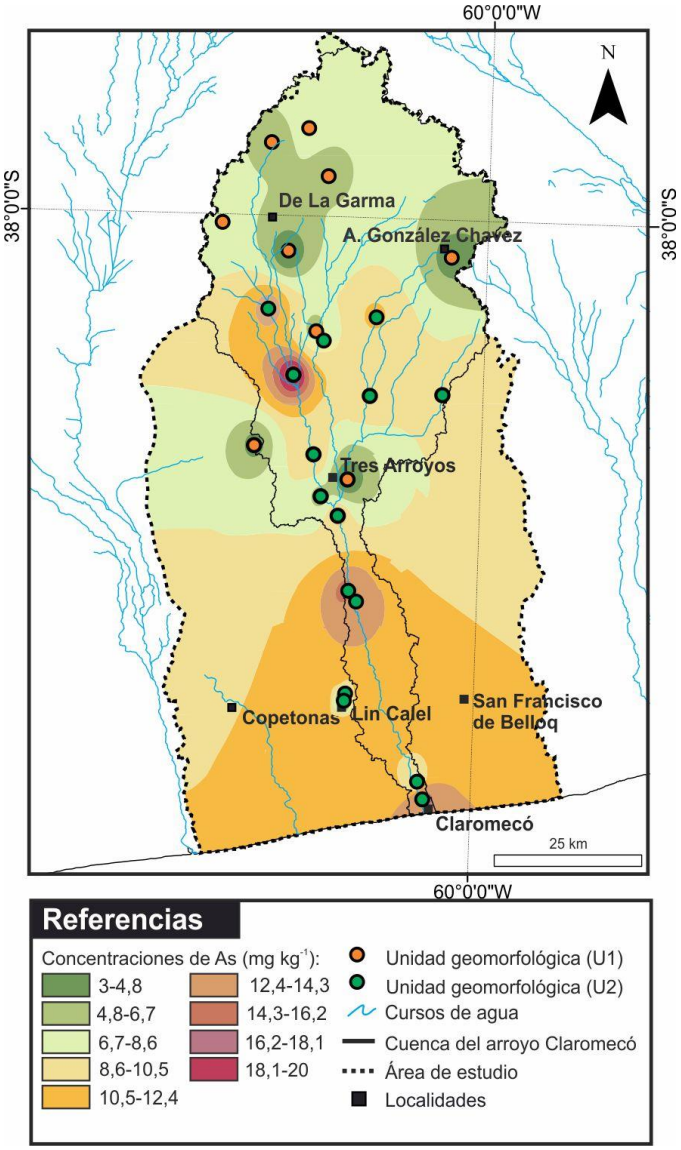


Figura 7.8. Concentraciones de As (promedio para cada localidad en mg kg^{-1}) para la cuenca del arroyo Claromecó

7.4. ANALISIS ESTADÍSTICO DE LAS CONCENTRACIONES DE AS EN LOS AMBIENTE SEDIMENTARIOS

Sobre la base de los principales ambientes sedimentarios analizados, se definieron 7 poblaciones o grupos. Dos ambientes del subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío: (1) ambiente fluvial y (2) paleosuelos cálcicos; cinco del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno: (3) ambiente fluvial, (4) paleosuelos hidromórficos, (5) ambiente eólico (loess), (6) Horizontes B y (7) Horizontes A (tabla 7.14). Cada población está conformada por 5 valores de concentración de As. En las poblaciones que presentan más de 5 muestras, se procedió excluyendo los valores extremos y así sucesivamente hasta alcanzar 5 valores por población.

Tabla 7.14. Grupos analizados mediante test de ANOVA. Cada grupo reporta la muestra que fue tomada en consideración, las concentraciones de As (expresadas en mg kg^{-1}) para cada una y la AF, AFP u horizonte de suelo correspondiente.

Grupo 1		Grupo 2		Grupo 3		Grupo 4		Grupo 5		Grupo 6		Grupo 7	
Muestra	As	Muestra	As	Muestra	As	Muestra	As	Muestra	As	Muestra	As	Muestra	As
DLG 13	5,7	TA14A	4,1	CL05	6,1	TA05	9,2	S03	4,3	TA06 B	22,3	TA06 A	8,3
DLG 11	5,4	TA14B	4,3	CL06	6,6	TA 01	11,7	LIN12	1,8	L03 B	20,4	L04 A	5,7
V22	5,4	V23	4,8	S02	7,0	TR13	14,9	LIN11	2,2	L05 Bt	14,3	A6	5,5
V21	5,1	TR23	3,1	TR12	7,5	TB12	22,6	LIN23	2,7	TR14	18,0	MR01 A	13,3
TR22	3,5	TR21	2,8	TB11	5,5	CL11	24,9	LIN22	3,5	GC05	10,7	DLG4 A	5,2
DLG06	7,1	DLG03	6,4	CL21	7,7	A4	16,5	LIN21	2,9	GC09	8,3	GC06	9,2
AF-A y AF-B		AFP-C		AF-C y AF-D		AFP-H		AF-E2		Horizontes B		Horizontes A	

Una vez que se establecieron las poblaciones se realizó el análisis de la varianza mediante el analizador de datos de Excel (tabla 7.15). Dado que el valor de probabilidad (P) es menor a 0,05, entonces se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna.

Este resultado indica que al menos una de las poblaciones establecidas presenta concentraciones de As con diferencias estadísticamente significativas al resto de las poblaciones. Para establecer cual entre las poblaciones presenta diferencia estadísticamente significativas se realizó el test de Tukey.

Con el número de grupos, los grados de libertad y un α=0,05, se seleccionó el multiplicador (q) correspondiente a 4,42 (tablas de distribución de Tukey). Mediante este valor se calculó un HSD=6,7695. La matriz con la diferencia de los promedios de cada grupo (tabla 7.16) indica que el grupo 4 (paleosuelos hidromórficos) resulta estadísticamente diferente de los grupos 1, 2, 3, 5 y 7. Por otra parte, es estadísticamente semejante al grupo 6 (horizontes B). Este último, al igual que los paleosuelos hidromórficos, es estadísticamente diferente de los grupos 1, 2, 3, 5 y 7.

Tabla 7.15. Análisis de varianza. En la sección *resumen* se grafican suma, promedio y varianza para cada uno de los grupos. En la sección *análisis de varianza* se grafican los resultados del análisis estadístico.

RESUMEN

Grupos	*Cuenta*	*Suma*	*Promedio*	*Varianza*
Columna 1	6	32.0344633	5.33907722	1.345246823
Columna 2	6	25.4329876	4.23883126	1.690035163
Columna 3	6	40.3740802	6.72901336	0.705763731
Columna 4	6	99.8815164	16.6469194	37.31044265
Columna 5	6	17.2864863	2.88108105	0.786276162
Columna 6	6	93.9020993	15.6503499	30.51166917
Columna 7	6	47.3182477	7.88637461	9.751333648

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad (P)*	*Valor crítico para F*
Entre grupos	1084.3897	6	180.731617	15.40937269	1.48747E-08	2.371781196
Dentro de los grupos	410.503837	35	11.728681			
Total	1494.89354	41				

Este resultado indica que tanto los paleosuelos hidromórficos como los horizontes B presentan promedios de concentración de As estadísticamente diferentes con el resto de los ambientes sedimentarios. Sobre la base de estos resultados se realizaron estudios cualitativos para determinar la distribución composicional y espacial del As en las especies minerales dentro de los paleosuelos hidromórficos y los suelos actuales.

Tabla 7.16. Matriz de diferencias entre los promedios de las poblaciones. En amarillo los valores superiores a HSD=6,7695**.**

Grupos	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Promedios As:	5 ,3	4 ,2	6 ,7	16 ,6	2 ,9	15 ,7	7 ,9

Grupos	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
1		1 ,1	-1 ,4	-11 ,3	2 ,5	-10 ,3	-2 ,5
2			-2 ,5	-12 ,4	1 ,4	-11 ,4	-3 ,6
3				-9 ,9	3 ,8	-8 ,9	-1 ,2
4					13 ,8	1 ,0	8 ,8
5						-12 ,8	-5 ,0
6							7 ,8
7							

7.5. DETERMINACIÓN DE AS Y OTROS ELEMENTOS EN ESPECIES MINERALES

Con el objetivo de determinar con la mayor precisión posible, la abundancia de determinados elementos (*i.e.* As, Fe, Mn y Al) en las diferentes especies minerales, se realizaron extracciones secuenciales en seis muestras: tres pertenecientes a suelos (TR14, TA06B, TB13) y tres pertenecientes a paleosuelos hidromórficos (TR13, TA05, TA01). Las fases minerales analizadas corresponden a: iones solubles en agua, iones adsorbidos, carbonatos y fases intercambiables, oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al), óxidos cristalinos de Fe y residuales (silicatos y materia orgánica mayoritariamente) (tabla 7.17).

Arsénico: la mayor parte del As es liberado por la fase de óxidos cristalinos de Fe, con un promedio del 25,2% (figura 7.9). Los minerales que componen estas fases son principalmente la magnetita y la titanomagnetita. Le siguen los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) con un promedio de 23,3%. En esta categoría se encuentran los óxidos formados a raíz de la meteorización de distintos minerales de Fe o de procesos pedogénicos (*e.g.* goethita, hematita, maghemita, lepidocrocita y ferrhidrita). En cantidades similares se encuentran los silicatos y las fases residuales con un promedio de 18,8%. Además de los silicatos, entran en esta fase las trizas vítreas y la materia orgánica. En menor medida se encuentran las fases adsorbidas con un promedio de 16,8%, los carbonatos con un promedio de 9,8% y las fases solubles con un promedio de 7,8%.

Tabla 7.17. Resultados de las extracciones secuenciales (expresados en mg kg^{-1}) separados por fases minerales analizadas.

	Fases soluble				**Fases adsorbidas**				**Carbonatos**			
	As	Mn	Fe	Al	As	Mn	Fe	Al	As	Mn	Fe	Al
TR14	1,38	1,61	12,51	21,17	5,00	45,09	189,25	411,36	1,94	30,34	297,65	66,40
TA06B	0,53	1,30	27,40	37,03	2,63	47,00	263,11	398,54	1,40	18,02	99,70	55,54
TB13	0,07	0,83	17,10	20,68	0,78	71,92	126,07	245,41	1,10	40,19	24,99	72,24
TB12	3,32	0,31	30,31	46,39	5,40	44,91	220,97	520,47	1,89	23,24	146,22	63,44
TA05	0,83	0,95	9,54	12,88	1,11	4,11	169,55	168,50	2,51	0,74	51,72	24,30
TA01	1,44	1,85	14,11	3,64	1,33	5,46	150,22	152,09	0,71	0,96	38,43	34,24
Promedio	**1,26**	**1,14**	**18,49**	**23,63**	**2,71**	**36,42**	**186,53**	**316,06**	**1,59**	**18,92**	**109,78**	**52,69**
Suma	7,57	6,85	110,96	141,79	16,25	218,50	1119,17	1896,38	9,55	113,49	658,71	316,16

	Oxidos amorfos				**Oxidos cristalinos**				**Silicatos y fases resiudales**			
	As	Mn	Fe	Al	As	Mn	Fe	Al	As	Mn	Fe	Al
TR14	6,45	784,09	1066,3	572,46	5,26	133,16	16982,4	4034,31	0,9	309,14	25316	58493,8
TA06B	6,3	395,94	1031,3	632,63	4,63	73,31	11885	4791,75	2,05	162,45	22175	36837,8
TB13	0,57	54,13	409,35	351,81	2,11	53,45	8207,81	2507,17	2,58	244,54	22817	53443,3
TB12	3,05	232,17	929,2	855,41	5,04	78,41	11155,8	5808,9	1,79	230,85	36424	48042,4
TA05	0,85	4,63	420,64	336,13	2,54	72,14	12476,5	2265,65	3,75	317,84	19367	50382,0
TA01	3,35	55,03	645,44	346,32	4,84	107,18	14395,4	2102,29	7,2	529,14	30794	65472,9
Promedio	**3,43**	**254,33**	**750,38**	**515,79**	**4,07**	**86,28**	**12517,1**	**3585,01**	**3,04**	**298,99**	**26149**	**52112,0**
Suma	20,57	1525,9	4502,3	3094,7	24,42	517,66	75102,9	21510,1	18,26	1793,9	156893	312672

Manganeso. Presenta las mayores concentraciones en las fases residuales, siendo en este caso el 42,9 % (figura 7.9). Le siguen los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) (36,5 %), los óxidos cristalinos de Fe (12,4 %), las fases adsorbidas (5,2 %), los carbonatos (2,7 %) y las fases solubles (0,16 %).

Hierro. Tiene su máxima liberación en las fases residuales (65,8 %), seguido en menor medida por los óxidos cristalinos de Fe (31,5 %) y los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) (1,9 %) (figura 7.9). Por debajo del 1% se encuentran las fases adsorbidas (0,5 %), los carbonatos (0,3 %) y las fases solubles (0,1 %).

Aluminio. Sigue el mismo patrón del Fe y el Mn, pero con más desequilibrio hacia las fases residuales (figura 7.9). De esta manera las fases residuales alcanzan un 92,1 % de Al liberado, seguidas por los óxidos cristalinos (6,3 %), los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) (0,9 %), las fases adsorbidas (0,6 %), los carbonatos (0,1 %) y las fases solubles (0,04 %).

En síntesis, el As es mayoritariamente liberado por los óxidos cristalinos. Por su parte, Mn, Fe y Al son liberados mayoritariamente por silicatos y fases residuales.

En términos de correlación entre los elementos (tabla 7.18), el As presenta las correlaciones más altas con el Fe de los oxihidróxidos amorfos y el Mn de la misma fase. Los índices de correlación son más bajos en los óxidos cristalinos, pero siempre con una correlación positiva moderada. El Al presenta la correlación más alta con el As en las fases adsorbidas.

Si se analizan separadamente las concentraciones de As liberado por el suelo y los paleosuelos hidromórficos se observa que el As es liberado de manera diferente por los dos ambientes. Es decir, en los suelos la cantidad de As liberado seguiría el siguiente orden:
Oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) > óxidos cristalinos de Fe > fase adsorbidas > fases residuales > carbonatos > fases solubles.
Por el contrario, en los paleosuelos hidromórficos el orden sería:
Fases residuales > óxidos cristalinos de Fe > fases adsorbidas > Oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al)> fases solubles > carbonatos.

En conclusión, en los suelos el As está presente mayoritariamente en los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al) y óxidos cristalinos de Fe, mientras que en los paleosuelos hidromórficos el As está concentrado mayoritariamente en las fases residuales seguido por los óxidos cristalinos y las fases adsorbidas.

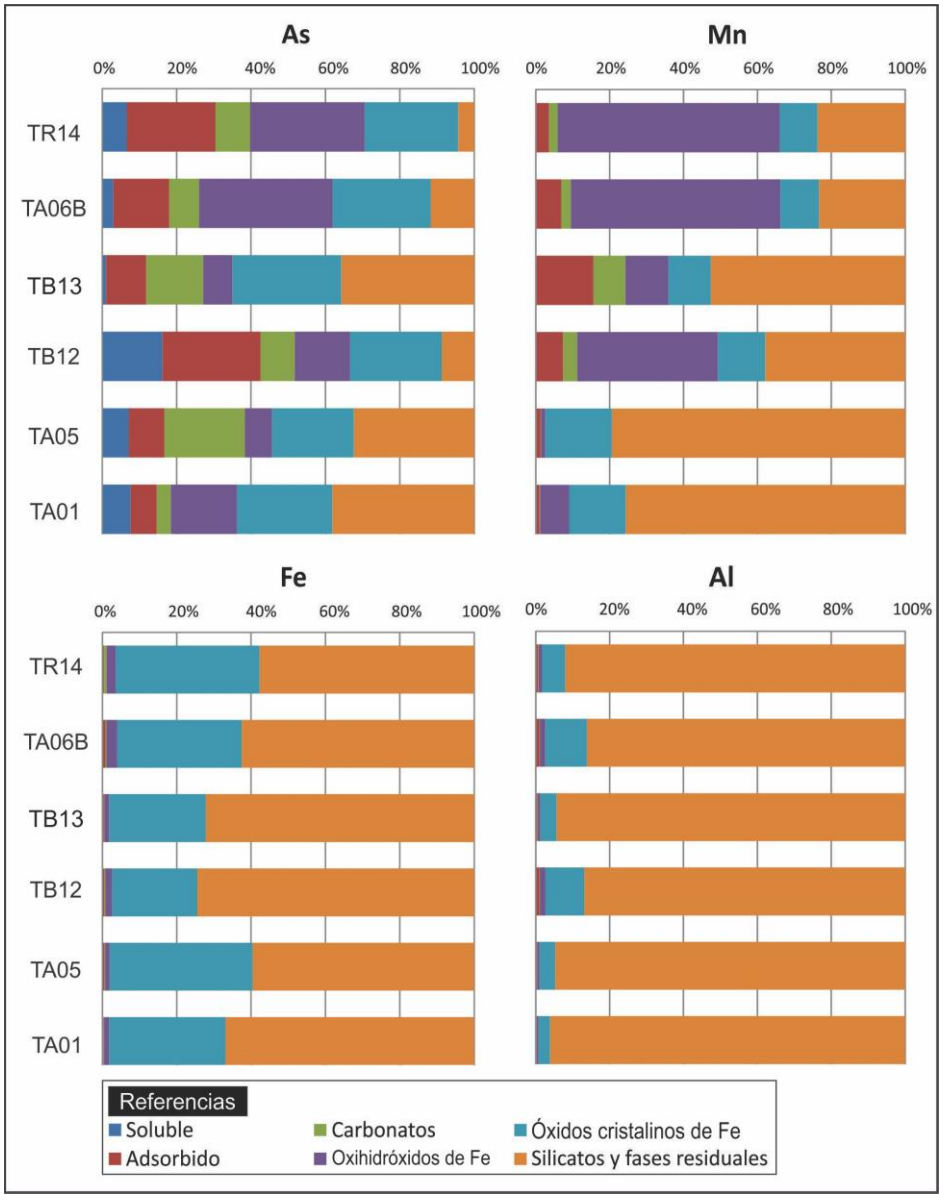


Figura 7.9. Diagrama de columnas para As, Mn, Fe y Al en las 6 muestras investigadas. Cada color corresponde a un porcentaje de elemento disuelto en una determinada fase mineral.

Tabla 7.18. Matriz de correlación de los 4 elementos analizados en las 6 facies minerales investigadas.

	Soluble				Adsorbido				Carbonatos				Ox. Amorfos				Ox. Cristalinos				Residuales			
	As	*Mn*	*Fe*	*Al*	*As*	*Mn*	*Fe*	*Al*	*As*	*Mn*	*Fe*	*Al*	*As*	*Mn*	*Fe*	*Al*	*As*	*Mn*	*Fe*	*Al*	*As*	*Mn*	*Fe*	*Al*
As	1																							
Mn	-0.38	1																						
Fe	0.46	-0.52	1																					
Al	0.47	-0.67	0.89	1																				
As	0.75	-0.22	0.47	0.66	1																			
Mn	-0.15	-0.38	0.46	0.57	0.25	1																		
Fe	0.31	-0.14	0.70	0.74	0.57	0.10	1																	
Al	0.58	-0.43	0.75	0.91	0.90	0.54	0.71	1																
As	0.22	-0.42	-0.14	0.25	0.35	-0.19	0.26	0.25	1															
Mn	-0.11	-0.32	0.28	0.44	0.31	0.96	-0.05	0.51	-0.11	1														
Fe	0.38	0.15	0.04	0.32	0.85	0.21	0.38	0.66	0.39	0.35	1													
Al	0.07	-0.29	0.47	0.58	0.48	0.95	0.13	0.67	-0.19	0.96	0.43	1												
As	0.14	0.49	0.28	0.30	0.60	0.11	0.69	0.55	-0.06	0.09	0.71	0.26	1											
Mn	0.13	0.31	0.10	0.32	0.73	0.33	0.47	0.64	0.20	0.41	0.94	0.50	0.86	1										
Fe	0.43	0.16	0.52	0.59	0.83	0.23	0.79	0.81	0.07	0.20	0.78	0.41	0.93	0.84	1									
Al	0.73	-0.47	0.82	0.91	0.88	0.35	0.77	0.96	0.24	0.29	0.54	0.49	0.50	0.48	0.78	1								
As	0.62	0.33	0.39	0.31	0.75	-0.11	0.58	0.58	-0.12	-0.10	0.64	0.14	0.82	0.64	0.88	0.64	1							
Mn	0.29	0.67	-0.34	-0.28	0.49	-0.30	0.05	0.13	0.01	-0.13	0.73	-0.04	0.65	0.68	0.54	0.09	0.72	1						
Fe	0.22	0.69	-0.40	-0.32	0.41	-0.48	0.15	0.04	0.18	-0.33	0.68	-0.26	0.65	0.63	0.51	0.04	0.66	0.96	1					
Al	0.61	-0.45	0.84	0.94	0.85	0.42	0.82	0.97	0.24	0.34	0.55	0.53	0.54	0.53	0.80	0.99	0.61	0.05	0.01	1				
As	-0.09	0.45	-0.37	-0.72	-0.62	-0.70	-0.47	-0.77	-0.51	-0.71	-0.64	-0.70	-0.34	-0.65	-0.50	-0.60	-0.08	0.05	0.08	-0.67	1			
Mn	0.08	0.61	-0.60	-0.81	-0.31	-0.69	-0.58	-0.65	-0.37	-0.57	-0.19	-0.56	-0.15	-0.28	-0.31	-0.54	0.14	0.50	0.47	-0.64	0.84	1		
Fe	0.88	-0.22	0.51	0.35	0.57	-0.01	0.12	0.46	-0.25	0.01	0.19	0.21	0.11	0.02	0.35	0.60	0.63	0.26	0.09	0.48	0.13	0.24	1	
Al	0.09	0.49	-0.65	-0.74	-0.14	-0.35	-0.76	-0.48	-0.32	-0.14	0.05	-0.18	-0.19	-0.08	-0.29	-0.49	0.08	0.56	0.44	-0.59	0.55	0.88	0.27	1

7.6. ANÁLISIS ESPACIAL DE ELEMENTOS MAYORITARIOS, MINORITARIOS Y TRAZA

La distribución espacial del As y otros elementos (*e.g.* Si, Ca, P, S, Mn y Fe) se focalizó sobre muestra seleccionadas (cortes delgados) de los ambientes suelos y paleosuelos, así como queda establecido por los resultados de los análisis estadísticos, mediante técnicas de Microfluorescencia de rayos X (μ-XRF). Las muestras analizadas son: TA06, TB13, TA01, TA09 y 2 rizolitos (Rizolito 1 y Rizolito 2) de la muestra TR13k.

*Muestra 1 (TA06B).*En esta muestra de suelos (horizonte B) los elementos analizados (figura 7.10) no parecen tener una localización preferencial, sino más bien están homogéneamente dispersos en los agregados. En el caso del As, el elemento no puede ser visualizado ya que se encuentra homogéneamente disperso en la matriz con concentraciones por debajo del límite de detección del instrumento dando como resultado es una señal ruidosa.

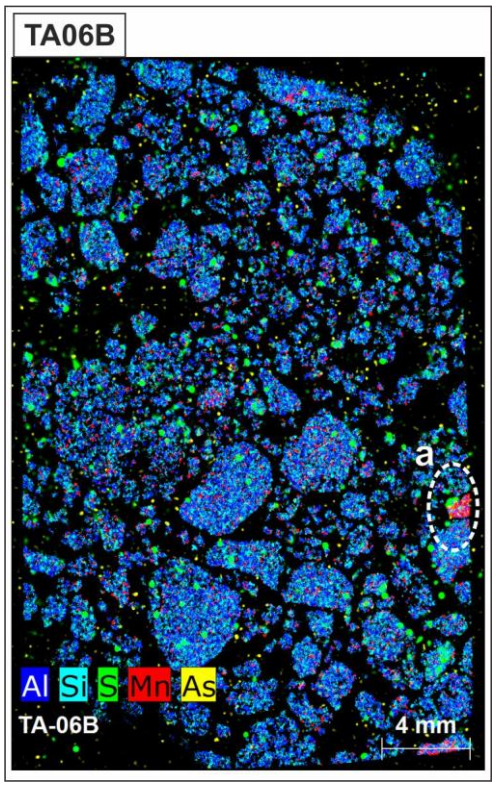


Figura 7.10. Mapeo mediante μ-XRF de corte delgado de la muestra TA06B. Se muestran las concentraciones de Al (azul), Si (celeste), S (verde), Mn (rojo) y As (amarillo). **a)** particular sobre concreción de Mn.

Muestra 2 (rizolito carbonático, muestra TR13k). La muestra representa una sección transversal de un Rizolito procedente de paleosuelo hidromórfico. Exhibe una estructura concéntrica con una parte central o núcleo más oscuro y una franja exterior blanquecina que traza un semicírculo alrededor del núcleo (figura 7.11). Ca y P se encuentran

homogéneamente distribuidos en toda la muestra. El Mn se localiza mayoritariamente en el núcleo del rizolito, mientras que el Fe se localiza de forma complementaria en los sectores más superficiales y disminuye progresivamente hacia el centro del rizolito. El As se concentra en una delgada capa concéntrica entre el borde más externo marcado por el Mn y la franja de mayor concentraciones del Fe.

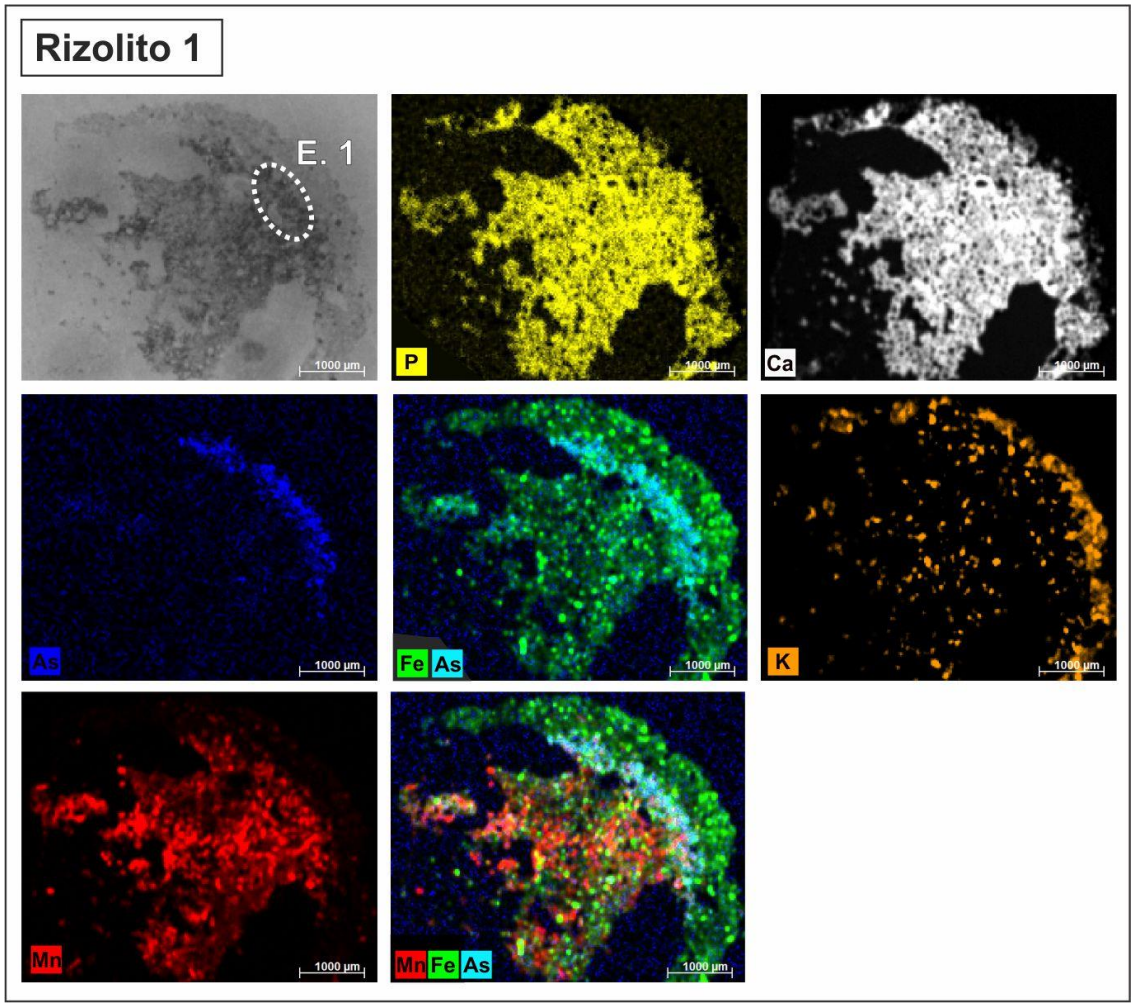


Figura 7.11. Mapeo en Rizolito 1.Se muestran las distribuciones de P (amarillo), Ca (blanco), Fe (verde), As (azul/celeste), K (naranja), Mn (rojo).

Muestra 3 (rizolito carbonático, muestra TR13k). De la misma manera que el rizolito anterior, el Rizolito 2 presenta una estructura subredondeada, con un núcleo más oscuro y una franja blanquecina similar a Rizolito 1 (figura 7.12). La distribución espacial de los elementos muestra una neta separación entre lo que se define como núcleo y la franja superficial. El núcleo está dominado por la presencia de Ca, P y Mn, mientras que la franja exterior muestra una composición de K y Fe. Este último no deja de estar presente en el núcleo, aunque en

concentraciones menores. El As presenta concentraciones menores con respecto a los otros elementos (si bien no es posible determinarlo cuantitativamente). De todas maneras es posible observar una concentración preferencial en la franja más exterior, seguida por franjas discontinuas y concéntricas en el interior del núcleo.

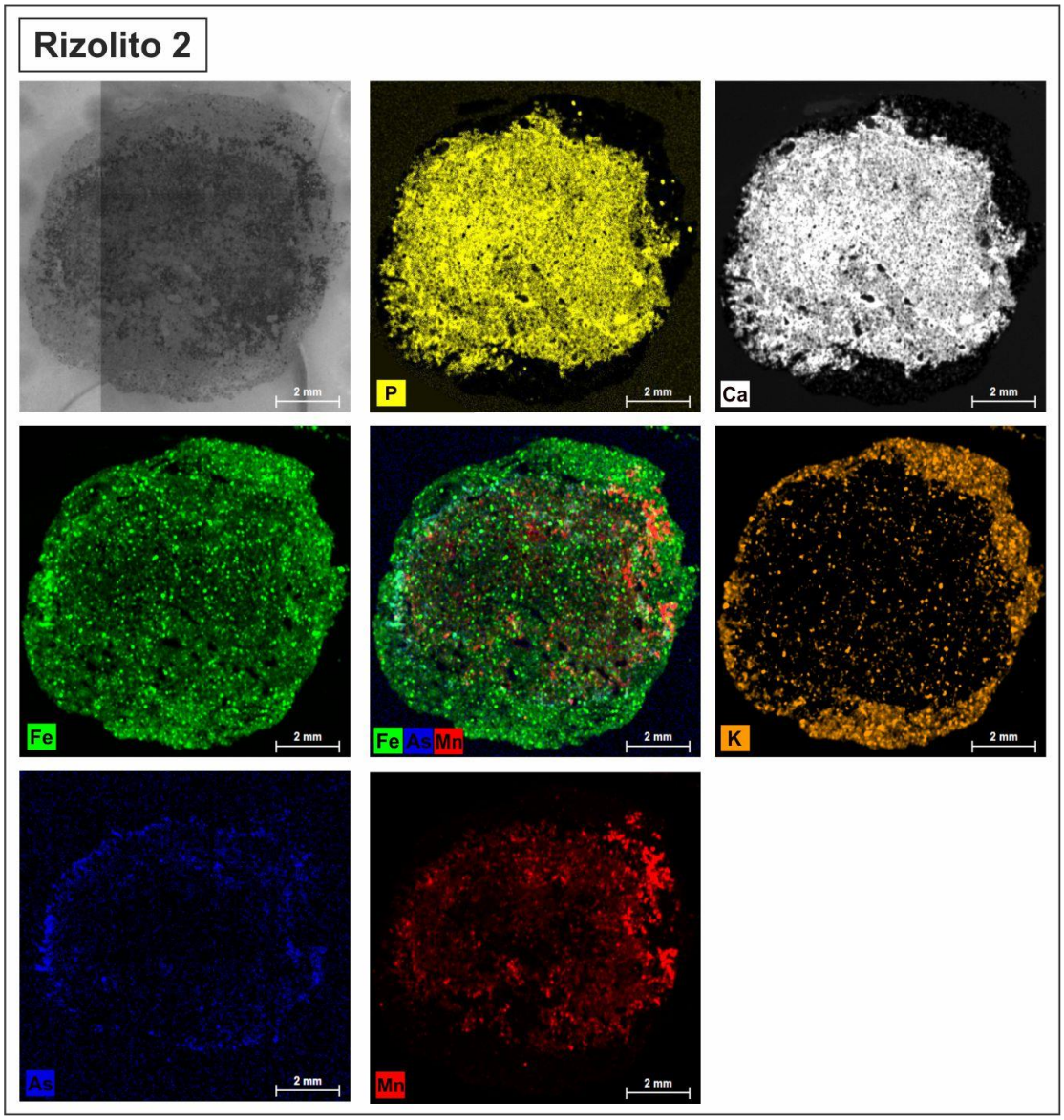


Figura 7.12. Mapeo en Rizolito 2.Se muestran las distribuciones de P (amarillo), Ca (blanco), Fe (verde), As (azul/celeste), K (naranja), Mn (rojo).

Muestra 4 (TA01). Muestra de paleosuelo hidromórfico donde se observan concentraciones elementales en estructuras redondeadas y nodulares. Ca y P se encuentran homogéneamente distribuidos en todas estas estructuras, mientras que Mn, Fe y As sugiere una localización concéntrica (figura 7.13). Estos últimos elementos no aparecen en todas las

estructuras, más bien en tres localizadas en el sector inferior de la muestra. Se realizaron magnificaciones de estas estructuras llamándolas respectivamente particular 1, particular 2 y particular 3 (figura 7.13).

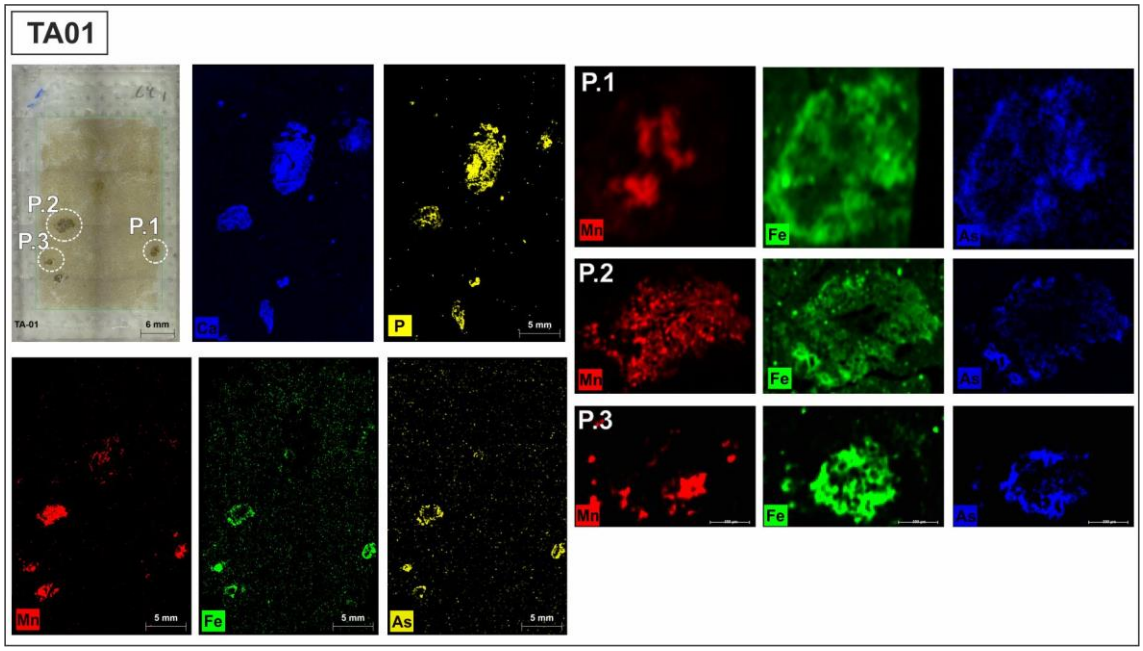


Figura 7.13. Mapeo de la muestra TA01. Se detalla la distribución de Ca (azul), P (amarillo), Mn (rojo), Fe (verde) y As (amarillo en la imagen a la derecha y azul los 3 particulares).

Particular 1. Mn se localiza mayoritariamente en la parte central o núcleo de la estructura, mientras que el Fe está concentrado alrededor del mismo. El As se dispone de la misma manera que el Fe en un sector más superficial con respecto al núcleo.

Particular 2. Exhibe una localización de los elementos similar al Particular 1, con un núcleo de Mn, seguido por un anillo superficial de Fe y As. En este caso se pudo analizar la relación que presenta el As con el Mn y con el Fe.

Particular 3. Presenta una disposición de los elementos más heterogénea. Se observa una estructura subredondeada donde se concentra el Fe preferencialmente. En este caso, el Mn sigue patrones más bien aleatorios con concentraciones que no corresponden a las del Fe. El As, por su parte, forma concentraciones concéntricas coincidentes con el Fe.

Los tres particulares observados muestran una estructura subredondeada compuesta por un núcleo mayoritariamente de Mn y una capa exterior o anillo de Fe y As. Este resultado concuerda con la observación de microscopio por lo que se definieron estas estructuras como nódulos de óxidos/hidróxidos de Fe-Mn.

Muestra 5 (DLG12). Corresponde al paleosuelo hidromórfico del subciclo Mioceno-Plioceno medio/tardío. En los cortes delgados se pueden diferenciar acumulaciones oscuras semejantes a las halladas en la muestra TA01 (figura 7.14). El análisis composicional mediante µXRF muestra que las acumulaciones se encuentran constituidas principalmente por Mn, mientras que el Fe está disperso homogéneamente en la muestra. El As no presenta concentraciones apreciables.

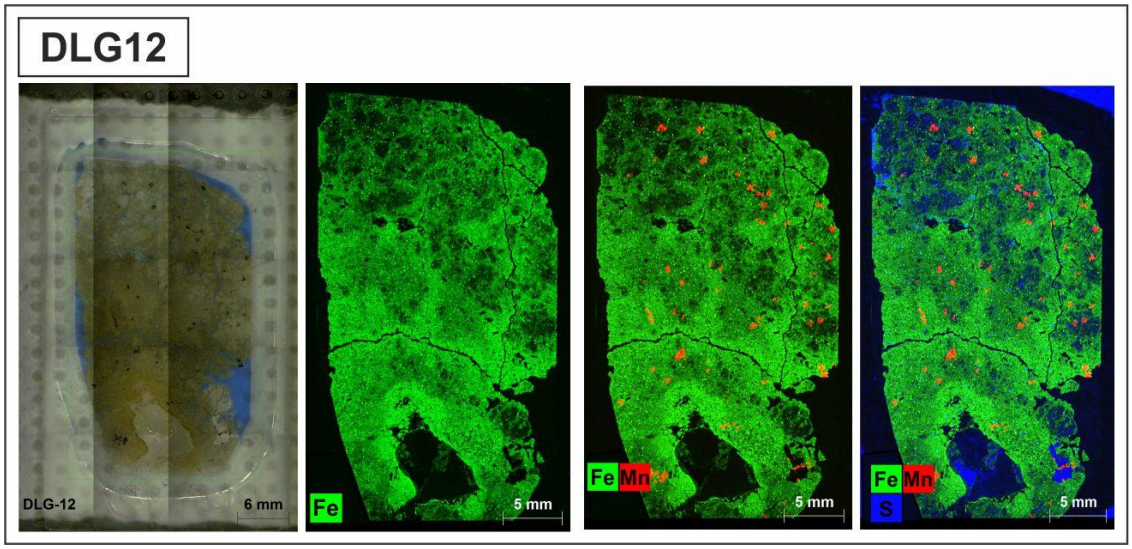


Figura 7.14. Mapeo en la muestra DLG12. Se detalla la distribución de Fe (verde), Mn (rojo) y S (azul).

Mediante la técnica de µXRF no es posible establecer los estados de oxidación de los elementos bajo estudio, o el tipo de compuesto químico que forman, por lo tanto no es posible determinar con especificidad el proceso geoquímico que dio lugar a una localización espacial de los elementos. Sin embargo, se han observado asociaciones espaciales entre diferentes elementos. El As, el P y Ca presentan cierto grado de asociación, en algunos casos más clara que en otros. En términos generales, el Ca no representa un competidor en los sitios de adsorción para el As (Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas), si bien, recientemente, se ha detectado cierto grado de asociación entre el As y niveles de calcretas subaflorantes en la llanura pampeana austral (Dietrich *et al.*, 2016). Por su parte el P reduce la capacidad de adsorción del As en diversos minerales de Fe, Al y en argilominerales (Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas). En los suelos, el fosfato es preferido al arseniato debido a su tamaño molecular y a su carga, razón por la cual el arseniato es preferencialmente desadsorbido (Hudson-Edwards *et al.*, 2004).

La asociación que el As presenta con Fe y Mn parece ser más directa. En este caso se realizó una correlación espacial mediante diagramas de dispersión en el Particular 2 (muestra TA01) y en el Rizolito 2 (muestra TR13) (figura 7.15).

En el diagrama As-Fe del Particular 2 se observan dos nubes de puntos que, para facilitar su visualización, se enmarcaron en dos triángulos (verde y azul). La nube con mayor densidad de puntos y menor dispersión (dentro del triángulo azul) indica que existe una asociación entre el As y el Fe por lo que allí donde se concentra espacialmente el As, se incrementa también el Fe de forma proporcional. La nube con menor densidad de puntos (dentro del triángulo verde) indica que existe una cierta cantidad de Fe que se concentra independientemente del As. En el diagrama As-Mn, se generan también dos nubes de puntos, si bien con mayor dispersión. A la vez, las nubes de puntos se desarrollan a lo largo de los ejes *x* e *y*. Esto indica que, en el caso del As-Mn, los elementos se concentran espacialmente de forma cuasi independiente entre si y por lo tanto que la relación no es directa.

En el Rizolito 2 el comportamiento es ligeramente diferente. En el diagrama de As-Fe, símilmente al caso anterior, se generan dos nubes de puntos. La nube con mayor densidad y menor dispersión (triángulo verde) se desarrolla a lo largo del eje *y* indicando que el Fe se concentra independientemente del As. Sin embargo, la nube de puntos enmarcada en el triángulo azul muestra que aún existe una correlación lineal entre As y Fe. En el diagrama As-Mn, las nubes de puntos presentan menor dispersión con respecto al Particular 2. En este caso la nube con menor dispersión y mayor densidad (triángulo rojo) indica que existe una asociación espacial entre el Mn y el As. Sin embargo, existe una cierta cantidad de As que se concentra independientemente del Mn (triángulo azul).

A modo de síntesis, mediante este análisis se desprende que en los paleosuelos hidromórficos existe una relación directa entre las concentraciones de As y Fe, así como en As y Mn en menor medida, probablemente vinculados a concreciones nodulares y rizolitos de Fe-Mn. Por otra parte, los horizontes B no otorgaron resultados apreciables mediante µXRF. Esto no implica ausencia de concentraciones considerables de As en la muestra, sino que el elemento se encuentra disperso en la matriz o en cantidades no detectables por el método. Los minerales de Fe de neoformación, probablemente incluidos en estas estructuras pedogenéticas, por un lado pueden precipitar incluyendo el As en la propia estructura cristalina, por el otro presentan una elevada capacidad de adsorción capaz de retener oxianiones de As (Bowell, 1994; Nicolli *et al*., 2012; entre otros). Los minerales de Mn, por su parte, también pueden retener el As de la misma manera que los minerales de Fe, aunque si

presentan una menor capacidad de adsorción (Manning y Goldberg, 1996a y b; Ravenscroft *et al.*, 2009).

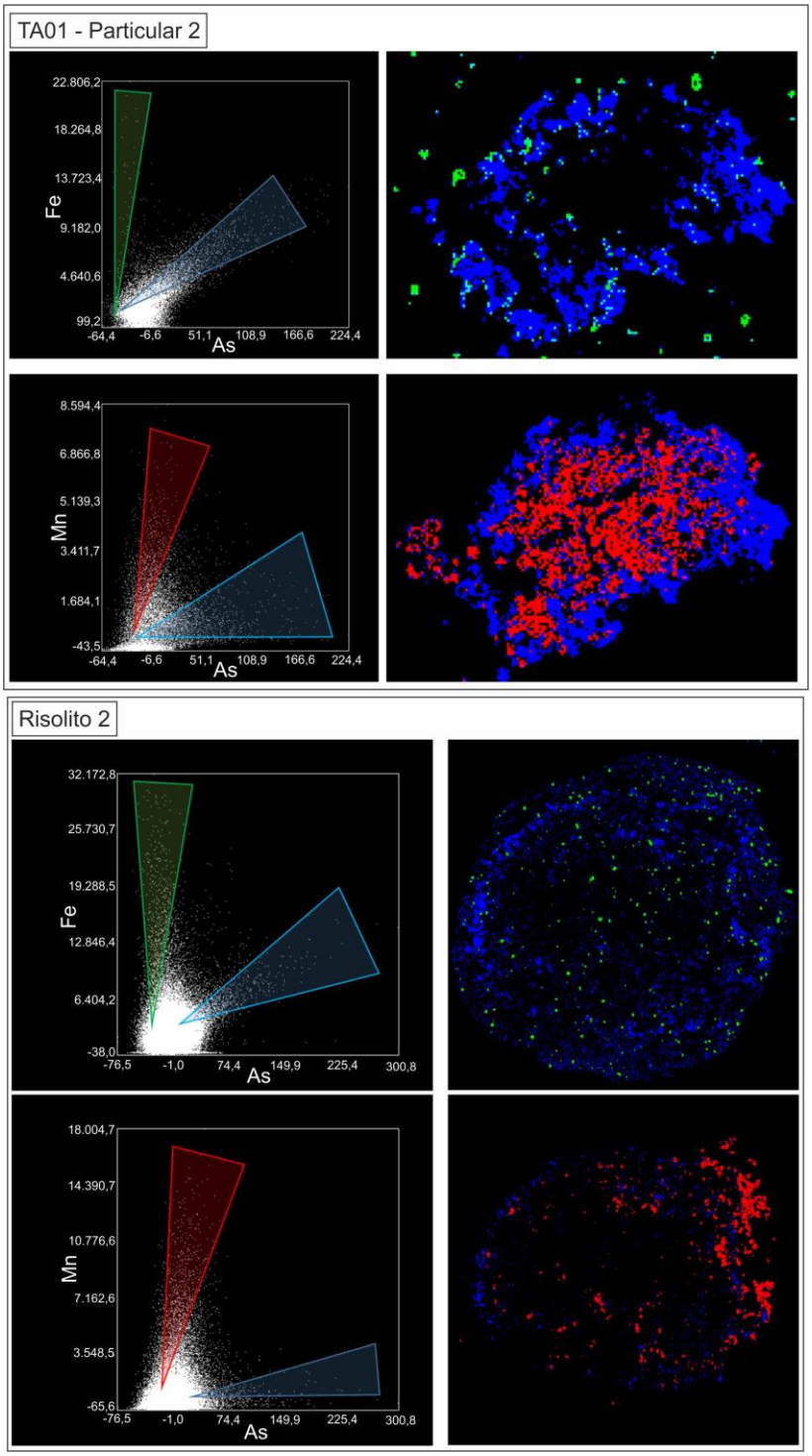


Figura 7.15. Diagrama de dispersión entre As (azul) y Fe (verde) y entre As (azul) y Mn (rojo) (en conteo de puntos) para la muestra TA01 y el Rizolito 2. En ambos casos el As correlaciona positivamente con el Fe, mientras que muestra una menor correlación con el Mn.

Capítulo 8

Cuenca de Claromecó: hidroquímica de aguas subterráneas y superficiales

8.1. ANÁLISIS DE CAMPO

Los valores de pH hallados en las aguas subterráneas muestran valores cercanos al neutral o levemente alcalinos, tanto para las muestras que se tomaron en la unidad geomorfológica U1 (promedio de 7,8) como las muestras que se tomaron en la unidad geomorfológica U2 (promedio de 8,0) (figura 8.1; tabla 8.1). Las aguas superficiales (SU) muestran un pH más cercano al de las aguas subterráneas de la U2 (7,9). El incremento sigue, en línea general, el sentido del flujo principal, desde las zonas de recarga hacia las zonas de descarga (figura 8.1). Resultados semejantes fueron descriptos por Varni *et al.* (2006).

La conductividad eléctrica (CE) presenta un amplia variación de valores que van desde 869 a 4465 µS cm^{-1}. Los promedios en las aguas subterráneas siguen el sentido de escurrimiento de la cuenca, con un valor promedio de 1.287 µS cm^{-1} en la U1 y de 2-589 µS cm^{-1} en la U2. Las aguas superficiales presentan un promedio de 2.123 µS cm^{-1} (tabla 8.1). Los valores más altos corresponden a muestras tomadas en la cuenca inferior en las localidades de Lin Calel y Copetonas (figura 8.1).

Los sólidos totales disueltos (TDS) muestran concentraciones que varían en un rango comprendido entre 434,0 y 2.233 mg l^{-1}, con un promedio para las aguas subterráneas de 576 mg l^{-1} (U1) y de 1.286 mg l^{-1} (U2). Las aguas superficiales muestran un promedio de 1.068 mg l^{-1} (tabla 8.1). Los valores máximos, como se refleja también en la CE, se observan en la cuenca inferior, en muestras tomadas en las localidades de Lin Calel y Copetonas.

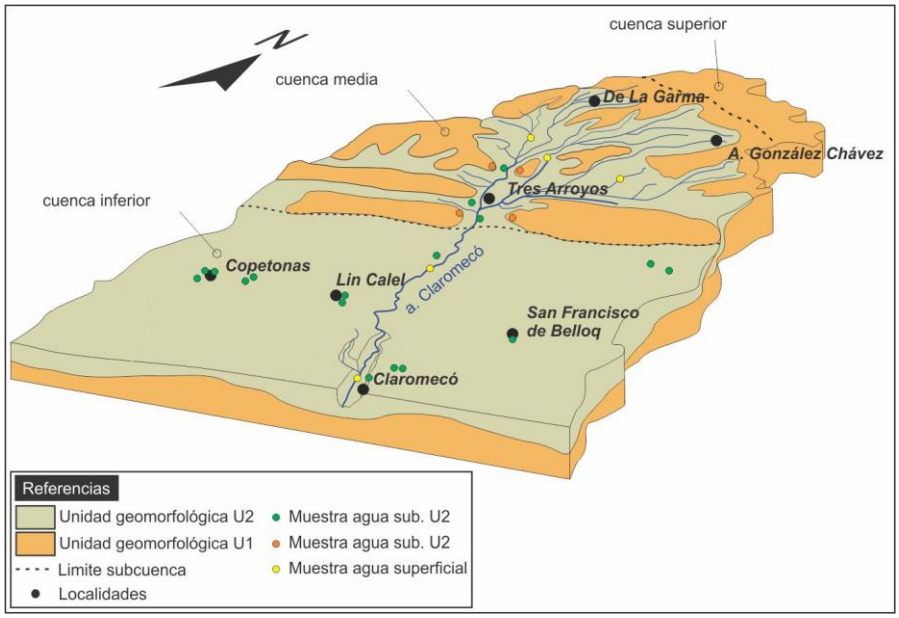


Figura 8.1. Esquema de las unidades geomorfológicas y los sitios de muestreo en la cuenca del arroyo Claromecó.

El oxígeno total disuelto (DO) se muestreó únicamente en las aguas subterráneas y varía en concentraciones que van de 3,0 a 7,3 mg l^{-1}. Los promedios son de 6,5 para la U1 y de 4,9 para la U2 (tabla 8.1). Estos valores muestran un nivel de oxigenación desde condiciones oxidantes (U1) a subóxidantes (U2). Estas concentraciones resultan altas con respecto a las promediadas para las agua subterráneas (entre 0 y 3 mg l^{-1}; Younger, 2007), sin embargo están en acuerdo con otras concentraciones descriptas dentro de la llanura pampeana (García *et al.*, 2006; Nicolli *et al.*, 2012 y referencias allí citadas).

El potencial de óxido-reducción (ORP) se utilizó para calcular los valores de Eh de las aguas subterráneas. Esto se realizó mediante los factores de corrección definidos por Nordstrom y Wilde (2005) y que tienen en cuenta el tipo de electrodo utilizado, la concentración de cloruro de potasio (3,5 M KCl) y la temperatura de cada muestra extraída. Los resultados muestran valores positivos de Eh que varían entre 44,5 y 101,3 mV, con un promedio de 68,7 mV en la U1 y de 64,8 mV en la U2 (tabla 8.1).

Mediante estos resultados es posible calcular la especiación teórica del As mediante los valores de Eh y pH (figura 8.2). Se desprende que la especie dominante es As^{+5}, sin embargo, los valores recaen en cercanías del límite entre las aguas oxidantes y subóxidantes de acuerdo con los valores de DO encontrados.

Las profundidades del nivel freático no se pudieron obtener en todos los puntos de muestreo debido a la presencia de bombas sumergidas. Sin embargo, sobre la base de los datos disponibles se calculó un promedio de 13,6 m.b.n.t. (metros bajo nivel del terreno) en la U1 y de 8,6 m.b.n.t. en la U2.

Tabla 8.1. Parámetros fisicoquímicos, cationes y aniones de las aguas analizadas. Se muestra además la suma de cationes y aniones en meq l^{-1} y el error relativo.

Muestras	Prof	pH	CE	TDS	DO	Eh	Na^{+}	Ca^{+2}	Mg^{+2}	K^{+}	NO_3^{-}	HCO_3^{-}	Cl^{-}	SO_4^{-2}	F^{-}	Br^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{-3}	Cationes	Aniones	Error
	mbnt		µS cm^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mV	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	meq l^{-1}	meq l^{-1}	meq l^{-1}
Aguas subterráneas (U1)																					
TA02W	8,3	7,6	1225	612	4,3	88,4	212	34,8	23,4	8,2	15,6	536,5	94	69,5	2,2	0,5	< 0,04	< 0,08	13,3	13,1	-0,6
TA03W	14	7,7	1896	679	4,3	74,4	268	18,8	11,7	7,3	16,8	390,1	115	66	2,1	0,6	< 0,04	< 0,08	11,4	13,7	9,4
TR1W	12	8,1	869	434	7,3	57,2	164	11,9	6,8	4,7	14,5	487,7	50	18,2	2,8	0,2	< 0,02	< 0,04	10,2	8,4	-9,5
S02W	20	7,7	1478	739	7,3	84,7	304	34,5	9,9	7,0	11,6	585,2	130	110	2,8	0,5	< 0,04	< 0,08	15,9	15,9	0,2
Promedio	**13,6**	**7,8**	**1367**	**616**	**5,8**	**76,2**	**237**	**25,0**	**13,0**	**6,8**	**14,6**	**499,9**	**97,3**	**65,9**	**2,5**	**0,4**	**< 0,04**	**< 0,08**	**12,7**	**12,8**	**-0,1**
Aguas subterráneas (U2)																					
CLW-1	15	8,3	2302	1151	6,4	46,5	429	17,6	19,6	7,1	12,6	938,8	263	181	4,1	1,1	< 0,1	< 0,2	27,0	21,3	-11,7
CLW-2	1,82	8,4	3199	1600	3,3	44,5	498	21,3	25,7	9,6	11,6	829,1	356	201	4,7	1,3	< 0,1	< 0,2	28,3	25,1	-5,9
CLW-3	6	8,3	3489	1568	3,1	101,3	431	40,0	13,0	13,6	11,2	979,8	375	223	4,4	1,5	< 0,1	< 0,2	31,7	22,2	-17,7
CLW-4	1,91	8,2	4465	2233	3,0	55,2	451	74,1	28,0	33,6	10,5	877,8	396	311	2,1	2,1	< 0,3	< 0,5	32,3	26,5	-9,9
CO1W	12	8,2	2341	1168	4,0	74,4	273	110,0	35,3	16,1	11,4	853,5	345	321	2,1	1,2	< 0,3	< 0,5	30,7	20,7	-19,5
CO3WM		8,1	2337	1168	5,6	57,7	333	166,0	13,8	61,5	5,9	682,8	286	153	4,3	0,8	< 0,1	< 0,2	22,8	25,5	5,6
CO4WM		7,9	2322	1201	5,5	58,3	389	17,1	18,1	6,7	5,6	658,4	293	186	4,4	0,8	< 0,1	< 0,2	23,3	19,4	-8,9
CO5W	9	7,8	3666	1833	4,0	62,7	634	47,8	49,7	11,5	17,7	707,1	742	312	2,9	2,1	< 0,3	< 0,5	39,5	34,3	-6,9
CO6W	9	8,0	3578	1793	4,5	63,4	542	27,6	50,1	10,5	19,7	841,3	635	238	3,4	1,9	< 0,1	< 0,2	37,2	29,3	-11,8
L06W		8,0	2922	1461	5,5	60,6	366	30,2	27,6	13,5	1,6	743,7	244	177	2,7	0,6	< 0,1	< 0,2	22,9	20,0	-6,7
LIN01W	1,52	7,6	2845	1422	3,1	49,2	501	32,1	35,0	9,1	2,4	695,0	471	259	2,8	1,6	< 0,1	< 0,2	30,3	26,5	-6,6
LIN2W	18	7,8	2336	1168	6,5	93,2	552	30,6	35,7	9,3	2,9	695,0	379	246	2,8	1,4	< 0,1	< 0,2	27,4	28,7	2,3
OC1W		7,7	1773	876	6,2	52,2	386	14,3	10,8	8,3	11,1	560,8	198	102	3,4	0,7	< 0,1	< 0,2	17,3	18,6	3,8
OC2W		7,7	1715	869	5,9	70,0	359	11,1	8,5	7,8	12,5	573,0	169	88,2	3,2	0,6	< 0,1	< 0,2	16,4	17,1	2,1
S01W	12	7,7	904	452	7,0	58,6	172	10,9	7,3	4,1	10,0	524,3	41	36,1	3,2	0,3	< 0,03	< 0,06	10,8	8,7	-10,7
TA01W	5	7,7	1937	968	4,1	75,1	398	19,5	15,2	8,1	16,6	743,7	151	140	3,0	0,6	< 0,05	< 0,1	19,8	19,7	-0,1
Promedio	**8,3**	**8,0**	**2633**	**1308**	**4,9**	**63,9**	**419,6**	**41,9**	**24,6**	**14,4**	**10,2**	**744**	**334**	**198,4**	**3,3**	**1,2**	**< 0,03**	**< 0,5**	**26,1**	**22,7**	**-6,4**
Aguas superficiales (SU)																					
ALV01R		7,4	1850	885			169	12,7	7,0	8,3	1,4	475,5	61	54,7	1,8	0,1	< 0,03	0,42	10,8	8,9	-9,5
CLR-1		8,2	2290	1170			178	21,4	8,9	8,0	2,8	292,6	111	84,5	2,0	0,4	< 0,03	0,46	9,8	9,8	-0,4
QS1		8,1	1926	975			130	17,8	2,2	3,3	0,4	556,2	103	78,1	0,8	0,2	< 0,03	0,3	9,9	6,8	-18,6
TA11R		7,9	2180	1140			263	19,3	10,4	13,8	2,8	548,6	100	109	2,8	0,3	< 0,04	0,96	14,3	13,7	-2,2
TB01R		7,7	2370	1172			113	12,4	5,6	8,5	1,0	365,8	45	42,1	1,3	0,1	< 0,02	0,47	8,2	6,3	-12,8
Promedio		**7,9**	**2123**	**1068**			**170,6**	**16,7**	**6,8**	**8,4**	**1,7**	**447,7**	**83,9**	**73,7**	**1,7**	**0,2**	**< 0,03**	**0,5**	**10,6**	**9,1**	**-8,7**

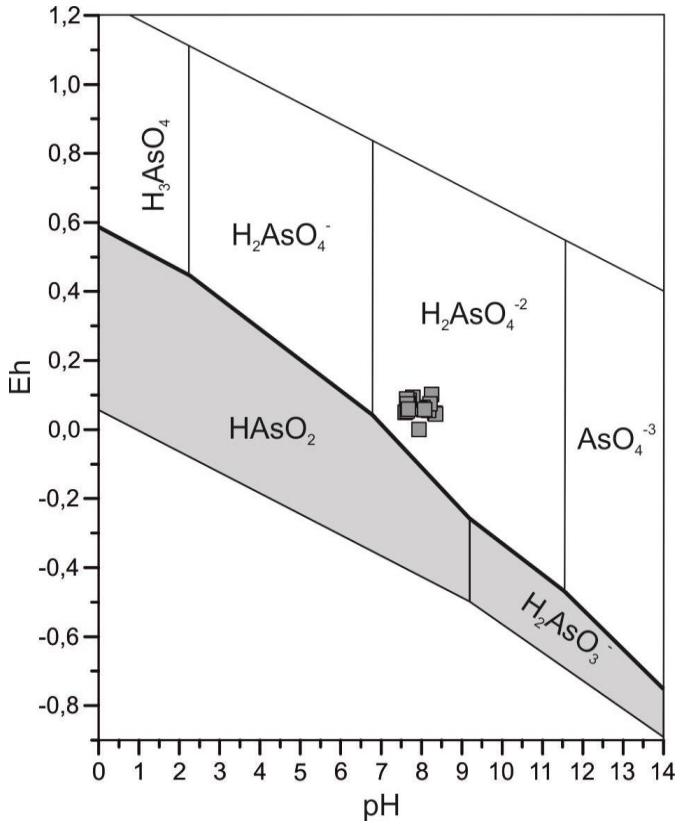


Figura 8.2. Condiciones teóricas de especiación del As en diagramas de pH-Eh.

8.2. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LABORATORIO

En general, el 72 % de las muestras analizadas presenta errores de balance inferiores al 10 %; el restante 28 % presenta errores entre 10 y 20 % (tabla 8.1). En estos casos existe una sobreestimación o subestimación de las concentraciones de algunos iones concretos, mayoritariamente aniones (HCO^-; probablemente debido a la demora entre la toma de la muestras y el análisis). Tres muestras en particular (CLW3, CLW4, C01W) tenían errores mayores al 20%, los que se redujeron mediante ligeras modificaciones de las concentraciones de algunos aniones usando como criterio la relación observada entre los valores de CE, TSD y el contenido de estos aniones en muestras aledañas. Una muestra (C03WM) fue descartada y vuelta a analizar en una segunda campaña ya que el error de balance era mayor al 30 % y las concentraciones de los elementos traza excedían el límite de confiabilidad estadística sobre la desviación estándar calculada para cada elemento.

Las relaciones entre los elementos mayoritarios fueron proyectadas en el diagrama hidroquímico de Piper (figura 8.3) propuesto por Custodio y Llamas (1983). Allí se observa una evolución en la hidroquímica general, desde aguas carbonatadas sódicas hacia aguas cloruradas sódicas, mostrando una evolución química creciente en su composición. Las muestras tomadas en la unidad geomorfológica U1 muestran menos variación con respecto a las muestras tomadas en la unidad U2. Para una mayor comprensión de la variación de las concentraciones dentro de la cuenca estudiada, se proponen diagramas de Stiff para cada muestra (figura 8.4). En líneas generales, las concentraciones de los elementos y las especies químicas varían en la dirección del flujo regional, así como fuera descripto por Varni *et al.* (2006).

En las aguas superficiales y subterráneas, el orden de importancia relativa de las especies disueltas está caracterizada por el siguiente patrón iónico:

Cationes: $Na^{+}>Ca^{+2}>Mg^{+2}>K^{+}$

Aniones: $HCO_3^{-}>Cl^{-}>SO_4^{2-}$

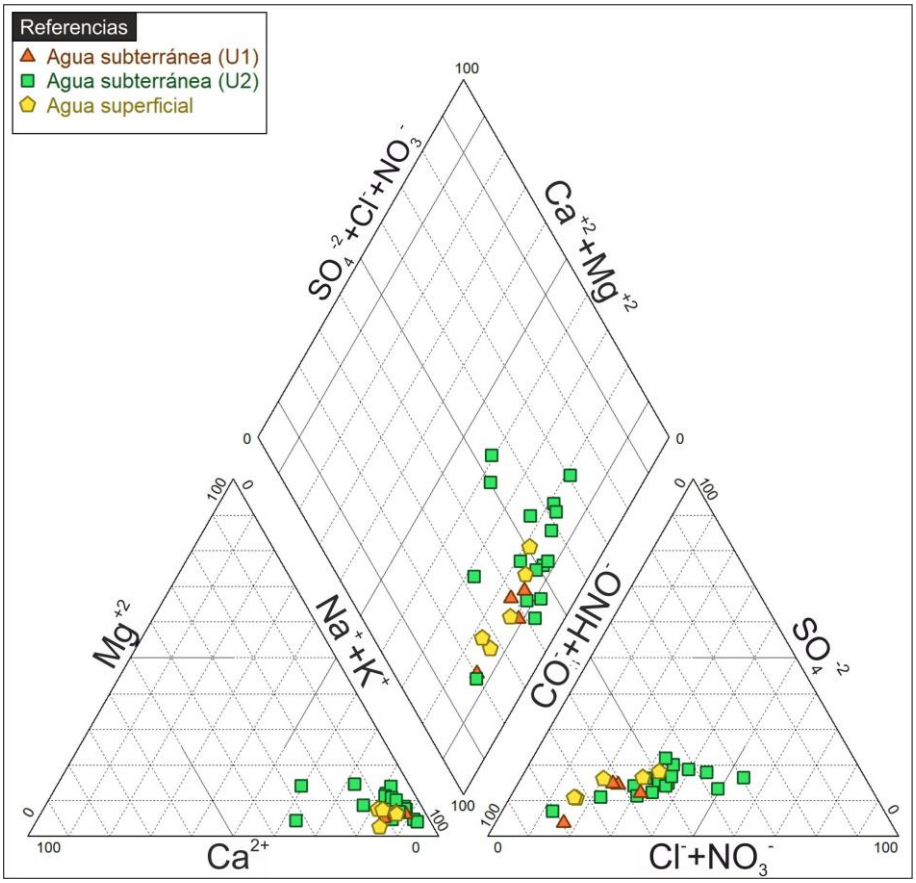


Figura 8.16. Diagrama de Pipper-Hill-Lagelier para las muestras estudiadas.

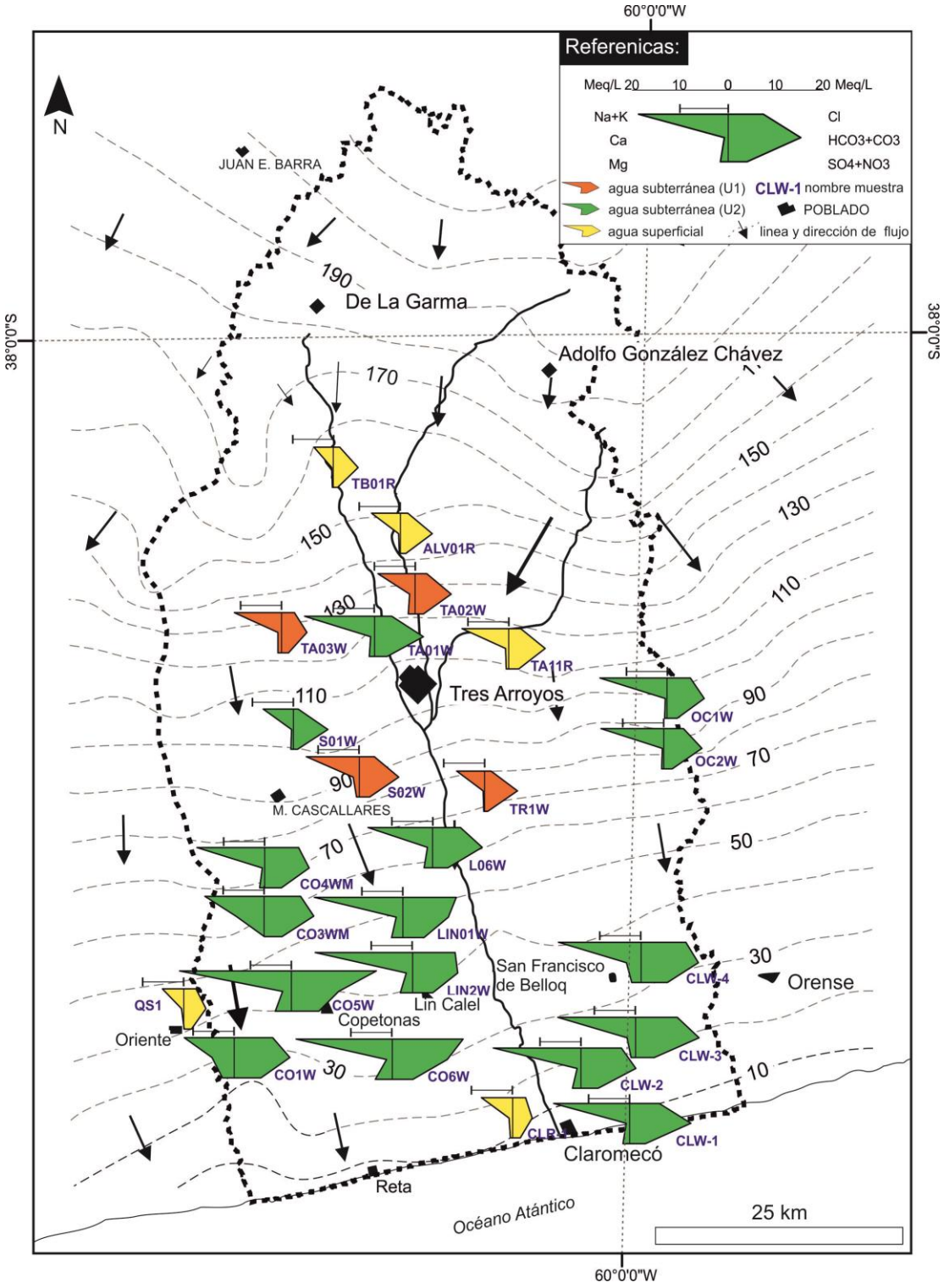


Figura 8.17. Diagramas de Stiff georreferenciados en la cuenca del arroyo Claromecó. Las líneas de flujo están tomadas de Varni *et al.* (2006).

8.2.1. Cationes

El sodio (Na^+) representa el catión más abundante tanto en las aguas subterráneas como en las aguas superficiales, con concentraciones que varían entre 113,0 y 634,0 mg l^{-1}

(promedio 340,6 mg l^{-1}) (tabla 8.1). Más especificadamente, en las aguas subterráneas de la U1 presentan un promedio de 227 mg l^{-1}, mientras que en las aguas subterráneas de la U2 presentan un promedio de 408 mg l^{-1}. Las aguas superficiales exhiben las menores concentraciones con un promedio de 170 mg l^{-1}. El enriquecimiento en el contenido de Na^{+} sigue el flujo principal desde la cuenca media-superior hacia la cuenca inferior.

El contenido de sodio es superior al promedio general de las aguas subterráneas calculado en otros acuíferos del planeta y situado alrededor de 100-150 mg l^{-1} (Custodio y Llamas, 1983). Superan ampliamente el límite de 200 mg l^{-1} propuesto por la OMS (2011) en materia de calidad del agua para el consumo. Sin embargo, el exceso de Na^{+} en las aguas subterráneas de la llanura pampeana es un hecho ampliamente conocido (Alarcón-Herrera *et al.*, 2013; Bhattacharya *et al.*, 2006; Bundschuh *et al.*, 2004; Nicolli *et al*., 2012; entre otros).

Las concentraciones de calcio (Ca^{+2}) muestran un amplio espectro de variación, entre 10,9 y 166 mg l^{-1} (tabla 8.1). En las aguas subterráneas de la U1 el promedio es de 19,0 mg l^{-1}, en las de la U2 es de 42,8 mg l^{-1}, mientras que en las aguas superficiales es de 16,7 mg l^{-1}. Estos valores muestran un enriquecimiento de las concentraciones de Ca^{+2} desde la cuenca media-superior hacia la cuenca inferior. Los acuíferos y las aguas subterráneas de la llanura pampeana suelen presentar correlaciones positivas con los carbonatos y, en muchos casos, suelen estar saturadas en calcita (Bundschuh *et al.*, 2004; Smedley y Kinniburgh, 2002; Quiroz Londoño *et al.*, 2008; entre otros).

Mediante el software *Diagrammes*®, se calcularon los índices de saturación para la calcita, la aragonita y la dolomita en aguas subterráneas de la U1, de U2 y superficiales (tabla 8.2). En línea general, se desprende que las aguas superficiales tienden a la subsaturación (< 1), las subterráneas de la U1 están saturadas (-1 < x < 1), mientras que las aguas subterráneas de la U2 tienden a la sobresaturación (> 1). Los mismos resultados se graficaron en el diagrama propuesto por Halim *et al.* (2009) (figura 8.5).

Tabla 8.2. Relaciones molares (en meq l^{-1}) e índices de saturación.

Muestras	Relaciones molares						Indices de saturación				
	rMg/rCa	rMg/rNa	rCa/rNa	HCO_3/Na	rCl/rHCO_3	rCl/rBr	Calcita	Aragonita	Dolomita	Yeso	Anhidrita
Aguas subterráneas U1											
S02W	0,47	0,06	0,13	0,95	0,30	432,4	0,3	0,15	0,27	-1,86	-2,11
TA01W	1,29	0,07	0,06	0,55	0,51	471,3	0,11	-0,04	0,32	-2,04	-2,29
TA03W	1,03	0,08	0,08	1,12	0,18	565,7	-0,16	-0,31	-0,3	-2,33	-2,58
TR1W	0,95	0,08	0,08	1,15	0,13	295,2	0,23	0,08	0,46	-3,03	-3,28
Promedio	**0,93**	**0,07**	**0,09**	**0,94**	**0,28**	**441,1**	**0,12**	**-0,03**	**0,19**	**-2,32**	**-2,57**
Aguas subterráneas U2											
CLW-1	1,84	0,09	0,05	0,82	0,48	520,0	0,82	0,67	1,92	-2,01	-2,25
CLW-2	1,99	0,10	0,05	0,63	0,74	603,3	0,86	0,71	2,05	-1,88	-2,13
CLW-3	0,54	0,06	0,11	0,86	0,66	582,9	1,25	1,1	2,36	-1,54	-1,76
CLW-4	0,62	0,12	0,19	0,73	0,78	419,0	1,22	1,07	2,26	-1,2	-1,45
CO1W	0,53	0,24	0,46	1,18	0,70	627,1	1,55	1,41	2,97	-0,99	-1,21
CO3WM	0,14	0,08	0,57	0,77	0,72	859,5	1,29	1,14	1,73	-1,17	-1,42
CO4WM	1,75	0,09	0,05	0,64	0,77	857,6	0,24	0,09	0,73	-1,99	-2,24
CO5W	1,72	0,15	0,09	0,42	1,81	800,2	0,5	0,34	1,24	-1,42	-1,67
CO6W	2,99	0,17	0,06	0,58	1,30	765,4	0,61	0,46	1,72	-1,75	-2
L06W	1,51	0,14	0,09	0,77	0,56	964,8	0,56	0,41	1,32	-1,78	-2,03
LIN01W	1,80	0,13	0,07	0,52	1,17	663,5	0,14	-0,01	0,54	-1,63	-1,88
LIN2W	1,92	0,12	0,06	0,47	0,94	619,0	0,49	0,35	1,41	-1,64	-1,86
OC1W	1,25	0,05	0,04	0,55	0,61	646,8	0	-0,14	0,23	-2,27	-2,49
OC2W	1,26	0,04	0,04	0,60	0,51	624,4	-0,21	-0,36	-0,3	-2,44	-2,69
S01W	1,10	0,08	0,07	0,73	0,38	598,0	-0,06	-0,2	0,06	-2,77	-2,99
TA02W	1,11	0,21	0,19	0,70	0,35	567,2	0,19	0,04	0,43	-2,08	-2,32
Promedio	**1,38**	**0,12**	**0,14**	**0,69**	**0,78**	**669,9**	**0,59**	**0,44**	**1,29**	**-1,79**	**-2,02**
Aguas superficiales (SU)											
ALV01R	0,91	0,08	0,09	1,06	0,22	1143,8	-0,74	-0,89	-1,35	-3,01	-3,23
CLR-1	0,69	0,09	0,14	0,62	0,65	714,8	0,44	0,29	0,85	-2,18	-2,4
QS1	0,20	0,03	0,16	0,95	0,54	1160,7	0,35	0,21	0,14	-2,24	-2,46
TA11R	0,89	0,07	0,08	0,79	0,31	704,3	0,14	0	0,38	-2,37	-2,59
TB01R	0,74	0,09	0,13	1,22	0,21	1114,4	-0,57	-0,71	-1,09	-3,13	-3,35
Promedio	**0,69**	**0,07**	**0,12**	**0,93**	**0,39**	**967,6**	**-0,08**	**-0,22**	**-0,21**	**-2,59**	**-2,81**

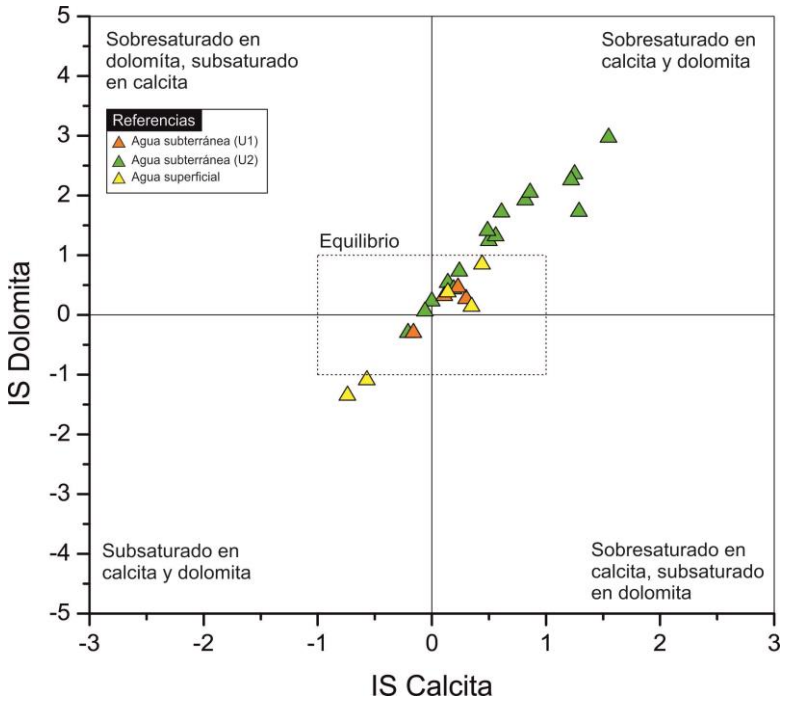


Figura 8.5. Diagrama bivariado de los índices de saturación de la calcita versus dolomita en aguas subterráneas de la U1, U2 y aguas superficiales. Modificado de Halim *et al*. (2009).

El magnesio (Mg^{+2}) muestra concentraciones variables entre 2,2 mg l^{-1} y 50,1 mg l^{-1} (tabla 8.1). Los promedios calculados para el Mg^{+2} son de 8,9 mg l^{-1} (U1), 25,1 mg l^{-1} (U2), 6,8 mg l^{-1} (SU). Como en el caso de los otros elementos, las concentraciones se enriquecen en el sentido de escurrimiento de la cuenca. Su relación molar con el Ca^{+2} (rMg/rCa; r= meq l^{-1}) da un promedio de 1,2 y un valor máximo de 2,9 (tabla 8.2). Las aguas subterráneas muestran valores comprendidos entre 0,3 y 1,5: valores mayores de 1 indicarían un aporte significativo de minerales magnesianos (Moral *et al*., 2008; Quiroz Londoño *et al*., 2008) o bien mezcla con agua salina, debido a que estas últimas suelen tener un exceso de Mg^{+2} en relación con el Ca^{+2} (Custodio, 1997). La ubicación de muestras con valores altos de rMg/rCa (muestras CO4WM, CO5W, CO6W) se encuentra a más de 20 km de la costa atlántica, por lo que el aporte por parte de minerales ricos en Mg parece más probable.

El potasio (K^{+}) muestra concentraciones variables entre 4,08 y 61,50 mg l^{-1}. Los promedios para las aguas son de 5,8 mg l^{-1} (U1), 14,4 mg l^{-1} (U2) y 8,4 mg l^{-1} (SU). Su origen natural se asocia a la disolución de minerales como los feldespatos alcalinos, anfíboles, micas, arcillas y depósitos evaporíticos. Por otro lado, las concentraciones elevadas de K^{+} pueden ser resultado de un uso extensivo de fertilizante o de ingresiones marinas (Custodio, 1997; Sayyed y Bhosle, 2011). En los casos de la disolución de feldespatoides y minerales potásicos, los

procesos de intercambio catiónico pueden resultar ser los más importantes (Smedley y Kinniburgh, 2002).

8.2.2. Aniones

El anión más abundante es el bicarbonato (HCO_3^-). Las concentraciones varían entre 292,6 y 979,8 mg l^{-1}. Los promedios calculados para las aguas son de 499,9 mg l^{-1} (U1), de 744 mg l^{-1} (U2) y de 447,7 mg l^{-1} (SU) (tabla 8.1). La presencia de bicarbonato está en términos generales vinculada a la disolución de los carbonatos de calcio y de magnesio (Custodio y Llamas, 1983), además indicarían aguas de infiltración reciente, probablemente vinculadas con infiltración de aguas meteóricas. En la cuenca del arroyo Claromecó, las concentraciones del HCO_3^- aumentan hacia las zonas de descarga (cuenca inferior). Allí, las mayores concentraciones se detectaron en las localidades de Copetonas y de San Miguel de Belloq, en sectores de interfluvio entre el arroyo Claromecó y los ríos Quequén Salado y Cristiano Muerto.

El cloruro (Cl^-) es el segundo anión más abundante en la cuenca. Sus concentraciones varían entre 41 y 742 mg l^{-1}. Los promedios son 97,3 mg l^{-1} (U1), 334 mg l^{-1} (U2) y 83,9 (SU) (tabla 8.1). Se observa una variación significativa entre las aguas de U1, U2 y SU. El sentido de enriquecimiento del Cl^- es por lo tanto hacia la cuenca inferior y es máximo en las localidades de Lin Calel, Copetonas, San Francisco de Belloq y Claromecó (figuras 8.1 y 8.4). La relación molar $rCl^-/rHCO_3^-$ (tabla 8.2) muestra la misma tendencia, con valores inferiores a 1 en la cuenca media y valores por encima de 1 en las localidades anteriormente mencionadas dentro de la cuenca inferior. Su origen en las aguas subterráneas es atribuida a varias fuentes, desde la disolución de minerales de rocas ígneas y sedimentarias a residuos industriales, vertederos, fertilizantes y, más comúnmente, cercanía a fuentes de agua marina (Custodio, 1997; Sayyed y Bhosle, 2011).

Los sulfatos (SO_4^-) muestran concentraciones que varían en un rango comprendido entre 18,2 y 321,0 mg l^{-1}. Los contenidos promedios para las aguas estudiadas son de 65,9 mg l^{-1} (U1), 198,4 mg l^{-1} (U2) y 73,7 mg l^{-1} (SU) (tabla 8.1). Valores semejantes se han reportado por parte de otros autores en la llanura pampeana, e inclusive más elevados en áreas áridas y semiáridas (Bhattacharya *et al*., 2006; Smedley *et al*., 2005). Los valores más altos, como ocurre para los otros iones y el TDS, se encuentran mayoritariamente en la cuenca inferior. Su origen puede estar vinculado a la precipitación atmosférica, a la evapotranspiración o a la disolución de minerales de la familia de los sulfuros y sulfatos (Custodio y Llamas, 1983;

Smedley *et al*., 2005). Los índices de saturación para el yeso y la anhidrita indican condiciones de subsaturación en casi la totalidad de las muestras (tabla 8.2).

El fluoruro (F^-), como en otras áreas de la llanura pampeana, muestra concentraciones elevadas, entre 0,8 y 4,7 mg l^{-1}. Los promedios muestran concentraciones en el orden de 2,5 mg l^{-1} (U1), 3,3 mg l^{-1} (U2) y 1,7 mg l^{-1} (SU) (tabla 8.1). Si se considera el límite de 1,5 mg l^{-1} recomendado por la OMS (2011), el 96 % de las muestras resultan no aptas para el consumo. En general, las concentraciones se incrementan desde la cuenca media hacia la cuenca inferior. Allí sin embargo, se observa que las mayores concentraciones se encuentran en las zonas de interfluvio con el río Quequén Salado (localidad de Copetonas) y el río Cristiano Muerto (R.P. 228, límite entre los partidos de Tres Arroyos y de San Cayetano).

La relación nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-), medidos como nitrógeno, muestra un amplio desbalance hacia la especie más oxidante, como es de esperarse sobre la base de las concentraciones de oxígeno disuelto. Las concentraciones de NO_3^- varían entre 0,4 y 19,7 mg l^{-1}. Los promedios son de 14,6 mg l^{-1} (U1), 10,2 mg l^{-1} (U2) y 1,7 mg l^{-1} (SU) (tabla 8.1). En este caso, las mayores concentraciones están en la cuenca media. La abundancia de este elemento puede estar correlacionada con el uso intensivo de fertilizantes o la evaporación (Smedley *et al*., 2002). Por su parte, los NO_2^- presentan concentraciones muy bajas, por lo general muy por debajo de 0,1 mg l^{-1} en todas las aguas muestreadas (tabla 8.1).

El bromuro (Br^-) muestra concentraciones entre 0,1 y 2,1 mg l^{-1}. Los promedios son de 0,4 mg l^{-1} (U1), 1,2 mg l^{-1} (U2) y 0,2 mg l^{-1} (SU) (tabla 8.1). Sus concentraciones son altas en comparación con el valor promedio calculado para aguas dulces (0,01 mg l^{-1}), si bien en aguas saladas pueda alcanzar concentraciones de hasta 65 mg l^{-1} (Custodio y Llamas, 1983). Su actividad como anión es similar a la del Cl^- por lo que es usual evaluar la relación rCl/rBr (tabla 8.2). El coeficiente promedio calculado es de 692,85, ligeramente por arriba al promedio de 675 calculado para aguas marinas y dulces (Custodio y Llamas, 1983), por lo que se observa un ligero exceso en el contenido de Cl^-.

El fosfato (PO_4^{3-}) presenta concentraciones por lo general inferiores a 0,5 mg l^{-1} en las aguas subterráneas, sin embargo en las aguas superficiales puede presentar concentraciones más altas alcanzando los 0,96 mg l^{-1} (promedio de 0,5 mg l^{-1}) (tabla 8.1). A pesar de esto, sus concentraciones se encuentran en el rango de las concentraciones esperadas para aguas dulces (0,01 y 1 mg l^{-1}) (Custodio y Llamas, 1983). Las concentraciones más altas por lo general pueden estar asociadas al uso de fertilizantes (Bhattacharya *et al*., 2006). En presencia de carbonato de calcio, precipita en forma de $(PO_4)_2Ca_3$, favoreciendo el aumento de la alcalinidad y del pH (Custodio y Llamas, 1983).

8.2.3. Hierro, manganeso y aluminio

Las concentraciones de Fe y de Mn en las aguas subterráneas son siempre bajas, en línea general por debajo del límite de detección del método (tabla 8.3). Solo en las aguas superficiales las concentraciones de los tres elementos suelen ser drásticamente más altas, alcanzando valores de 1.390,0 µg l^{-1} para el Fe, 18,0 µg l^{-1} para el Mn y 1.540,0 µg l^{-1} para el Al. Este fenómeno es de vincularse a la presencia de partículas coloidales que no fueron filtradas durante la etapa de muestreo (Smedley *et al*., 2002).

Dentro de las muestras de agua subterránea, tanto de U1 como de U2, las pocas muestras con concentraciones que superan los 1 µg l^{-1} se encuentran distribuidas de forma errática dentro de la cuenca. La solubilidad del Fe y el Mn es baja y por lo tanto las concentraciones que se hallan en las aguas subterráneas por lo general tienden a ser bajas, entre 0 y 10 µg l^{-1} en el caso del Fe y menor a 0,2 µg l^{-1} en el caso del Mn (Custodio y Llamas, 1983).

Las concentraciones de Al también son bajas, aunque si mayores en comparación con Fe y Mn. Los promedios para este elemento son de 7,5 µg l^{-1} (U1), 9,3 µg l^{-1} (U2), 719 µg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). Estas concentraciones son las que generalmente se observan en aguas subterráneas (Custodio y Llamas, 1983), debido a que el Al es relativamente insoluble y queda retenido en las arcillas (*e.g.* illita, interestratificados I/S, esmectita) o bien como producto de la alteración de feldespatos y feldespatoides (*e.g.* gibbsita).

Tabla 8.3. Contenido en elementos minoritarios (Fe, Mn y Al), As y otros elementos traza (expresados en µg l^{-1}).

Muestras	Fe	Mn	Al	As	B	Li	Mo	Sb	Rb	Sr	U	V	W
	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}	µg l^{-1}
Aguas subterráneas (U1)													
TA02W	<1	0,1	7,1	46,0	493,0	20,4	9,1	0,13	3,0	477,0	11,8	293,0	0,33
TA03W	<1	5,7	9,2	44,8	571,0	15,7	8,3	0,14	2,3	246,0	15,0	278,0	0,41
TR1W	<2	0,1	6,5	46,0	297,0	11,9	2,3	0,08	1,2	139,0	4,8	244,0	0,75
S02W	0,9	0,1	7,2	50,7	799,0	15,0	35,1	0,10	2,6	231,0	10,1	314,0	0,53
Promedio	<1	**1,5**	**7,5**	**46,9**	**540**	**15,8**	**13,7**	**0,11**	**2,3**	**273,3**	**10,4**	**282,3**	**0,50**
Aguas subterráneas (U2)													
CLW-1	0,9	0,1	29,7	144,0	1230,0	19,9	23,6	0,21	2,8	349,0	17,5	817,0	0,77
CLW-2	<1	0,1	6,7	132,0	1280,0	22,0	22,9	0,25	3,0	415,0	17,4	829,0	0,72
CLW-3	<1	0,1	3,7	128,0	1460,0	25,8	28,0	0,28	3,4	299,0	20,8	881,0	0,70
CLW-4	<3	0,3	3,0	121,0	1360,0	40,4	23,9	0,33	4,8	823,0	12,8	515,0	0,40
CO1W	0,9	0,4	6,6	93,9	1100,0	36,1	17,7	0,15	5,5	731,0	26,6	513,0	0,26
CO3WM	2	1,0	3,7	126,0	1170,0	85,1	18,8	0,13	6,1	990,0	23,3	610,0	0,74
CO4WM	3	0,1	16,5	120,0	765,0	18,4	22,4	0,14	2,5	356,0	12,2	583,0	0,75
CO5W	3	6,0	7,0	110,0	1470,0	35,6	24,5	0,23	5,5	821,0	19,8	622,0	0,59
CO6W	<1	0,4	15,9	76,2	971,0	33,2	16,3	0,35	2,7	718,0	12,3	421,0	0,64
L06W	3	0,2	16,6	63,2	991,0	29,5	30,5	0,30	3,8	420,0	13,4	452,0	0,31
LIN01W	6	4,3	6,4	100,0	1330,0	26,8	23,9	0,28	3,4	603,0	18,6	611,0	0,62
LIN2W	<1	0,1	7,8	98,4	1310,0	25,6	25,2	0,24	3,4	551,0	18,9	621,0	0,51
OC1W	0,9	4,6	7,8	93,6	862,0	13,4	20,7	0,16	2,6	207,0	13,3	442,0	0,69
OC2W	0,9	2,2	4,7	89,5	977,0	12,9	19,6	0,20	2,5	179,0	18,0	386,0	0,81
S01W	0,9	0,1	5,1	56,5	353,0	16,1	18,1	0,02	1,2	160,0	4,6	262,0	0,81
TA01W	<1	0,1	8,7	116,0	963,0	21,7	91,0	0,32	3,6	307,0	11,8	551,0	0,76
Promedio	**1,8**	**1,2**	**9,3**	**99,9**	**1070,1**	**28,8**	**21,6**	**0,21**	**3,5**	**506,2**	**16,3**	**553,6**	**0,60**
Aguas superficiales (SU)													
ALV01R	1270	17,6	1540,0	52,4	503,0	7,1	15,3	0,16	3,5	137,0	5,6	197,0	0,23
CLR-1	59	0,9	45,7	54,9	456,0	8,2	16,5	0,23	2,8	198,0	5,0	234,0	0,23
QS1	1	0,0	4,9	27,4	300,0	5,7	11,3	0,12	2,2	357,0	3,1	93,2	0,08
TA11R	483	13,3	486,0	65,3	680,0	10,1	28,7	0,21	3,6	201,0	10,6	242,0	0,57
TB01R	1390	18,0	1520,0	33,8	319,0	5,7	10,6	0,01	3,1	125,0	2,0	123,0	0,15
Promedio	**640,6**	**10,0**	**719,3**	**46,8**	**451,6**	**7,4**	**16,5**	**0,1**	**3,0**	**203,6**	**5,2**	**177,8**	**0,25**

8.2.4. Arsénico

Las concentraciones de As varían ampliamente, con valores que van desde 27,4 a 144,0 µg l^{-1} (tabla 8.3). Los promedios calculados son 46,9 µg l^{-1} (U1), 99,9 µg l^{-1} (U2) y 46,8 µg l^{-1} (SU). En la totalidad de las muestras, la concentración de As excede el límite de 10 µg l^{-1} propuesto por la OMS (2011) y por el CAA (2011) en materia de aguas de consumo.

En general, las concentraciones se enriquecen de forma gradual desde la cuenca media (U1) hasta la cuenca inferior (U2), llegando a sus concentraciones máximas en una franja este-oeste determinada por las localidades de Copetonas, Lin Calel y San Francisco de Belloq (figura 8.6). A pesar de esto, se observan heterogeneidades en la distribución de las concentraciones

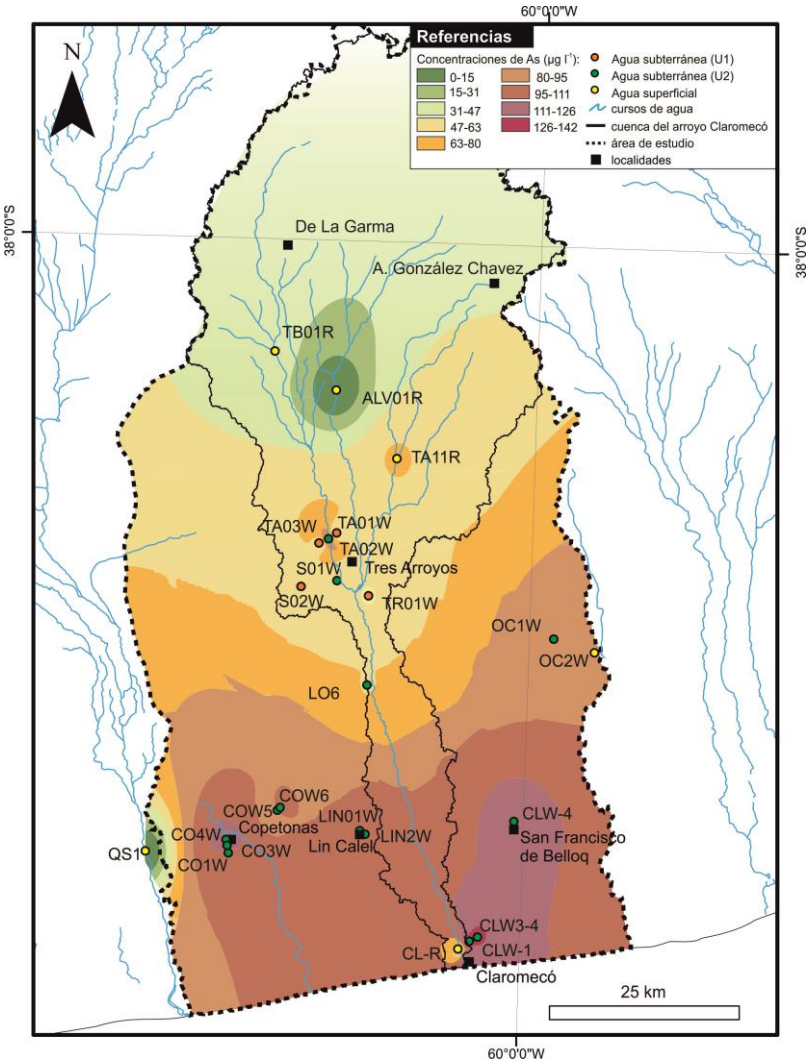


Figura 8.6. Concentraciones de As en la cuenca del arroyo Claromecó (extendida al área de estudio). Las áreas de isoconcetración de As se realizaron mediante ArcGis® (IDW interpolation).

de As en muestras de agua subterránea y que se configuran en un enriquecimiento hacia el norte de Tres Arroyos.

Otro aspecto de interés es la variación del contenido de As en relación a la profundidad del acuífero. Dado que las muestras fueron tomadas en cercanías del pelo de agua (mediante *bailer* o bomba manual; ver capítulo 2), las concentraciones de As se refieren a las condiciones más superficiales del acuífero. Del análisis de las concentraciones de As versus la profundidad se desprende que las mayores concentraciones están ubicadas en las porciones más someras del acuífero, en las muestras de agua subterránea de la U2 (figura 8.7). Dentro de esta franja, la localidad de Copetonas reúne las concentraciones más altas con un promedio de 100,1 µg l^{-1}. En esta misma localidad, se descartó una muestra de agua con una concentración de 1010 µg l^{-1} porqué se encontraba fuera del intervalo de confianza estadística. Por su parte, las concentraciones menores se observan en la cuenca media en la unidad geomorfológica U1, de forma semejante a lo descripto por Varni *et al.* (2006). Allí, la tabla de agua está ubicada en profundidades promedio de 13,6 m. En este sector de la cuenca, las concentraciones más altas de As coinciden con los sectores de llanura de inundación y, particularmente, allí donde se unen los brazos del arroyo Claromecó en proximidades de la localidad de Tres Arroyos.

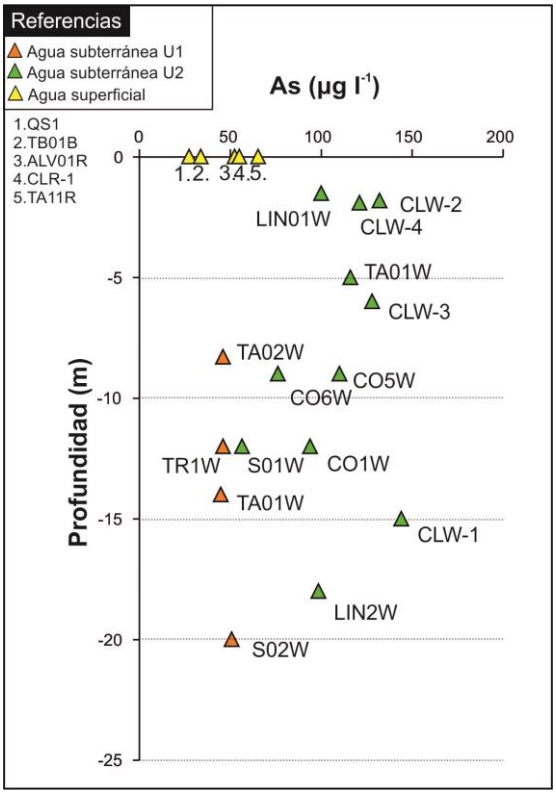


Figura 8.7. Concentraciones de As versus profundidad de la tabla de agua donde se tomó la muestra.

Las correlaciones que presenta el As con el resto de los elementos y los parámetros fisicoquímicos se evaluaron para cada tipo de agua tratada y se resumieron en la tabla 8.4. Se destacan a continuación algunas consideraciones:

- La profundidad correlaciona positivamente con las aguas de U1 y negativamente (débil) con las aguas subterráneas de U2.
- El Mg^{+2} presenta correlación negativa débil con las aguas subterráneas (U1 y U2) y positiva fuerte con las aguas SU.
- El NO_3^- presenta correlaciones muy diferentes siendo negativa fuerte en U1, moderada positiva en U2 y fuertemente positiva en SU.
- El HCO_3^- presenta correlación positiva moderada con las aguas subterráneas y nula con las aguas SU.
- El pH presenta correlación positiva moderada con U2, mientras que presenta correlación nula y negativa débil con SU y U1.
- Las aguas subterráneas U1 presentan correlación positiva fuerte con Fe, mientras que presenta correlación nula y negativa débil con las aguas SU y U2 respectivamente.

Algunos elementos (*e.g.* NO_2^-, PO_4^{-3}) no pudieron correlacionarse debido a las concentraciones por debajo del límite de detención (tabla 8.5, tabla 8.6 y tabla 8.7).

Tabla 8.4. Síntesis de las correlaciones entre el As y los parámetros fisicoquímicos y elementos mayoritarios minoritarios y traza de las aguas subterráneas y superficiales

Tipo	Correlación positiva			Nula	Correlación negativa		
	fuerte	moderada	débil		débil	moderada	fuerte
Agua subterránea U1	Fe, Mo	Prof, DO, Na^+, Ca^{+2}, HCO_3^-, SO_4^{-2}, F^-, B, V	TDS, EH, Cl^-, Br^-, Rb, W	CE, K^+	pH, Mg^{+2}, Al, Li,Sb, Sr, U	Mn	NO_3^-
Agua subterránea U2		pH, HCO_3^-, F^-, B, V	CE, TDS, Na^+, Ca^{+2}, K^+, NO_3^-, Cl^-, SO_4^{-2}, Br^-, Al, Li, Mo, Sb, Rb, Sr, U, W	Eh, NO_2^-, PO_4^{-3}, Mn	Prof. , Eh, Mg^{+2}, Fe		
Agua superifical	Na^+, Mg^{+2}, NO_3^-, F^-, B, Li, V	K^+, SO_4^{-2}, Br^-, PO_4^{-3}, Mo, Sb, RbU, W	CE, TDS, Ca^{+2}, Mn	pH, HCO_3^-, Fe, Al	Sr		

Tabla 8.5. Matrices de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza para las aguas subterráneas (U1) de la cuenca del arroyo Claromecó. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos. El NO_2^- y PO_4^- no presentan correlación debido a las concentraciones por debajo del límite de detección del método.

Aguas subterráneas (U1)																													
	Prof	*pH*	*CE*	*TDS*	*DO*	*Eh*	*Na^+*	*Ca^{+2}*	*Mg^{+2}*	*K^+*	*NO_3^-*	*HCO_3^-*	*Cl^-*	*SO_4^{-2}*	*F^-*	*Br^-*	*NO_2^-*	*PO_4^{-3}*	*Fe*	*Mn*	*Al*	*As*	*B*	*Li*	*Mo*	*Sb*	*Rb*	*Sr*	*U*	*V*	*W*
Prof	1																													
pH	-0,10	1																												
CE	0,39	-0,76	1																											
TDS	0,58	-0,87	0,81	1																										
DO	0,56	0,68	-0,53	-0,27	1																									
Eh	0,10	-0,89	0,43	0,79	-0,44	1																								
Na^+	0,76	-0,72	0,80	0,97	-0,07	0,62	1																							
Ca^{+2}	0,16	-0,73	0,20	0,69	-0,18	0,96	0,54	1																						
Mg^{+2}	-0,62	-0,63	0,06	0,22	-0,72	0,72	-0,04	0,65	1																					
K^+	-0,12	-0,97	0,59	0,73	-0,75	0,92	0,53	0,78	0,81	1																				
NO_3^-	-0,72	-0,15	0,26	-0,25	-0,81	-0,17	-0,37	-0,40	0,36	0,22	1																			
HCO_3^-	0,27	-0,03	-0,44	0,17	0,51	0,46	0,15	0,70	0,18	0,10	-0,83	1																		
Cl^-	0,61	-0,85	0,82	1,00	-0,26	0,76	0,98	0,66	0,18	0,71	-0,25	0,15	1																	
SO_4^{-2}	0,62	-0,78	0,58	0,95	-0,07	0,84	0,91	0,83	0,24	0,68	-0,49	0,48	0,94	1																
F^-	0,47	0,66	-0,63	-0,30	0,98	-0,36	-0,13	-0,08	-0,60	-0,69	-0,84	0,63	-0,29	-0,06	1															
Br^-	0,21	-0,98	0,86	0,91	-0,65	0,82	0,79	0,63	0,50	0,91	0,16	-0,08	0,90	0,78	-0,67	1														
NO_2^-																	1													
PO_4^{-3}																		1												
Fe	0,88	-0,22	0,17	0,62	0,57	0,41	0,72	0,55	-0,28	0,08	-0,91	0,68	0,63	0,78	0,56	0,24			1											
Mn	0,06	-0,37	0,82	0,32	-0,59	-0,08	0,34	-0,36	-0,12	0,23	0,65	-0,88	0,34	0,00	-0,72	0,50			-0,33	1										
Al	0,14	-0,60	0,93	0,55	-0,65	0,17	0,53	-0,10	0,03	0,45	0,55	-0,73	0,56	0,25	-0,77	0,71			-0,17	0,96	1									
As	0,77	-0,11	-0,03	0,49	0,64	0,39	0,57	0,58	-0,23	0,02	-0,97	0,82	0,49	0,70	0,67	0,10			0,98	-0,53	-0,37	1								
B	0,76	-0,70	0,64	0,95	0,03	0,71	0,97	0,70	0,04	0,55	-0,53	0,38	0,95	0,98	0,00	0,74			0,83	0,10	0,32	0,73	1							
Li	-0,45	-0,79	0,25	0,42	-0,75	0,84	0,17	0,74	0,98	0,92	0,31	0,18	0,38	0,42	-0,64	0,67			-0,14	-0,01	0,17	-0,13	0,24	1						
Mo	0,83	-0,42	0,31	0,76	0,38	0,58	0,82	0,68	-0,11	0,29	-0,82	0,66	0,76	0,90	0,38	0,43			0,98	-0,25	-0,05	0,94	0,92	0,04	1					
Sb	-0,22	-0,83	0,80	0,56	-0,93	0,52	0,40	0,25	0,56	0,80	0,66	-0,51	0,55	0,32	-0,96	0,84			-0,31	0,74	0,84	-0,44	0,27	0,67	-0,11	1				
Rb	-0,02	-0,93	0,48	0,76	-0,58	0,99	0,57	0,90	0,79	0,97	-0,01	0,33	0,73	0,78	-0,50	0,86			0,27	0,02	0,27	0,24	0,64	0,90	0,46	0,64	1			
Sr	-0,54	-0,68	0,10	0,29	-0,70	0,78	0,04	0,71	1,00	0,85	0,30	0,24	0,25	0,33	-0,58	0,55			-0,20	-0,13	0,04	-0,15	0,13	0,99	-0,02	0,57	0,84	1		
U	0,02	-0,91	0,90	0,75	-0,82	0,63	0,63	0,38	0,48	0,84	0,46	-0,39	0,74	0,54	-0,85	0,94			-0,05	0,72	0,86	-0,21	0,51	0,62	0,14	0,97	0,71	0,50	1	
V	0,48	-0,81	0,49	0,90	-0,14	0,92	0,83	0,92	0,40	0,75	-0,46	0,55	0,89	0,98	-0,10	0,78			0,72	-0,10	0,17	0,67	0,92	0,56	0,85	0,34	0,86	0,48	0,53	1
W	0,24	0,94	-0,61	-0,65	0,85	-0,84	-0,44	-0,65	-0,83	-0,98	-0,39	0,07	-0,62	-0,55	0,81	-0,89			0,09	-0,34	-0,53	0,16	-0,42	-0,92	-0,12	-0,88	-0,91	-0,85	-0,88	-0,63	1

Tabla 8.6. Matrices de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza para las aguas subterráneas (U2) de la cuenca del arroyo Claromecó. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

Aguas subterráneas (U2)																															
	Prof	*pH*	*CE*	*TDS*	*DO*	*Eh*	*Na^+*	*Ca^{+2}*	*Mg^{+2}*	*K^+*	*NO_3^-*	*HCO_3^-*	*Cl^-*	*SO_4^{-2}*	*F^-*	*Br^-*	*NO_2^-*	*PO_4^{-3}*	*Fe*	*Mn*	*Al*	*As*	*B*	*Li*	*Mo*	*Sb*	*Rb*	*Sr*	*U*	*V*	*W*
Prof	1																														
pH	-0,04	1,00																													
CE	-0,50	0,50	1,00																												
TDS	-0,49	0,48	0,99	1,00																											
DO	0,85	-0,33	-0,74	-0,72	1,00																										
Eh	0,33	-0,04	0,01	-0,05	-0,06	1,00																									
Na^+	-0,15	0,06	0,67	0,68	-0,42	0,05	1,00																								
Ca^{+2}	-0,04	0,33	0,21	0,21	-0,19	0,05	-0,17	1,00																							
Mg^{+2}	0,05	0,12	0,62	0,65	-0,40	0,00	0,70	0,11	1,00																						
K^+	-0,38	0,29	0,26	0,26	-0,12	-0,08	-0,12	0,90	-0,07	1,00																					
NO_3^-	-0,07	0,13	0,16	0,15	-0,21	0,02	0,21	-0,14	0,19	-0,19	1,00																				
HCO_3^-	-0,16	0,83	0,67	0,63	-0,58	0,19	0,32	0,19	0,32	0,11	0,23	1,00																			
Cl^-	-0,14	0,19	0,76	0,77	-0,53	0,04	0,82	0,16	0,88	0,07	0,28	0,39	1,00																		
SO_4^{-2}	-0,15	0,41	0,78	0,79	-0,67	0,15	0,59	0,36	0,79	0,16	0,05	0,61	0,79	1,00																	
F^-	-0,11	0,35	-0,08	-0,11	0,09	-0,12	0,04	-0,09	-0,37	0,05	0,05	0,12	-0,09	-0,35	1,00																
Br^-	-0,28	0,34	0,86	0,86	-0,66	0,04	0,76	0,16	0,77	0,10	0,28	0,56	0,88	0,86	-0,21	1,00															
NO_2^-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1														
PO_4^{-3}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00													
Fe	-0,31	-0,37	0,08	0,10	-0,16	-0,34	0,17	0,04	0,25	0,00	-0,50	-0,25	0,28	0,19	-0,09	0,08	0,00	0,00	1,00												
Mn	-0,21	-0,53	0,05	0,07	-0,10	-0,25	0,37	-0,05	0,24	-0,08	0,12	-0,40	0,40	0,12	-0,19	0,24	0,00	0,00	0,51	1,00											
Al	0,45	0,27	-0,06	-0,03	0,36	-0,31	0,11	-0,34	0,13	-0,33	0,05	0,28	0,00	-0,05	0,22	-0,09	0,00	0,00	0,05	-0,24	1,00										
As	-0,26	0,54	0,33	0,32	-0,36	-0,06	0,34	0,23	-0,10	0,29	0,12	0,53	0,16	0,29	0,51	0,30	0,00	0,00	-0,10	-0,08	0,12	1									
B	-0,25	0,41	0,73	0,70	-0,62	0,20	0,71	0,30	0,46	0,27	0,01	0,63	0,64	0,74	-0,01	0,74	0,00	0,00	0,12	0,22	-0,12	0,60	1								
Li	-0,21	0,28	0,30	0,31	-0,16	-0,04	0,01	0,93	0,18	0,94	-0,13	0,16	0,27	0,29	0,03	0,20	0,00	0,00	0,12	-0,03	-0,25	0,22	0,32	1,00							
Mo	-0,22	-0,24	-0,12	-0,13	-0,19	0,23	0,02	-0,19	-0,17	-0,14	0,22	0,07	-0,25	-0,13	-0,10	-0,23	0,00	0,00	-0,12	-0,16	0,00	0,17	-0,02	-0,14	1,00						
Sb	-0,49	0,19	0,72	0,71	-0,61	0,14	0,65	-0,16	0,48	-0,06	0,20	0,57	0,48	0,49	-0,19	0,56	0,00	0,00	-0,01	-0,06	0,12	0,17	0,56	-0,02	0,38	1,00					
Rb	-0,16	0,27	0,47	0,47	-0,42	0,09	0,20	0,84	0,38	0,71	-0,02	0,30	0,44	0,63	-0,28	0,40	0,00	0,00	0,16	0,19	-0,29	0,31	0,59	0,79	0,03	0,16	1,00				
Sr	-0,13	0,28	0,59	0,62	-0,39	-0,08	0,37	0,78	0,64	0,70	0,00	0,29	0,66	0,71	-0,25	0,63	0,00	0,00	0,21	0,14	-0,18	0,19	0,52	0,83	-0,22	0,22	0,83	1,00			
U	0,10	0,37	0,24	0,21	-0,31	0,28	0,22	0,61	0,26	0,38	-0,09	0,38	0,37	0,53	0,03	0,31	0,00	0,00	0,11	0,17	-0,17	0,43	0,69	0,46	-0,21	0,03	0,68	0,49	1,00		
V	-0,15	0,61	0,41	0,37	-0,42	0,12	0,46	0,09	0,07	0,08	-0,03	0,68	0,30	0,38	0,55	0,37	0,00	0,00	0,00	-0,11	0,18	0,84	0,73	0,10	0,07	0,28	0,22	0,11	0,52	1,00	
W	-0,06	-0,22	-0,44	-0,45	0,30	-0,15	-0,08	-0,35	-0,54	-0,15	0,27	-0,32	-0,30	-0,67	0,70	-0,36	0,00	0,00	-0,10	0,06	0,07	0,26	-0,30	-0,21	0,13	-0,31	-0,53	-0,47	-0,30	0,12	1

Tabla 8.7. Matrices de correlación de elementos mayoritarios, minoritarios y traza para las aguas superficiales (SU) de la cuenca del arroyo Claromecó. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos. El NO_2^{--} no presenta correlación debido a las concentraciones por debajo del límite de detección del método.

Aguas superficiales (SU)																									
	pH	*CE*	*TDS*	*Na^+*	*Ca^{+2}*	*Mg^{+2}*	*K^+*	*NO_3^-*	*HCO_3^-*	*Cl^-*	*SO_4^{-2}*	*F^-*	*Br^-*	*NO_2^-*	*PO_4^{-3}*	*Fe*	*Mn*	*Al*	*As*	*B*	*Li*	*Mo*	*Sb*	*Rb*	*Sr*	*U*	*V*	*W*
pH	1																										
CE	0,34	1																									
TDS	0,49	0,97	1																								
Na^+	0,09	0,01	0,18	1																							
Ca^{+2}	0,87	0,20	0,40	0,52	1																						
Mg^{+2}	-0,04	0,38	0,44	0,82	0,36	1																					
K^+	-0,23	0,39	0,44	0,81	0,12	0,89	1																				
NO_3^-	0,27	0,43	0,53	0,81	0,63	0,95	0,75	1																			
HCO_3^-	-0,15	-0,66	-0,53	0,31	-0,06	-0,24	0,02	-0,30	1																		
Cl^-	0,83	-0,07	0,15	0,47	0,96	0,18	-0,05	0,46	0,15	1																	
SO_4^{-2}	0,59	0,01	0,25	0,82	0,85	0,49	0,42	0,65	0,37	0,86	1																
F^-	-0,07	0,26	0,35	0,92	0,36	0,97	0,93	0,90	-0,02	0,22	0,59	1															
Br^-	0,74	0,25	0,45	0,69	0,97	0,58	0,34	0,80	-0,08	0,89	0,89	0,58	1														
NO_2^-														1													
PO_4^{-3}	0,00	0,32	0,44	0,88	0,30	0,78	0,93	0,70	0,27	0,19	0,65	0,88	0,48		1												
Fe	-0,91	0,06	-0,14	-0,24	-0,91	0,05	0,27	-0,26	-0,13	-0,97	-0,73	0,03	-0,78		0,01	1											
Mn	-0,89	0,07	-0,07	0,08	-0,77	0,28	0,54	-0,05	0,05	-0,84	-0,45	0,30	-0,59		0,34	0,94	1										
Al	-0,93	-0,02	-0,22	-0,25	-0,92	0,03	0,23	-0,28	-0,11	-0,96	-0,74	0,00	-0,80		-0,04	1,00	0,93	1									
As	-0,08	0,10	0,19	0,90	0,39	0,96	0,83	0,90	-0,04	0,29	0,58	0,97	0,61		0,75	-0,03	0,21	-0,04	1								
B	-0,14	-0,02	0,10	0,97	0,33	0,87	0,86	0,79	0,26	0,27	0,66	0,95	0,54		0,86	-0,02	0,28	-0,03	0,95	1							
Li	0,17	0,17	0,33	0,98	0,59	0,90	0,82	0,91	0,11	0,49	0,81	0,95	0,77		0,87	-0,27	0,04	-0,28	0,94	0,95	1						
Mo	0,08	0,09	0,25	0,99	0,48	0,81	0,85	0,78	0,33	0,42	0,81	0,91	0,65		0,94	-0,20	0,14	-0,22	0,87	0,95	0,97	1					
Sb	0,34	-0,22	-0,06	0,75	0,74	0,61	0,32	0,74	0,08	0,76	0,77	0,63	0,83		0,38	-0,59	-0,41	-0,56	0,76	0,70	0,78	0,66	1				
Rb	-0,68	0,05	0,02	0,60	-0,31	0,74	0,85	0,48	0,07	-0,40	0,05	0,78	-0,06		0,68	0,62	0,81	0,61	0,74	0,77	0,58	0,62	0,18	1			
Sr	0,66	-0,39	-0,23	-0,09	0,50	-0,55	-0,58	-0,32	0,51	0,68	0,44	-0,46	0,30		-0,26	-0,80	-0,80	-0,79	-0,42	-0,30	-0,17	-0,11	0,17	-0,77	1		
U	-0,01	-0,06	0,10	0,99	0,43	0,78	0,81	0,74	0,40	0,40	0,78	0,89	0,60		0,88	-0,17	0,16	-0,18	0,88	0,97	0,95	0,99	0,71	0,65	-0,09	1	
V	0,02	0,18	0,26	0,83	0,46	0,96	0,75	0,95	-0,21	0,34	0,55	0,93	0,66		0,65	-0,10	0,11	-0,10	0,98	0,87	0,90	0,78	0,79	0,64	-0,42	0,79	1
W	-0,04	0,16	0,30	0,96	0,36	0,84	0,92	0,77	0,28	0,27	0,71	0,94	0,55		0,97	-0,04	0,29	-0,07	0,87	0,96	0,94	0,99	0,56	0,72	-0,25	0,97	0,78	1

8.2.5. Otros elementos minoritarios y traza

Entre los elementos minoritarios y traza estudiados, se analizan aquí aquellos que tienden a generar aniones y oxianiones en solución, que correlacionan positivamente con el As y que determinan un riesgo para la salud humana sobre la base de los criterios definidos por la OMS (2011) y el CAA (2011).

El boro (B) varía de un mínimo de 297 μg l^{-1} a un máximo de 1.470 μg l^{-1}. Los promedios son de 540 μg l^{-1} (U1), 1070,1 μg l^{-1} (U2) y 451,6 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). El 64 % de las muestras excede el actual límite de 700 μg l^{-1} propuesto por la OMS (2011) en materia calidad de las aguas de consumo. Asimismo, el 76 % de las mismas supera el límite propuesto por el CAA (2011) en 500 μg l^{-1}. En la República Argentina, se ha descripto una buena correlación entre As y B en buena parte de los sitios donde el As se encuentra en altas concentraciones (Bundschuh *et al*., 2004; Nicolli *et al*., 2012). En la Provincia de Buenos Aires, Espósito (2011) correlaciona positivamente el B con el As en las cercanías de Bahía Blanca.

El litio (Li) muestra concentraciones entre 5,7 y 85,1 μg l^{-1}. Los promedios son 15,8 μg l^{-1} (U1), 28,8 μg l^{-1} (U2) y 7,4 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). Estas concentraciones están por debajo del límite de 700 μg l^{-1} propuesto por la OMS (2011) para las aguas de consumo. En la República Argentina, en la zona de San Antonio de los Cobres se han reportado concentraciones altas de Li junto con As, B y Cs (Concha *et al*., 2010). Por otra parte, en la cuenca de Ogallala (Estados Unidos) se encuentran concentraciones relativamente altas de Li, As, U, B, Ba, V y Zb asociadas a la disolución de cenizas volcánicas cenozoicas (Yeko Potratz, 1980).

El molibdeno (Mo) presenta concentraciones variables entre 2,3 y 91,0 μg l^{-1} con promedios de 13,7 μg l^{-1} (U1), 21,6 μg l^{-1} (U2) y 16,5 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). Sobre la base del límite sugerido por la OMS (2011) en 70 μg l^{-1}, solo una muestra (TA02W) supera este valor. El Mo suele estar asociado al As en aguas subterráneas someras de la llanura pampeana central (Smedley *et al.*, 2002; Nicolli *et al*., 2012 y referencias allí citadas). Allí, pueden alcanzar concentraciones de hasta 900 μg l^{-1}. Dado que la mineralogía sedimentaria y el contexto geológico es similar a los analizados en la cuenca del arroyo Claromecó, puede que las diferentes condiciones climáticas (áridas y semiáridas) favorezcan la concentración de estos elementos en las agua subterráneas someras.

El antimonio (Sb) es uno de los elementos con mayor afinidad hacia el As debido a su movilidad. Su contenido en las aguas subterráneas varía entre 0,012 y 0,35 μg l^{-1}, con promedios de 0,11 μg l^{-1} (U1), 0,21 μg l^{-1} (U2) y 0,1 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3), en línea con las concentraciones propuestas para aguas superficiales y subterráneas (Bowen, 1979). Estas concentraciones están por debajo del límite propuesto por la OMS y el CAA (20 μg l^{-1}) en

relación a las concentraciones aconsejadas para el agua de consumo. Al igual que el As, el Sb suele concentrarse en los productos volcánicos de arco (Hattori y Clarke, 2002). Sin embargo, solo en áreas afectadas por drenajes ácidos de minas se han descripto concentraciones superiores a los 10 μg l^{-1} (OMS, 2011).

El uranio (U) exhibe valores entre 2,0 y 26,6 μg l^{-1}. El promedio es de 10,4 μg l^{-1} (U1), 16,3 μg l^{-1} (U2) y 5,2 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). El límite propuesto para las concentraciones de U en las aguas de consumo es de 30 μg l^{-1} (OMS, 2011). En la mayoría de los trabajos donde se observan altas concentraciones de As en las aguas subterráneas, se observa además una correlación positiva con el U (Nicolli *et al.*, 2012b; Smedley *et al.*, 2002; referencias allí citadas). En los sedimentos de la llanura pampeana, el uranio está vinculado al vidrio volcánico y su concentración en las aguas subterráneas es favorecidas por procesos de evaporación en zonas áridas y semiáridas, donde se observan las concentraciones mayores (Nicolli *et al.*, 2012b y referencias allí citadas).

El vanadio (V) muestra concentraciones que varían entre 93,2 y 881,0 μg l^{-1}, mientras que las concentraciones promedio para las aguas son de 282,3 μg l^{-1} (U1), 553,6 μg l^{-1} (U2) y 177,8 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). Dicho valor se encuentra de acuerdo con los valores estándares para las aguas subterráneas, si bien por lo general el promedio está muy por debajo de 1 mg l^{-1} (Wanty y Goldhaber, 1992). No se han propuesto límites para este elemento en las aguas de consumo. Al igual que el Sb, el V suele encontrarse en productos volcánicos y en minerales primarios como ilmenita, magnetita y minerales secundarios como oxihidróxidos de Fe (Mn, Al).

El wolframio o tungsteno (W) exhibe concentraciones bajas en un rango de 0,08 y 0,81 μg l^{-1}. Los promedios para las aguas analizadas son de 0,50 μg l^{-1} (U1), 0,60 μg l^{-1} (U2) y 0,25 μg l^{-1} (SU) (tabla 8.3). El W es un metal que solo recientemente se ha puesto bajo estudio debido a sus efectos sobre la salud humana. Tanto el CAA (2011) como la OMS (2011) no presentan límites al respecto. El Consejo Americano de Higienistas Industriales Gubernamentales (A.C.G.I.H.) propuso un límite en 5 g l^{-1}, lejos de las concentraciones que se logran detectar en las aguas estudiadas. Se han descripto correlaciones positivas entre As y W en aguas naturales en suelos y sedimentos basálticos (Arnorsson y Linvall, 2001) y en áreas de mineralizaciones de oro (Grimes *et al*., 1995).

Capítulo 9
Acantilados de Farola de Monte Hermoso y Chapadmalal

9.1. ACANTILADOS DE FAROLA DE MONTE HERMOSO

Los acantilados de Monte Hermoso son la localidad tipo de la fauna piso-edad Montehermosense. Allí afloran la Formación Monte Hermoso de edad Plioceno temprano (Zavala, 1993). Esta Formación, compuesta por sedimentos de ambiente fluvial, integra el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío. Suprayace, discordancia mediante, la Formación Puerto Belgrano, de edad Pleistocena (1,7 ± 0,4 millones de años; Bigazzi *et al*., 1996), así definida por Zavala (1993) y perteneciente al subciclo Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardio. Esta unidad estratigráfica esta conformada por arenas de ambiente eólico. Allí se tomó una muestra de tefra y una de sedimento para análisis geoquímicos.

9.1.1. Facies y asociaciones de facies de la Formación Monte Hermoso

Con el fin de analizar las variaciones geoquímicas de la Formación Monte Hermoso, se proveen una síntesis de las facies y asociaciones de facies que se definieron para caracterizar el ambiente sedimentario, así como fuera descripto por Sosa *et al.* (2016). En este contexto, se reconocieron 12 facies sedimentarias (tabla 9.1) y 6 asociaciones de facies (tabla 9.2) que están incluidas en 7 perfiles sedimentarios (anexo II: perfiles sedimentológicos).

9.1.1.1. Depósitos finos de desbordamiento distales (AF-1)

La base de la asociación de facies AF1 no se encuentra expuesta, mientras que su techo es plano (Figura 9.2a). Esta asociación se caracteriza por estratos tabulares de hasta 20 centímetros de espesor asignados a las facies de limos arcillosos masivos y/o finamente laminados (Fm y Fl). El techo de los estratos muestra el desarrollo de grietas de desecación (Fig. 9.2b).

Interpretación. Depósitos finos de desbordamiento en un ambiente de llanura de inundación distal (Miall, 2006) donde tuvo lugar una alternancia de estadios anegados y de exposición subaérea.

Tabla 9.1. Facies sedimentaras identificadas en la Formación Monte Hermoso.

Facies depositacionales		
Facies	**Características**	**Interpretación**
Gh	Gravas y gravillas grano soportadas; imbricadas y gradadas en cuerpos tabulares con base erosiva	Formas de lecho longitudinales
Gt	Gravas y gravillas grano soportadas; imbricadas y gradadas en cuerpos tabulares con base erosiva	Relleno de canal
St	Arenas de finas a medias, localmente gravosas con estratificación entrecruzada de bajo ángulo.	Migración de dunas (3D) con crestas sinuosas y linguoides.
Sr	Arenas muy finas a finas, buena selección con óndulas escalonadas y estratificación horizontal.	Relleno de canal de baja energía
Sp	Arenas muy finas a finas con matriz limosa. Estratificación horizontal y entrecruzada difusa. Base erosiva y techo plano.	Relleno de canal
Sh	Arenas muy finas a finas ocasionalmente gravosas. Estratificación horizontal difusa. Cuerpos tabulares con base erosiva.	Flujos en manto y masivos en capa plana
Sm	Arenas muy finas a limosas, masivas en cuerpos tabulares. Gradación normal y techo con grietas de desecación y bioturbaciones difusas.	Flujos en capa plana
Fl	Limos y arcillas, gradación normal en cuerpos delgados y en cuña con base neta y erosiva. Frecuentes niveles de carbonato de calcio en acumulaciones subhorizontales friables y nodulares.	Transporte de baja energía y decantación
Fm	Arcillas y limos finamente laminados en cuerpos tabulares con grietas de desecación.	Decantación de finos
Facies postdepositacionales		
Facies	**Características**	**Interpretación**
C-Nd	Acumulaciones nodulares masivos, alargados, en casos coalescentes	Pedogénesis: calcretización en etapas II y III
FM-Nd	Acumulaciones nodulares e impregnaciones	Pedogénesis: ciclos de humedad-sequedad del suelo
Cu	Pátinas discontinuas y moderadamente organizadas	Pedogénesis: procesos iluviales

9.1.1.2. Flujos en Manto (AF2)

Depósitos tabulares de hasta 4 metros de desarrollo vertical y varios centenares de metros de continuidad lateral, con una relación anchura/profundidad > a 20 (figura 9.3 y 9.4).

Las bases son netas y erosivas y los techos planos. Internamente, los estratos son masivos, con la presencia de arenas muy finas y limosas de color rojizo, ocasionalmente gravosas (intraclastos pelíticos y clastos carbonáticos de no más de 1,5 cm de diámetro), a finamente laminadas (facies Sm y Sh). Estos cuerpos pueden estar superpuestos hasta tres veces a lo largo de los perfiles, alcanzando una potencia de más de 10 m. El techo de estos cuerpos puede presentar estructuras lentiformes rellenas con limos arenosos conglomerádicos o facies más finas (facies Gm, Hl). Remata con grietas de desecación, bioturbaciones por raíces, paleocuevas y trazas fósiles de invertebrados (*Taenidium* isp. y *Skolitos* isp.).

Interpretación. Flujos en manto (Miall, 2014). Las variaciones internas de las estructuras sedimentarias y de las texturas pueden ser el resultado de variaciones en el régimen de flujo, de laminar a turbulento, debido a cambios en la paleotopografía (North y Davidson, 2012).

Tabla 9.2. Asociaciones de facies e interpretación ambiental de los depósitos de la Formación Monte Hermoso.

Asociación de facies	Facies	Geometría y características	Interpretación
AF1 – Depósitos finos de desbordamiento distales	Fm y Fl	Cuerpo tabular, estratificación horizontal. Remata con estructuras de desecación.	Depositación en planicie de inundación distal con nivel de agua somero y exposición subaérea.
AF2 - Flujos en Manto	Sm y Sh	Cuerpos tabulares con base erosiva de hasta 2 m de espesor. Rematan con formas de canales pequeños (W/T= 4) y estructuras de desecación. Bioturbación por raíces. Frecuentes paleocuevas y trazas (*taenidium y skolitos*).	Flujos en manto repentino y de alta energía asociados a abanicos aluviales distales.
AF3 – Depósitos finos de desbordamiento proximales	Fm, Fl y Sh	Cuerpos en cuña de 30-40 cm y de gran continuidad lateral, internamente gradados con desarrollo de paleosuelos en la parte superior. Entre los cuerpos y en la base de los mismos se hallan calcretas nodulares.	Depósitos de desborde caracterizados por alternancia de transporte y decantación. Planicie de inundación proximal.
AF4 - Canales amalgamados de baja sinuosidad	Sm, Sh y Sp	Cuerpos arenosos de 2-3 m de espesor y amplio desarrollo horizontal (W/T> 15). Internamente presenta formas de canal, ocasionalmente superpuestos.	Canales de baja sinuosidad
AF5 – Canales de alta sinuosidad	Gh, St,Ss, Sr, Fl y Fm	Cuerpos arenosos sobre base erosiva. Internamente se observan macroformas de acreción lateral y superficies de acreción interna.	Macroformas de acreción lateral asociados a canales de alta sinuosidad.
AFP-V – Protosoles vérticos	C-Nd, Cu y FM-Nd	Cuerpos tabulares	Pedogénesis



Figura 9.1. Asociación de facies AF1. **a)** Vista general de la asociación. Se observa el aspecto tabular y la naturaleza neta de su techo; **b)** Facies constituyentes de AF1: de limos arcillosos masivos y/o finamente laminados (Fm y Fl). El techo de los estratos exhibe el desarrollo de grietas de desecación.

9.1.1.3. Depósitos finos de desbordamiento proximales (AF-3)

Cuerpos en cuña de hasta 40 centímetros de potencia y de gran continuidad lateral (hasta 300 m). Las bases son netas y planas, aunque ocasionalmente se presentan irregulares. Los techos suelen ser planos cuando no están erosionados por los depósitos suprayacentes (figura 9.2a). Internamente, esta asociación está compuesta por limos y arenas muy finas arcillosas con laminación horizontal en un arreglo granocreciente (facies Fm, Fl y Sh; figura 9.2b). En la base de los cuerpos se pueden observar facies carbonáticas nodulares (facies C-Nd; figura. 9.3a), mientras que el techo desarrolla facies hidromórficas caracterizadas por presencia de nódulos, *slickensides* y grietas de desecación (facies Cu y FM-Nd).

Interpretación. Depósitos de desbordamiento en llanura de inundación proximal con desarrollo de lóbulos de explayamiento y canales de *crevasse* secundarios (Miall, 2014; Nanson y Croke, 1992). La pedogénesis incipiente puede correlacionarse con la presencia de un ambiente dinámico caracterizado por altas tasas de sedimentación (Kraus y Aslan, 1993).

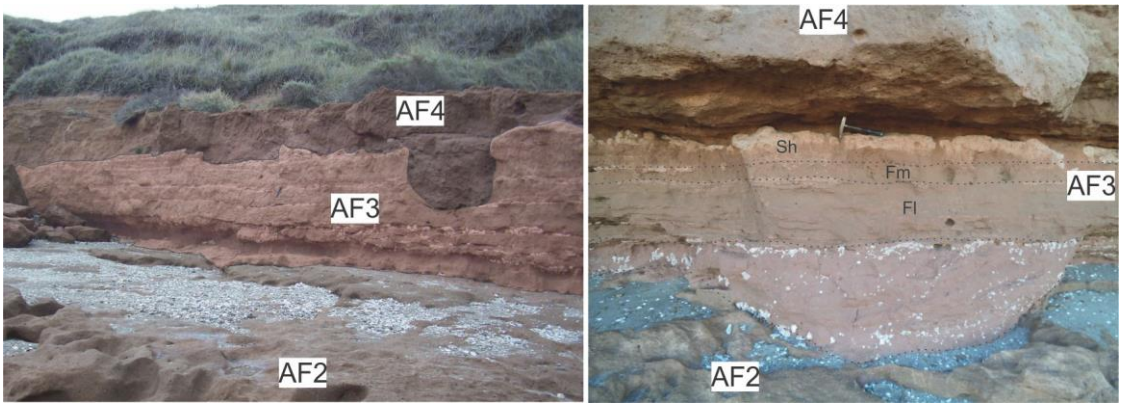


Figura 9.2. Vista del afloramiento de la Formación Monte Hermoso. **a)** Relación arquitectural entre las asociaciones de facies AF2, AF3 y AF4; **b)** Detalle de la relación estratal entre la AF2, AF3 y AF4. Se observan los canales secundarios de la AF3 y los estratos tabulares en un arreglo granocreciente (facies Fm, Fl y Sh) con rasgos pedogenéticos en el techo.

9.1.1.4. Canales amalgamados de baja sinuosidad (AF-4)

Cuerpos arenosos con bases cóncavas y techo plano con una relación anchura/profundidad >15, siendo su potencia de hasta 3 m, mientras que la anchura es de varias decenas de metros (figura 9.2a). Los litosomas pueden estar amalgamados horizontalmente, mostrando, en la mayoría de los casos, un cuerpo central de mayores dimensiones, seguido por varios cuerpos de menor envergadura desarrollados en el techo del

principal. Las bases son netas y erosivas. Internamente, se observan facies más gruesas que las anteriores, dominadas mayoritariamente por arenas muy finas a finas y granodecrecientes dentro de los cuerpos (facies Sm, Sp y Sh). El techo desarrolla grietas de desecación y bioturbaciones frecuentes (*Beaconites* isp. Y *Taenidium* isp.). Se reconocieron algunos sectores con desarrollo de rasgos hidromórficos (AFP-H) y la formación de agregados planos (tipo *platy*) y columnares, probablemente relacionados a áreas encharcadas.

Interpretación. Relleno de canales de baja sinuosidad (Miall, 2014).

9.1.1.5. Canales de alta sinuosidad (AF-5)

Cuerpos tabulares arenosos de hasta 5 metros de profundidad y varias decenas de metros de anchura (A/P>15) (figura 9.3). Su base es neta y erosiva. Allí, son comunes las facies más gruesas (facies Gt), caracterizadas por intraclastos pelíticos, clastos carbonáticos y escasos clastos de cuarcitas. Presenta estratos de hasta 40 cm con estratificación sigmoidal de gran escala (facies Ss). Internamente, los estratos están caracterizados por arenas laminadas en la base (facies Sh), seguidas por arenas con laminación ondulíticas (facies Sr) y arenas limosas masivas (facies Sm, Fl, Fm) en el techo. Es común la deformación sinsedimentaria, tanto en la base de los cuerpos como en proximidad del eje del canal, probablemente debido a procesos de escape de agua por carga. Son frecuentes las bioturbaciones por raíces y la presencia de trazas fósiles de invertebrados (*Taenidium* isp. y *Skolitos* isp.).

Interpretación. De acuerdo con Závala y Navarro (1993), estos depósitos se asocian a macroformas de acreción lateral asociadas al relleno de canales de alta sinuosidad.

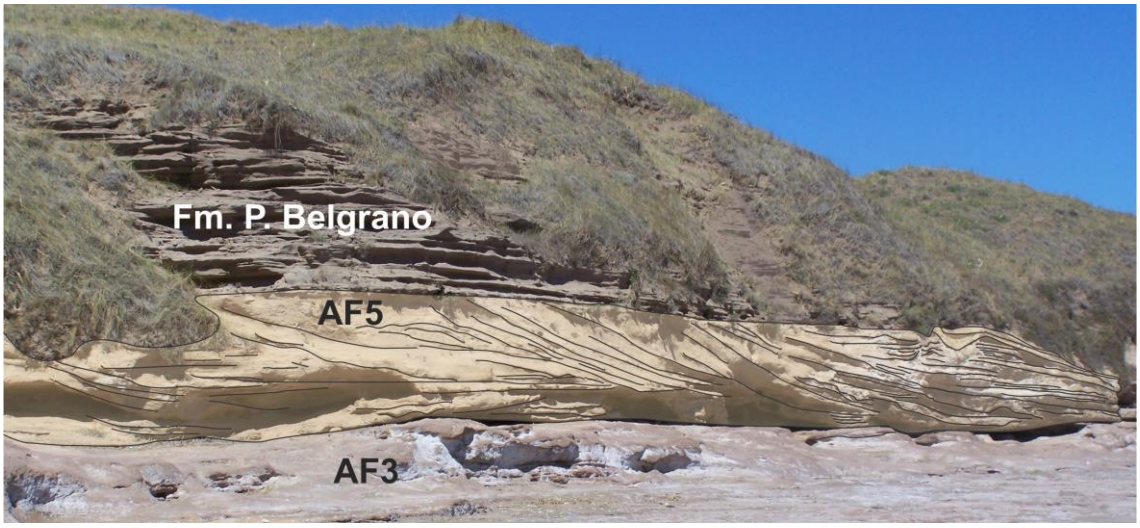


Figura 18. Relación estratal entre las asociaciones de facies AF3 y AF5 de la Formación Monte Hermoso. El techo de la AF5 está en contacto con la Formación Puerto Belgrano.

9.1.1.6. Protosoles vérticos (AFP-V)

El techo de los cuerpos de llanura de inundación proximal y, en menor medida, de los flujos en manto, están caracterizados por rasgos postdepositacionales que no logran formar horizontes definidos (figura 9.4). Se reconocen agregados columnares caracterizados por presencia de *slickensides* y nódulos de Fe-Mn de dimensiones variables entre 0,5 y 1 cm aproximadamente (facies C-Nd y FM-Nd). En la base de los cuerpos y a lo largo de superficies preferenciales (*e.g.* base de canales secundarios) se observan nódulos micríticos de dimensiones centimétricas.

Interpretación. Se definen estos horizontes como protosoles vérticos (Mack *et al.*, 1993)



Figura 9.4. Protosol vértico caracterizado por presencia de *slickensides* y nódulos de Fe-Mn y carbonáticos en la base.

9.1.2. Ambiente sedimentario

El arreglo vertical de los litosomas descriptos muestra la evolución de un sistema fluvial complejo, desde ambientes poco canalizados hacia ambientes de mayor canalización y sinuosidad. En este sentido, se reconoce un nivel inferior caracterizado por depósitos de llanura de inundación distal (AF1) probablemente depositados bajo climas áridos a semiáridos, como es sugerido por la presencia de abundantes grietas de desecación en el techo de las unidades. Discordancia mediante, las facies de la planicie de inundación distal están cubiertas ya sea por flujos en manto (AF2) o por depósitos de planicie de inundación proximal (AF3). La planicie de inundación proximal se caracteriza por la presencia de lóbulos de desbordamiento y canales secundarios, mientras que los flujos en manto suelen ser de mayor granulometría y

pueden estar intercalados con las diferentes asociaciones de facies de planicie de inundación. Estos cuerpos presentan una gran continuidad lateral y desarrollan rasgos pedogenéticos, grietas de desecación y trazas icnológicas que sugieren una cierta estabilidad de las superficies. En el techo de los lóbulos de explayamiento se reconocieron paleosuelos vérticos (AFP-V) que sugieren un cambio en las condiciones de humedad.

A su vez, los depósitos de planicie de inundación distal y proximal están disectados por canales amalgamados de la AF4, caracterizados por un mayor tamaño de partícula y un alto grado de incisión de los sedimentos subyacentes. Los depósitos de canal pueden estar separados entre sí por litosomas tabulares, composicionalmente similares, probablemente asociados a episodios de desborde de los primeros. Finalmente, la sucesión culmina con la instalación de un sistema fluvial sinuoso con formación de barras de meandro.

La interacción de procesos aluviales mantiformes y más estabilizados, con desarrollo de facies de canal y de planicie de inundación, se interpretó asociada con una dinámica de abanico aluvial medio-distal (Moscariello, 2005). Este ambiente depositacional estaría caracterizado por el desarrollo de facies fluviales de planicie de inundación y canales sinuosos en un contexto de abanico distal, ocasionalmente intercalados por flujos en manto, más típicamente vinculados con zonas intermedias. Asimismo, se observa una evolución de los subambientes hacia sistemas más canalizados, capaces de labrar las unidades subyacentes.

9.1.3. Mineralogía de la Formación Monte Hermoso

Para esta formación se analizaron un total de 9 muestras mediante Difractometría de rayos X a fin de determinar su composición mineralógica. Los resultados, presentados numéricamente en la tabla 9.3 se describen a continuación bajo rangos de abundancia.

- *Abundante (25-50 %)*. Anortita (∼ 29 %). En una sola muestra (P2_M5) la calcita alcanza la concentración de ∼ 51 %. Allí, se observan acumulaciones de carbonato de calcio debido a procesos pedogenéticos.
- *Moderado (15-25 %)*. Andesina (∼ 26 %), albita (∼ 23 %), anortoclasa (18,2 %), sanidina (18,0 %), ortoclasa (∼ 16 %) y cuarzo (∼ 15 %).
- *Escaso (5-15 %).* Augita (∼ 5,6 %) y enstatita (∼ 8,7 %).
- *Muy escaso (1*-5 %). Hedenbergita (∼ 2,0 %), diópsido (∼ 3,4 %), ferrosilita (∼ 2,5 %), hornblenda (∼ 3,25 %), epidoto (∼ 2,3 %) y magnetita/titanomagnetita (∼ 2,0 %).

Tabla 9.3. Análisis semicuantitativo en roca total en la Formación Monte Hermoso. An: anortita; And: andesina; Ab: albita; Anc: anortoclasa; San: sanidina; Or: ortoclasa, He: hedenbergita, Au: augita, Di: diópsido; En: enstatita; Fer: ferrosilita; Ho: hornblenda; Ep: epidoto; Mag: magnetita; Cli: clinoptilolita.

Muestra	Qz	Plagioclasas				Feldespatos alcalinos				Calcita	Clinopirox.				Ortopirox.			Ho	Ep	Mag	Arcilla
		An	And	Ab	**Tot**	Anc	San	Or	**Tot**		He	Au	Di	**Tot**	En	Fer	**Tot**				
P7_M1	26	-	-	53	53	-	-	22	22	-	-	-	1	1	-	-	-	3	-	-	5,7
P1-M3	5	27	-	17	44	17	23	-	40	-	-	4	-	4	11	-	11	-	2	-	18,2
P5_M1	10	23	27	0	50	16	-	-	16	-	-	-	6	6		2,5	3	3	-	-	19,0
P5-M2	21	-	-	30	30	36	-	10	46	-	-	5	-	5	4	-	4	-	2	3	7,0
P3_M4	7	35	27	22	84	8	-	-	8	-	-	7	-	7	3	-	3	-	-	-	3,2
P1_M10	19	32	-	29	61	10	-	-	10	-	-	-	8	8	-	-		3		1	14,4
P1_M4	33	-	-	30	30	18	-	-	18	-	-	6	1	7	4	-	4	4	3	-	13,9
P2_M5	5	29	-	9	38	-	13	-	13	51	-	6	-	6	-	-	-	-	-	1	3,7
P4_M6	5,1	28	25,3	17	70,8	22,2	-	-	22	-	2	-	1	3	5	-	5	-	-	-	2,7
Promedio	**15**	**29**	**26,4**	**23**	**51,2**	**18,2**	**18**	**16**	**22**	**51**	**2**	**6**	**3**	**5**	**5**	**2,5**	**5**	**3,3**	**2,3**	**1,6**	**9,8**

En el campo de los argilominerales (Tabla 9.4), los contenidos son similares a los descriptos para los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó. En este sentido, los interestratificados de illita/esmectita (20,7 %) son los argilominerales más abundantes, seguidos por la esmectita (16,5 %) y la illita (6,2). En abundancias menores se encuentran la caolinita (1,5 %), la clorita (1,4 %) y la clinoptilolita (1,2 %).

Tabla 9.4. Análisis semicuantitativos de los principales argilominerales presentes en la Formación Monte Hermoso.

Muestra	I	Sm	IS	Zeo	K	Cl
P7_M1	7,42	15,17	20,52	2,18	2,18	2,4
P1-M3	7,73	12,85	35,91	-	1,46	1,02
P5_M1	9,26	9,49	33,8	1,26	2,45	2,41
P5-M2	5,39	11,23	41,92	-	2,2	1,69
P3_M4	2,66	22,76	4,6	0,48	0,33	0,27
P1_M10	6,28	21,04	5,46	-	1,02	1,02
P1_M4	7	20,2	6,4	0,8	0,96	1,54
P2_M5	5,33	18,79	14,2	-	1,38	1,28
P4_M6	4,9	16,67	23,53	-	1,32	1,13
Promedio	**6,2**	**16,5**	**20,7**	**1,2**	**1,5**	**1,4**

9.1.3. Geoquímica de los acantilados de Farola de Monte Hermoso

9.1.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios

Las principales características que surgen de los datos presentados revelan contenidos en SiO_2 comparables a los descriptos para la cuenca del arroyo Claromecó con un promedio de 54,12 %, y un amplia variación entre 21,11 % y 64,35 % (tabla 9.5). El valor más bajo se observa en *los* paleosuelos vérticos (muestra P2_M5), debido a la presencia de argilominerales y carbonato en la matriz tal como indican las altas concentraciones de CaO (32,2 %) y C (LOI)

(33,7 %). En términos generales, considerando la muestra mencionada y la muestra P5_M1 también con exceso de fases carbonatadas e hidratadas (LOI=15,6 %), la SiO_2 no varía significativamente en los sedimentos.

El segundo elemento más abundante es el Al_2O_3, con un promedio de 13,9% y valores que varían entre 5,4 % y 15,9 %. Los contenidos de Al_2O_3 varían de forma proporcional junto con la SiO_2.

El contenido en Na_2O está en el orden de 3,8 %, mostrando mayores concentraciones en los canales sinuosos (muestra P5_M1) y las tefras suprayacentes (muestra P1_M3). Los valores más bajos se observan en el paleosuelo vértico.

El contenido en K_2O presenta un promedio de 2,5 %. Los valores mayores se asocian con las tefras (P1_M3), mientras que los menores, una vez más están relacionados con el paleosuelo vértico. El MgO presenta concentraciones en el orden del 2,5 %, sin embargo el comportamiento es opuesto al K_2O, con los contenidos más bajos en las tefras, seguido por el paleosuelo vértico y más altos en los sedimentos arenosos de canal y flujos en manto.

El CaO exhibe concentraciones muy variables entre 0,6 % y 32,2 %, con un promedio de 5,8 %. Si se excluye el paleosuelo vértico, las concentraciones de CaO no varían significativamente. Las concentraciones más altas se observan en las arenas eólicas de la Formación Puerto Belgrano, mientras que las más bajas se encuentran en las tefras subyacentes.

Tabla 9.5. Contenido de elementos mayoritarios y minoritarios (expresados en % en base hidratada) para las muestras de la Formación Monte Hermoso.*: depósitos eólicos de la Formación Puerto Belgrano.

Muestras	Ambiente	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	LOI	TOT
P4_M6	Eólico*	62,3	15,5	5,1	1,8	4,1	4,1	2,2	0,79	0,14	0,09	3,7	99,8
P1-M3	Tefra	64,4	13,7	2,2	0,9	0,6	4,7	5,2	0,23	0,06	0,08	7,8	99,9
P5-M2	Canal de alta sinuosidad	58,1	15,6	5,4	2,1	3,5	4,7	1,9	0,89	0,18	0,07	7,4	99,8
P5_M1	Canal de alta sinuosidad	49,1	14,1	5,4	3,8	2,1	5,8	2,3	0,76	0,71	0,08	15,6	99,8
P1_M10	Canal de baja sinuosidad	56,9	14,9	5,1	3,2	3,0	3,3	2,6	0,65	0,92	0,08	9,3	99,8
P1_M4	Flujo en manto	58,2	15,2	5,7	3,0	1,7	3,0	2,8	0,67	0,16	0,12	9,2	99,8
P3_M4	Flujo en manto	62,2	15,9	5,4	1,7	3,6	3,1	1,8	0,87	0,27	0,07	4,9	99,8
P2_M5	Paleosuelo vértico	21,1	5,4	2,0	1,8	32,2	1,9	1,0	0,26	0,32	0,21	33,7	99,9
P7_M1	Llanura de inundación	54,7	14,5	5,6	3,8	1,8	3,8	2,5	0,7	0,23	0,07	12,2	99,9
Promedio		**54,1**	**13,9**	**4,7**	**2,5**	**5,8**	**3,8**	**2,5**	**0,65**	**0,33**	**0,10**	**11,5**	**99,8**

El contenido promedio de Fe_2O_3 es de 4,7 %. El valor más bajo se observa en el paleosuelo vértico (2,02 %) y luego en las tefras (2,22 %), mientras que en el resto de las muestras se mantiene entre el 5,1 % y el 5,74 %. El TiO_2 exhibe un comportamiento muy similar al Fe_2O_3 con los contenidos menores asociados con paleosuelo vértico (0,26 %) y las tefras (0,23 %), mientras que en el resto de los sedimentos se mantiene entre 0,65% y 0,89 %.

El MnO manifiesta un comportamiento inversamente proporcional al Fe_2O_3, donde la concentración más alta está ubicada en el paleosuelo vértico (0,2 %), mientras en el resto de las muestras presenta valores comprendidos entre 0,07 % y 0,09 %.

El P_2O_5 muestra contenidos en el orden del 0,3%, donde el valor menor está representado por las tefras (0,06%) y el valor mayor por la base del canal de baja sinuosidad (AF4) (0,92 %).

9.1.3.2. Elementos traza

Los elementos traza de la Formación Monte Hermoso fueron normalizados según los valores propuestos por Taylor y McLennan (1985). La mayoría de los metales de transición están empobrecidos (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn y Mo) (figura 9.5). El Ga y Pb también resultan empobrecidos, aunque este último en menor medida que el Ga. El As, por su parte, es el único elemento enriquecido de la serie. Se puede observar que la muestra de tefra (P1_M3) es la más empobrecida en todos los términos. Sin embargo, la variación en contenidos relativos de los elementos en las otras muestras de sedimento, responde en general de la misma manera que en el caso de las tefras. Esto es coherente con la composición mineralógica promedio de los sedimentos cenozoicos continentales de la Llanura pampeana caracterizados por contenidos de vidrio volcánico que pueden alcanzar hasta el 60% en el tamaño limo fino (Teruggi, 1957).

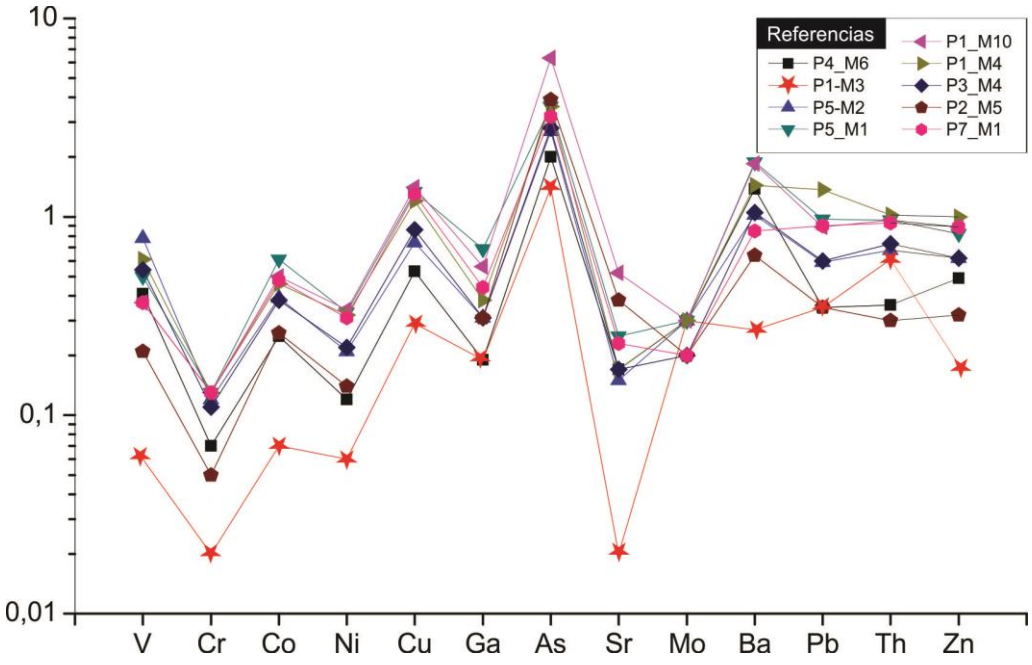


Figura 9.5. Concentraciones de elementos traza normalizadas a los valores de corteza superior (Taylor y McLennan, 1985) para las muestras de la Formación Monte Hermoso.

El As no presenta anomalías positivas con respecto al contenido promedio para estos sedimentos (6-18 mg kg^{-1}; Smedley y Kinninburgh, 2002). Las concentraciones varían entre 1,40 y 6,30 mg kg^{-1}, con un promedio de 3,27 mg kg^{-1} (tabla 9.6). El valor más bajo se observa en las tefras, mientras que el más alto aparece en la base del canal de baja sinuosidad. El resto de las unidades muestras concentraciones que oscilan entre 2,7 y 3,9, siendo este último el paleosuelo vértico.

El As presenta correlación positiva fuerte con el Sr; correlación positiva moderada con MgO, P_2O_5, Cr, Co, Ni, Cu, Ga y Ba; correlación positiva débil con Fe_2O_3, CaO, MnO, Cr_2O_3, V, Pb, y Th; correlación nula con TiO_2 y Mo; correlación negativa débil con SiO_2, Al_2O_3, Na_2O y K_2O (tabla 9.7).

Tabla 9.6. Concentración de elementos traza en las muestras de la Formación Monte Hermoso.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Mo	Ba	Pb	Bi	Th
P4_M6	54	8	6,2	5,9	12,8	36	3	2	55	0,3	537	4,4	0,1	2
P1-M3	8	2	1,8	2,9	7	13	3	1,4	8	0,3	104	4,4	0,2	3,4
P5-M2	102	14	9,8	10,7	17,7	45	5	2,7	50	0,3	396	7,4	0,1	3,8
P5_M1	66	16	15,2	16,7	32,1	60	11	3,6	81	0,3	736	12,2	0,2	5,4
P1_M10	49	16	12,5	17,5	33,9	65	9	6,3	170	0,3	721	11,2	0,2	5,4
P1_M4	80	16	11,6	16,3	28,7	73	6	3,6	54	0,3	563	17,3	0,3	5,7
P3_M4	71	13	9,5	11,1	20,7	45	5	2,8	55	0,2	411	7,5	0,1	4,1
P2_M5	27	6	6,6	7	0,01	23	5	3,9	125	0,2	248	4,4	0,1	1,7
P7_M1	49	15	12	15,7	31,3	65	7	3,2	76	0,2	330	11,3	0,3	5,2
Promedio	**56,22**	**11,78**	**9,467**	**11,53**	**20,47**	**47,22**	**6**	**3,278**	**74,89**	**0,267**	**449,6**	**8,9**	**0,178**	**4,078**

Tabla 9.7. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza de los ambientes sedimentarios de los acantilados de Farola de Monte Hermoso. En gris se evidencia las correlaciones que establece el As con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Sr	Mo	Ba	Pb	Bi	Th
SiO_2	1																								
Al_2O_3	0,94	1																							n=9
Fe_2O_3	0,50	0,76	1																						
MnO	-0,87	-0,91	-0,61	1																					
MgO	-0,08	0,20	0,63	-0,19	1																				
CaO	-0,93	-0,95	-0,63	0,92	-0,25	1																			
Na_2O	0,46	0,50	0,25	-0,66	0,16	-0,62	1																		
K_2O	0,57	0,33	-0,26	-0,41	-0,24	-0,56	0,40	1																	
TiO_2	0,47	0,72	0,93	-0,61	0,40	-0,52	0,30	-0,40	1																
P_2O_5	-0,20	-0,02	0,21	-0,07	0,58	0,00	0,08	-0,23	0,13	1															
LOI	-0,98	-0,95	-0,58	0,86	0,08	0,89	-0,42	-0,43	-0,58	0,18	1														
V	0,26	0,53	0,81	-0,34	0,35	-0,33	0,18	-0,46	0,86	0,03	-0,37	1													
Cr	0,16	0,47	0,87	-0,37	0,83	-0,39	0,10	-0,38	0,73	0,51	-0,21	0,74	1												
Co	-0,04	0,28	0,75	-0,24	0,91	-0,25	0,15	-0,43	0,61	0,64	0,01	0,60	0,95	1											
Ni	0,04	0,32	0,72	-0,25	0,92	-0,32	0,03	-0,26	0,50	0,63	-0,05	0,51	0,95	0,96	1										
Cu	0,38	0,61	0,82	-0,57	0,86	-0,63	0,27	0,00	0,60	0,56	-0,37	0,47	0,90	0,87	0,92	1									
Zn	0,20	0,47	0,84	-0,32	0,88	-0,43	0,02	-0,22	0,61	0,45	-0,22	0,60	0,95	0,90	0,96	0,93	1								
Ga	-0,18	0,07	0,43	-0,16	0,86	-0,15	0,26	-0,21	0,27	0,85	0,20	0,24	0,73	0,88	0,85	0,77	0,69	1							
As	-0,33	-0,15	0,21	0,18	0,59	0,18	-0,37	-0,36	0,06	0,85	0,30	0,10	0,57	0,62	0,71	0,52	0,57	0,70	1						
Sr	-0,52	-0,38	0,02	0,35	0,46	0,42	-0,44	-0,51	-0,05	0,81	0,47	-0,07	0,36	0,46	0,49	0,28	0,34	0,57	0,93	1					
Mo	0,46	0,45	0,17	-0,33	0,02	-0,50	0,57	0,45	0,11	0,15	-0,45	0,19	0,06	0,02	0,04	0,19	0,11	0,09	-0,01	-0,17	1				
Ba	0,14	0,39	0,69	-0,24	0,67	-0,32	0,21	-0,31	0,59	0,72	-0,21	0,50	0,75	0,78	0,73	0,73	0,73	0,72	0,61	0,48	0,43	1			
Pb	0,16	0,36	0,65	-0,18	0,79	-0,41	0,02	0,00	0,35	0,33	-0,13	0,47	0,81	0,78	0,88	0,83	0,91	0,64	0,48	0,18	0,20	0,59	1		
Bi	0,20	0,23	0,28	-0,19	0,64	-0,42	0,06	0,45	-0,09	0,08	-0,09	-0,07	0,39	0,39	0,57	0,62	0,61	0,40	0,21	-0,02	0,10	0,14	0,77	1	
Th	0,37	0,54	0,64	-0,51	0,75	-0,63	0,25	0,21	0,38	0,44	-0,31	0,38	0,80	0,76	0,87	0,92	0,84	0,71	0,45	0,13	0,21	0,53	0,89	0,75	1

9.2. ACANTILADOS DE CHAPADMALAL

En los acantilados de Chapadmalal afloran dos aloformaciones de edad plio-pleistocena definidas como Aloformación Punta Martínez de Hoz y Punta San Andrés (Zárate, 1989). En el ámbito de esta tesis doctoral se estudiaron los sedimentos de la Aloformación Punta San Andrés. Los depósitos que integran esta unidad aloestratigráfica registran la evolución de diferentes estilos de sistema fluviales asignables al subciclo Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardío (*sensu* Zárate, 2005).

9.2.1. Sedimentología de la Aloformación Punta San Andrés

Los mismos están integrados por facies arenosas, conglomerádicas y pelíticas, con una mayor abundancia de las primeras. Son comunes facies postdepositacionales, similares a las descriptas en el ámbito de la cuenca del arroyo Claromecó y de la Formación Monte Hermoso e integradas por paleosuelos cálcicos e hidromórficos.

Desde el punto de vista estratigráfico, la Aloformación Punta San Andrés se divide en tres alomiembros; inferior, medio y superior. De estos, se tomaron muestras de los primeros dos en cuanto depositados entre el Plioceno tardío y el límite del Pleistoceno medio. El Alomiembro superior se habría depositado desde el Pleistoceno medio en adelante (Beilinson *et al*., 2013).

La mineralogía está compuesta principalmente por cuarzo (∼ 30,4 %), plagioclasa (∼ 41,8 %), feldespato alcalino (∼ 17,4 %), calcita (∼ 16,9 %), argilominerales (∼ 4 %) y sílice amorfa (*e.g.* trizas vítreas) (∼ 4,6 %). En concentración de traza, se encuentran dolomita, yeso, anfíboles, ceolitas (clinoptilolita y analcima) y hematita. Los argilominerales, por su parte, están integrados por interestratificados de illita/esmectita (∼ 42 %), seguidos por la illita (∼ 31 %) esmectita (∼ 15,7 %), caolinita (∼ 6,7 %), clorita (∼ 3,7 %) e interestratificados clorita/caolinita en cantidades de traza (Beilinson, 2012).

El Alomiembro inferior está caracterizado por un sistema fluvial de baja sinuosidad. El mismo presenta elementos de planicie de inundación (*i.e.* lóbulos de explayamiento, cuenca de inundación) y escasos elementos de canales principales y secundarios. Son comunes los paleosuelos, representados principalmente por calcisoles (*sensu* Mack *et al.*, 1993) con desarrollo de buena parte de los estadios descriptos por Machette (1985). En menor medida, se describen protosoles desarrollados sobre lóbulos de explayamiento y algunos vertisoles. El análisis facial y arquitectural de los litosomas le permitió a Beilinson (2012) interpretar este ambiente depositacional como un sistema fluvial de baja sinuosidad caracterizado por amplias

planicies de inundación surcadas por eventuales canales asociados a eventos de crecidas o tormentas puntuales.

En este sector se tomaron muestras de arenas muy finas laminadas de la base junto con los calcisoles que rematan la Alocapa 2 (SA-1F, SA-1G, H1-2A) (anexo: perfiles sedimentológicos III). Luego se tomaron muestras de las arenas finas laminadas y respectivos calcisoles pertenecientes a la suprayacentes Alocapa 3 (SA-1C, SA-1H, H1-2C, H1-2G, H1-2H, H1-3C). De la Alocapa 4 se tomaron muestras de arenas muy finas asociadas a lóbulos de explayamiento y de calcisoles que rematan la unidad (SA-1N, SA-1O, H1-2M, H1-3G Y H6-3R3) (tabla 9.8).

El Alomiembro medio está integrado por elementos arquitecturales de planicie de inundación y de relleno de canal. Estos últimos adquieren mayor relevancia dentro de esta etapa depositacional. Se caracterizan por una mayor participación de canales primarios y, subordinadamente, de canales secundarios. Estos elementos arquitecturales disectan las geometría tabulares asociadas a planicie de inundación, reflejando un aumento de la capacidad de incisión del sistema. Se describen paleosuelos en las facies de planicie de inundación, con un aumento de los vertisoles y una disminución de los calcisoles que, en la mayoría de los casos, se definen como calcisoles vérticos. Se describe un aumento generalizado de la granulometría, tanto en las facies de planicie como en las de canal. Estos últimos suelen ser más complejos en cuanto a geometría y relleno. Se asocia este ambiente depositacional a un sistema entrelazado confinado caracterizado por canales amalgamados y confinados por los propios sedimentos de la planicie de inundación.

En este Alomiembro se tomó una muestra de vertisol de la Alocapa 5 (H6-3R7).

9.2.3. Geoquímica de la Aloformación Punta San Andrés

9.2.3.1. Elementos mayoritarios y minoritarios

El análisis de la los elementos mayoritarios y minoritarios revela un contenido de SiO_2 de 54,0 %, con una amplia variación entre 28,3 % y 60, 5 % (tabla 9.8). El valor más bajo se asocia a la calcreta que remata la Alocapa 3.

Tabla 9.8. Contenido de elementos mayoritarios y minoritarios (expresados en %) de la Aloformación Punta San Andrés. Alo.: Alocapa; F.: fluvial.

Muestra	Alo.	Ambiente	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	TOT
H-6 3R-7	A5	Paleosuelo vértico	57,9	14,9	5,2	0,05	1,8	4,3	2,6	2,1	0,73	0,08	10,1	99,8
H-6 3R-3	A4	Paleosuelo vértico	53,7	15,2	5,3	0,07	2,4	2,5	3,9	1,8	0,72	0,04	14,1	99,8
H-1 3G	A4	Paleosuelo cálcico	58,8	15,3	5,2	0,04	1,9	2,9	2,9	2,0	0,74	0,04	9,9	99,8
H-1 2M	A4	Paleosuelo cálcico	50,2	14,2	5,2	0,08	2,2	5,6	4,8	1,7	0,67	0,11	15,1	99,8
SA 1O	A4	Lóbulo de explayamiento	58,6	14,9	5,0	0,11	2,4	3,4	3,7	1,9	0,75	0,23	8,8	99,8
SA 1N	A4	Lóbulo de explayamiento	50,0	14,5	6,6	0,08	3,2	1,5	3,5	2,1	0,74	0,06	17,4	99,8
H-1 2H	A3	Paleosuelo cálcico	53,3	14,6	6,0	0,07	2,7	2,2	3,5	2,1	0,80	0,08	14,5	99,8
H-1 2G	A3	Paleosuelo cálcico	28,3	8,1	2,8	0,06	1,9	26,1	2,2	0,9	0,43	0,25	28,8	99,8
H-1 3C	A3	F. anamostozado	53,9	14,8	6,1	0,08	2,8	2,4	3,0	2,1	0,79	0,06	13,9	99,8
H-1 2C	A3	Canal baja sinuosidad	60,4	16,0	5,1	0,07	1,8	3,9	3,6	2,1	0,79	0,10	5,9	99,8
SA 1H	A3	Paleosuelo cálcico	60,5	16,3	5,1	0,06	1,7	3,9	3,6	1,9	0,79	0,08	6,0	99,8
SA 1C	A3	F. entrelazado	56,4	15,4	5,3	0,08	2,1	3,2	4,3	1,9	0,79	0,07	10,2	99,8
H-1 2A	A2	Paleosuelo cálcico	56,4	14,6	4,8	0,09	1,8	7,0	3,4	2,0	0,72	0,12	8,9	99,8
SA 1G	A2	F. entrelazado	56,0	15,4	5,8	0,10	2,2	2,8	3,4	2,0	0,82	0,10	11,1	99,8
SA 1F	A2	F. entrelazado	55,7	15,7	5,9	0,08	2,1	2,4	3,2	2,1	0,82	0,09	11,7	99,8
Promedio			**54,0**	**14,7**	**5,3**	**0,07**	**2,2**	**4,9**	**3,5**	**1,9**	**0,74**	**0,10**	**12,43**	**99,78**

El Al_2O_3 muestra un promedio de 14,7 % y valores que varían entre 8,1 % y 16,3 %. Tal como en la Formación Monte Hermoso, los contenidos de Al_2O_3 suelen variar junto con la sílice debido a la escasez de argilominerales; esto explicaría la relación SiO_2/ Al_2O_3 observada, inversamente proporcional.

El contenido promedio de Fe_2O_3 es de 5,3% con un mínimo de 2,8 % en los calcisoles de la Alocapa 3 (H1-2G) y un máximo de 6,6 en el techo del lóbulo de explayamiento (SA-1N) que presenta además rasgos pedogenéticos como moteados y bioturbación (*i.e.* tubos meniscados, raíces).

El CaO muestra concentraciones muy variables entre 1,5 % y 26,1 %, con un promedio de 4,9 %. El máximo se determinó en un paleosuelo cálcico de la Alocapa 3 (muestra H1-2G), excluyendo esta muestra, las demás presentan concentraciones que no superan el 5,6 %.

La concentración promedio de Na_2O es de 3,5 %, con variaciones contenidas entre 2,2 % y 4,8 %. Tanto la concentración más baja como la más alta están ubicadas en paleosuelos cálcicos, si bien de diferentes alocapas (muestra H-1 2G y H-1 2M respectivamente).

El contenido en K_2O exhibe un promedio de 1,9 %. Los valores mayores (2,1 %) se asocian a los lóbulos de explayamiento de la Alocapa 4 (muestra SA 1N). Por el contrario, los contenidos más bajos (0,9 %) se describen en los paleosuelos cálcicos de la Alocapa 3 (H-1 2G).

El MgO presenta concentraciones en el orden del 2,2 %, con un máximo de 3,2 % coincidente con el K_2O y un mínimo de 1,7 % ubicado en sedimentos fluviales de la Alocapa 3 (muestra SA 1H).

El TiO_2 exhibe contenidos que oscilan alrededor de 0,74 %, con un mínimo DE 0,43 % asociados a los calcisoles de la Alocapa 3 (muestra H-1 2G) y un máximo ubicado en el techo de la misma unidad (muestra H-1 2H).

El MnO presenta contenidos que oscilan en 0,07 %. El menor contenido de MnO (0,04%) se ha observado en el techo del calcisol de la Alocapa 4 (muestra H-1 3G), mientras que el contenido mayor (0,11 %) se ha observado en el techo del lóbulo de explayamiento (muestra SA-1O).

Los contenidos de P_2O_5 exhiben un promedio de 0,10 %, donde el valor menor (0,04 %) está representado por los calcisoles de la Alocapa 4 (muestra H1-3G), mientras que el valor mayor (0,25 %) se describe en los calcisoles de la Alocapa 3 (muestra H1-2G).

9.2.3.2. Elementos traza

La concentración de los elementos traza presenta un empobrecimiento de los metales de transición (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu y Mo) (figura 9.6). Además de los metales de transición, existe una tendencia generalizada al empobrecimiento cuyo origen se vincula a la mineralogía volcanogénica. Coherentemente, existen algunos elementos que resultan enriquecidos como el Co, Ni, As, Sr, Cs y W. Las anomalías positivas de estos elementos se relacionan con la composición del vidrio volcánico y su amplia distribución en los sedimentos pampeanos (Nicolli *et al*., 2010, 1989; Smedley *et al*., 2005).

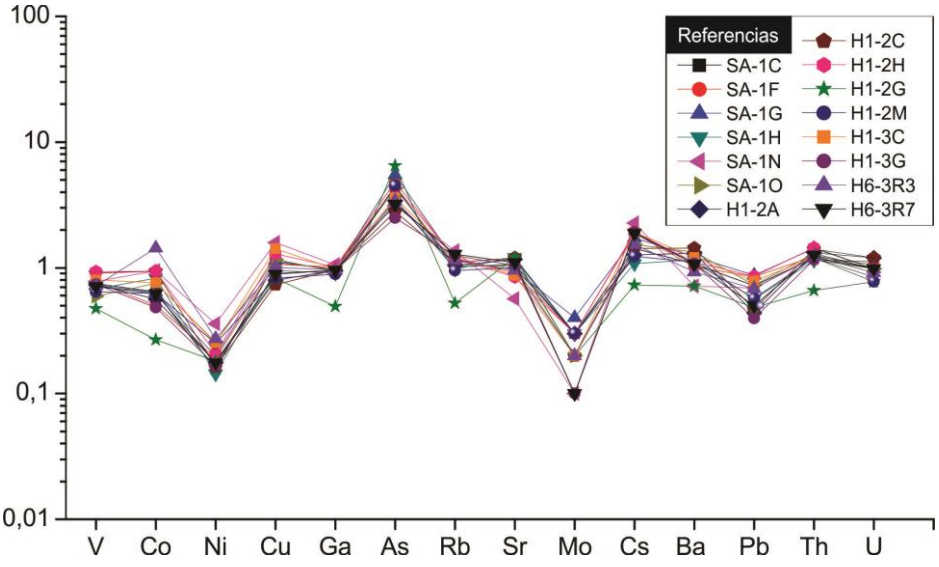


Figura 9.6. Elementos traza normalizados según los valores propuestos para la corteza superior (Taylor y McLennan, 1985) para las muestras de la Aloformación Punta San Andrés.

Las concentraciones de As son relativamente bajas. Las mismas varían entre 2,5 y 6,5 mg kg^{-1}, con un promedio de 4,0 mg kg^{-1} (tabla 9.9). Los valores extremos se sitúan en paleosuelos cálcicos de la Alocapa 3 (muestra SA 1H). Este resultado junto con la reducida variabilidad de las concentraciones descriptas para los sedimentos analizados sugiere una mala

correlación con los procesos depositacionales y postdepositacionales para la Aloformación Punta San Andrés.

En ningún caso se observó una correlación positiva fuerte con el As; presenta correlación positiva moderada con CaO, P_2O_5, LOI y Mo; exhibe una correlación positiva débil con MnO, Sr y Pb; correlación nula con MgO y Cu; presenta una correlación negativa débil con Fe_2O_3, Na_2O, Ti_2O, Co, Ni, Cs, Ba, Ce, Th y U; por último, muestra una correlación negativa fuerte con SiO_2, Al_2O_3, Na_2O y Ga (tabla 9.10).

Tabla 9.9. Concentraciones de elementos traza (expresadas en mg kg^{-1}) para las muestras de la Aloformación Punta San Andrés.

Muestra	Alo.	Ambiente	V	Co	Ni	Cu	Ga	As	Sr	Mo	Ba	Pb	Th	U
H-6 3R-7	A5	Paleosuelo vértico	78	18,8	13,0	28,0	14,9	4,3	332,8	0,2	519	9,2	7,3	1,4
H-6 3R-3	A4	Paleosuelo vértico	102	23,7	18,3	38,1	16,9	3,1	184,2	0,1	278	8,7	6,7	1,2
H-1 3G	A4	Paleosuelo cálcico	89	20,7	7,3	22,8	14,5	3,5	393,1	0,3	454	7,1	6,4	1,6
H-1 2M	A4	Paleosuelo cálcico	101	12,6	9,7	25,6	16,3	4,8	297,6	0,3	396	10,7	6,9	1,5
SA 1O	A4	Lóbulo de explayamiento	105	19,0	12,9	34,0	15,6	3,6	280,9	0,2	470	9,9	6,8	1,4
SA 1N	A4	Lóbulo de explayamiento	84	15,7	12,8	19,8	14,2	4,5	326,6	0,3	432	7,2	6,7	1,1
H-1 2H	A3	Paleosuelo cálcico	93	15,6	9,0	21,3	15,3	3,2	357,4	0,1	419	6,3	7,1	1,4
H-1 2G	A3	Paleosuelo cálcico	98	16,1	7,9	26,6	15,5	4,4	345,7	0,3	419	9,1	6,7	1,4
H-1 3C	A3	F. anamostozado	95	16,0	10,1	27,5	15,1	5,5	311,6	0,4	479	11,0	8,0	1,4
H-1 2C	A3	Canal baja sinuosidad	94	35,8	13,9	24,1	15,4	3,4	312,2	0,2	361	8,6	6,9	1,3
SA 1H	A3	Paleosuelo cálcico	62	6,7	9,2	19,8	7,9	6,5	393,6	0,2	278	6,1	3,7	1,1
SA 1C	A3	F. entrelazado	96	14,1	9,0	19,1	15,3	3,4	380,1	0,3	511	5,5	7,4	1,7
H-1 2A	A2	Paleosuelo cálcico	97	12,1	8,5	21,6	15,3	2,5	339,1	0,1	420	5,0	6,5	1,4
SA 1G	A2	F. entrelazado	122	23,5	10,6	30,9	16,2	4,4	275,1	0,3	431	10,8	8,1	1,4
SA 1F	A2	F. entrelazado	119	23,4	8,3	17,6	15,4	2,8	390,7	0,2	559	5,9	7,9	1,7
Promedio			**95,7**	**18,3**	**10,7**	**25,1**	**14,9**	**4,0**	**328,0**	**0,2**	**428,4**	**8,1**	**6,9**	**1,4**

Tabla 9.10. Matriz de correlación de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza para las muestras de la Aloformación Punta San Andrés. En gris las correlaciones que el As establece con el resto de los elementos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	V	Co	Ni	Cu	Ga	As	Sr	Mo	Cs	Ba	Pb	Th	U
SiO_2	1																							
Al_2O_3	0,96	1																						n=15
Fe_2O_3	0,58	0,73	1																					
MnO	0,11	0,14	0,25	1																				
MgO	-0,10	0,04	0,65	0,33	1																			
CaO	-0,87	-0,94	-0,89	-0,20	-0,36	1																		
Na_2O	0,35	0,46	0,35	0,43	0,16	-0,47	1																	
K_2O	0,88	0,90	0,83	0,15	0,25	-0,93	0,23	1																
TiO_2	0,88	0,93	0,82	0,26	0,22	-0,93	0,35	0,92	1															
P_2O_5	-0,54	-0,67	-0,71	0,35	-0,23	0,72	-0,24	-0,68	-0,63	1														
LOI	-0,97	-0,90	-0,40	-0,12	0,29	0,73	-0,33	-0,78	-0,80	0,41	1													
V	0,56	0,63	0,70	-0,05	0,33	-0,68	0,17	0,78	0,73	-0,68	-0,47	1												
Co	0,35	0,46	0,47	0,09	0,43	-0,53	0,42	0,39	0,39	-0,46	-0,25	0,45	1											
Ni	-0,18	-0,05	0,46	0,36	0,84	-0,23	0,23	0,08	-0,03	-0,08	0,34	0,00	0,46	1										
Cu	0,02	0,14	0,69	0,34	0,91	-0,41	0,04	0,34	0,36	-0,25	0,16	0,30	0,30	0,67	1									
Ga	0,81	0,89	0,91	0,20	0,40	-0,97	0,40	0,96	0,90	-0,72	-0,68	0,75	0,49	0,26	0,44	1								
As	-0,67	-0,64	-0,42	0,33	-0,05	0,61	-0,10	-0,68	-0,45	0,63	0,61	-0,51	-0,45	-0,10	-0,01	-0,64	1							
Sr	0,01	-0,17	-0,77	-0,25	-0,92	0,47	-0,15	-0,37	-0,31	0,38	-0,22	-0,36	-0,35	-0,81	-0,88	-0,53	0,10	1						
Mo	0,08	0,14	0,04	0,51	-0,17	-0,05	0,42	0,00	0,27	0,09	-0,16	0,05	-0,09	-0,32	-0,09	0,00	0,54	0,17	1					
Cs	0,41	0,49	0,85	0,02	0,64	-0,70	-0,07	0,73	0,60	-0,59	-0,20	0,61	0,27	0,46	0,68	0,76	-0,43	-0,79	-0,34	1				
Ba	0,70	0,57	0,12	0,35	-0,31	-0,41	0,25	0,50	0,55	0,00	-0,78	0,35	0,05	-0,40	-0,28	0,35	-0,29	0,40	0,34	-0,06	1			
Pb	0,09	0,23	0,59	0,56	0,62	-0,40	0,23	0,27	0,49	-0,12	0,04	0,28	0,26	0,35	0,71	0,37	0,39	-0,61	0,47	0,43	-0,03	1		
Th	0,80	0,80	0,70	0,38	0,20	-0,83	0,41	0,86	0,85	-0,45	-0,73	0,74	0,46	0,05	0,19	0,83	-0,42	-0,25	0,27	0,53	0,67	0,37	1	
U	0,70	0,60	0,14	0,07	-0,41	-0,38	-0,05	0,59	0,59	-0,21	-0,79	0,50	0,09	-0,54	-0,25	0,42	-0,45	0,39	0,22	0,02	0,73	-0,13	0,54	1

Capítulo 10

Arsénico en la llanura pampeana austral: controles litogénicos

10.1. FUENTES MINERALÓGICAS DEL ARSÉNICO EN LA LLANURA PAMPEANA

Indudablemente, la asociación mineralógica de los sedimentos es un tema controversial en el estudio del origen de la contaminación geogénica de As. Entre los minerales primarios que pueden representar una fuente litogénica de As en las aguas subterráneas, se han descrito principalmente la biotita (Seddique *et al.*, 2008), la magnetita detrítica (Shamsudduha *et al.*, 2008), algunos anfíboles (Acharyya y Shah, 2007a), otros silicatos en general (Blanco *et al.*, 2006; Díaz *et al.*, 2016; Dietrich *et al.*, 2016), la apatita (Smedley *et al.*, 2002; Uddin *et al.*, 2011) y, por supuesto, el vidrio volcánico (Bia *et al.*, 2015; García *et al.*, 2014; Nicolli *et al.*, 2012a; entre otros). En los ambientes fluviales, los procesos de meteorización y degradación de los minerales pueden favorecer la movilización del As y su sucesiva concentración en óxidos e hidróxidos de Fe (Mn, Al) (Driehaus *et al.*, 1995; Handley *et al.*, 2013; Pedersen *et al.*, 2006), sulfatos y sulfuros (Drahota *et al.*, 2009; Polizzotto *et al.*, 2006; Saunders *et al.*, 2008), carbonatos (Dietrich *et al.*, 2016; Smedley y Kinniburgh, 2002) y arcillas como la illita (Goldberg, 2002; Pal *et al.*, 2002), la caolinita (Goldberg, 2002) y la esmectita (Guillot y Charlet, 2007; Haque *et al.*, 2008).Todos estos minerales, con excepción de los sulfuros, están presentes en los ambientes sedimentarios analizados.

En el registro sedimentario, la asociación mineralógica concuerda con la propuesta por otros autores (Beilinson, 2012; Frenguelli, 1928; Teruggi, 1957), con presencia de cuarzo, vidrio volcánico, plagioclasa, feldespato alcalino, minerales opacos, alteritas, litoclastos, augita, enstatita, epidoto, hornblenda, lamprobolita, diópsido y apatita. Esta asociación de minerales

puede variar de acuerdo con los ambientes sedimentarios representados en el registro. Por otra parte, se han observado diferencias en las concentraciones de As que también responden a los distintos ambientes sedimentarios. La correlación entre las asociaciones mineralógicas y las concentraciones de As de los ambientes sedimentarios es moderada con los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) de baja cristalinidad (0,60 %); positiva débil con la magnetita (0,36 %), las arcillas (0,34 %) y el vidrio volcánico (0,10 %), nula con la plagioclasa (-0,07 %), los clinopiroxenos (0,03 %), los ortopiroxenos (0,05 %); negativa débil con el cuarzo (-0,13 %), los feldespatos alcalinos (-0,20) y la calcita/carbonato (-0,26). Dentro del campo de los argilominerales, el As presenta correlación positiva débil con la ceolita (0,29); nula con la esmectita (0,03) y la illita (0,03), mientras que presenta correlación negativa débil con los interestratificados esmectita/illita (-0,26), la caolinita (-0,29) y la clorita (-0,31).

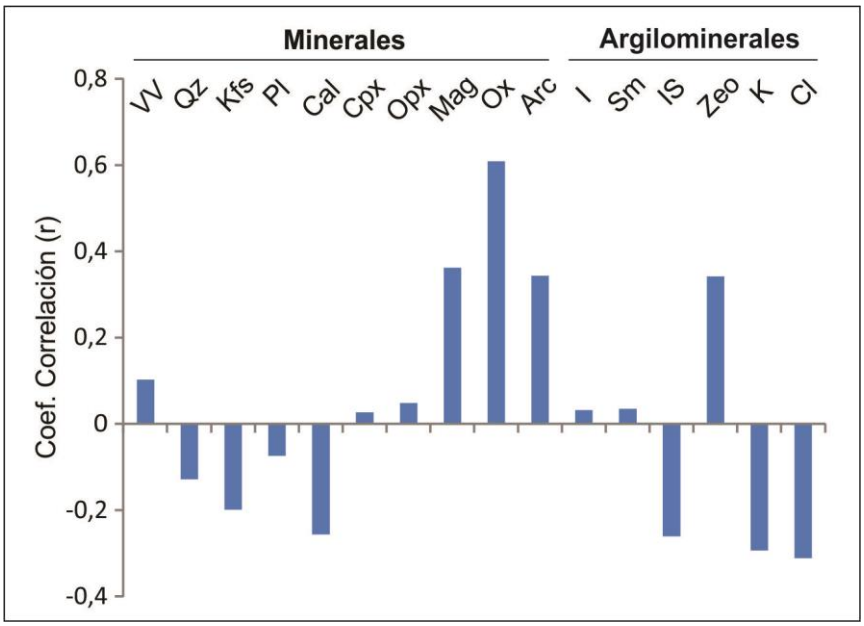


Figura 10.1. Coeficientes de correlación (r) para el As y los principales minerales y argilominerales detectados en el registro sedimentario. La relación se estableció mediante las concentraciones de As, las clases de abundancia establecidas con la Difracción de Rayos X y el conteo, en el caso del vidrio volcánico.

En el ámbito de la llanura pampeana, la correlación positiva entre el As y el vidrio volcánico ha sido documentada en varios trabajos (Nicolli *et al.*, 2012a, 2012b; García *et al.*, 2014; Bia *et al.*, 2015 entre otros). En estos casos, la disolución y lixiviación del vidrio volcánico, favorecida por condiciones de pH alcalino, provocaría la movilización del As hacia las aguas subterráneas.

La correlación positiva entre el As y los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) de baja cristalinidad (*e.g.* goethita, ferrihidrita, maghemita) ha sido reportada por diversos autores en

la mayoría de las áreas del planeta afectadas por contaminación de As, e incluso en Argentina (Bhattacharya *et al.*, 2012; Nicolli *et al.*, 2012b; Ravenscroft *et al.*, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2002). El principal mecanismo de interacción de estos minerales con el As es mediante procesos de adsorción, coprecipitación o por simple reemplazo aniónico y catiónico dentro de la estructura microcristalina. En este estudio, tanto la distribución espacial de las concentraciones de As (μXRF) como los resultados de las extracciones secuenciales muestran una vinculación directa entre el As y los oxihidróxidos amorfos de Fe (Mn, Al). Por tal motivo, se los considera una fuente de As. Sin embargo, los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) no representarían fuentes primarias de As, sino que actuarían secundariamente y el contenido de As dependería de su disponibilidad en el medio así como de las condiciones de pH y Eh imperantes.

La magnetita ha sido investigada en menor medida en el ámbito de la llanura pampeana. Smedley *et al.* (2005) sugieren que la magnetita primaria en los sedimentos loéssicos de la provincia de La Pampa, puede representar una fuente tanto de As como de V. Nicolli *et al.* (2012a) hacen referencia a la magnetita y la gibbsita incluidas en el cemento carbonático y en recubrimientos. Estos minerales, junto con otros oxihidróxidos de Fe (Mn, Al), actuarían como reguladores de las concentraciones de As mediante procesos de adsorción/desorción.

En relación con las ceolitas, no hay antecedentes en el ámbito de la llanura pampeana. Sin embargo, el estudio de la morfología y la composición del vidrio volcánico indican la presencia de productos de alteración cuya composición es comparable con la de las ceolitas de la serie clinoptilolita-heulandita. En consecuencia, posiblemente la correlación entre el As y la ceolita esté vinculada a la disolución del vidrio volcánico.

Aunque los clinopiroxenos (*e.g.* augita, diópsido, hedenbergita) representan minerales comunes dentro de la asociación mineralógica de la llanura pampeana, no hay mención a una vinculación directa con las concentraciones de As en las aguas subterráneas. En algunos casos, se han incluido a los clinopiroxenos en la fracción silicatada, en cuyo caso la contribución de estos elementos podría ser relevante (Dietrich *et al.*, 2016). Por otro lado, son comunes las inclusiones de magnetita en piroxenos (Bidegain *et al.*, 2005 y referencias allí citadas). Estas últimas podrían justificar la correlación positiva débil con el As.

Las esmectitas, junto con los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al), representan los elementos que mayormente controlan la presencia de As en las aguas subterráneas mediante procesos de adsorción/desorción (Welch *et al.*, 2003 y referencias allí citadas). En la llanura pampeana, han sido mencionadas en la mayoría de los sedimentos loéssicos, incluso se ha señalado un

enriquecimiento del índice de cristalinidad hacia los sedimentos más profundos (Smedley *et al.*, 2005). Sin embargo, no se mencionan vinculaciones directas con el As. Por su parte, Blanco *et al.* (2012), consideran que las concentraciones de As también están influenciadas por la illita y los interestratificados de illita/esmectita y clorita/esmectita. De acuerdo con Raigemborn *et al.* (2014), la esmectita puede representar uno de los productos de alteración del vidrio volcánico. De ser así, las esmectitas observadas en el registro sedimentario podrían razonablemente constituir fuentes de As.

10.2. DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO EN LA COLUMNA ESTRATIGRÁFICA Y EN LOS AMBIENTES SEDIMENTARIOS

Desde el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío hasta el subciclo Plioceno medio-tardío-Pleistoceno tardío inclusive, los contenidos máximos de As no superan los 10 mg kg^{-1}. En cambio en el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, los contenidos promedios de As son más altos y variados. Por lo tanto es posible subdividir el registro estratigráfico en una sección inferior (Mioceno-Pleistoceno medio *sensu lato*) y una sección superior (Pleistoceno tardío-Holoceno) en función de los contenidos promedio de As.

La sección inferior de la sucesión está dominada por ambientes fluviales de mayor y menor energía, con desarrollo de flujos en manto, canales de baja y alta sinuosidad y ambientes de llanura de inundación. Reducidos depósitos eólicos están ubicados en la cuenca del arroyo Claromecó. En todos los casos se han detectados etapas de estabilización con desarrollo de paleosuelos clasificados como cálcicos, hidromórficos y vérticos.

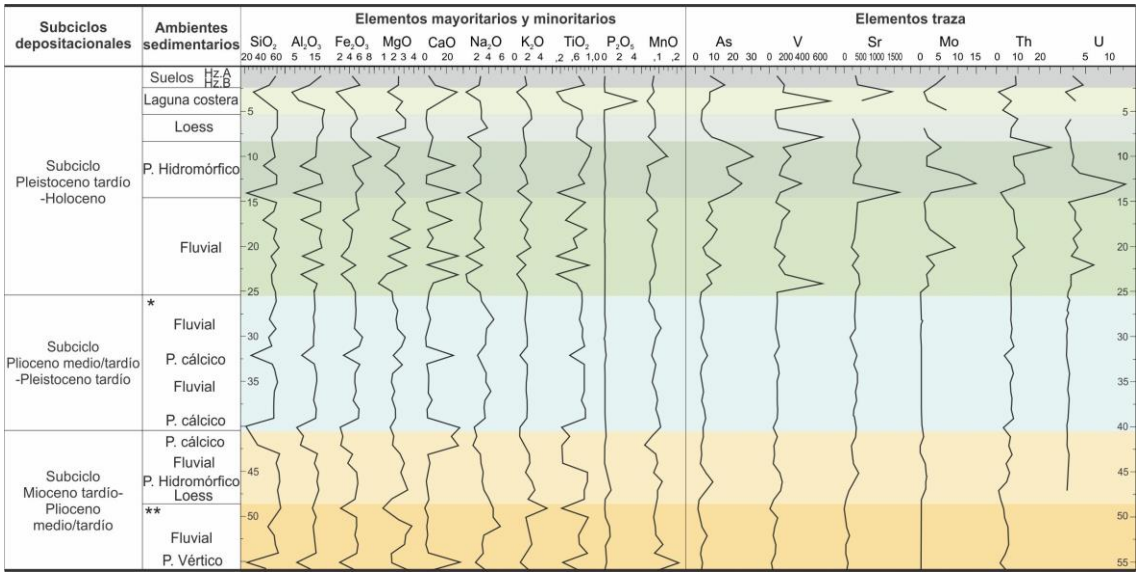


Figura 10.2. Curvas integradas de variación del contenido en elementos mayoritarios, minoritarios y traza de los distintos ambientes sedimentarios del Cenozoico tardío. Los elementos mayoritarios están expresados en %, los minoritarios en mg kg^{-1}.*: Aloformación Punta San Andrés; **: Formación Monte Hermoso.

En este contexto, las concentraciones de As se mantienen relativamente bajas presentando tres picos positivos: el primero (As = 6,3 mg kg^{-1}) en la base de un canal fluvial en la Formación Monte Hermoso (subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío); el segundo (As = 9,38 mg kg^{-1}) en un paleosuelo hidromórfico en la cuenca del arroyo Claromecó (subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío); el tercero (As = 6,5 mg kg^{-1}) vinculado con un paleosuelo cálcico en la Aloformación Punta San Andrés (subciclo Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardío). Los ambientes fluviales, tanto de los acantilados de Farola de Monte Hermoso como los de la cuenca del arroyo Claromecó, exhiben una composición mineralógica similar. En la Aloformación Punta San Andrés hay un sensible aumento del contenido de cuarzo, probablemente vinculado con un mayor aporte de cuarcitas en la fracción de litoclastos (Beilinson, 2012).

La sección superior, exhibe una diferencia considerable en las concentraciones de As. En relación con los depósitos antes mencionados, las concentraciones son en general más altas (superan los 10 mg kg^{-1}), pero también muestran una mayor variación entre sí. La secuencia sedimentaria está dominada por los ambientes fluviales con mayor desarrollo de facies de llanura de inundación. Estos ambientes muestran por lo general una granulometría más fina y el desarrollo de ambientes anegados. Allí las concentraciones de As son fluctuantes y alcanzan un promedio de 8,1 mg kg^{-1}. Estos ambientes rematan con paleosuelos hidromórficos donde las concentraciones de As son las más altas observadas (promedio de 22,6 mg kg^{-1}). En estos dos ambientes se observa la mayor cantidad de vidrio volcánico y de productos de alteración

como la ceolita (clinoptilolita) y la esmectita de baja cristalinidad. Los paleosuelos hidromórficos presentan un pico también en los óxidos de Fe.

Los mantos eólicos que suprayacen a los depósitos fluviales tienen concentraciones bajas en términos relativos (promedio de 3,6 mg kg^{-1}). En comparación con los sedimentos fluviales y los paleosuelos hidromórficos, los mantos eólicos presentan contenidos de vidrio volcánico similares, pero una menor contenido de ceolitas y óxidos cristalinos y amorfos de Fe. Es posible que en estos sedimentos no hayan actuado los procesos de meteorización con la misma intensidad con la que actuaron en los ambientes fluviales y en los paleosuelos hidromórficos.

Hacia la costa atlántica, los depósitos de laguna costera presentan un promedio de 11,3 mg kg^{-1}. Estos últimos se han formado bajo condiciones fluctuantes de inundación/desecación (Prieto *et al*., 2014) que pueden haber provocado un aumento de las concentraciones de As, tal como fue señalado por otro autores en áreas de mayor aridez (Bhattacharya *et al.*, 2006; Smedley *et al.*, 2005). Los suelos actuales presentan concentraciones de As en el orden de 7,9 y 15,7 mg kg^{-1} para los horizontes A y B respectivamente. En cuanto a la asociación mineralógica, es similar a la de los ambientes fluviales y los paleosuelos hidromórficos, con mayor abundancia de illita. Los contenidos de As de los suelos actuales junto con los paleosuelos presentes en el registro sedimentario, señalan que los procesos de estabilización (pedogénesis) son capaces de concentrar mayor cantidad de As. En este sentido, los procesos pedogenéticos de tipo hidromórficos son más eficaces en comparación con los procesos cálcicos y vérticos.

10.3. CORRELACIÓN DEL ARSÉNICO CON LA GEOQUÍMICA SEDIMENTARIA

Los procesos sedimentarios, que controlan tanto la selección como la composición de los sedimentos, actúan directamente sobre las concentraciones de As. Sin embargo, tanto en el área de estudio como en otras zonas de la llanura pampeana (Nicolli *et al*., 2012a y referencias allí citadas), ambientes sedimentarios similares pueden presentar concentraciones de As muy diferentes. Del punto de vista de la geoquímica, hay variaciones significativas con respecto a la correlación que el As establece con el resto de los elementos.

En dos paleosuelos cálcicos de los subciclos Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío (Formación Monte Hermoso) y del subciclo Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardío (Aloformación Punta San Andrés), el As presenta correlación positiva moderada con CaO, P_2O_5 y C (LOI). Si bien se desestima la contribución de los carbonatos en el ciclo del As (Ravenscroft

et al., 2009 y referencias allí citadas), las cargas superficiales en carbonatos y fosfatos pueden dar lugar a procesos de adsorción capaces de retener As (Yokoyama *et al.*, 2012). Dietrich *et al.*(2016), en relación con horizontes cálcicos en el partido de Azul (provincia de Buenos Aires), sugieren que los carbonatos controlarían tanto el secuestro de As de la solución, como su movilización dependiendo de las condiciones de pH y del grado de intercambio catiónico entre Na^{+} y Ca^{+2}. Por otra parte, la disolución de los carbonatos produce un incremento en el pH y HCO_3^{-} que, como resultado, induciría la disolución de otros minerales y mineraloides como el vidrio volcánico y los óxidos de hierro (*e.g.* magnetita, titanomagnetita). En los paleosuelos cálcicos de la cuenca del arroyo Claromecó, el As presenta una correlación positiva con SiO_2, Fe_2O_3, Na_2O, MgO_2,TiO_2, Mo, V y U que podría estar asociada con la disolución tanto de la calcita magnesiana y de los óxidos de Fe cristalinos (Dietrich *et al.*, 2016) como del vidrio volcánico (Bhattacharya *et al.*, 2006; Nicolli *et al.*, 2012a entre otros).

En el paleosuelo hidromórfico del subciclo Mio-Plioceno de la cuenca del arroyo Claromecó, el As correlaciona positivamente con Mn, V y otros metales de transición como Cr, Ni y Co. Estos metales de transición pueden ser retenidos mediante procesos de adsorción en óxidos de Mn formados por interacción de aguas superficiales y subterráneas en zonas hiporreicas (Kay *et al.*, 2001). Asimismo, los óxidos de Mn pueden adsorber hasta 5 mmol de As^{+3}por mol^{-1} de Mn (Driehaus *et al.*, 1995). Las cantidades de As adsorbido dependerían de la mineralogía. Oscarson *et al.*(1983) indican que el As^{+3} es adsorbido por los óxidos de Mn preferencialmente en el siguiente orden: criptomelano > birnessita > pirolusita; mientras que el As^{+5} seguiría el orden: criptomelano > pirolusita > birnessita. Los nódulos e impregnaciones de Mn (ver sección 7.6) presentaron una localización preferencial del As dentro de estos componentes. Se desprende, por lo tanto, que el As no está asociado a los óxidos de Mn o, bien, que está presente en concentraciones no detectables por el método. En los paleosuelos vérticos del subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío (Formación Monte Hermoso), donde también se reconocieron nódulos de Mn, se detectaron concentraciones de As relativamente bajas (3,9 mg kg^{-1}).Resulta evidente por lo tanto que los óxidos de Mn no representarían una fuente litogénica significativa.

En todo el registro analizado, desde el Mioceno al Holoceno, únicamente en dos casos se encontraron concentraciones relativamente altas de Mn y solo en un caso asociada con altas concentraciones de As. Más aún, las concentraciones de As detectadas son comparables con las del vidrio volcánico u otros silicatos y óxidos (*e.g*. biotita, magnetita) más inestables y, por lo tanto, fuentes más probables (Smedley *et al.*, 2005).

A partir del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, las concentraciones de As muestran un aumento general. Los ambientes fluviales, que constituyen el principal relleno sedimentario de este lapso, exhiben concentraciones muy variadas que correlacionan positivamente con Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, SiO_2, Al_2O_3, MgO y TiO_2. Correlaciones muy similares e inclusive más fuertes se observan en los paleosuelos hidromórficos que suprayacen las facies fluviales. En ambos ambientes, se han observado oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) como resultado de variaciones en las condiciones de óxido-reducción. Estas oscilaciones serían máximas en los paleosuelos que muestran el mayor desarrollo de rasgos hidromórficos como impregnaciones, nódulos férricos y rizolitos ferruginosos. Estos elementos, junto con los sulfuros, representan los minerales con mayor capacidad de adsorción para el As (Smedley y Kinniburgh, 2002; Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas). En estos ambientes, el P_2O_5 correlaciona positivamente con el As, si bien el P_2O_5 representa un competidor del As en los sitios de adsorción. Sin embargo, los óxidos de Fe, Mn y Ti, así como las arcillas ricas en Fe (*e.g.* nontronita, esmectita), pueden retener más As que P_2O_5. En cuanto a los elementos traza, el Ba, Rb, V y U correlacionan positivamente en los dos ambientes y se vincularían con la disolución del vidrio volcánico (Smedley *et al.*, 2005, Nicolli *et al.*, 2012a y referencias allí citadas).

En los ambientes eólicos (loess), las correlaciones son diferentes a los ambientes fluviales. Allí, el As correlaciona positivamente con CaO, Na_2O, Al_2O_3 y MnO. Los depósitos pleistocenos de loess de la llanura pampeana presentan escasos contenidos de $CaCO_3$, sin embargo, el mismos puede ser movilizado por procesos de iluviación (Imbellone y Teruggi, 1993). En este ámbito, es posible que el As haya sido movilizado junto con el $CaCO_3$ mediante procesos de iluviación. La pedogénesis sería incipiente, como queda demostrado por la carencia de cutanes, oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) y por el desarrollo horizontes A en el techo.

En los ambientes de laguna costera, donde dominan los carbonatos de calcio y la esmectita, el As muestra correlación positiva con Fe_2O_3, CaO y C (LOI). Gómez Samus *et al. (*2017) observan que los ciclos de inundación/desecación descriptos para el Holoceno conllevan a fluctuaciones de Eh que favorecen la incorporación de Fe en la estructura de las esmectitas. La esmectita por su parte presenta alta concentración de sitios superficiales o de adsorción (18,5 µmol g^{-1}; Ravenscroft *et al*., 2009 y referencias allí citadas), por lo que es probable que el As esté vinculado a estos minerales.

Tanto en los ambientes de laguna costera como en los ambientes eólicos, el U correlaciona negativamente con el As, mientras que en el resto de los ambientes del Pleistoceno tardío-Holoceno correlaciona positivamente. Por su parte, el U es un elemento que se moviliza bajo condiciones de meteorización intensa (Sheldon y Tabor, 2009 y

referencias allí citadas). El As, en cambio, es extremadamente móvil comparado con el U. En este sentido, los sedimentos fluviales probablemente han estado sometidos a mayor alteración con respecto a los sedimentos eólicos y lagunares.

Los suelos actuales muestran afinidad geoquímica con los ambientes fluviales. El As correlaciona positivamente con Fe_2O_3, MnO, P_2O_5, Al_2O_3, C (LOI), Se, Rb, Sr y U. La materia orgánica puede contribuir tanto a la retención como a la movilización del As en el ambiente pedológico. Es por lo tanto esperable una correlación positiva del C con el As.

En términos generales, el análisis mineralógico y geoquímico de los ambientes sedimentarios sugiere que distintos procesos estarían controlando la liberación o la retención del As. Se ha observado además que los paleosuelos hidromórficos (subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno) y los horizontes B de los suelos actuales presentan concentraciones de As con diferencias estadísticamente significativas con respecto a los ambientes sedimentarios. Allí, los análisis cualitativos mostraron una importante participación tanto de los óxidos cristalinos de Fe como de los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al).

10.4. CONTROLES LITOGÉNICOS SOBRE LA CONCENTRACIÓN/LIBERACIÓN DE ARSÉNICO

10.4.1. Granulometría

Desde un punto de vista termodinámico, el incremento del área específica es directamente proporcional al incremento de los productos de disolución, tanto en materiales cristalinos como amorfos (Langmuir *et al.*, 2006). De esta manera, la disminución del tamaño de partícula incrementa la eficacia de los procesos geoquímicos superficiales como adsorción/desorción y la competencia por sitios de intercambio catiónico/aniónico. Estos procesos han sido documentados en diversos ambientes geológicos, dando como resultado una correlación positiva entre la concentración de As y el tamaño de partícula (Nicolli *et al.*, 2012a; Ravenscroft *et al.*, 2005; Sengupta *et al.*, 2004; Stollenwerk *et al.*, 2007; entre otros).

Con el objetivo de identificar correlaciones entre la granulometría y las concentraciones de As, se compararon las medias granulométricas de los sedimentos estudiados con el contenido de As de los mismos (figura 10.3). Se desprende que los sedimentos de los ambientes eólicos, fluviales y lagunares presentan concentraciones de As por debajo de 10 mg kg^{-1}, mientras que los paleosuelos hidromórficos y los suelos actuales pueden alcanzar contenidos superiores a dicho valor. Asimismo, Más aún, se observa que todas aquellas muestras que presentan valores por debajo de 10 mg kg^{-1} presentan una correlación de 0,02, mientras que todas aquellas con valores por encima de 10 mg kg^{-1} exhiben

una correlación de 0,78. Por lo tanto es posible proponer que los sedimentos con concentraciones < a 10 mg kg^{-1} serían independientes de la granulometria, mientras que los sedimentos con concentraciones > a 10 mg kg^{-1} desentenderían del tamaño de partícula.

Estos resultados confirman que tanto los paleosuelos hidromórficos como los suelos desarrollados durante el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, han logrado almacenar un contenido mayor de As como resultado de procesos geoquímicos de interacción agua-sedimento de tipo superficiales (*e.g.* adsorción/desorción, intercambio iónico). Esta interpretación estaría avalada además por las concentraciones de As presentes en los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) de baja cristalinidad, así como por su distribución espacial del As en nódulos y rizolitos de los paleosuelos hidromórficos.

Pese a esto, las evidencias halladas mediante extracción secuencial y el estado de alteración del vidrio volcánico (figura 6.6), señalan que además de los procesos superficiales, los paleosuelos hidromórficos dan lugar a procesos de disolución. Este último probablemente es el proceso geoquímico que domina en el resto de los ambientes sedimentarios y que involucra mayoritariamente el vidrio volcánico (Smedley y Kinniburgh, 2002; Nicolli *et al.*, 2012a).

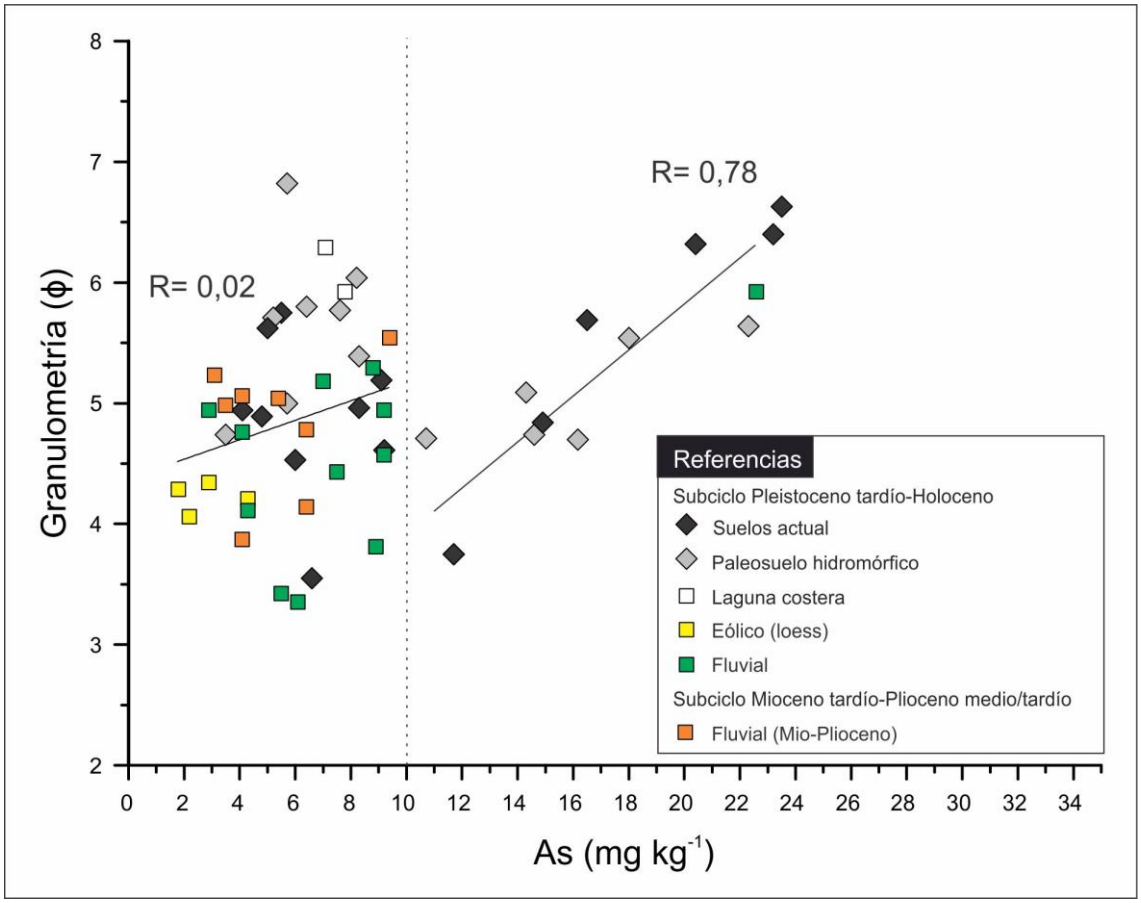


Figura 10.3. Diagrama de distribución de As (mg kg^{-1}) versus la media granulométrica (ϕ).

10.4.2. Disolución del vidrio volcánico

Como se ha determinado anteriormente, el contenido de vidrio volcánico es altamente variable en el registro sedimentario de la cuenca del arroyo Claromecó. Estas variaciones pueden surgir a partir de cambios en el aporte sedimentario, así como en la incidencia de los procesos de meteorización y de diagénesis.

En la llanura pampeana, las zonas de aporte y las tasas de sedimentación han sido heterogéneas y discontinuas durante el Cenozoico tardío (Zárate, 2005). En relación con las zonas de aporte, se han reconocido distintas etapas de sedimentación con diferentes mecanismos de transporte desde el piedemonte andino hasta el norte de Patagonia, mediante procesos tanto eólicos como fluviales (Iriondo, 1997; Iriondo y Kröhling, 2007; Zárate, 2003; Zárate y Blasi, 1993). Por otro lado, la subsidencia dinámica habría controlado el espacio de acomodación de la llanura interserrana (Folguera *et al.*, 2015). Cabe señalar además, que en la llanura pampeana no son inusuales acumulaciones de vidrio volcánico en superficies de

estabilización (paleosuelos) y las capas de ceniza volcánica (Gonzalez Bonorino, 1965; Imbellone y Teruggi, 1993). Estas consideraciones concluyen que, en el área de estudio, es sumamente complejo reconocer controles sistemáticos del contenido de vidrio volcánico en relación a cambios en las áreas de aporte y en las tasas de sedimentación.

Según Teruggi (1957), la esmectita (montmorillonita) presente en los depósitos loéssicos plio-pleistocenos de los acantilados de Chapadmalal sería el producto de la alteración del vidrio, si bien dicho autor aclara que la misma no se habría formado *in situ*, sino que constituiría más bien el producto de al menos una etapa de alteración previa. En contraste, la presencia de trizas fuertemente alteradas en los sedimentos aquí estudiados (figura 6.6) permitiría plantear que las trizas vítreas podrían estar afectadas, por lo menos en este caso, por procesos de alteración *in situ*. El análisis morfológico y composicional de la fracción vítrea del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno reveló la presencia de fragmentos adheridos a la superficie de las trizas con un leve enriquecimiento en Na, Al y Mg, probablemente debido a la hidrólisis del vidrio y a la formación de ceolitas de la serie clinoptilolita-heulandita.

Sheppard y Hay (2001) estudiaron el desarrollo de determinados minerales diagenéticos en depósitos tufáceos miocenos en un sistema hidrológico abierto. Sobre la base de los productos de alteración, identifican 4 zonas específicas. La zona no saturada, sin presencia de minerales diagenéticos. La zona de oscilación de la capa freática, que presentaría la mayor concentración de minerales diagenéticos con un reemplazo total del vidrio volcánico por clinoptilolita, ópalo y, en menor medida, esmectita. Por debajo del nivel freático se manifestarían la tercera y cuarta zona, caracterizadas por la presencia de términos más anhidros como analcima, esmectita, esmectita/illita y eventuales reemplazos de analcima con plagioclasa autigénica. Esta distribución de los productos de alteración estaría controlada por una migración desde sistemas hidrológicos abiertos (área de oscilación del nivel freático) hacia sistemas hidrológicos más cerrados y controlados esencialmente por presión y temperatura.

En la cuenca del arroyo Claromecó, y en acuerdo con el modelo de Sheppard y Hay (2001), la zona de oscilación del nivel freático actual presenta las mayores concentraciones de productos de alteración del vidrio volcánico. Donde se la pudo observar directamente, esta zona coincide con los paleosuelos hidromórficos y los depósitos fluviales del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. Sin embargo, y en aparente contradicción con el modelo de Sheppard y Hay (2001), en estos depósitos se ha detectado el contenido más alto de vidrio volcánico del registro sedimentario. Este hecho podría deberse a un motivo netamente metodológico: el modelo de Sheppard y Hay (2001) fue desarrollado para rocas tufáceas y depósitos volcaniclásticos de edad miocena, en el cual no había incorporación posterior de

material volcánico. En la cuenca del arroyo Claromecó, se trata de un sistema abierto donde las superficies de estabilización están sujetas a procesos continuos de acumulación eólica, que agregan nuevas partículas de vidrio volcánico constantemente. Por lo tanto, es posible que los procesos de alteración del vidrio volcánico sean relativamente jóvenes e incipientes. De acuerdo con Oelkers (2001), los procesos de hidratación e hidrólisis del vidrio volcánico producen una disolución incongruente generando productos minerales secundarios de tipo laminado como la montmorillonita. La baja cristalinidad de la esmectita e inclusive la presencia de la clinoptilolita confirmarían este planteo.

En relación con los ambientes sedimentarios de los subciclos mio-pliocenos y plio-pleistocenos, la disminución general en la cantidad de vidrio volcánico podría atribuirse a los procesos diagenéticos que han operado por un tiempo más prolongado, además que a cambios en la composición y en el aporte por parte de las fuentes cordilleranas. Por su parte, la clinoptilolita disminuye drásticamente y no se detecta la presencia de especies de ceolitas más evolucionadas (serie analcima-fillipsita). Sin embargo, la formación de estas ceolitas en los ambientes sedimentarios requiere la presencia de soluciones ricas en Na y K que se dan mayoritariamente en ambientes marinos o lacustres-palustres de regiones áridas (Teruggi y Andreis, 1963).

10.4.3. Disolución de los óxidos cristalinos

La relación entre los óxidos cristalinos de Fe (*e.g*. magnetita, titanomagnetita) y el As ha sido descripta en el ámbito de los grandes sistemas deltaicos asiáticos, vinculándola con la disolución reductiva de óxidos e hidróxidos amorfos en magnetita (Handley *et al.*, 2013; Henke, 2009; Pedersen *et al.*, 2006; Sengupta *et al.*, 2004; Uddin *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2008). En la llanura pampeana sin embargo, la magnetita es en mayor medida detrítica, con algunos pocos sectores donde se aprecian magnetitas de origen pedológico (Bidegain *et al.*, 2005; Heil *et al.*, 2010; Orgeira y Compagnucci, 2006). En el caso de la magnetita detrítica, es producto del transporte y acumulación eólica y fluvio-eólica.

En comparación con el vidrio volcánico, la magnetita es considerablemente más estable en sistemas geoquímicos de baja temperatura (Nordstrom y Campbell, 2013) y más aún en las condiciones de pH *circa*-neutro y suboxidante de las aguas subterráneas. Entre los mecanismos que pueden llevar a la disolución de los óxidos cristalinos pueden citarse:

- 1) La descomposición de la materia orgánica que produce compuestos orgánicos con fuerte afinidad con el Fe y que promueven la disolución de los óxidos cristalinos (Pedersen *et al.*, 2006);

- 2) La generación de ambientes reductores en los endopedones de los suelos (horizontes B y B/C) que cambian la estabilidad de los minerales de Fe promoviendo su disolución (Orgeira y Compagnucci, 2006);
- 3) Una variación cíclica y constante del nivel freático con una consecuente variación de la condición de óxido-reducción del sedimento.

Los primeros dos procesos son comunes en los suelos actuales de la llanura pampeana, sin embargo estarían limitados a los horizontes A donde se concentraría la descomposición de la materia orgánica. El tercero de los casos podría ser más probable en el contexto de los paleosuelos hidromórficos del Pleistoceno tardío-Holoceno. Según Florindo *et al.* (2003), el campo de estabilidad de la magnetita podría verse ampliamente reducido en ambiente hidrológicos caracterizados por aguas sobresaturadas en sílice y condiciones de pH alcalino. Para el caso del registro sedimentario bajo estudio, la disolución de vidrio volcánico podría haber causado un aumento de la sílice disuelta y favorecido la disolución de la magnetita (Orgeira y Compagnucci, 2006).

10.4.4. Procesos de adsorción/desorción en óxidos e hidróxidos amorfos de hierro, manganeso y aluminio

La zona de oscilación vertical del nivel freático se caracteriza por presentar la mayor variación del gradiente de óxido-reducción, induciendo un cambio en la estabilidad química del Fe^{2+}/Fe^{3+} (Jung *et al.*, 2015; Orgeira y Compagnucci, 2006). Como consecuencia, los óxidos cristalinos pueden alterarse y formar óxidos e hidróxidos amorfos (o de menor cristalinidad) de Fe, representados principalmente por goethita, ferrhidrita y hematita. Junto con estos elementos y bajo las mismas condiciones de óxido-reducción, es común la formación de óxidos e hidróxidos de Mn y de Al formando complejos más o menos estables, amorfos o de muy baja cristalinidad (*e.g.*birnessita, gibbsita). Debido a la estequiometria compleja, estas fases sólidas suelen mencionarse como oxihidróxidos de Fe (Mn, Al)(Bhattacharya *et al.*, 2006; Masscheleyn *et al.*, 1991; Smedley *et al.*, 2002; Smedley y Kinniburgh, 2002).

En la cuenca del arroyo Claromecó las acumulaciones de oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) son comunes en los suelos y en los paleosuelos hidromórficos del Pleistoceno tardío-Holoceno. Los análisis cualitativos de estos horizontes señalan la ubicación de estos minerales en impregnaciones, nódulos, rizolitos y rizoconcreciones. Por su parte, la especiación del As en las fases minerales analizadas mediante extracciones secuenciales, ha restituido un cierto grado de interacción entre el As y los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al). Allí, el As puede ser incluido tanto en la estructura microcristalina mediante procesos de coprecipitación, o estar en la superficie

de los oxihidróxidos en respuesta a procesos de adsorción e intercambio catiónico (Goldberg, 2002; Masscheleyn *et al.*, 1991; Ravenscroft *et al.*, 2009 y referencias allí citadas). Los procesos de adsorción de los arseniatos en estos compuestos son muy fuertes y extremadamente efectivos, inclusive con concentraciones muy bajas de As,dependiendo de las condiciones de pH y Eh (Manning y Goldberg, 1996). De acuerdo con Blanco *et al.* (2006), estos procesos tendrían lugar mayoritariamente en las fracciones finas como arcillas, sesquióxidos y amorfos, en parte contenidos en nódulos y rizolitos y así como dispersos en la matriz. Esto explicaría, por un lado, la correlación positiva del As con el tamaño de partícula y, por otro, la mayor concentración de oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) en las zonas de mayor variación en las condiciones de óxido-reducción.

10.5. ARSÉNICO EN LA CUENCA DEL ARROYO CLAROMECÓ

10.5.1. Controles geomorfológicos del As

En la mayoría de las cuencas de drenaje**,** el tiempo de residencia del agua en el sedimento es un factor de control en elcontenido de As en el agua subterránea (Galindo *et al.*, 2005; Ghosh *et al.*, 2006; Nicolli *et al.*, 2012a; Postma *et al.*, 2007; Ravenscroft *et al.*, 2009; Smedley y Kinniburgh, 2002; entre otros). Esto se debe a que los procesos geoquímicos de interacción agua-sedimento, tanto superficiales como de disolución, son más eficaces cuanto mayor es el tiempo de interacción agua-sedimento. En el ámbito de las cuencas de drenaje, este principio termodinámico está directamente asociado alos gradientes hidráulicos, de modo que allí donde los gradientes son mayores los tiempos de interacción agua-sedimento son menores y viceversa.

El gradiente hidráulico depende directamente del gradiente topográfico que, por cuestiones meramente gravimétricas, controla, junto con la porosidad del medio, la dirección y la velocidad de flujo de las aguas subterráneas. Es esperable por lo tanto que exista una correlación inversa entre la pendiente y la concentración de As en las aguas subterráneas.

La cuenca del arroyo Claromecó no se aparta de los procesos mencionados. Sobre la base de los valores determinados en sedimento y en las aguas (subterráneas y superficiales) sugieren que, en ambos casos, las concentraciones de As más bajas se encuentra en la cuenca superior y aumentan gradualmente hacia la cuenca inferior (figura 10.4). Existe, sin embargo, un sector de la cuenca media donde las variaciones en la concentración no son homogéneas. Allí se observa un empobrecimiento en el contenido de As, tanto en el agua como en el sedimento, coincidente con las lomas de orientación transversal al eje de la cuenca e

integradas por depósitos de ambientes fluviales y paleosuelos cálcicos del Mio-Plioceno. Estas geoformas, que integran la unidad geomorfológica U1, presentan las pendientes más elevadas de la cuenca (Carbone y Píccolo, 2002). Asimismo, allí el flujo de las aguas subterráneas alcanza mayores velocidades (Varni *et al.*, 2006). Las concentraciones de As vuelven a aumentar, tanto en el sedimento como en el agua, hacia el centro de los valles (U2), donde se encuentra el relleno sedimentario del Pleistoceno tardío-Holoceno.

En consecuencia el relieve (la topografía) también ejercería un control en la distribución del As favoreciendo su concentración en las zonas deprimidas, en acuerdo con Blanco *et al.* (2006). Estos controles no se observan únicamente a escala de cuenca, sino también a escala local. Resulta por lo tanto complejo determinar la participación relativa de los factores litogénicos y el factor topográfico o del relieve (gradientes).

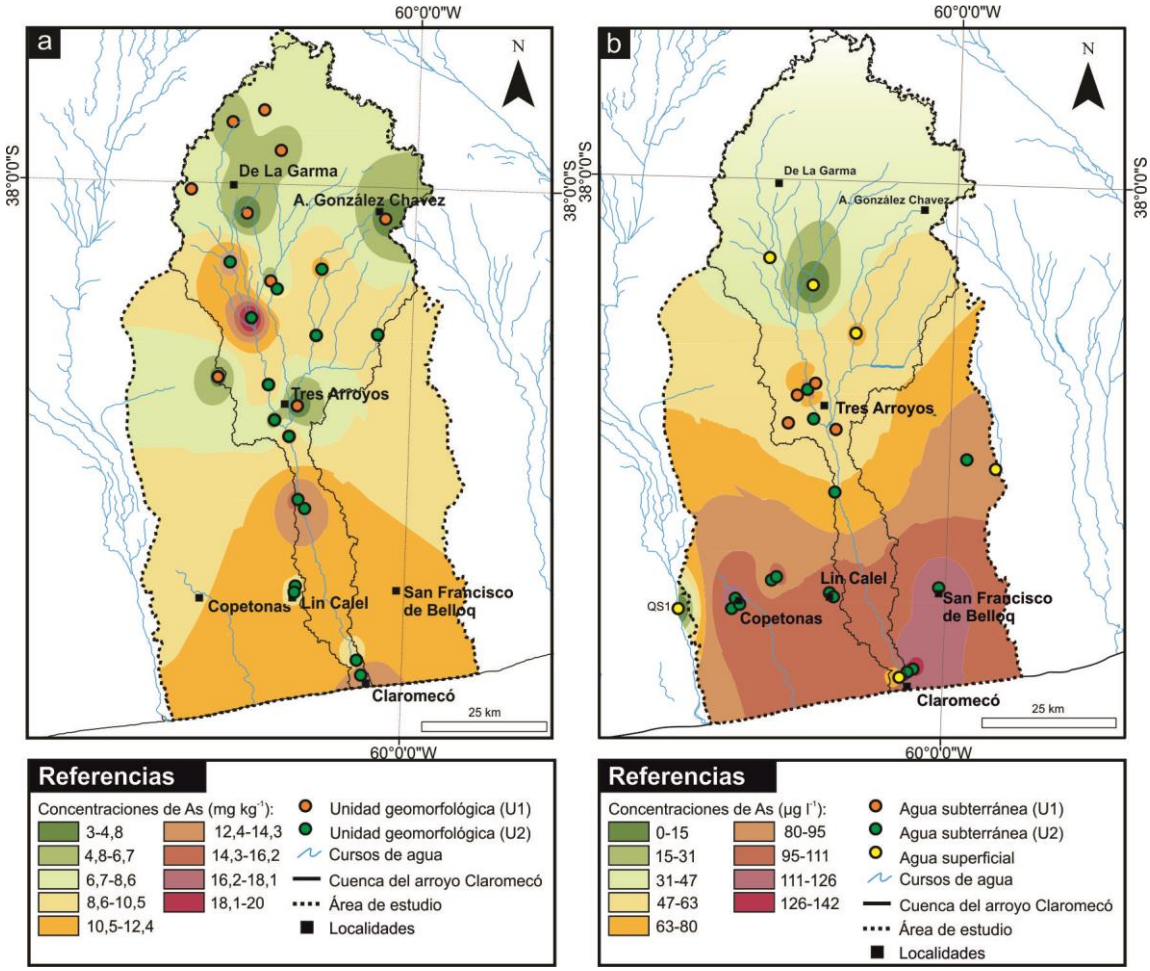


Figura 10.4. Concentraciones de As en la cuenca del arroyo Claromecó. **a)** Concentraciones de As en sedimento. Cada punto es el promedio del perfil analizado; **b)** Concentración de As en agua subterránea y superficial.

El análisis de las concentraciones de As a lo largo de 2 perfiles topográficos transversales y uno longitudinal a la cuenca (figura10.5) permite establecer las relaciones que se indican a continuación:

- *Perfil longitudinal A-A'*. En este perfil paralelo al eje de la cuenca, se observan variaciones significativas en las concentraciones de As en la cuenca media, en cercanías del cauce del Segundo Brazo. Allí, el empobrecimiento en la concentración de As coincide con una loma integrada por depósitos fluviales mio-pliocenos (U1), mientras que la concentración alta de As se relaciona con el relleno fluvial Pleistoceno tardío-Holoceno del valle (U2). En la cuenca inferior, el valor bajo en la concentración de As está asociado con mantos eólicos (loess) en las proximidades de la localidad de Lin Calel.
- *Perfil transversal B-B'*. Este perfil exhibe un aumento general de las concentraciones de As en el sentido del gradiente topográfico hacia el cauce del Segundo Brazo.
- *Perfil transversal C-C'*. también presenta un cambio de concentración significativo en cercanías del cauce del Tercer Brazo (perfil sedimentológico PA_T). De igual manera, aquí las concentraciones más altas se presentan en los depósitos del relleno fluvial Pleistoceno tardío-Holoceno del valle (U2), mientras que las concentraciones más bajas están en los extremos del perfil en coincidencia de lomas de la U1.

Por lo tanto, en consecuencia es posible inferir que el gradiente topográfico actúa como control de la concentración del As en dos escalas espaciales. A escala de cuenca, este control queda evidenciado por el aumento de As desde la cuenca superior hacia la cuenca inferior. A escala local de cuenca, se observan cambios significativos en la concentración de As desde las lomas hacia el piso de los valles. Estas relaciones también se han señalado en otras regiones del mundo en las que las unidades geomorfológicas del paisaje condicionan la variación del contenido de As (Buschmann *et al.*, 2007; Postma *et al.*, 2007; Shamsudduha *et al.*, 2008; Shamsudduha y Uddin, 2007; entre otros), por lo cual, también en el caso de la cuenca del arroyo Claromecó, podrían vincularse con las variaciones morfosedimentarias. Sin embargo, en estos casos, las distintas geoformas coinciden con edades y estilos depositacionales diferentes dentro de las cuencas. Según Acharyya (2005), las terrazas aluviales pleistocenas del delta del Ganges-Brahmaputra presentan menos concentración de As debido a las condiciones hidráulicas durante la depositación, mientras que los depósitos holocenos de llanura de inundación responden a otras condiciones de sedimentación que conllevaron a un mayor enriquecimiento de As.

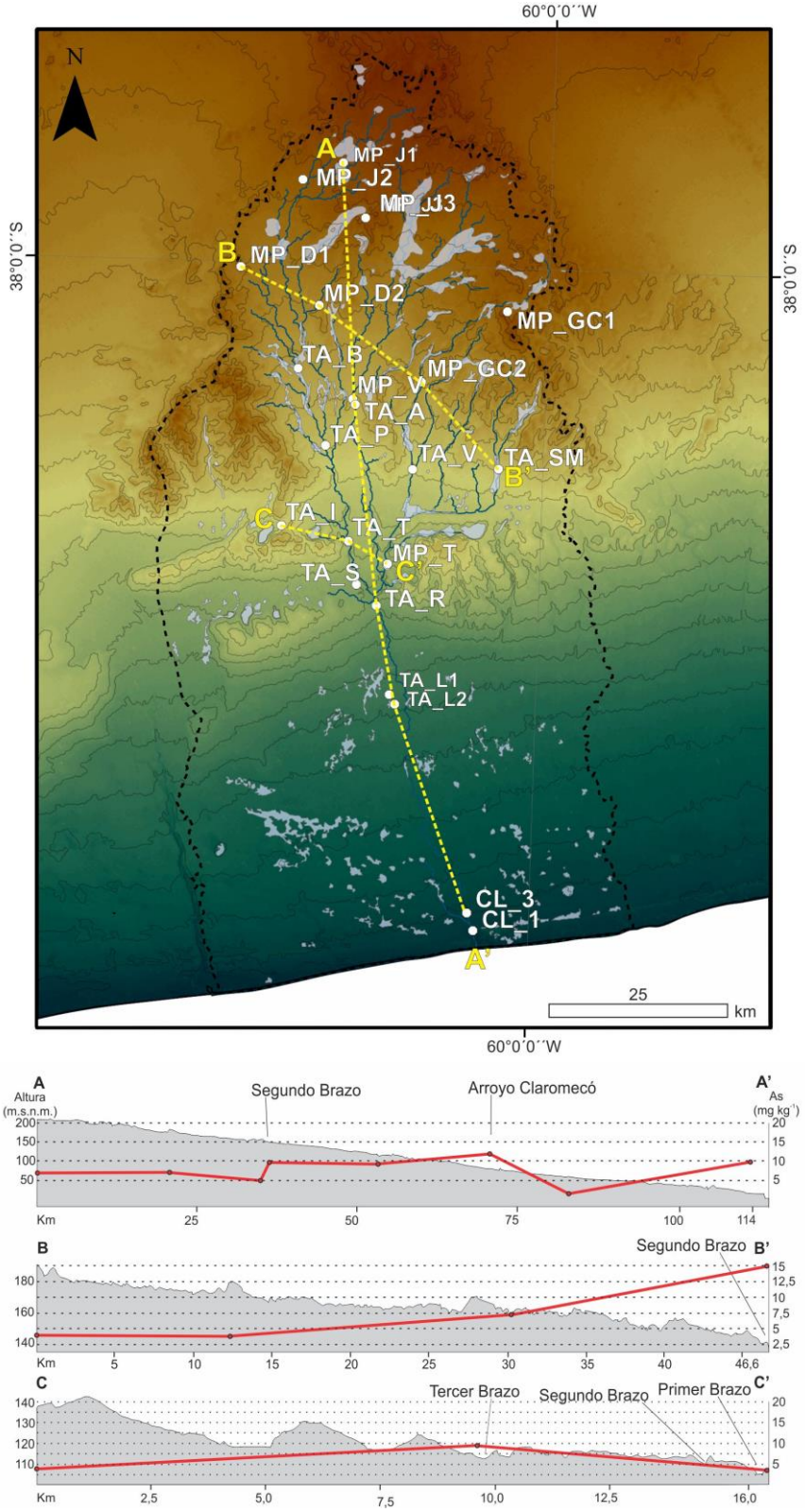


Figura 10.5. Perfíles topográficos y variación de la concentración de As (línea roja).

De manera similar se podría proponer que los depósitos mio-pliocenos de la cuenca del arroyo Claromecó se habrían acumulado en un contexto de mayor energía y, por lo tanto, ya estarían parcialmente lixiviados. Por otro lado, los depósitos de llanura de inundación del Pleistoceno tardío-Holoceno presentan condiciones de depositación de menor energía, bajo gradientes hidráulicos inferiores en comparación con los del Mio-Plioceno.

Debido a esto, se considera que, en la cuenca del arroyo Claromecó, los factores geomorfológicos de la actualidad son subordinados a los controles sedimentológicos e hidrológicos. Estos últimos son los que mayoritariamente habrían controlado los procesos de acumulación y de lixiviación el material que integra los diferentes ambientes sedimentarios.

10.5.2. El As en el agua subterránea

Para tratar de esclarecer la influencia de los ambientes sedimentarios en los procesos geoquímicos de interacción agua-sedimento, se analizaron las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca.

Sobre la base de la presencia y estadio de alteración del vidrio volcánico (sin considerar que el vidrio podría haberse meteorizado anteriormente a la última etapa de depositación), se ha determinado que los sedimentos del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno están siendo alterados por las variaciones del nivel freático actual, mientras que para los sedimentos mio-pliocenos la interpretación es más compleja. Por un lado, puede que hayan tenido menos aporte de vidrio volcánico y de fuentes de As en general, por el otro puede que hayan sufrido procesos de alteración y meteorización por un período de tiempo más prolongado.

Gibbs (1970) establece diagramas de procedencia donde es posible determinar, en forma expeditiva, la naturaleza de los procesos que operanen los acuíferos (figura 10.6). La relación molar de los aniones sugiere que la mayoría de las aguas se ubica en un sector donde predominan los procesos de meteorización y, en menor medida, de evaporación (figura 10.6a). En el caso de los cationes, las aguas se ubican en un sector vacío, cercano a los procesos de evaporación debido al exceso de Na^{+} (figura 10.6b). Si se considera el Mg^{+2} como producto de la alteración de los silicatos minoritarios presentes en los sedimentos (*e.g.* enstatita, diópsido, forsterita, hornblenda, carbonatos magnesianos) en lugar del Na^{+}, como fuera propuesto por Gibbs (1970), el diagrama que se genera restituye valores semejantes a los que se describen para los aniones (figura 10.6c).

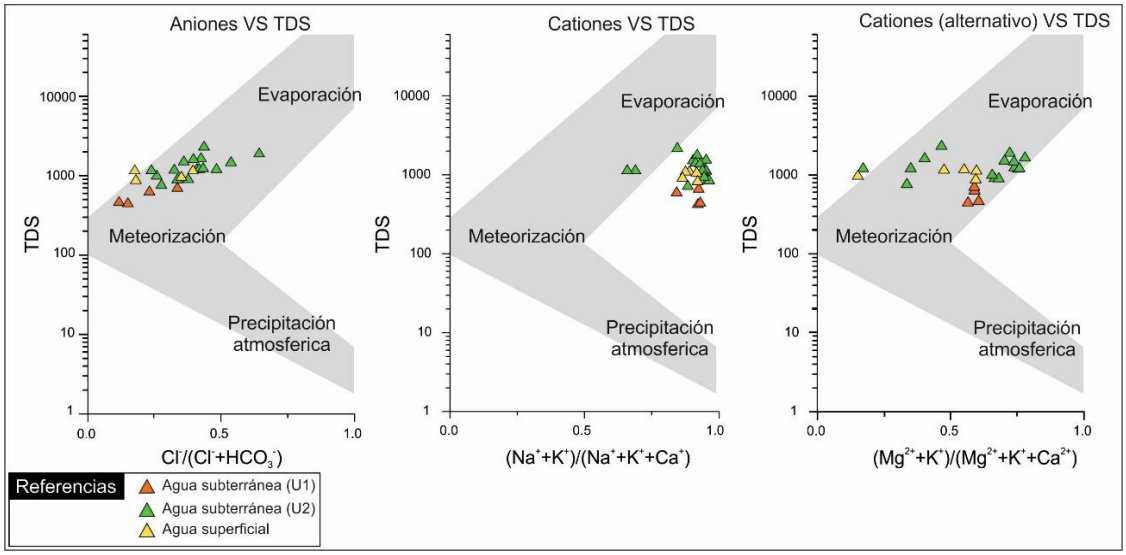


Figura 10.6. Diagramas bivariados de procedencia de los aniones y cationes mayoritarios (modificado de Gibbs, 1970). **a)** Relación entre aniones (Cl- y HCO_3^-) y TDS; **b)** Relación entre cationes (Na^+, K^+ y Ca^{+2}) y TDS; **c)** Relación propuesta entre Mg^{+2} (K^+ y Mg^{+2})y TDS.

Por lo tanto, la meteorización de los sedimentos representa la fuente principal de aniones y cationes para las aguas estudiadas. Más aún, en el diagrama de Gibbs (1970) se observa que las aguas subterráneas de lomas y planicie (U1) están más vinculadas con el sector de la meteorización del sedimento, mientras que las aguas subterráneas de valle (U2) tienden hacia el sector de la evaporación.

En cuanto a las correlaciones entre el As y el resto de los elementos mayoritarios, minoritarios y los parámetros fisicoquímicos inestables, se ha observado que las mismas varían de acuerdo con el tipo de agua. Sin embargo, se establecieron correlaciones positivas en todas las aguas con Na^+, TDS, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, F^- y Br^-.

Según Smedley *et al.* (2002), la reacción de hidrólisis de la albita ($NaAlSi_3O_8$) para formar caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) puede ser una posible explicación de las altas concentraciones tanto del sodio como del calcio, sobre la base de la siguiente reacción:

$$2NaAlSi_3O_8 + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 4H_4SiO_4 \quad [9.1]$$

Sin embargo, la caolinita está presente en concentraciones muy escasas tanto en el área de estudio como en otros sectores de la llanura pampeana austral (Camilion, 1993; Imbellone y Gimnez, 1998; Imbellone y Teruggi, 1993; Zárate y Blasi, 1991). Por otro lado, la hidrólisis de las ceolitas puede dar el mismo resultado mediante la reacción general propuesta por Murphy *et al.* (1996):

$$(NaAl)_{1+x}Si_{2-x}O_6 + nH_2O \rightarrow$$
$$(1+x)Na^+ + (1+x)Al(OH)_4^- + (2+x)SiO_2 + [n-2(1+x)]H_2O \quad [9.2]$$

Los cálculos de equilibrio, los estudios de solubilidad y la cinética de las soluciones básicas de bicarbonato de sodio, indican que en esta reacción se producirían las siguientes especies químicas: HCO_3^-, CO_3^{2-}, $NaHCO_3$, $NaHSiO_3$, $HSiO_3^-$, H^+, OH^-; en menor cantidad $NaCO_3^-$ y NaCl. Estos productos explicarían el aumento del pH y de la salinidad (Hay, 1966; Murphy *et al.*, 1996). Por otro lado, los procesos de intercambio catiónico no favorecerían al Na^+ y el mismo sería remplazado por Ca^{+2} y Mg^{+2} (Galindo *et al.*, 2002).

Además, la disolución de la calcita mediante el consumo de CO_2^- y H_2O representa uno de los principales procesos capaces de incrementar el pH mediante la reacción:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad [9.3]$$

Esta reacción de disolución es función de la presión parcial del CO_2 (pCO_2), y a medida que el CO_2 se va consumiendo, el pH se incrementa. Sin embargo, al incrementar el pH y el HCO_3^-, el Ca^{+2} precipita en forma de calcita, secuestrando iones Ca^{+2} al soluto y aumentado el Na^+ en consecuencia. Los procesos de intercambio catiónico también pueden estar favorecidos, y de esta manera el Ca^{+2} desplazaría el Na^+ de los sitios de adsorción resultando en una mayor concentración del Na^+ en el agua (Dietrich *et al.*, 2016).

El cálculo de los índices de saturación ha permitido reconocer condiciones de saturación y de sobresaturación en la calcita, dolomita y aragonita (figura 8.5). Por otra parte, la relación molar $rHCO_3$/rNa así como la relación entre rMg/rNa y rCa/rNa propuestas por Halim *et al.* (2009), sugiere que los procesos de disolución de carbonato no estarían aportando en forma considerable a la hidroquímica general (figura 10.7). Por el contrario, domina la meteorización de los silicatos y la evaporación. Dadas las altas concentraciones de Na, es razonable pensar que el HCO_3 es aportado también por la disolución del vidrio volcánico, feldespatos y feldespatoides y, en menor medida, por la disolución de los carbonatos.

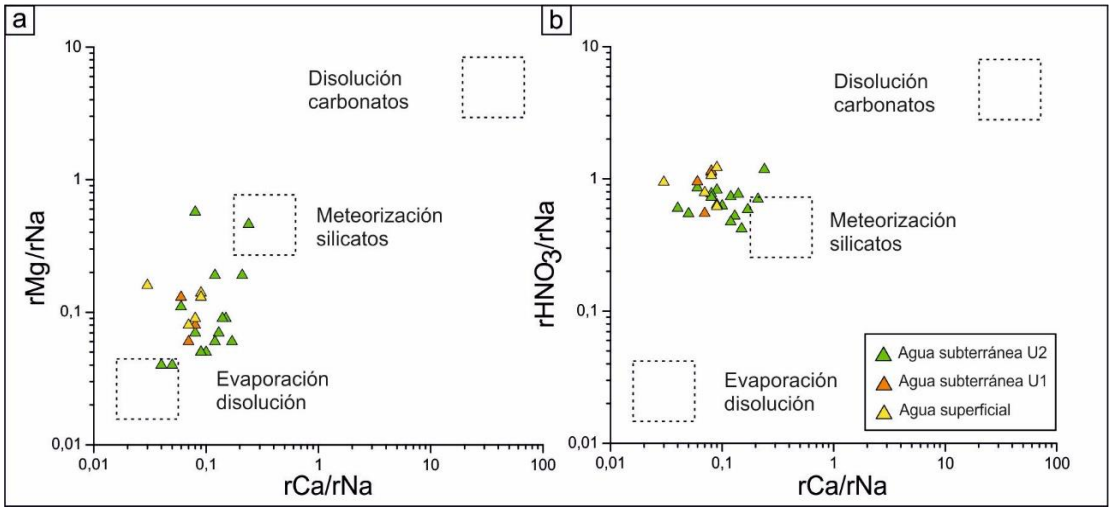


Figura 10.7.Diagramas bivariados de relaciones molares. **a)** rCa y rMg normalizados a rNa. **b)** $rHNO_3$ y rCa normalizados a rNa. Los recuadros en línea de trazos representan la composición aproximada de las tres fuentes principales para estos elementos (modificado de Halim *et al.*, 2009).

En los ambientes áridos o semiáridos de la República Argentina se han detectado correlaciones positivas del As con el Br^- y Cl^-, favorecidos por procesos de evaporación (Smedley *et al.*, 2002). El Cl^- tiende a concentrarse con el As en zonas de mezcla de agua dulce con intrusiones marinas y en ambientes donde predominan los procesos de evaporación junto con el Br^-(Smedley y Kinniburgh, 2002 y referencias allí citadas).

Por su parte, el SO_4^- se correlaciona positivamente con el As en presencia de oxidación de pirita y arsenopirita o bien por asociación con el yeso y depósitos evaporíticos en general (Smedley *et al.*, 2002; Smedley y Kinniburgh, 2002 y referencias allí citadas). El análisis mineralógico realizado durante este trabajo no encontró evidencia de sulfuros, mientras que encontró yeso en concentraciones escasas en los ambientes de laguna costera del Holoceno. Además, los sulfatos no representan competidores significativos en los sitios de adsorción para el As (Ravenscroft *et al.*, 2009).

El F^- está asociado con distintas fuentes geológicas como los depósitos volcaniclásticos e hidrotermales (Hudson-Edwards y Archer, 2012) y depósitos sedimentarios (García *et al.*, 2014) y suele mostrar mayores concentraciones en ambientes áridos y semiáridos (Alarcón-Herrera *et al.*, 2013). La fluorita (CaF_2), tanto primaria como secundaria, es el principal mineral de F. En la llanura pampeana, el F se ha correlacionado con la disolución del vidrio volcánico y la fluorapatita principalmente (García *et al.*, 2014), aunque también puede derivar de otros minerales accesorios (*e.g.* biotita, apatita, piroxenos, anfíboles, titanita). Es común la correlación positiva con el As, así como con la relación molar rNa/rCa (Gomez *et al.*, 2009). El

Ca^{+2}limita las concentraciones de F^-debido a la siguiente reacción (Valenzuela Vásquez y Ramírez Hernández, 2004):

$$CaCO_3 + H^+ + 2F^- \rightarrow CaF_{2(s)} + HCO_3^- \qquad [9.4]$$

Esta reacción además favorece el aumento de la alcalinidad y del pH. Zack(1980) afirma que el F^- tiende a entrar en solución mediante procesos de intercambio aniónico con aniones OH^-, más que por la disolución de los minerales. Esta reacción sería significativamente más rápida y, por lo tanto, la disolución mineral sería subordinada. Además, en ambientes ligeramente alcalinos, el F^- entraría en solución mediante procesos de desorción y solo en ambientes de alta alcalinidad la disolución se vería favorecida.

En cuanto a los elementos traza,el As muestra correlación positiva con B, Mo, Sb, Rb, Sr, U, V y W, tanto en las aguas subterráneas como en las aguas superficiales. Este tipo de correlación ha sido interpretada como producto de la disolución del vidrio volcánico por varios autores (Bhattacharya *et al.*, 2006a; Nicolli *et al.*, 2012a; Raychowdhury *et al.*, 2014; Smedley y Kinniburgh, 2002; entre otros).

Elementos como Al y Ti muestran una correlación negativa con el As debido a su carácter inmóvil (Bonorino *et al.*, 2008). Por su parte, el Fe muestra una correlación positiva débil. En este caso, la interacción con aniones orgánicos puede resultar en una solubilización parcial del metal en zonas no saturadas. El Mn presenta una correlación ligeramente negativa con el As. Esto puede estar vinculado a las condiciones suboxidantes-oxidantes de las aguas subterráneas (Bonorino *et al.*, 2008).

El As presenta correlación positiva con la profundidad en las aguas subterráneas de lomas y planicie (U1), mientras que presenta correlación negativa con las aguas subterráneas de valle (U2). Es decir, en las zonas de loma, el As aumenta con la profundidad, mientras que en la planicie de inundación el As disminuye con la profundidad. Limbozzi (2011) ha observado un comportamiento similar en la cuenca del Napostá Grande en relación al F^-. De esta manera, se desprende que la cubierta calcretizada de las lomas (paleosuelos cálcicos) podría limitar la capacidad de infiltración y favorecer el escurrimiento superficial hacia áreas más deprimidas donde se encuentra la planicie de inundación y los cauces actuales.

Por el contrario, en la planicie de inundación el agua no escurre rápidamente, lo que favorece la recarga del acuífero mediante procesos de infiltración y percolación (Carbone y Píccolo, 2002; García Martínez *et al.*, 2008). Estos procesos pueden estar incrementados por el uso agrícola del terreno (irrigación) en la llanura de inundación, como observado por otros

autores en la provincia de Santiago del Estero (Bundschuh *et al.*, 2004) Se asume por lo tanto que exista una correlación directa entre las mayores concentraciones de As en las aguas subterráneas someras y los paleosuelos hidromórficos. La infiltración, tanto por procesos naturales como por procesos antrópicos, podría favorecer significativamente la movilización del As desde los paleosuelos hidromórficos y los horizontes B hacia el nivel más somero de los acuíferos.

10.6. INFLUENCIA DEL NIVEL DE BASE Y MODELO CONCEPTUAL DE INTERACCIÓN AGUA-SEDIMENTO

A nivel mundial, los casos más severos de contaminación por As en las aguas subterráneas se han observado en sedimentos aluviales cuaternarios, mayoritariamente holocenos (Polizzotto *et al.*, 2008; Postma *et al.*, 2012; Ravenscroft *et al.*, 2009 y Uddin *et al.*, 2011 entre otros). En la mayoría de los casos, han sido asociados con la variación de nivel de base relacionados con los cambios climáticos del Pleistoceno y, sobre todo, aquellos ocurridos durante el Pleistoceno tardío-Holoceno.

En las planicies deltaicas que hoy día presentan concentraciones elevadas de As (*e.g.* delta del Ganges-Brahmaputra), la caída del nivel de base durante el último máximo glacial (~ 20 ka) provocaron la incisión de valles y la generación de terrazas en las áreas interdistributarias (Acharyya y Shah, 2007b; Ravenscroft *et al.*, 2009). En estas condiciones, el nivel freático deprimido habría favorecido la meteorización del sedimento, la perdida de materia orgánica y la formación de óxidos amorfos. El posterior aumento del nivel del mar y por lo tanto del nivel de base habría instaurado un sistema de estuarios que rápidamente habrían sido colmatados dando lugar a nuevos depósitos deltaicos. Hacia el Holoceno medio, el nivel de base habría superado el nivel de las terrazas pleistocenas, anegando gran parte de la planicie deltaica. Como resultado se habrían generado ambientes pantanosos caracterizados por el estancamiento del agua subterránea, la generación de grandes cantidades de materia orgánica y la adsorción del As en los óxidos e hidróxidos amorfos de Fe. Finalmente, las condiciones actuales (aceleradas en cierta medida por el bombeo de las aguas subterráneas) resultarían en una movilización masiva del As debido a la degradación de la materia orgánica y la disolución reductora de los óxidos e hidróxidos amorfos de Fe bajo condiciones variables de oxidoreducción .

En la llanura pampeana, durante el Neógeno-Cuaternario, se han desarrollado procesos de erosión y sedimentación dominante de acuerdo con los periodos glaciales e

interglaciales, que han modelado las cuencas de drenaje e influenciado los regímenes hídricos (Beilinson *et al.*, 2013; Nicolli *et al.*, 2012b; Zárate, 2005; Zarate y Rabassa, 2005; entre otros). Estos cambios cíclicos representarían los mayores controles de la hidroquímica del As y de otros oligoelementos presentes en las aguas subterráneas.

El estudio de los ambientes sedimentarios neógenos y cuaternarios en la cuenca del arroyo Claromecó, por su parte, ofrece un panorama de la dinámica sedimentaria que puede vincularse con los cambios del nivel del mar (nivel de base) del Pleistoceno tardío-Holoceno como en la cuenca de Bengala. En este sentido, en la zona de estudio durante el Pleistoceno tardío habrían dominado los ambientes fluviales y eólicos (loess). Hacia finales del Pleistoceno tardío y hasta el Holoceno tardío (circa 2,700 años aproximadamente), el nivel freático habría sido más somero que la actual (figura 10.8a). Esta condición general de anegamiento dio lugar a la formación de los paleosuelos hidromórficos en los depósitos fluviales en un contexto mayoritariamente reductor (Tonello *et al.*, 2002; Zárate *et al.*, 2000); hacia la costa atlántica los mismos estarían sepultados por depósitos de laguna costera.

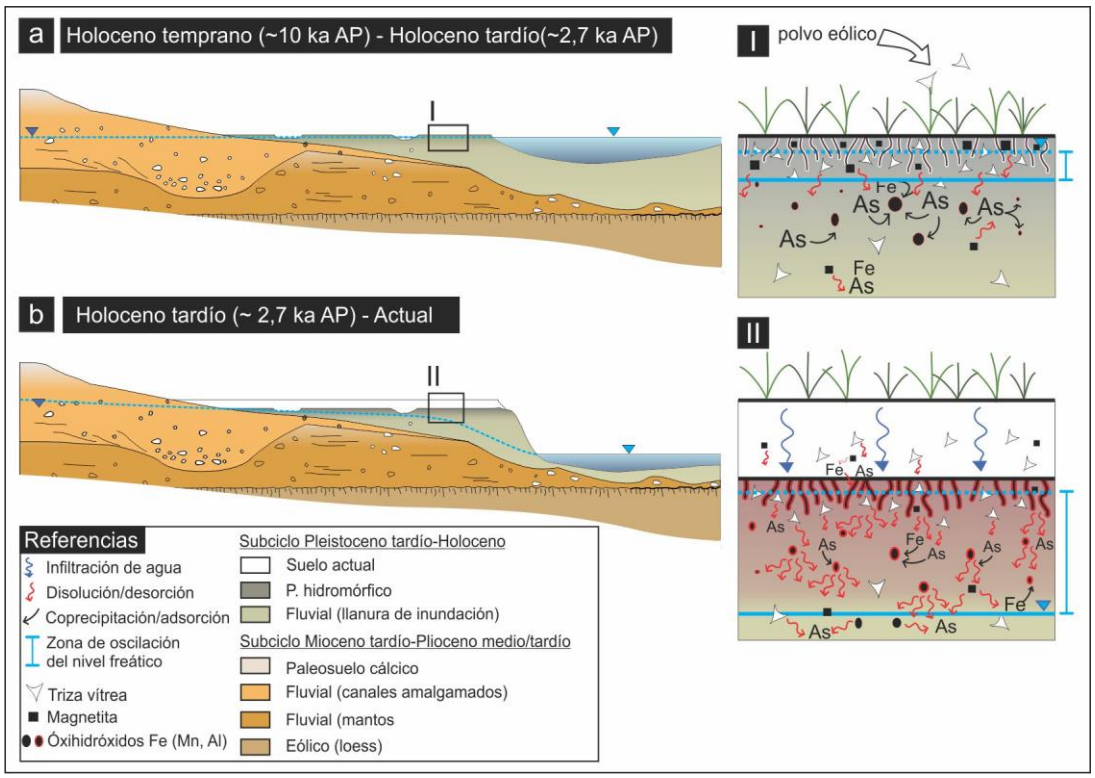


Figura 10.8. Cuadro general de los procesos de interacción agua-sedimento desarrollados en los últimos 10.000 A.P. aproximadamente en la cuenca media e inferior del arroyo Claromecó. **a)** Llanura de inundación encharcada y anegada durante el Holoceno temprano (∼ 10,000 años AP) y el Holoceno tardío (2,700 años A.P. circa). **b)** Llanura de inundación durante el Holoceno tardío (2.700 años A.P. circa) a la actualidad.

La estabilidad geomorfológica establecida para este periodo (10.000-2.700 años AP) favoreció que los paleosuelos hidromórficos continuaran su desarrollo en un sistema abierto donde el material parental de los mismos ingresaba mediante procesos de inundación y de acumulación eólica. El vidrio volcánico y la magnetita habrían continuado acumulándose durante esta época. Durante el Holoceno temprano y medio, las condiciones climáticas más templadas y húmedas con respecto al Pleistoceno tardío, habrían favorecido la meteorización y disolución tanto del vidrio volcánico como de la magnetita, como se ha determinado en otras áreas de la provincia de Buenos Aires (Orgeira y Compagnucci, 2006). En respuesta a estas condiciones climáticas se habrían formado los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al). El As liberado por la fracción vítrea y los óxidos cristalinos habría sido retenido por los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) como sugiere el mapeo realizado en nódulos y rizolitos.

En la actualidad, los paleosuelos hidromórficos holocenos son cubiertos por el suelo actual (figura 10.8b). De acuerdo con Borzi *et al.* (2015), la presión parcial del CO_2en la zona no saturada del suelo lleva a la disolución de los carbonatos y a una acidificación de los horizontes pedológicos actuales. Bajo estas condiciones, el As sería liberado a partir de minerales primarios y de pátinas de alteración que recubren al vidrio volcánico (ceolitas?) (García *et al.*, 2014) mediante desorción competitiva, probablemente impulsada por los fosfatos y vanadatos (Bundschuh *et al.*, 2011 y referencias allí citadas) como se ha observado además en los resultados del análisis espacial de elementos mayoritarios, minoritarios y traza (ver capítulo 7.6). Mediante las aguas de infiltración, el As es movilizado hacia los horizontes subyacentes. Allí, el nivel freático actual somete estos horizontes a variaciones de óxido-reducción de mayor envergadura. Los rizolitos y los nódulos, que hasta el momento se habían enriquecido en As, comienzan a alternar períodos de adsorción y de desorción dependiendo de las condiciones de óxido-reducción. Debido a la capacidad de intercambio catiónico y al alto coeficiente de partición (Smedley y Kinniburgh, 2002), estos elementos logran concentrar y movilizar mayores contenidos de As con respecto a los minerales primarios. La posición estratigráfica de estos horizontes y la ubicación geomorfológica de los mismos, hace que los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) liberen o retengan el As según las condiciones de óxido-reducción, pH y Eh imperantes.

Capítulo 11
Síntesis y consideraciones finales

11.1 SÍNTESIS DE RESULTADOS E INTERPRETACIONES

El objetivo principal de esta investigación fue analizar el contenido y la distribución del As en los depósitos del Cenozoico tardío de la llanura pampeana mediante el estudio de los factores litogénicos y texturales que determinan su concentración en las aguas subterráneas. Para poder lograr este objetivo se adoptó una metodología a partir de una aproximación de escala de análisis jerárquico que responde a diferentes factores de control. Las escalas planteadas fueron: llanura pampeana austral, cuenca de drenaje, perfil geológico, grano-partícula. Para cada escala de trabajo se implementaron metodologías cuantitativas y cualitativas dirigidas a analizar las concentraciones de As en los ambientes sedimentarios (cuenca del arroyo Claromecó, acantilados de Farol de Monte Hermoso, acantilados de Chapadmalal); identificar los principales minerales de As en los sedimentos, suelos y paleosuelos; determinar la variabilidad del As en relación a los procesos depositacionales y postdepositacionales; estudiar los procesos geoquímicos e hidroquímicos que determinan altas concentraciones de As en las aguas subterráneas y superficiales.

Mediante estas tareas se pretendió contrastar las hipótesis planteadas:

- Las concentraciones de As de los sedimentos del Cenozoico tardío en la llanura pampeana responden a controles geogénicos tanto depositacionales como postdepositacionales.
- Las concentraciones de As de las aguas subterráneas están en relación directa con las concentraciones de As en los sedimentos hospedantes.

Con el fin de validar las hipótesis de trabajo, se obtuvieron los siguientes resultados e interpretaciones:

1. Para la cuenca del arroyo Claromecó, se definieron dos unidades geomorfológicas principales sobre la base de las observaciones geomorfológicas y de los elementos de relleno del paisaje: la unidad de planicies y lomas (U1), que representa el sustrato neógeno de la cuenca, y la unidad de valles excavados en dicho sustrato (U2). La primera unidad, está constituida por una planicie de baja pendiente que caracteriza la cuenca superior y las lomas elongadas de la cuenca media. La segunda unidad se desarrolla entre las lomas de la cuenca media y se extiende a lo largo de la cuenca inferior. Los depósitos que integran esta unidad representan el relleno de valles pleistocenos que se encuentran disectados por la red de drenaje actual.
2. Mediante el estudio facial y arquitectural de los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó se reconocieron dos de los subciclos sedimentarios cenozoico tardíos mencionados para la región. En la cuenca media y superior, el subciclo Mioceno tardío - Plioceno medio-tardío está compuesto por depósitos eólicos (loess) y fluviales asociados con flujos en manto y canales gravosos amalgamados, remata con potentes paleosuelos cálcicos (calcisoles). El subciclo, el Pleistoceno tardío-Holoceno se caracteriza por sistemas fluviales con desarrollo de canales mantiformes y depósitos de llanura de inundación, sobre los que se desarrollan paleosuelos hidromórficos (protosoles) y mantos eólicos (loess) que constituyen el material parental de los suelos actuales. En la cuenca inferior, los paleosuelos están sepultados por depósitos de laguna costera. Ambos subciclos muestran una progresiva disminución en el espacio de acomodación que culmina con la interrupción de la sedimentación dentro de la cuenca.
3. factores de control de los subciclos sedimentarios:
    3.1. Hacia el final del subciclo Mio-Plioceno se desarrolló una etapa de estabilización, marcada por la formación de paleosuelos cálcicos, y de erosión, evidenciada por la formación de lomas y elevaciones. Los factores de control podrían ser tanto climáticos como tectónicos.
    3.2. Las variaciones faciales registradas en el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno respondieron a cambios en el nivel del mar y el nivel de base de los sistemas continentales, los cuales no habrían afectado significativamente la topografía de la cuenca. El desarrollo de ambientes eólicos (loess), así como los depósitos lagunares costeros, se relacionan a los cambios y fluctuaciones climáticas del Pleistoceno tardío-Holoceno.

4. La composición granulométrica de los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó está representada por limo finos (32,4%), seguidas por arenas muy finas (26,3%) y limos gruesos (20,1%). El contenido de arcillas es del 11,3%. Las curvas de distribución pueden ser unimodales, con una moda situada en la fracción limo grueso, o bimodales con la moda principal situada en los limos gruesos y la secundaria ubicada en la fracción limo fino. En la totalidad de los casos se observa una asimetría positiva, mientras que pueden mostrar una selección de mala a muy mala y un grado de curtosis de mesocúrtica a leptocúrtica.
5. Los resultados obtenidos en relación con la composición mineralógica son consistentes con trabajos previos sobre la composición de los sedimentos loessicos de la llanura pampeana. La misma se caracteriza por la abundancia de cuarzo, trizas de vidrio volcánico, plagioclasas y feldespatos, mientras que, en menor medida, se encuentran augita, diópsido, hedenbergita, enstatita, ferrosilita, hornblenda (inclusive con variedades basálticas), olivina, magnetita (inclusive en las variedades de titanomagnetita) y óxidos de Fe de menor cristalinidad como hematita, maghemita y goethita.
   5.1. El vidrio volcánico reconocido es mayoritariamente de tipo ácido, en tanto la fracción de vidrio básico es escasa. Los vidrios volcánicos ácidos presentan un aspecto incoloro, con diversas morfologías que varían desde las trizas a prismas pumíceos fluidales y con distintos grados de alteración, aunque prevalece su aspecto limpio.
   5.2. El análisis morfológico y composicional (SEM-EDS) de los productos de alteración de la fracción vítrea indica la presencia de partículas adheridas a las superficies de las trizas. Su composición permitió identificarlas como ceolitas de la serie clinoptilolita-heulandita. Sin embargo, se requiere de una mayor investigación mediante la determinación de los rasgos morfológicos y composicionales a fin de identificar con mayor certeza estos minerales. De esta manera, sería posible inferir con mayor exhaustividad los procesos de disolución incongruente del vidrio volcánico en los sistemas hidrológicos naturales.
   5.3. Entre las plagioclasas abunda la andesina, seguida por la anortita y la albita. En el campo de los feldespatos sódicos, prevalece la anortoclasa, seguida por la sanidina y escasa ortoclasa. Los feldespatos alcalinos presentan un mayor estado de alteración con respecto a la plagioclasa.
6. La fracción arcilla está dominada por interestratificados de illita/esmectita (30%), seguida por esmectita (13,9) e illita (8,8%). El contenido de ceolitas (clinoptilolita-heulandita), clorita y caolinita es inferior al 1,5 %.

6.1. La esmectita muestra un grado bajo de cristalinidad en sedimentos del subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno, mientras que presenta un mayor grado de cristalinidad en el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío.

7. La geoquímica de los sedimentos del área de estudio es consistente con la descripta por otros autores, tanto para elementos mayoritarios y minoritarios como para elementos traza.

8. Los contenidos de As en los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó varían entre 2,5 a 30,9 mg kg^{-1} con un promedio de 10,5 mg kg^{-1}. Las concentraciones tienden a uniformarse en valores inferiores a los 10 mg kg^{-1} en los ambientes sedimentarios previos al subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno. Allí, los paleosuelos hidromórficos y los horizontes B de los suelos actuales presentan diferencias estadísticamente significativas en los promedios de concentración de As en relación con el resto de los ambientes sedimentarios. Por el contrario, los procesos los ambientes sedimentarios acumulados durante el subciclo Pleistoceno tardío-Holoceno fueron capaces de concentrar una mayor cantidad de As.

   8.1. Tanto el subciclo Mioceno tardío-Plioceno medio/tardío (Formación Monte Hermoso) como en el subciclo Plioceno medio/tardío-Pleistoceno tardío (Aloformación Punta San Andrés muestran reducidos contenidos en As (3,2 mg kg^{-1} y 4,0 mg kg^{-1} respectivamente).

9. Sobre la base de los análisis cuantitativos y cualitativos, se reconocen potenciales fuentes mineralógicas de As tales como el vidrio volcánico, los óxidos cristalinos (*e.g.* magnetita, titanomagnetita) y los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) (*e.g.* hematita, goethita, ferrihidrita). La esmectita y las ceolitas representan minerales de alteración del vidrio volcánico y otras potenciales fuentes de As.

10. Los procesos de estabilización (pedogénesis) son capaces de concentrar mayor cantidad de As. En este sentido, los procesos pedogenéticos de tipo hidromórficos logran concentrar más As que los cálcicos y vérticos.

11. Mediante el estudio del fraccionamiento del As en las fases minerales y las técnicas de análisis espacial de elementos mayoritarios, minoritarios y traza se reconoció una clara asociación entre el As, el Fe y el Mn. Estos elementos se ven asociados en estructuras postdepositacionales como nódulos y rizoconcreciones. Allí es posible observar la asociación del As con otros elementos como el Ca y el P. Si bien el P y en menor medida el Ca, forman oxianiones que compiten con el As para los sitios de adsorción, no se han determinado relaciones claras para estos elementos. Dilucidar la relación elemental,

establecer el estilo de formación de estas estructuras postdepositacionales y sus relativas solubilidades representan interrogantes a los cuales responder en estudios futuros.

12. Aunque en menor medida que los procesos pedológicos, los ambientes sedimentarios también controlan la concentración de As. La composición mineralógica y la intensidad de la alteración de los sedimentos (controlada por la geoquímica del agua), representan los factores que mayoritariamente controlan los procesos de liberación de As. En este sentido, las mayores concentraciones han sido detectadas en ambientes fluviales del Pleistoceno tardío-Holoceno, cuya interacción con las aguas, tanto de infiltración como freáticas, son mayores con respecto a los ambientes eólicos.
13. La geomorfología representa un control en la distribución de As, si bien subordinada a los ambientes sedimentarios. El paleosuelo cálcico mio-plioceno desarrollado en el techo de las lomas favorecería el escurrimiento de las aguas superficiales hacia el piso de los valles deprimidas (llanura de inundación). Allí, el drenaje deficiente y los bajos gradientes favorecen un mayor estancamiento del agua superficial y mayores tasas de infiltración.
14. Las aguas subterráneas y superficiales de la cuenca del arroyo Claromecó son bicarbonatadas sódicas y cloruradas sódicas hacia la cuenca inferior.
    14.1. En las aguas subterráneas, el pH es variables entre 7,6 y 8,3, presentan condiciones desde subóxidantes a oxidantes, CE variable entre 896 y 3666 µS cm^{-1}, TDS comprendido entre 434 y 2233 mg l^{-1} y Eh entre 57,2 y 101,3 mV. Las aguas superficiales presentan valores intermedios.
    14.2. Las relaciones molares entre aniones y cationes, así como los índices de saturación, sugieren que la química del agua subterránea está controlada por procesos de meteorización del sedimento y, en menor medida, por evaporación (esto mayoritariamente en la cuenca inferior).
    14.3. El Na^+ podría ser aportado tanto por los feldespatos y feldespatoides, como por hidrólisis e hidratación del vidrio volcánico. La disolución de este último podría incrementar tanto el pH como la concentración de HCO_3^-.
    14.4. El F^- presenta concentraciones variables entre 0,8 m l^{-1} y 4,7 mg l^{-1} con promedios, para el agua subterránea (2,9 mg l^{-1}), superiores a los límites propuestos por OMS (2014) y CAA (2011) en materia de agua de consumo.
    14.5. El As varía entre 27,4 µg l^{-1} y 144,0 µg l^{-1}. Los promedios calculados para las aguas subterráneas y superficiales (73,4 µg l^{-1}) son, en todos los casos, superiores a los límites propuestos por la OMS (2011) y CAA (2011). Las concentraciones de As se incrementan principalmente en el sentido de flujo subterráneo, desde la cuenca

superior y media hacia la cuenca inferior. Sin embargo, se observaron heterogeneidades en la cuenca media asignables a controles tanto sedimentarios como geomorfológicos.

14.6. Las mayores concentraciones de As en las aguas subterráneas se han observado en la cuenca inferior, en cercanía de las localidades de Copetonas, Lin Calel y San Francisco de Belloq. Allí, los niveles freáticos son someros, y las concentraciones de As decrecen con la profundidad. Por el contrario, en la cuenca media, el nivel freático es más profundo y las concentraciones de As aumentan con la profundidad.

14.7. Las correlaciones que presenta el As con los otros elementos mayoritarios, minoritarios y traza varían en relación con las aguas subterráneas y superficiales. Sin embargo, elementos como B, Mo, F, V, U y W muestran una correlación positiva en todos los casos y pueden vincularse con la disolución del vidrio volcánico.

15. Los cambios y fluctuaciones climáticas del Pleistoceno tardío-Holoceno, han controlado tanto el aporte sedimentario como el espacio de acomodación (variaciones glaci-eustáticas) y la hidrología de la cuenca del arroyo Claromecó.

16. Durante un lapso de aproximadamente 7-8 mil años (∼ 10.000 - ∼ 2.700 años AP) se desarrollaron superficies de estabilidad donde el aporte sedimentario se habría visto reducido a tan solo el aporte eólico (*e.g.* vidrio volcánico, magnetita). En este periodo el nivel freático alto favoreció la generación de ambientes anegados, mientras que las condiciones climáticas, más templadas y húmedas en relación con el Pleistoceno tardío, habrían provocado una intensa meteorización de los minerales portadores de As y la formación de oxihidróxidos de Fe (Mn, Al) donde éste es retenido mediante proceso de adsorción y coprecipitación.

17. Posteriormente a los ∼2.700 años AP, el nivel freático descendió hasta su profundidad actual. La zona de oscilación del nivel freático actual, en buena parte coincidente con los paleosuelos hidromórficos pleistocenos tardíos enriquecidos en vidrio volcánico y óxidos de Fe, sometería a los sedimentos a condiciones variables de óxido-reducción y controlaría tanto los procesos de disolución de vidrio volcánico y óxidos cristalinos de Fe como de adsorción/desorción del As a partir de los oxihidróxidos de Fe (Mn, Al).

18. Mediante estos resultados e interpretaciones se pudieron contrastar las hipótesis planteadas:

18.1. Las concentraciones de As de los sedimentos del Cenozoico tardío en la llanura pampeana responden a controles geogénicos tanto depositacionales como postdepositacionales. Las evidencias aportadas en el área de estudio demuestran

que existen controles por parte de los ambientes sedimentarios y de la hidrología en relación a las concentraciones de As en los sedimentos del Pleistoceno tardío-Holoceno, mientras que en los sedimentos acumulados anteriormente a este lapso, dominan los procesos geoquímicos (*e.g*. diagénesis).

18.2. Las concentraciones de As de las aguas subterráneas están en relación directa con las concentraciones de As en los sedimentos hospedantes. Sobre la base de las evidencias halladas, se infiere una relación directa entre la hidroquímica de las aguas subterráneas y la ubicación estratigráfica de los ambientes sedimentarios con mayor concentración de As. Sin embargo, se necesita de un análisis más detallado de las aguas subterráneas para poder alcanzar un resultado más exhaustivo.

11.2. CONSIDERACIONES FINALES

1. Las variaciones glacioeustáticas cuaternarias constituyen el factor de control más relevante en la mayoría de las áreas contaminadas por As del planeta e inclusive en la llanura pampeana austral. En particular, el intervalo interglacial del Holoceno ha ejercido un control determinante tanto en la sedimentología como en la hidrología y en la geoquímica. Durante esta etapa, se asistió a una yuxtaposición entre condiciones climáticas, tasas de aporte, materiales fuente, condiciones hidrológicas y de meteorización particularmente favorables a la liberación del As en los sistemas hidrológicos naturales.
2. Las condiciones climáticas del Holoceno han actuado de forma sistemática tanto en las tasas de depositación y en el espacio de acomodación como en los gradientes hidráulicos y en los niveles freáticos, estableciendo condiciones de meteorización específicas que resultaron en un enriquecimiento de minerales portadores de As en ambientes hidromórficos. Se concluye en el presente trabajo, que el modelo, dominantemente geoquímico, utilizado hasta ahora para explicar la movilidad del As, debería ser modificado hacia uno de características sustancialmente hidrológicas y sedimentológicas como marco conceptual sobre el cual estudiar los correspondientes procesos y modelos geoquímicos.
3. Por otro lado, el factor tiempo es una variable imprescindible en la movilización del As. A lo largo del registro, se han detectado ambientes sedimentarios similares a los desarrollados durante el Holoceno, sin embargo es solo durante este último periodo que se observan las concentraciones más altas de As. Estos resultados sugieren que los procesos geoquímicos de liberación y movilización de As son relativamente rápidos. Para responder fehacientemente a este punto se requiere de estudios geoquímicos más

detallados (*e.g.* cinética de disolución, ensayos *batch*, dataciones de las aguas subterráneas) los cuales, por otro lado, se espera realizar en el futuro.

4. En este contexto, no resulta claro si existe un factor antrópico que pudiera estar condicionando directa (*e.g.* uso del suelo, fertilizantes, irrigación, bombeo) o indirectamente (*e.g.* cambios climáticos) la movilización del As. Por otro lado, no se han considerado las contribuciones de la biota (*e.g.* actividad radical, fitolitos), así como la contribución de la materia orgánica en cuanto competidor del As en los sitios de adsorción. Estos factores representan puntos de relevancia para los estudios futuros, por sobre todo en la zona no saturada.
5. La representatividad de estas consideraciones se limita a las zonas de la llanura pampeana austral donde se desarrollaron ambientes sedimentarios controlados por las variaciones climáticas y glacioeustáticas del Pleistoceno tardío-Holoceno. Dado que en distintas zonas del piedemonte distal del este de la provincia de Tucumán (Nicolli *et al.,* 2012a) también se han observado altas concentraciones de As en aguas subterráneas someras, en coincidencia con depósitos loéssicos holocenos ricos en vidrio volcánico. Así se propone analizar a futuro posibles correlaciones temporoespaciales entre los sistemas depositacionales estudiados en la presente tesis doctoral y otros sistemas acumulados durante el Pleistoceno tardío-Holoceno en distintas áreas de la llanura pampeana.
6. Tanto el As como el F presentan concentraciones por encima de los límites sugeridos por la OMS (2011) y el CAA (2011). Durante el desarrollo de esta tesis doctoral, se ha tenido ocasión de documentar casos de fluorosis en niños y adolescentes, así como casos de cierta ambigüedad en relación a tasas de mortalidad por cáncer en las áreas más afectadas. Resulta llamativa la carencia de información toxicológica por parte de la población y de las autoridades competentes al respecto.

Es deseo del autor de este trabajo de Tesis doctoral poder aportar en el conocimiento de la problemática del As y constituir un punto de partida hacia investigaciones futuras.

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis doctoral reúne el esfuerzo no solo mio, sino también de varias personas que a lo largo de estos años han aportado de forma valiosa y que merecen mi más sentido agradecimiento.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores Dr. Marcelo A. Zárate, a la Dra. Elisa Beilinson. Al primero, mi Maestro, le agradezco su apoyo constante, las tan fructuosas charlas y discusiones en el campo, en las oficinas y pasillos o tan solo disfrutando de una velada, las cuales me han formado como científico forjando el anhelo hacia lo que hago. A la segunda, por acompañar incondicionalmente con constancia y predisposición durante las interminables idas y venidas, altos y bajos de este proceso académico.

Agradezco al Dr. Marcelo J. Manassero, por haber generado el interés hacia la problemática tratada en este trabajo de tesis doctoral.

Agradezco a la Comisión Nacional de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (CONICET), quien mediante la Beca Interna Doctoral constituyeron casi la única fuente de financiamiento del presente trabajo.

Al Dr. Saugata Datta de *Kansas State University*, quien depositó en mí su confianza ofreciéndome la posibilidad de realizar análisis y ensayos en el *Department of Geology* de *Kansas State University* y con el cual nació un vínculo de colaboración científica. Asimismo, quiero agradecer al Dr. Carlo Porfido de la *Universitá degli Studi di Bari*, por su colaboración con este trabajo de tesis doctoral.

A la Dra. Perla Imbellone por sus enseñanzas, su confianza, sus buenas charlas, sugerencias, contribuciones, aportes y cariño durante los años en la Catedra de Micromorfología de Suelos y el desarrollo de este trabajo.

A la Catedra de Sedimentología Especial por sus enseñanzas y su constante estímulo en el mundo de la Sedimentología.

Al laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas, en particular a Claudia Cabarozzi por sus valiosos consejos durante las tareas de laboratorio y la revisión minuciosa de partes de este manuscrito; a Claudia Di Lello por su ayuda constante en los ensayos y tareas de laboratorio, inclusive cuando nada parece salir de la mejor manera.

Al Lic. Leonardo Sierra, quien me ha acompañado a lo largo de estos años con su amistad y su colaboración en innumerables aspectos en este trabajo de tesis doctoral.

Agradezco al Dr. Sebastian Dietrich por dirigir con paciencia y predisposición mi pasantía dirigida a las extracciones secuenciales; así mismo agradezco al Dr. Pablo Weinzettel, la Lic. Lucia Cacciabúe y el personal del Instituto de Hidrología de Llanuras de Azul por las charlas, consejos, cursos y todo lo que me olvido.

Al Dr. Mauro Gómez Samus por sus consejos, charlas, idas al campo, cursos y congresos compartidos y amistad.

A Jeronimo Zuazo y Salvador Lamarchina quienes me han acompañado al campo de forma desinteresada y aportando valiosas sugerencias.

A todos los integrantes, compañeros y colegas del Centro de Investigaciones Científicas, quienes han sabido aportar con sugerencias en todo momento, con charlas entre mates, cervezas, almuerzos y cenas. Especialmente, quisiera agradecer a Ailen, Agustín, Luciano y Nicolás por compartir la oficina y, más sencillamente, por nuestra amistad.

A la Dra. Sol Raigemborn por las charlas y consejos en las interpretaciones de los procesos de meteorización.

Al Dr. Luis A. Spalletti y al Dr. Carlos W. Rapela por las sugerencias, charlas desinteresadas y anécdotas. Asimismo, al Dr. Gonzalo Veiga y el Dr. Juan Franzese por apoyar y amparar mi trabajo de tesis doctoral desde el lado institucional.

A la Dra. Ana Sato y al Dr. Aragón por su ayuda y sugerencias en las tareas de separación de minerales.

Al Dr. Daniel Poire y al Dr. Germán Kurten por los análisis de Rayos X.

A Claudia Montoya del Laboratorio de Sedimentología de la Universidad Nacional de La Pampa por los análisis granulométricos.

A mi mamá, mi papá y mis hermanos, quienes son la cobija y el amparo en este mundo.

A mis abuelos, que son una presencia constante por las calles, los libros y la boca de esta ciudad. A sus hijos y a sus nietos que constituyen la familia que tengo y que elegiría tener. A Pablo, Lili, Nicolas y Manuel quienes constituyen la prolongación de esta familia tan apreciada.

A mis amigos, a quienes me han visto partir del otro lado del mundo y a quienes me han visto llegar aquí, a La Plata.

A la música, que me ha acompañado siempre no obstante mis maltratos.

En último, un especial agradecimiento a Julia, quien, más que nadie, sabe interpretar con incansable tenacidad y amor la locura que es su novio.

Numa N. Sosa, La Plata, Marzo 2018

Bibliografía

Acharyya, S.K., 2005. Arsenic Levels in Groundwater from Quaternary Alluvium in the Ganga Plain and the Bengal Basin, Indian Subcontinent: Insights into Influence of Stratigraphy. Gondwana Res. 8, 55-66.

Acharyya, S.K., Shah, B.A., 2007a. Arsenic-contaminated groundwater from parts of Damodar fan-delta and west of Bhagirathi River, West Bengal, India: influence of fluvial geomorphology and Quaternary morphostratigraphy. Environ. Geol. 52, 489-501.

Acharyya, S.K., Shah, B.A., 2007b. Groundwater arsenic contamination affecting different geologic domains in India—a review: influence of geological setting, fluvial geomorphology and Quaternary stratigraphy. J. Environ. Sci. Heal. Part A 42, 1795-1805.

Alarcón-Herrera, M.T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H.B., Gutierrez, M., Reyes-Gomez, V.M., Nuñez, D., Martín-Dominguez, I.R., Sracek, O., 2013. Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. J. Hazard. Mater. 262, 960-969.

Alberdi, M.T., Bonadonna, F.P., Ortiz Jaureguizar, E., 1997. Chronological correlation paleoecology, and paleobiogeography of the late Cenozoic South American Rionegran land- mammal fauna: a review. Rev. Española Paleontol. 12, 249-255.

Allen, J.R.L., 1983. Studies in fluviatile sedimentation: Bars, bar-complexes and sandstone sheets (low-sinuosity braided streams) in the brownstones (L. Devonian), welsh borders. Sediment. Geol. 33, 237-293.

Alonso-Zarza, A.M., 1999. Initial stages of laminar calcrete formation by roots: Examples from the Neogene of central Spain. Sediment. Geol. 126, 177-191.

Alonso-Zarza, A.M., Tanner, L.H., 2010. Carbonates in Continental Settings: facies, environments and processes. Elsiever.

Alonso-Zarza, A.M., Wright, V.P., 2010. Calcretes, en: Developments in Sedimentology. Elsiever B.V., pp. 225-267.

Ameghino, F., 1889. Contribución al conocimiento de los mamíferos fósiles de la República Argentina. Actas la Acad. Nac. Ciencias en Córdoba 6, 1-1027.

Arehart, G.B., Chryssoulis, S.L., Kesler, S.E., 1993. Gold and Arsenic in Iron Sulfides from Sediment hosted Disseminated Gold Deposits: Implication for Depositional Processes. Econ. Geol. 88, 171-185.

Arnorsson, S., Linvall, R., 2001. The distribution of arsenic, molybdenum and tungsten in natural waters in basaltic terrain, North Iceland, en: 10th Water-Rock Interaction Symposium. Sardeña.

Astolfi, E.A.N., García-Maccagno, M., Fernández, J.C., Vaccaro, R., Stimola, R., 1981. Relation between arsenic in drinking water and skin cancer. Biol Trace Elem Res 3, 133–143.

Auge, M., Espinosa, G., Sierra, L., 2013. Arsénico en el agua subterránea de la provincia de buenos aires, en: González, N., Kruse, E.E., Trovatto, M.M., Laurencena, P. (Eds.), VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Hispano Latinoamericano de Hidrología Subterránea. La Plata.

Beilinson, E., 2012. Evolución De La Arquitectura Fluvial En Centro-Este De Argentina (Aloformación Punta San Andrés). Rev. la Asoc. Geol. Argentina 69, 578-595.

Beilinson, E., 2009. Análisis de facies y paleoambiental de alta resolución de la Aloformación Punta San Andrés (Plio-Pleistoceno), Provincia de Buenos Aires, Argentina. Lat. Am. J. Sedimentol. Basin Anal. 16, 57-74.

Beilinson, E., Raigemborn, M.S., 2013. High-frequency controls on alluvial successions: An integrated sedimentological and palaeopedological approach to the Plio-Pleistocene of Argentina. Quat. Int. 317, 34-52.

Beilinson, E., Veiga, G.D., Spalletti, L.A., 2013. High-resolution sequence stratigraphy and continental environmental evolution: An example from east-central Argentina. Sediment. Geol. 296, 21-35.

Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerberg, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A.D.R., Thir, J.M., 2006. Distribution and mobility of arsenic in the Río Dulce

alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina. Sci. Total Environ. 358, 97-120.

Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R., 2012. Arsenic in Soil and Groundwater Environment, Trace Metals and Other Contaminants in the Environment.

Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D., García, M.G., 2015. Arsenic-bearing phases in South Andean volcanic ashes: Implications for As mobility in aquatic environments. Chem. Geol. 393-394, 26-35.

Bianchi, A.R., Cravero, S.A.C., 2010. Atlas climático digital de la República Argentina. Salta Inst. Nac. Tecnol. Agropecu. 56.

Bidegain, J.C., Evans, M.E., van Velzen, A.J., 2005. A magnetoclimatological investigation of Pampean loess, Argentina. Geophys. J. Int. 160, 55-62.

Bigazzi, G., Bonadonna, F.P., Zanchetta, G., 1996. Farola Monte Hermoso : Fission-track Dating of Darwin's mammals deposit in Argentina. J. Quat. Sci. 11, 423-426.

Birkeland, P.W., 1999. Soils and Geomorphology. Oxford University Press, Inc., New York.

Biscaye, P.E., 1965. Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. Geol. Soc. Am. Bull. 76, 803-832.

Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H., Fiorentino, C., Sequeira, M.E., Amiotti, N.N., Bravo, O., Diaz, S., Espósito, M.E., 2012. Partition of arsenic in soils sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern pampa region (Argentina). Environ. Earth Sci. 66, 2075-2084.

Blanco, M. del C., Paoloni, J.D., Morrás, H.J.M., 2006. Content and Distribution of Arsenic in Soils , Sediments and Groundwater Environments of the Southern Pampa Region , Argentina. Willey Period. 561-574.

Blanes, P.S., Buchhamer, E.E., Giménez, M.C., 2011. Natural contamination with arsenic and other trace elements in groundwater of the Central-West region of Chaco, Argentina. J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 46, 1197-206.

Blasi, A., Latorre, C.C., Puerto, L. Del, Prieto, A.R., Fucks, E., De Francesco, C., Hanson, P.R.,

García-Rodriguez, F., Huarte, R., Carbonari, J., Young, A., 2010. Paleoambientes De La Cuenca Media Del Rio Lujan (Buenos Aires, Argentina) Durante El Ultimo Periodo Glacial (EIO 4-2). Lat. Am. J. Sedimentol. Basin Anal. 17, 85-111.

Bonorino, A.G., Limbozzi, F., Albouy, R., Lexow, C., 2008. Movilidad de metales y otros elementos en el acuífero loéssico regional del suroeste bonaerense. Geoacta 33, 31-42.

Borzi, G.E., García, L., Carol, E.S., 2015. Geochemical processes regulating F-, as and NO<inf>3</inf>- content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina. Sci. Total Environ. 530-531, 154-162.

Bowell, R.J., 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. Appl. Geochemistry 9, 279-286.

Bowen, H.J.M., 1979. Environmental chemistry of the elements. Academic Press., London.

Boyle, R.W., Jonasson, I.R., 1973. The geochemistry of Arsenic and its uses as an indicator. J. Geochemical Explor. 2, 251-296.

Bridge, J.S., 2003. Rivers and floodplains: forms, processes and sedimentary record. Blackwell Science.

Bullock, P., Fedoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G., Tursina, T., 1985. Handbook for soil thin-section descrip tion. Waine Research Publications, Albrighton.

Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Sracek, O., Mellano, M.F., Ramírez, A.E., Storniolo, A.D.R., Martin, R. a, Cortes, J., Litter, M.I., Jean, J.-S., 2011. Arsenic removal from groundwater of the Chaco-Pampean Plain (Argentina) using natural geological materials as adsorbents. J. Environ. Sci. Heal. 37-41.

Bundschuh, J., Carrera, A.P., Litter, M., 2008. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana, CYTED. ed, IBEROARSEN. Argentina.

Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., Albouy, R., 2004. Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina. Appl. Geochemistry 19, 231-243.

Bundschuh, J., Litter, M.I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H.B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M.A., Guilherme, L.R.G., Cuevas, A.G., Cornejo, L., Cumbal, L., Toujaguez, R.,

2012. One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. Sci. Total Environ. 429, 2-35.

Buschmann, J., Berg, M., Stengel, C., Sampson, M.L., 2007. Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in Cambodia: Coincidence of risk areas with low relief topography. Environ. Sci. Technol. 41, 2146-2152.

Cabrera, A., Blarasin, M.T., S., C., Matteoda, E., Gómez, M.L., Villalba, G., Hildmann, L., Bettera, A., 2005. Arsénico y flúor en el acuífero freático en el sur de Córdoba: línea de base hidroquímica y problemática ambiental vinculada., en: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Rio Cuarto, pp. 41-52.

Cain, S.A., Mountney, N.P., 2009. Spatial and temporal evolution of a terminal fluvial fan system: The permian organ rock formation, South-east Utah, USA. Sedimentology 56, 1774-1800.

Camilion, M.C., 1993. Clay mineral composition of pampean loess (Argentina). Quat. Int. 17, 27-31.

Cao, X., Hao, C., Wang, G., Yang, H., Chen, D., Wang, X., 2009. Sequential extraction combined with HPLC-ICP-MS for As speciation in dry seafood products. Food Chem. 113, 720-726.

Carbone, M.E., Píccolo, M.C., 2002. Morfometría de la cuenca del arroyo Claromecó, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Rev. Geofísica 56, 51-64.

Carbone, M.E., Píccolo, M.C., Perillo, M.E., 2003. Caracterización Climática De La Cuenca Del Arroyo Claromecó , Argentina. Papeles Geogr. 38, 41-60.

Catuneanu, O., Galloway, W.E., Kendall, C.G.S.C., Miall, A.D., Posamentier, H.W., Strasser, A., Tucker, M.E., 2011. Sequence Stratigraphy: Methodology and Nomenclature. Newsletters Stratigr. 44, 173-245.

Centeno, J. a, Tseng, C.-H., Van der Voet, G.B., Finkelman, R.B., 2007. Global impacts of geogenic arsenic: a medical geology research case. Ambio 36, 78-81.

Cingolani, C.A., 2005. Unidades morfoestructurales (y estructuras menores) de la provincia de Buenos Aires, en: De barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Caballé, M.F., Llambías, E. (Eds.),

Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires. Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. La Plata, pp. 21-30.

Cione, A.L., Tonni, E.P., 2005. Bioestratigrafía basada en mamíferos del Cenozóico superior de la provincia de Buenos Aires, Argentina, en: De Barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Caballé, M.F., Llambias, E. (Eds.), Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. Buenos Aires, pp. 183-200.

Clark, P.U., Dyke, A.S., Shakun, J.D., Carlson, A.E., Clark, J., Wohlfarth, B., Mitrovica, J.X., Hostetler, S.W., McCabe, A.M., 2009. The Last Glacial Maximum. Science 80, 325, 710-714.

Clemente, P., Pérez-Arlucea, M., 1993. Depositional architecture of the Cuerda del Pozo Formation, lower Cretaceous of the extensional Cameros basin, Noth-central Spain. J. Sediment. Petrol. 63, 473-452.

Concha, G., Broberg, K., Grandér, M., Cardozo, A., Palm, B., Vahter, M., 2010. High-level exposure to lithium, boron, cesium, and arsenic via drinking water in the Andes of northern Argentina. Environ. Sci. Technol. 44, 6875-80.

Concha, G., Nermell, B., Vahter, M., 2006. Spatial and temporal variations in arsenic exposure via drinking-water in northern Argentina. J. Health. Popul. Nutr. 24, 317-26.

Concha, G., Nermell, B., Vahter, M., 1998. Metabolism of inorganic arsenic in children with chronic high arsenic exposure in northern Argentina. Environ. Health Perspect. 106, 355-359.

Custodio, E., 1997. Studying, monitoring and controlling seawater intrusion in coastal aquifers. Guidelines for Study, Monitoring and Control, FAO Water Reports, 11, 7-23.

Custodio, E., Llamas, R., 1983. Hidrología Subterránea. Tomo 1, 2da. Edici. ed, Hidrología Subterránea. Barcelona.

Davies-Vollum, K.S., Kraus, M.J., 2001. A relationship between alluvial backswamps and avulsion cycles: An example from the Willwood Formation of the Bighorn Basin Wyoming. Sediment. Geol. 140, 235-249.

Dean, W.E.J., 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. J. Sediment.

Petrol. 44, 242-248.

Delgadito, C.D., 2005. Determinación de un modelo de riesgo para nitratos y arsénico en agua subterránea en la provincia de Santa Fe. En: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), II Seminario Hispano-Latinoamerica sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrológico Argentino. Rio Cuarto, pp. 137-146.

Díaz, S.L., Espósito, M.E., Blanco, M. del C., Amiotti, N.M., Schmidt, E.S., Sequeira, M.E., Paoloni, J.D., Nicolli, H.B., 2016. Control factors of the spatial distribution of arsenic and other associated elements in loess soils and waters of the southern Pampa (Argentina). Catena 140, 205-216.

Dietrich, S., Bea, S.A., Weinzettel, P., Torres, E., Ayora, C., 2016. Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. Environ. Earth Sci. 75, 1-14.

Dillon, C.A., Rabassa, J., 1985. Miembro La Chumbiada, Formación Luján (Pleistoceno, provincia de Buenos Aires): Una nueva unidad estratigráfica del valle del Río Salado, en: Primeras Jornadas Geológicas Bonaerenses, Resúmenes. Buenos Aires, p. 27.

Dold, B., 2003. Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J. Geochemical Explor. 80, 55-68.

Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevic, M., Rychlovský, P., Cervený, V., Pertold, Z., 2009. Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. Sci. Total Environ. 407, 3372-84.

Driehaus, W., Seith, R., Jekel, M., 1995. Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. Water Res. 29, 297-305.

Ebens, R.J., Connor, J.J., 1980. Geochemistry of Loess and Carbonate Residuum, Geological. ed. U.S. Government Printing Office, Washington.

Espósito, M.E., 2011. Natural Contaminants in Drinking Waters (Arsenic, Boron, Fluorine and Vanadium) in the Southern Pampean Plain, Argentina. J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif). 2,

97-108.

Farnfield, H.R., Marcilla, A.L., Ward, N.I., 2012. Arsenic speciation and trace element analysis of the volcanic río Agrio and the geothermal waters of Copahue, Argentina. Sci. Total Environ. 433, 371-8.

Fernández Turiel, J.L., Galindo, G., Parada, M.A., Gimeno, D., García-Valles, M., Saavedra, J., 2005. Estado actual del conocimiento sobre el Arsénico en el agua de la Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento. En: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), II Seminario Hispano-Latinoamerica sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrológico Argentino. Rio Cuarto, pp. 1-22.

Fidalgo, F., Colado, U., De Francesco, F., 1973a. Sobre ingresiones marinas cuaternarias en los partidos de Castelli, Chascomfis y Magdalena. Provincia de Buenos Aires. Actas V Congr. Geológico Argentino 111, 227-240.

Fidalgo, F., De Francesco, F., Colado, U., 1973b. Geologia superficial en las Hojas Castelli, J.M. Cobo y Monasterio. Provincia de Buenos Aires. Actas V Congr. Geológico Argentino, IV 27-39.

Fidalgo, F., De Francesco, F., Pascual, R., 1975. Geología superficial de la llanura bonaerense (Argentina). Geología de la Provincia de Buenos Aires, en: 6° Congreso Geológico Argentino, Relatorio. pp. 103-138.

Fidalgo, F., Tonni, E.P., 1981. Sedimentos eólicos del Pleistoceno tardío y reciente en el área interserrana bonaerense, en: VIII Congreso Geológico Argentino, Actas III. Asociación Geológica Argentina, Buenos Aires, pp. 33–39.

Finkelman, R., 1994. Modes of Occurrences of Potential Hazardous Elements in Coal, Level of Confidence. Fuel Process Technol. 39, 21-34.

Florindo, F., Roberts, A.P., Palmer, M.R., 2003. Magnetite dissolution in siliceous sediments. Geochemistry, Geophys. Geosystems 4.

Folguera, A., Zárate, M.A., 2009. El Sector Extrandino De Argentina Central. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 64, 692-712.

Folguera, A., Zárate, M.A., Tedesco, A., Dávila, F., Ramos, V.A., 2015. Evolution of the Neogene Andean foreland basins of the Southern Pampas and Northern Patagonia (34°-41°S),

Argentina. J. South Am. Earth Sci. 64, 452-466.

Folk, R.L., 1968. Petrologie of sedimentary rocks. Hemphill's, Austin, pp. 170.

Folk, R.L., 1966. A Review of Grain-Size Parameters. Sedimentology 6, 73-93. doi:10.1111/j.1365-3091.1966.tb01572.x

Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. J. Sediment. Petrol. 27, 3-26.

Francisca, F.M., Carro Perez, M.E., 2009. Assessment of natural arsenic in groundwater in Cordoba Province, Argentina. Environ. Geochem. Health 31, 673-82. doi:10.1007/s10653-008-9245-y

Frenguelli, J., 1957. Geografía de la República Argentina. Neozoico, GAEA II, T. ed. Sociedad Argentina de Estudios Geográficos, Buenos Aires.

Frenguelli, J., 1928. Observaciones geológicas de la región costanera sur de la provincia de Buenos Aires. An. la Univ. Nac. del Litoral, Fac. Ciencas la Educ. 2, 1-145.

Friend, F., Slater, M.J., Williams, R.C., 1979. Vertical and lateral building of river sandstone bodies, Ebro Basin, Spain. J. Geol. Soc. London 136, 39-46.

Furque, G., 1973. Descripción Geológica de la Hoja 34 n, Sierra de Pillahuincó, provincia de Buenos Aires. Serv. Nac. Minería y Geol. Buletín 14, 70.

Furque, G., 1965. Nuevos afloramientos del Paleozoico en la provincia de Buenos Aires. Rev. Mus. La Plata Sección Ge, 239-243.

Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Torrente, D.G., D'Ambrosio, M.C., 2005. Arsénico en aguas : origen , movilidad y tratamiento, Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. Rio Cuarto.

Galindo, G., Sainato, C., Gimeno, D., Pomposiello, M.C., 2002. Natural and anthropogenic features influencing water quality in NE Buenos Aires, Argentina. Groundw. Hum. Dev. 300-309.

Galindo, M.C., Vece, M.B., Perondi, M.E., Monserrat Ar??oz, M., García, G., Hidalgo, M.D. V, Apella, M.C., Blesa, M.A., 2001. Chemical behavior of the Salí River, Province of Tucumán, Argentina. Environ. Geol. 40, 847-853.

García, M.G., Borgnino, L., Bia, G., Depetris, P.J.J., 2014. Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). Int. J. Environ. Heal. 7, 41.

García, M.G., Sracek, O., Fernández, D.S., Hidalgo, M.D.V., 2006. Factors affecting arsenic concentration in groundwaters from Northwestern Chaco-Pampean Plain, Argentina. Environ. Geol. 52, 1261-1275.

García Martínez, B., Carbone, M.E., Piccolo, C., Perillo, G.M.E., 2008. Incidencia de la variabilidad hidrológica en la morfología de cauces del Arroyo Claromecó (Buenos Aires, Argentina). Geographicalia 54, 61-83.

Gentile, R.O., 2014. Geología superficial en el sector del sitio arqueológico Arroyo Seco 2. Estado actual las Investig. en el sitio Arqueol. Arroyo Seco 2 (Partido Tres Arroyos, Prov. Buenos Aires, Argentina) 29-56.

German, C.R., Seyfried Jr, W.E., 2014. Hidrothermal processes, en: Holland, H.K., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsierver Ltd., Amsterdam, pp. 191-234.

Ghazi, S., Mountney, N.P., 2009. Facies and architectural element analysis of a meandering fluvial succession: The Permian Warchha Sandstone, Salt Range, Pakistan. Sediment. Geol. 221, 99-126.

Ghosh, A.K., Sarkar, D., Bhattacharya, P., Maurya, U.K., Nayak, D.C., 2006. Mineralogical study of some arsenic contaminated soils of West Bengal, India. Geoderma 136, 300-309.

Gibling, M.R., 2006. Width and Thickness of Fluvial Channel Bodies and Valley Fills in the Geological Record: A Literature Compilation and Classification. J. Sediment. Res. 76, 731-770.

Goldberg, S., 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 413.

Goldhaber, M.B., Lee, R.C., Hatch, J.R., Pashin, J.C., Treworgy, J., 2003. Role of large scale fluid-flow in subsurface arsenic enrichment, en: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), Arsenic in Groundwater. Kluwer Academic Publishers, pp. 127-164.

Gomez, M.L., Blarasin, M.T., Martínez, D.E., 2009. Arsenic and fluoride in a loess aquifer in the central area of Argentina. Environ. Geol. 57, 143-155.

Gómez Samus, M.L., Comerio, M., Boff, L.D., Montes, M.L., Ontivero, P.E., Mercader, R.C., Bidegain, J.C., 2017. Minerales con hierro en arcillas vinculadas a la ingresíon marina holocena en la llanura costera del estuario del río de la plata (Argentins): implicancias paleoambientales. Lat. Am. J. Sediment. Basin Anal. 24, 1-23.

González, M.., 1997. Diagnóstico Ambiental de la Provincia de Buenos Aires. Tomo I, Banco Prov. ed.

González, M.A., 1997. Diagnostico Ambiental de la Provicnia de Buenos Aires. Banco de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires.

Gonzalez Bonorino, F., 1965. Mineralogía de la fracciones arcillas y limo del pamepano en el area de la ciudad de Buenos Aires y su significado estratigráfico y sedimentológico. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 20, 67-148.

Goodbred, S.L., Kuehl, S.A., 2000a. The significance of large sediment supply, active tectonism, and eustasy on margin sequence development: Late Quaternary stratigraphy and evolution of the Ganges-Brahmaputra delta. Sediment. Geol. 133, 227-248.

Goodbred, S.L., Kuehl, S.A., 2000b. Enormous Ganges-Brahmaputra sediment dischange during strengthened early Holocene monsoon. Geology 28, 1083-1086.

Goudie, A.S., 1973. Duricrusts in tropical and subtropical landscapes.Clarendon press, pp.174

Grimes, D.J., Ficklin, W.H., Meier, A.L., McHugh, J.B., 1995. Anomalous gold, antimony, arsenic, and tungsten in ground water and alluvium around disseminated gold deposits along the Getchell Trend, Humboldt County, Nevada. J. Geochemical Explor. 52, 351–371.

Groeber, P., 1945. Las aguas surgentes y semisurgentes del norte de la Provincia de Buenos Aires. Revísta La Ing. XLIX, 371-387.

Grondona, M.F., 1975. Ríos del Sur de la provincia de Buenos Aires, Coni. ed, GAEA Geografía de la República Argentina. Buenos Aires.

Guillot, S., Charlet, L., 2007. Hazardous Substances and Environmental Bengal arsenic , an archive of Himalaya orogeny and paleohydrology Bengal arsenic , an archive of Himalaya orogeny and paleohydrology. J. Environ. Sci. Heal. 37-41.

Halim, M.A., Majumder, R.K., Oda, K., Hiroshiro, Y., Sasaki, K., Jinno, K., 2009. Assessment of

processes controlling the geochemical constituents in deep groundwater of Bangladesh with spatial variability on arsenic and boron enrichment, en: International Symposium on Earth Science and Technology. Cooperative International-Network for Earth Science and Technology, Fukuoka.

Handley, K.M., McBeth, J.M., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Wincott, P.L., Polya, D. a., Lloyd, J.R., 2013. Effect of iron redox transformations on arsenic solid-phase associations in an arsenic-rich, ferruginous hydrothermal sediment. Geochim. Cosmochim. Acta 102, 124-142.

Haque, S., Ji, J., Johannesson, K.H., 2008. Evaluating mobilization and transport of arsenic in sediments and groundwaters of Aquia aquifer, Maryland, USA. J. Contam. Hydrol. 99, 68-84.

Harrington, H.J., 1970. Las sierras Australes de Buenos Aires, Republica Argentina cadena aulacogénica. Rev. la Asoc. Geológica Argentina1 XXV, 151-181.

Hattori, K.É.H., Clarke, D.B.A., 2002. Selenium , Tellurium , Arsenic and Antimony Contents of Primary Mantle Sulfides 40, 637-650.

HAY, R.L., 1966. Zeolites and Zeolitic Reactions in Sedimentary Rocks. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 85, 1-122.

Hay, R.L., Reeder, R.J., 1978. Calcretes of Olduvai Gorge and the Ndolanya Beds of northern Tanzania. Sedimentology 25, 649-673.

He, Y.T., Fitzmaurice, A.G., Bilgin, A., Choi, S., O'Day, P., Horst, J., Harrington, J., James Reisinger, H., Burris, D.R., Hering, J.G., 2010. Geochemical processes controlling arsenic mobility in groundwater: A case study of arsenic mobilization and natural attenuation. Appl. Geochemistry 25, 69-80.

Heiken, G., Wohletz, K., 1985. Volcanic Ash. University of California Press, London.

Heil, C.W., King, J.W., Zárate, M.A., Schultz, P.H., 2010. Climatic interpretation of a 1.9 Ma environmental magnetic record of loess deposition and soil formation in the central eastern Pampas of Buenos Aires, Argentina. Quat. Sci. Rev. 29, 2705-2718.

Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on Ignition as a Method for Estimating Organic and Carbonate Content in Sediments : Reproducibility and Comparability of Results. J.

Paleolimnol. 25, 101-110.

Henke, K.R., 2009. Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment, Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment.

Holland, H.K., Turekian, K.K., 2014. Tratease of Geochemistry.

Hopenhayn-Rich, C., Biggs, M.L., Smith, a H., 1998. Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba, Argentina. Int. J. Epidemiol. 27, 561-9.

Hudson-Edwards, K.A., Houghton, S.L., Osborn, A., 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. Trends Anal. Chem. 23, 745-752.

Hudson-Edwards, K. a., Archer, J., 2012. Geochemistry of As-, F- and B-bearing waters in and around San Antonio de los Cobres, Argentina, and implications for drinking and irrigation water quality. J. Geochemical Explor. 112, 276-284.

Imbellone, P.A., Ferrer, J.A., 1980. Naturaleza de los materiales constituyentes de Haplargides y Paleargides de la cuenca del rio Santa Cruz, en: Actas 9na Reunión Arentina de la Ciencia del Suelo. Entre Rios, pp. 941-953.

Imbellone, P.A., Gimnez, J.E., 1998. Parent materials, buried soils and gragipans in Northwestern Buenos Aires Province, Argentina. Quat. Int. 51/52, 115-126.

Imbellone, P.A., Teruggi, M.E., 1993. Paleosols in loess deposits of the argentine pampas. Quat. Int. 17, 49-55.

Iriondo, M.H., 1997. Models of Deposition of Loess and Loessoids in the Upper Quaternary of South America. J. South Am. Earth Sci. 10, 71-80.

Iriondo, M.H., Krohling, D.M., 2009. From Buenos Aires to Santa Fe: Darwins pbservations and modern knowledge. Rev. la Asoc. Geol. Argentina 64, 109-123.

Iriondo, M.H., Krohling, D.M., 2008. Cambios ambientales en la cuenca del río Uruguay desde dos millones de años hasta el presente, Universidad Nacional del Litoral, Sante Fe, Argentina.

Iriondo, M.H., Kröhling, D.M., 2007. Non-classical types of loess. Sediment. Geol. 202, 352-368.

Isla, F., 2012. Highstands of the sea level and the speciation of the coastal communities: oportunities for the new territories in southern South America. Boletín Biodivers. Chile 62, 48-62.

Isla, F.I., Cortizo, L.C., Schnack, E.J., 1996. Pleistocene and Holocene beaches and estuaries along the Southern Barrier of Buenos Aires, Argentina. Quat. Sci. Rev. 15, 833-841.

Isla, F.I., Rutter, N.W., Zarate, M.A., 2000. La transgresón belgranense en Buenos Aires. Una revisión a cien años de su definicion. Rev. Cuaternario y Ciencias Ambient. Publicació, 3-14.

Jung, H.B., Zheng, Y., Rahman, M.W., Rahman, M.M., Ahmed, K.M., 2015. Redox zonation and oscillation in the hyporheic zone of the Ganges-Brahmaputra-Meghna Delta: Implications for the fate of groundwater arsenic during discharge. Appl. Geochemistry 63, 647-660.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants, New York.

Kay, J.T., Conklin, M.H., Fuller, C.C., O'Day, P.A., 2001. Processes of nickel and cobalt uptake by a manganese oxide forming sediment in Pinal Creek, Globe mining district, Arizona. Environ. Sci. Technol. 35, 4719-4725.

Kelly, W.R., Holm, T.R., Wilson, S.D., Roadcap, G.S., 2005. Arsenic in glacial aquifers: Sources and geochemical controls. Ground Water 43, 500-510.

Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond, H.F., 2001. Validation of an Arsenic Seqential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. Environ. Sci. Technol. 35, 2778-2784.

Khadkikar, a. S., Merh, S.S., Malik, J.N., Chamyal, L.S., 1998. Calcretes in semi-arid alluvial systems: formative pathways and sinks. Sediment. Geol. 116, 251-260.

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B., Rubel, F., 2006. World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. Meteorol. Zeitschrift 15, 259-263.

Kraglievich, J.L., 1952. El perfil geológico de Chapadmalal y Miramar, provincia de Bue- nos Aires. Rev. del Mus. Mar del Plata 1, 8-37.

Kraglievich, L., 1953. La llanura bonaerense a través de un perfil geológico. Rev. Mundo Atómico 14, 88-99.

Kraus, M.J., Aslan, A., 1993. Eocene hydromorphic paleosols: significance for interpreting ancient floodplain processes. J. Sediment. Petrol. 63, 453-463.

Kuhn, P., Aguilar, J., Miedema, R., 2010. Textural pedofeatures and related horizons, en: Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F. (Eds.), Interpretation of micromorphological features of sils and regoliths. Elsiever, Oxford, pp. 217-250.

Langmuir, D., Mahoney, J., Rowson, J., 2006. Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO4 ?? 2H2O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2942-2956.

Lerda, D.E., Prosperi, C.H., 1996. Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero (Cordoba, Argentina). Water Res. 30, 819-824.

Li, S., Wang, M., Yang, Q., Wang, H., Zhu, J., Zheng, B., Zheng, Y., 2012. Enrichment of arsenic in surface water, stream sediments and soils in Tibet. J. Geochemical Explor.

Limbozzi, F., 2011. Elementos traza en el agua subterránea. Rol de la zona no saturada como fuente de aporte de Flúor. Universidad Nacional del Sur.

Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J., 2010. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. Environ. Pollut. 158, 1105-18.

Litter, M.I., Pérez Carrera, A., Morgada, M.E., Ramos, O., Quintanilla, J., Fernández Cirelli, A., 2008. Formas presentes de arsénico en agua y suelo, en: Bundshuh, J., Pérez Carrera, A., Litter, M.I. (Eds.), Distribución del Arsénico en las Regiones Ibérica e Iberoamericana. Argentina, pp. 5-32.

Liutkus, C.M., Wright, J.D., Ashley, G.M., Sikes, N.E., 2005. Paleoenvironmental interpretation of lake-margin deposits using δ 13C and δ18O results from early Pleistocene carbonate rhizoliths, Olduvai Gorge, Tanzania. Geology 33, 377-380.

Llambias, E., Prozzi, C.R., 1975. Ventania, en: VI Congreso Geológico Argentino, Relatorio. Buenos Aires, pp. 79-101.

López Julián, P.L., Mandado Collado, J.M., 2002. Extracciones quimicas secuenciales de metales pesados. Aplicacion en ciencias geologicas; Estud. Geol 58, 133-144.

Lowers, H. a., Breit, G.N., Foster, A.L., Whitney, J., Yount, J., Uddin, M.N., Muneem, A.A., 2007.

Arsenic incorporation into authigenic pyrite, Bengal Basin sediment, Bangladesh. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 2699-2717.

Machette, M.N., 1985. Calcic soils of the southwestern United States. Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 203, 1-21.

Mack, G.H., James, W.C., Monger, H.C., 1993. Classification of paleosols. Geol. Soc. Am. Bull. 105, 129-136.

Maest, A.S., Pasilis, S.P., Miller, L.G., 1992. Redox geochemistry of arsenic and iron in Mono Lake, California, USA., en: Kharaka, Y., Maest, A.S. (Eds.), Water-rock Interaction. A. A. Balkema, Rotterdam, pp. 507-511.

Malumián, N., Suriano, J.M., Cobos, J.C., 1998. La Formación Barranca Final en su localidad tipo. Mioceno, cuenca del Colorado, en: 10° Congreso Latinoamericano de Geología y 6° Congreso Nacional de Geología Económica. pp. 125-130.

Mandelbrot, B.B., Pfeifer, P., Biham, O., Lidar, D.A., Avnir, D., 1998. Is Nature fractal. Science, 80, 279-783.

Mann, A.W., Horwitz, R.C., 1979. Groundwater calcrete deposits in Australia: some observations from Western Australia. J. Geol. Soc. Aust.

Manning, B.A., Goldberg, S., 1996a. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. Clays Clay Miner. 44, 609-623.

Manning, B.A., Goldberg, S., 1996b. Modeling Competitive Adsorption of Arsenate with Phosphate and Molybdate on Oxide Minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. 60, 121.

Marengo, H.G., 2006. Micropaleontología y estratigrafía del Mioceno marino de la Argentina: las trnasgresiones de Laguna Paiva y del «Entrerriense-Paranense». Universidad de Buenos Aires.

Martínez, G.A., Quiroz Londoño, O.M., Martinez, D.E., Massone, H.E., Farenga, M., Grondona, S., 2011. Control tectónico en la evolución del relieve de la llanura Interserrana bonaerense, en: XVIII Congreso Geológico Argentino Actas en CD. Nequen.

Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol. 25, 1414-

1419.

Matschullat, J., 2000. Arsenic in the geosphere - A review. Sci. Total Environ. 249, 297-312.

Medus, M., Mariño, E., Schulz, C.J., 2005. Variación temporal de los contenidos de arsénico en la batería de pozos que abastece a General Pico, La Pampa, Argentina. En: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), II SEMINARIO HISPANO-LATINOAMERICANO SOBRE TEMAS ACTUALES DE HIDROLOGIA SUBTERRANEA IV CONGRESO HIDROGEOLOGICO ARGENTINO. Rio Cuarto, pp. 73-82.

Miall, A.D., 2014. Fluvial Depositional Systems. Springer International Publishing.

Miall, A.D., 2006. The Geology of Fluvial Deposits, 4.ª ed. Springer, Berlin.

Miall, A.D., 1985. Architectural-element analysis: A new method of facies analysis applied to fluvial deposits. Earth-Science Rev. 22, 261-308. doi:10.1016/0012-8252(85)90001-7

Miall, A.D., 1977. A review of the braided river depositional environment. Earth-Sciences Rev. 13, 1-62.

Miall, A.D., 1978. Lithofacies types and vertical profile models in braided river deposits: a summary. Fluv. Sedimentol. 5, 597-600.

Monteverde, A., 1938. Nuevos yacimiento de material petreo en Gonzalez Chávez. Rev. Minera VIII, 111.

Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals,. Oxford Univ. Press. Oxford, New York 373.

Moral, F., Cruz-Sanjulián, J.J., Olías, M., 2008. Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain). J. Hydrol. 360, 281-296.

Morimoto, N., 1988. Nomenclature of Pyroxenes. Mineral. Petrol. 39, 55-76.

Moscariello, A., 2005. Exploration potential of the mature Southern North Sea basin margins: some unconventional plays based on alluvial and fluvial fan sedimentation models, en: Doré, A.G., Vining, B.A. (Eds.), Petroleum Geology:North-West EuropeandGlobal Perspectives—Proceedingsof the 6th Petroleum Geology Conference. Geological Society, London, pp. 595-605.

Mount, J.F., Cohen, A.S., 1984. Petrology and Geochemisitry of rhizoliths from plio-pleistocene fluvial and marginal lacustrine deposits, east lake terkana, kenya. J. Sediment. Petrol. 54, 0263-0275.

Muñoz, M.A., Buitron, E.B., de Ormaechea, J.A., 2005. Remocion de arsénico y flúor. Estudio de un caso en la localidad de Eduardo Castex – La Pampa, en: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), II SEMINARIO HISPANO-LATINOAMERICANO SOBRE TEMAS ACTUALES DE HIDROLOGIA SUBTERRANEA IV CONGRESO HIDROGEOLOGICO ARGENTINO. Rio Cuarto, pp. 157-166.

Murphy, W.M., Pabalan, R.T., Prikryl, J.D., Goulet, C.J., 1996. Reaction kinetics and thermodynamics of acqueous dissolution and growth of analcime and Na-Clinoptilolite at 25C. Am. J. Sci. 296, 128-186.

Murray, J., Nordstrom, D.K., Dold, B., Kirschbaum, A.M., 2013. Distinguishing potential sources for As in groundwater in Pozuelos Basin , Puna region Argentina 3-4.

Nabel, P.E., Pereyra, F.X., 2002. El paisaje natural bajo las calles de Buenos Aires. Editorial Eudeba, Buenos Aires.

Nanson, G.C., Croke, J.C., 1992. A genetic classification of floodplains. Geomorphology 4, 459-486.

Navoni, J.A., Pietri, D. De, Garcia, S., Lepori, C.V., 2012. Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de 31, 1-8.

Newman, D.K., Ahmann, D., Morel, F.M.M., 1998. A brief review of microbial arsenate respiration. Geomicrobiol. J. 15, 255-268.

Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C., Rusansky, J.E., 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. Sci. Total Environ. 429, 36-56.

Nicolli, H.B., Bundschuh, J., García, J.W., Falcón, C.M., Jean, J.-S., 2010. Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates - evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). Water Res. 44, 5589-604.

Nicolli, H.B., García, J.W., Falcón, C.M., Smedley, P.L., 2012. Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Salí River Basin, Tucumán Province, Argentina. Environ. Geochem. Health 34, 251-62.

Nicolli, H.B., O'Connor, T.E., Suriano, J.M., Koukharsky, M.M.L., Gomez Peral, M.A., Bertini, A., 1985. Geoquímica del arsénico y de otros oligoelementos en aguas subterráneas de la llanura sudoriental de la Provincia de Córdoba. Miscelanea 71, 1-112.

Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gomez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.A., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, province of Cordoba, Argentina. Environ. Geol. Water Sci. 14, 3-16.

Nicolli, H.B., Tineo, A., Falcón, C.M., García, J.W., Merino, M.H., Etchichury, M.C., Alonso, M.S., Tofalo, O.R., 2009. Hydrogeochemistry of arsenic in groundwaters from Burruyacú basin, Tucumán Province, Argentina, en: Bundschuh, J., Armienta, M.A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Mukherjee, A.B. (Eds.), Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Balkema Publishers, Leiden, Países Bajos, pp. 47-59.

Nieva, N.E., Borgnino, L., Locati, F., García, M.G., 2016. Mineralogical control on arsenic release during sediment-water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. Sci. Total Environ. 550, 1141-1151.

Nimick, D.A., Moore, J.N., Dalby, C.E., Savka, M.W., 1998. The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming. Water Resour. Res. 34, 3051-3067.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2000. Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain California. Environ. Sci. Technol. 34, 254-258.

Nordstrom, D.K., Campbell, K.M., 2013. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes, 2.ª ed, Treatise on Geochemistry: Second Edition. Published by Elsevier Inc.

Nordstrom, D.K., Wilde, F.D., 2005. Reduction- 6.5 Oxidation Potential (Electrode Method) 2, 1-20.

North, C.P., Davidson, S.K., 2012. Unconfined alluvial flow processes: Recognition and interpretation of their deposits, and the significance for palaeogeographic reconstruction. Earth-Science Rev. 111, 199-223.

Oelkers, E.H., 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass

dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 3703-3719.

Orgeira, M.J., Compagnucci, R.H., 2006. Correlation between paleosol-soil magnetic signal and climate. Earth, Planets Sp. 58, 1373-1380.

Orgeira, M.J., Valencio, D.A., 1984. Estudio paleomagnético de los sedimentos asignados al cenozoico tardío aflorantes en la Barranca de los lobos, provincia de Buenos Aires, en: 9° Congreso Geológico Argentino, Actas 4. p. 162-173.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K., Hammer, U.T., 1983. Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 644-648.

Othax, N., Peluso, F., Castelain, J.G., Rodríguez, L., Dubny, S., 2013. Riesgo sanitario integrado por sustancias presentes en recursos hídricos de Tres Arroyos , Argentina. Acta Bioquímica Clínica Latinoam. 47, 681-692.

Pal, T., Mukherjee, P.K., Sengupta, S., 2002. Nature of arsenic pollutants in groundwater of Bengal basin - A case study from Baruipur area, West Bengal, India. Curr. Sci. 82, 554-561.

Panigatti, J.L., 2010. Argentina: 200 años, 200 suelos, INTA. ed. Buenos Aires.

Paoloni, J.D., Sequeira, M.E., Fiorentino, C.E., 2005. Mapping of arsenic content and distribution in groundwater in the southeast Pampa, Argentina. J. Environ. Health 67, 50-3.

Pardiñas, U.F.J., Gonzales, M., 1986. Vertebrados de edad mamifero Montehermosense en el Partido de Gral. La Madrid, provincia de Buenos Aires, Republica Argentina, en: III Jornadas Argentinas de Paleontología de Vertebrados, Resumenes. Buenos Aires, p. 13.

Pascual, R., 1961. Un nuevo Cardiomyinae (rodentia, caviidae) de la Formación Arroyo Chasicó (Plioceno Inferior) de la provincia de Buenos Aires. Ameghiniana 2, 61-72.

Pascual, R., Ortega Hinojosa, E.J., Gondar, D., Tonni, E.P., 1965. Las Edades del Cenozoico mamalífero de la Argentina, con especial atención a aquellas del territorio bonaerense. An. la Com. Investig. Científicas la Prov. Buenos Aires. 6, 165-193.

Pedersen, H.D., Postma, D., Jakobsen, R., 2006. Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 4116-4129.

Peluso, F., Othax, N., 2011. Riesgo sanitario por sustancias tóxicas en aguas superficiales de

Tres Arroyos , R esumo 45, 311-321.

Peluso, F., Othax, N., Gonzalez Castelain, J., Dubny, S., 2014. Applying Health Risk Analysis to Assess the Chemical Quality of Water for Recreational Bathing: The Case of Tres Arroyos Creek, Buenos Aires, Argentina. Hum. Ecol. Risk Assess. 20, 45-68.

Plant, J.A., Bone, J., Voulvoulis, N., Kinniburgh, D.G., Smedley, P.L., Fordyce, F.M., Klinck, B., 2014. Arsenic and Selenium, en: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier Ltd, Amsterdam, pp. 14-33.

Politis, G.G., Gutierrez, M.A., Rafuse, D.J., Blasi, A., 2016. The arrival of Homo sapiens into the Southern Cone at 14,000 years ago. PLoS One 11, 1-27.

Polizzotto, M.L., Harvey, C.F., Li, G., Badruzzman, B., Ali, A., Newville, M., Sutton, S., Fendorf, S., 2006. Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments. Chem. Geol. 228, 97-111.

Polizzotto, M.L., Kocar, B.D., Benner, S.G., Sampson, M.L., Fendorf, S., 2008. Near-surface wetland sediments as a source of arsenic release to ground water in Asia. Nat. Lett. 454, 505-508.

Postma, D., Larsen, F., Minh Hue, N.T., Duc, M.T., Viet, P.H., Nhan, P.Q., Jessen, S., 2007. Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: Controlling geochemical processes and reactive transport modeling. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 5054-5071.

Postma, D., Larsen, F., Thai, N.T., Trang, P.T.K., Jakobsen, R., Nhan, P.Q., Long, T.V., Viet, P.H., Murray, A.S., 2012. (Supplement) Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age. Nat. Geosci. 5, 656-661.

Prado, J.L., Cerdeño, E., Roig-Juñent, S., 1998. The giant rodent Chapalmatherium from the Pliocene of Argentina: New remains and taxonomic remarks on the family Hidrochoeridae. J. Vertebr. Paleontol. 18(4) 18, 788-798.

Prieto, A.R., Romero, M.V., Vilanova, I., Bettis, E.A., Espinosa, M.A., Haj, A.E., Gómez, L., Bruno, L.I., 2014. A multi-proxy study of Holocene environmental change recorded in alluvial deposits along the southern coast of the Pampa region, Argentina. J. Quat. Sci. 29, 329-342.

Puntoriero, M.L., Volpedo, A. V., FernÃ¡ndez Cirelli, A., 2014. Arsenic, Fluoride, and Vanadium

in surface water (ChasicÃ^{3} Lake, Argentina). Front. Environ. Sci. 2, 2-6.

Pyrcz, M.J., 2003. A Review of Some Fluvial Styles. Cent. Comput. Geostatistics 1-25.

Quiroz Londoño, O.M., Martínez, D.E., Dapeña, C., Massone, H., 2008. Hydrogeochemistry and isotope analyses used to determine groundwater recharge and flow in low-gradient catchments of the province of Buenos Aires, Argentina. Hydrogeol. J. 16, 1113-1127.

Rabassa, J., 1973. Geologia superficial en la hoja «sierras de Tandil», prov de Buenos Aires. Lemit.

Raigemborn, M.S., Gómez-Peral, L.E., Krause, J.M., Matheos, S.D., 2014. Controls on clay minerals assemblages in an early paleogene nonmarine succession: Implications for the volcanic and paleoclimatic record of extra-andean patagonia, argentina. J. South Am. Earth Sci. 52, 1-23.

Ramos, A., Sopeña, A., Perez-Arlucea, M., 1986. Evolution of Buntsandstein fluvial sedimentation in the Northwest Iberian ranges (Central Spain). Sediment. Petrol. 56, 862-875.

Ramos, V.A., Kostadinoff, J., 2005. La cuenca de Claromecó, en: de Barrio, R.E., Etcheverry, R.O., Caballé, M.F., Llambías, E. (Eds.), Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. La Plata, pp. 473-480.

Ramos, V. a, 1999. Las provincias geológicas del Territorio Argentino, en: Geología Argentina. SEGEMAR, pp. 41-96.

Ravenscroft, P., Brammer, H., Richards, K., 2009. Arsenic Pollution: A Global Synthesis, Arsenic Pollution: A Global Synthesis.

Ravenscroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Burren, M., Perrin, J., 2005. Arsenic in groundwater of the Bengal Basin, Bangladesh: Distribution, field relations, and hydrogeological setting. Hydrogeol. J. 13, 727-751.

Raychowdhury, N., Mukherjee, A., Bhattacharya, P., Johannesson, K., Bundschuh, J., Sifuentes, G.B., Nordberg, E., Martin, R.A.R.A., Storniolo, A. del 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. J. Hydrol. 518, 300-316.

Reig, O., 1957. Diagnosis previas sobre los marsupiales de la Formación Arroyo Chasicó. Ameghiniana 1, 27-31.

Reza, a H.M.S., Jean, J.-S., Lee, M.-K., Liu, C.-C., Bundschuh, J., Yang, H.-J., Lee, J.-F., Lee, Y.-C., 2010. Implications of organic matter on arsenic mobilization into groundwater: evidence from northwestern (Chapai-Nawabganj), central (Manikganj) and southeastern (Chandpur) Bangladesh. Water Res. 44, 5556-74.

Ricci Lucchi, M., Fiorini, F., Colalongo, M.L., Curzi, P.V., 2006. Late-Quaternary paleoenvironmental evolution of Lesina lagoon (southern Italy) from subsurface data. Sediment. Geol. 183, 1-13.

Rieu, M., Sposito, G., 1991. Fractal Fragmentation, Soil Porosity, and Soil Water Properties: I. Theory. Soil Sci. Soc. Am. J. 55, 1231-1238.

Rittle, K.A., Drever, J.I., Colberg, P.J.S., 1995. Precipitation of Arsenic during Bacterial Sulfate Reduction. Geomicrobiol. J. 13, 1-11.

Rolleri, E.O., 1975. Provincias geológicas bonaerenses, en: Geología de la Provincia de Buenos Aires. 6° Congreso Geológico Argentino, Relatorio. pp. 29-54.

Rosso, J.J., Puntoriero, M.L., Troncoso, J.J., Volpedo, A. V., Fernández Cirelli, A., 2011a. Occurrence of fluoride in arsenic-rich surface waters: A case study in the Pampa Plain, Argentina. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 87, 409-413.

Rosso, J.J., Troncoso, J.J., Fernández Cirelli, A., 2011b. Geographic distribution of arsenic and trace metals in lotic ecosystems of the Pampa Plain, Argentina. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 86, 129-32.

Rowe, H., Hughes, N., Robinson, K., 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. Chem. Geol. 324-325, 122-131.

Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust, en: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. pp. 1-51.

Ruocco, M., 1989. A 3 Ma paleomagnetic record of coastal continental deposit in Argentina. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 72, 105-113.

Rust, B.R., Jones, B.G., 1986. The Hawkesbury Sandstone South of Sydney, Australia: Triassic Analogue for the Deposit of a Large, Braided River. J. Sediment. Petrol. 57, 222-233.

Ruttenberg, K.C.., 1992. Development of a Sequential Extraction Method for Different Forms of Phosphorus in Marine Sediments. Limnol. Oceanogr. 37, 1460-1482.

Saunders, J. a., Lee, M.-K., Shamsudduha, M., Dhakal, P., Uddin, A., Chowdury, M.T., Ahmed, K.M., 2008. Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic groundwaters. Appl. Geochemistry 23, 3205-3214.

Sayyed, J.A., Bhosle, A.B., 2011. Analysis of Chloride, Sodium and Potassium in Groundwater Samples of Nanded City in Mahabharata, India. Eur. J. Exp. Bio. 1, 74-82.

Schokker, J., Koster, E. a., 2004. Sedimentology and facies distribution of Pleistocene cold-climate aeolian and fluvial deposits in the Roer Valley Graben(southeastern Netherlands). Permafr. Periglac. Process. 15, 1-20.

Schultz, P.H., Zárate, M.A., Hames, W., Camilion, M.C., King, J., 1998. A 3.3-Ma Impact in Argentina and Possible Consequences. Science (80-.). 282, 2061-2063.

Schulz, C.J., Castro, E.C., Mariño, E., 2005. Presencia de arsénico en las aguas subterráneas de La Pampa. En: Galindo, G., Fernández Turiel, J.L., Parada, M.A., Gimeno Torrente, D. (Eds.), II Seminario Hispano-Latinoamerica sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrológico Argentino. Rio Cuarto, pp. 53-62.

Seddique, A.A., Masuda, H., Mitamura, M., Shinoda, K., Yamanaka, T., Itai, T., Maruoka, T., Uesugi, K., Ahmed, K.M., Biswas, D.K., 2008. Arsenic release from biotite into a Holocene groundwater aquifer in Bangladesh. Appl. Geochemistry 23, 2236-2248.

Sengupta, S., Mukherjee, P.K., Pal, T., Shome, S., 2004. Nature and origin of arsenic carriers in shallow aquifer sediments of Bengal Delta, India. Environ. Geol. 45, 1071-1081.

Shamsudduha, M., Uddin, A., 2007. Quaternary shoreline shifting and hydrogeologic influence on the distribution of groundwater arsenic in aquifers of the Bengal Basin. J. Asian Earth Sci. 31, 177-194.

Shamsudduha, M., Uddin, a, Saunders, J. a, Lee, M.-K., 2008. Quaternary stratigraphy, sediment characteristics and geochemistry of arsenic-contaminated alluvial aquifers in the Ganges-Brahmaputra floodplain in central Bangladesh. J. Contam. Hydrol. 99, 112-36.

Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ. Int. 35, 743-59.

Sheldon, N.D., Tabor, N.J., 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. Earth-Science Rev. 95, 1-52.

Sheppard, R. a., Hay, R.L., 2001. Formation of Zeolites in Open Hydrologic Systems. Rev. Mineral. Geochemistry 45, 261-275.

Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., Tudino, M., 2013. Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. Appl. Geochemistry 39, 43-48.

Sims, K.W.W., Newsom, H.E., Gladney, E.S., 1990. Chemical fractionation during formation of the Earth's core and continental crust: Clues from As, Sb, W, and Mo, en: Newsom, H.E., Jones, J.H., Newson, J.H. (Eds.), Origin of the Earth. Oxford University Press., Oxford, pp. 291-317.

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochemistry 17, 517-568.

Smedley, P.L., Knudsen, J., Maiga, D., 2007. Arsenic in groundwater from mineralised Proterozoic basement rocks of Burkina Faso. Appl. Geochemistry 22, 1074-1092.

Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D., Barros, A.J., Tullio, J.O., 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa , Argentina. Appl. Geochemistry 17, 259-284.

Smedley, P.L., Zhang, M., Zhang, G., Luo, Z., 2003. Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. Appl. Geochemistry 18, 1453-1477.

Smedley, P.L.P.L., Kinniburgh, D.G., Macdonald, D.M.J., Nicolli, H.B., Barros, A.J., Tullio, J.O., Pearce, J.M., Alonso, M.S.M.S., 2005. Arsenic associations in sediments from the loess aquifer of La Pampa, Argentina. Appl. Geochemistry 20, 989-1016.

Smith, N.D., Cross, T.A., Dufficy, J.P., R., C.S.R., 1989. Anatomy of an avulsion. Sedimentology 36, 1-23.

Sosa, N.N., Beilinson, E., Tomassini, R.L., Deschamps, C.M., Zárate, M.A., Funes, D., 2016. Nuevos aportes a la interpretación sedimentológica y paleoambiental de la Formación Monte Hermoso (Plioceno temprano) en su localidad tipo (Provincia de Buenos Aires, Argentina). Ameghiniana 53, 32.

Stacey, S.P., McLaughlin, M.J., Hettiarachchi, G.M., 2010. Fertilizer-Borne Trace Element Contaminants in Soils, en: Hooda, P. (Ed.), Trace Elements in Soils. Blackwell Publishing, pp. 135-148.

Stollenwerk, K.G., Breit, G.N., Welch, A.H., Yount, J.C., Whitney, J.W., Foster, A.L., Uddin, M.N., Majumder, R.K., Ahmed, N., 2007. Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. Sci. Total Environ. 379, 133-150.

Stoops, G., 2003. Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections. Soil Science Society of America, Madison.

Stoops, G., Marcelino, V., Mees, F., 2010. Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths. Elsevier Ltd., Amsterdam.

Sundby, B., Vale, C., Caçador, I., Catarino, F., Madureira, M.-J., Caetano, M., 1998. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: Mechanism and rate of formation. Limnol. Oceanogr. 43, 245-252.

Svendsen, J., Stollhofen, H., Krapf, C.B.E., Stanistreet, I.G., 2003. Mass and hyperconcentrated flow deposits record dune damming and catastrophic breakthrough of ephemeral rivers, Skeleton Coast Erg, Namibia. Sediment. Geol. 160, 7-31.

Szramek, K., Walter, L.M., McCall, P., 2004. Arsenic mobility in groundwater/surface water systems in carbonate-rich Pleistocene glacial drift aquifers (Michigan). Appl. Geochemistry 19, 1137-1155.

Tanner, W.F., 1991. 20. Application of suite statistics to stratigraphy and sea-level changes.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford.

Taylor, S.R., McLennan, S.M., McCulloch, M.T., 1983. Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 1897-1905.

Teruggi, M.E., 1957. The nature and origin of Argentine loess. J. Sediment. Res. 27, 322-332.

Teruggi, M.E., Andreis, R.R., 1963. Revisión de las Zeolitas con especial referencia a su importancia sedimentológica. Rev. la Asoc. Geológica Argentina 18, 95.

Thomas, M.F., 2003. Late Quaternary sediment fluxes from tropical watersheds. Sediment. Geol. 162, 63-81.

Thornton, I., Farago, M., 1996. The geochemistry of arsenic, en: Abernathy, C.O., Calderon, R., Chappel, W.R. (Eds.), Arsenic. Springer Netherlands, pp. 1-16.

Tomassini, R.L., Montalvo, C.I., Deschamps, C.M., Manera, T., 2013. Biostratigraphy and biochronology of the monte hermoso formation (early pliocene) at its type locality, buenos aires province, argentina. J. South Am. Earth Sci. 48, 31-42.

Tonello, M.S., Zárate, M.A., Mancini, M.V., 2002. Trazas radicales ferrosas en una secuencia aluvial del río Quequén Grande (Buenos Aires): Implicancias estratigráficas y ambientales. Ameghiniana 39, 163-174.

Torres, E., Auleda, M., 2013. A sequential extraction procedure for sediments affected by acid mine drainage. J. Geochemical Explor. 128, 35-41.

Uddin, A., Shamsudduha, M., Saunders, J. a. A., Lee, M.-K.K., Ahmed, K.M., Chowdhury, M.T.T., 2011. Mineralogical profiling of alluvial sediments from arsenic-affected Ganges–Brahmaputra floodplain in central Bangladesh. Appl. Geochemistry 26, 470-483.

Ure, A., Berrow, M., 1982. The elemental con- stituents of soils, en: Bowen, H.J.M. (Ed.), Environmental Geochemistry. Royal Society of Chemistry, London, pp. 94-203.

Usda, 2006. Claves para la Taxonomía de Suelos. Mdp.Edu.Ar, pp. 339.

Valenzuela Vásquez, L., Ramírez Hernández, J., 2004. Análisis del comportamiento del Flúor en el acuífero que abastece a Hermosillo, Sonora, México, en: XXXIII Congress IAH & 7^{o} Congress ALHSUD. Zacatecas.

Varni, M.R., Weinzettel, P.A., Usunoff, E., 2006. Hidrogeología del partido de Tres Arroyos, Provincia de Buenos Aires. Azul.

Vázquez, H., Ortolani, V., Rizzo, G., Bachur, J., Pidustwa, V., 1999. Arsénico en aguas subterráneas. Criterios para la adopción de límites tolerables. Doc. ENRESS 17.

Villalba, G., Blarasin, M., Villegas, M., 2005. Características hidrogeoquímicas, con énfasis en arsénico y flúor, en el área Vicuña Mackenna-Bañados del Tigre Muerto, Córdoba., en: Galindo, J.L., Fernández-Turiel, M.A., Parada, D., Gimeno, T. (Eds.), Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento.

Vizcaíno, S.F., Fariña, R.A., Zárate, M.A., Bargo, M.S., Schultz, P., 2004. Palaeoecological implications of the mid-Pliocene faunal turnover in the Pampean Region (Argentina). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 213, 101-113.

Voigt, D.E., Brantley, S.L., Hennet, R.J., 1996. Chemical fixation of arsenic in contaminated soils and. Appl. Geochemistry 2, 633-643.

Wanty, R.B., Goldhaber, M.B., 1992. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1471-1483.

Watson, E.B., Pasternack, G.B., Gray, A.B., Go??i, M., Woolfolk, A.M., 2013. Particle size characterization of historic sediment deposition from a closed estuarine lagoon, Central California. Estuar. Coast. Shelf Sci. 126, 23-33.

Watts, L., 1977. Pseudo-Anticlines and Other Structures in 2, 63-74.

Webster, J.G., Nordstrom, D.K., 2003. Geothermal arsenic, en: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), Arsenic in Groundwater. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 101-125.

Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., Nordstrom, D.K., Archer, D., 2003. Arsenic in Ground Water.

Welch, A.H., Westjohn, D.B., Helsel, D.R., Wanty, R.B., 2000. Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. Ground Water.

Wenthworth, C.K., 1922. A scale of grade and class term for sifting sediments. J. Geol. 30, 377-392.

Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. Anal. Chim. Acta 436, 309-323.

Wieder, M., Yaalon, D.H., 1982. Micromorphological fabrics and developmental stages of carbonate nodular forms related to soil characteristics. Geoderma 28, 203-220.

Wilkie, J. a., Hering, J.G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 107, 97-110.

World Health Organization, 2011. WHO guidelines for drinking-water quality., Fourth Edi. ed. WHO Press, Geneva.

Wright, V., Tucker, M., 1991. Calcretes. Blackwell Sci. Publ. 2, 352 pp.

Wright, W.P., 1990. A micromorphological classification of fossil and recent calcic and petrocalcic structures, en: Douglas, L.A. (Ed.), Soil Micromorphology: a basic and applied science. Elsiever, Amsterdam, pp. 401-407.

Xie, X., Wang, Y., Su, C., Liu, H., Duan, M., Xie, Z., 2008. Arsenic mobilization in shallow aquifers of Datong Basin: Hydrochemical and mineralogical evidences. J. Geochemical Explor. 98, 107-115.

Yeko Potratz, V., 1980. Groundwater geochemistry of the Ogallala aquifer in the Southern High Plains of Texas and Ne Mexico. Texas Tech University.

Yokoyama, Y., Tanaka, K., Takahashi, Y., 2012. Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 91, 202-219.

Younger, P.L., 2007. Groundwater in the EnvironmentL: an introduction. Blackwell Publishing, Padstow (UK).

Yrigoyen, M.R., 1975. Geología del subsuelo y plataforma continental. Relatorio de la Geología de la provincia de Buenos Aires, en: VI Congreso Geoló ogico Argentino. Buenos Aires, pp. 193-168.

Zack, A.L., 1980. Geochemistry of Fluoride in the Black Creek Aquifer System of Horry and Georgetown Counties, South Carolina and its Physiological Implications. Geol. Surv. Water-Supply 2067, 45p.

Zárate, M.A., 2005. El Cenozoico tardío continental de la provincia de Buenos Aires, en: R. E. de Barrio, R. O. Echeverri, M. F. Caballé, & E.L. (Ed.), Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. La Plata, pp. 139-149.

Zárate, M.A., 2003. Loess of southern South America. Quat. Sci. Rev. 22, 1987-2006.

Zárate, M.A., 1989. Estratigrafía y geología de los acantilados marinos comprendidos entre Playa San Carlos y Arroyo Chapadmalal. Universidad Nacional de La Plata.

Zárate, M.A., Blasi, A., 1993. Late Pleistocene-Holocene eolian deposits of the southern Buenos Aires province, Argentina: A preliminary model. Quat. Internat. 17, 15-20.

Zárate, M.A., Blasi, A., 1991. Late pleistocene and holocene loess deposits of the Southeastern Buenos Aires province, Argentina. GeoJournal 24, 211-220.

Zárate, M., Kemp, R. a., Espinosa, M., Ferrero, L., 2000. Pedosedimentary and palaeoenvironmental significance of a Holocene alluvial sequence in the southern Pampas, Argentina. The Holocene 10, 481-488.

Zarate, M., Rabassa, J., 2005. Geomorfología de la provincia de Buenos Aires, en: R. E. de Barrio, R. O. Echeverri, M. F. Caballé, & E.L. (Ed.), Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. La Plata, pp. 119-138.

Zavala, C., 1993. Estratigrafía de la Localidad de Farola Monte Hermoso (Plioceno-Reciente). Provincia de Buenos Aires, en: XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas, Tomo II. pp. 228-235.

Zavala, C., Navarro, E., 1993. Depósitos fluviales en la Formación Monte Hermoso (Plioceno inferior-medio). Provincia de Buenos Aires.pdf, en: XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas, Tomo II. pp. 236-244.

Anexo I:
Protocolos analíticos

I. Contador de partículas

La determinación de las fracciones granulométricas se realizó mediante un contador de partículas laser marca *Malvern*, modelo *MastersizerHydro 2000*.

El pretratamiento de las muestras incluye el tamizado con un tamiz de malla 2000 µc (nº10) para separar las fracciones granulométricas que superan este tamaño y que no pueden ser analizadas por el contador. Posteriormente se eliminan las sustancias cementantes y aglutinantes presentes mediante ácido acético al 5 % durante 24 horas (carbonato de calcio), agua destilada en una plancha a 95°C ± 5 °C (cloruros solubles) y peróxido (50 volúmenes) en una plancha a 95 °C ± 5 °C (sulfuros y materia orgánica).

Previa dispersión química y mecánica mediante hexametafosfato de Na, las muestras se ingresan al equipo y se analizan. El software en dotación con el equipo restituye los contenidos (en porcentaje) para cada fracción granulométrica.

II. Difracción de rayos X

Mediante esta técnica es posible obtener una evaluación semicuantitativa de la composición mineral en muestras de roca total (RT) y muestras de arcillas orientadas (AO) para la fracción menor a 4 µm.

La técnica consiste en una etapa de pretratamiento común para las muestras de RT y AO. En primera instancia, se secan a una temperatura de 50°C durante 24 horas; luego se muelen en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo impalpable. Una vez que se consigue la textura esperada, se guardan en envases de plástico rígido debidamente rotulados.

*Roca total (RT).*Luego del pretratamiento, las muestras se colocan en específicos discos portamuestra de acero inoxidable y se ingresan al equipo. La lectura de las muestras se realiza con una velocidad de registro de 2° Θ/min, con una constante de tiempo de 4 segundos y un intervalo de registro entre 5° y 80°.

Los archivos generados en la etapa de adquisición de datos son abiertos por *X'PertHighscore Plus*. Allí, los difractogramas se grafican directamente con el espaciado d (Å) de los planos que producen la reflexión. Este valor depende directamente de la relación establecida por la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2dsendθ$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del rayo X, d es el espaciado (Å) entre la familia de planos equivalentes y θ es el ángulo de difracción. Se visualizan, de tal manera, difractogramas de intensidad versus d.

Estos gráficos son luego estandarizados mediante la definición de la línea base y la identificación de los parámetros de ancho/profundidad de pico. La interpretación de los picos se realiza mediante la comparación de la intensidad y espaciado de los mismos en el difractograma con una base de datos (ICDD PDF-2/PDF-4). De las especies minerales reconocidas se consideraron solo aquellos que superaban una probabilidad de coincidencia de picos del 10%.

AO: la preparación de las muestras se ha realizado según la propuesta de Moore y Reynolds(1997). Para esto, las muestras se mezclan enérgicamente con agua destilada en cilindros de 25 ml. Luego de 20 minutos, tiempo estimado sobre la base de la ley de Stokes, se extraen mediante pipeteo 4ml de solución en alícuotas de 2 ml. De esta manera, se obtienen las fracciones inferiores a los 4 µm. Cada alícuota (2ml) de sobrenadante extractado se coloca en un portaobjetos de vidrio (2 vidrios portaobjetos por muestra) y se deja secar 24 horas. Con ellos se realizan tres tratamientos que se detallan a continuación:

- *Natural*: la muestra se inserta en el portamuestras del Difractómetro y se mide sin ulteriores procedimientos.
- *Glicolada*: una vez medida la Natural, se coloca el portaobjeto en un glicolador y se deja expuesto a los vapores de etilenglicol por 24 horas con el objetivo de hidratar las arcillas expansivas.
- *Calcinada*: se toma el segundo portaobjeto con la muestra secada anteriormente y se coloca en una mufla a 550°C durante 2 horas para que colapse la estructura cristalina de las arcillas expansivas y de la caolinita.

La lectura de las muestras se realizó con una velocidad de registro de 2° Θ/min, constante de tiempo de 4 segundos y un intervalo de registro definido para cada una, siendo:

- entre 2° y 32° para muestra natural
- entre 2° y 26° para muestra glicolada
- entre2° y 15° para muestra calcinada

La cuantificación de las diferentes especies minerales se realizó mediante estimación manual según Biscaye (1965). Para esto, se miden las áreas encerradas bajo los picos de las reflexiones (001) de la illita (001), caolinita (002), clorita (001), esmectita (001), ceolitas (001) e interestratificados de illita-esmectita (001) sobre el patrón de la precipitación natural. Se determinan así los porcentajes relativos de cada argilomineral dividiendo los valores de las áreas por un factor empírico como 1 (illita), 4 (esmectita) y 2 (caolinita y clorita); las ceolitas e interestratificados se multiplican por un factor 1.

III. Microscopía de barrido electrónico y microsonda

Con el fin de caracterizar morfológicamente y composicionalmente la fracción vítrea, se realizaron estudios de microscopía de barrido y microsonda (SEM-EDS)

A tal fin, se concentró mediante *picking* una cierta cantidad de vidrio volcánico procedente de sedimento de la cuenca del arroyo Claromecó. Las trizas vítreas fueron almacenadas y transportadas al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido (L.I.M.F.) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata. Allí, las trizas fueron colocadas en una cinta adhesiva de carbón y fueron sometidas a un baño superficial de oro por un tiempo aproximado de 50 segundos. Terminado el tratamiento, las muestras se analizaron con el microscopio electrónico *FEI Quanta 200 SEM* en modo de alto vacío (10^{-6} torr).

La caracterización química elemental de áreas específicas de las muestras se realizó mediante un espectroscopio de rayos X por dispersión de energía del tipo *EDAX Phonix 40*.

IV. Fluorescencia de Rayos X

La determinación de las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios en los sedimentos de la cuenca del arroyo Claromecó se realizó mediante un equipo de Fluorescencia de Rayos X (XRF) del tipo ThermoScientific® Niton® Analyzer XL3t ubicado en el Laboratorio de Geoquímica del Departamento de Geología de la Universidad Estatal de Kansas (Estados Unidos). Esta técnica es relativamente expeditiva y sencilla.

Inicialmente, las muestras se secan (100 °C por 24 h) y se muelen en mortero hasta conseguir un polvo muy fino y homogéneo. Luego, se toma una alícuota de sedimento no inferior a 30 g y se coloca en un cilindro de material plástico específico para ser medido por el equipo XRF. Cada cilindro contiene entonces una muestra particular, la cual se agita y se mide seis veces consecutivas con el objetivo de disminuir el error del método. Dado que el equipo

restituye una abundancia en peso por cada elemento analizado, se tuvo que convertir el peso (en gramos) de los elementos a los porcentajes relativos de óxido.

El equipo se calibra mediante un estándar propio del equipo tanto al inicio como al final de la sesión de análisis. Además, cada 10 mediciones, se mide un patrón (rtc-x-220) de composición química conocida y se verifican mediante las tablas composicionales propuestas por Rowe *et al.* (2012).

V. Perdida por Ignición (LOI)

Esta técnica permite estimar la concentración (en porcentaje) de componentes volátiles como agua, carbonatos, materia orgánica, sulfatos y sulfuros mediante la diferencia de peso que se genera por calcinación de la muestra que se pretende analizar. Esta técnica representa uno de los parámetros analíticos de mayor utilización en el campo de la geología. En el presente tesis doctoral se utilizó el protocolo propuesto por Heiri *et al*. (2001).

Para este tipo de ensayo se muelen en mortero las muestras hasta conseguir un polvo muy fino y homogéneo. Se toma una alícuota de aproximadamente2 g de cada muestra y se seca en estufa a 100 °C durante 24 horas. Luego, las alícuotas se ubican en crisoles previamente pesados y se vuelven a pesar una vez más con las muestras. Los crisoles se calientan en una mufla a 550 °C durante una hora. Luego, se retiran y, una vez enfriados, se vuelven a pesar. El primer valor de LOI_{550} es resultado del siguiente cálculo:

$$LOI_{550} = \left(\frac{PS_{100} - PS_{550}}{PS_{100}}\right) * 100$$

Donde PS_{100} y PS_{550} representa el peso de la muestra seca y fría calentada a 100 °C y a 550°C respectivamente.

Completado este paso se introducen las muestras en la mufla, esta vez a una temperatura de 950 °C durante una hora. Retiradas las muestras se vuelven a pesar. La diferencia de peso entre las tres etapas fue calculada mediante:

$$LOI_{950} = \left(\frac{PS_{550} - PS_{950}}{PS_{100}}\right) * 100$$

Donde PS_{950} representa el peso seco de la muestra seca y fría calentada a 950 °C.

VI. Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)

La determinación de elementos traza se realizó con un Espectrómetro de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) del tipo *Perkin Elmer NexIon 300X* ubicado *en* el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (UNLP-CONICET).

Inicialmente, las muestras de sedimentos son secadas (50 °C por 24 h) y liberadas de impurezas (*e.g.* raíces, ramitas y materiales no representativos). Posteriormente, se insertan 0,10000 g de muestra (perfectamente pesadas con balanza electrónica de 5 decimales) en bombas tipo *Savillex* y se atacan con 2 ml de HNO_3 concentrado de calidad pro-análisis. Se llevan las bombas a una estufa y se mantienen a la temperatura de 100 °C ± 5 °C durante 24 h. Luego de retirar las muestras de la estufa, se dejan enfriar y, una vez que alcanzan la temperatura ambiente, se les agrega 1,6 ml de HF más 0,4 ml de $HClO_4$ y se dejan nuevamente en estufa a 100 °C durante 48 h. Luego se procede a evaporar en plancha de calentamiento hasta casi a sequedad y se agrega 1 gota de $HClO_4$ dos veces-hasta lograr una evaporación total verificando que desaparezcan los humos blancos de $HClO_4$. Finalmente, cada remanente se disuelve en 1 ml de HNO_3 y se lleva al volumen final de 100 ml con agua desionizada (resistividad de *18*,2 $M\Omega \cdot cm^{-1}$).

Antes de analizar las muestras mediante el ICP-MS, es necesario optimizar y calibrar el equipo con una muestra de agua desionizada y acidificada con HNO_3 (1 %) junto con tres estándares multielemento (*Perkin Elmer Pure Plus*, ISO 9001) en tres concentraciones diferentes: 10, 20 y 100 ppb, también acidificados con HNO_3 (1 %). Con el objetivo de verificar el funcionamiento del equipo, se preparan 2 soluciones de muestras certificadas (en este caso Sco-1 y SGR-1 de USGS). Finalmente se prepara un blanco de los reactivos usados durante el procedimiento para ser analizado y sustraído a las concentraciones obtenidas para cada muestra.

El análisis se realiza manteniendo la relación CeO/Ce < 3 % y la relación 139 Ba^{+2}/138 Ba^{+} < 3 %.

VII. Microfluorescencia de Rayos X (µ-XRF)

Esta técnica se utiliza para generar un mapa de distribución espacial de determinados elementos investigados. Los análisis de µ-XRF se realizaron en 6 muestras de sedimento mediante un equipo del tipo *Bruker M4 TORNADO* instalado en el *Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti* de la *Universitá di Bari*. Allí, se realizaron 6 cortes delgados ultrapulidos, uno para cada muestra. Una vez realizada esta tarea, mediante el software del equipo, se escanean los cortes en áreas específicas (20 µ hasta 1 mm) donde se observan heterogeneidades que se pretende investigar (*e.g.* nódulos, rizolitos, litoclastos, minerales) y se genera un espectro con los elementos detectados. De esta manera se consigue una rápida estimación de los elementos que están en concentraciones por arriba del límite de detección del método.

VIII. Extracciones secuenciales

Las técnicas de extracción química secuencial se usan con el objetivo de determinar la especiación de elementos químicos que se pretende analizar en suelos, sedimentos o roca. Estas técnicas están constituidas por una serie de pasos o etapas donde el material solido es atacado por una serie de soluciones reactivas (extractantes) de fuerza creciente. El resultado es la disolución de fases minerales específicas por cada paso de extracción, desde las más lábiles a las más resistentes. De esta manera, es posible determinar los perfiles de especiación mineral, es decir, el reparto de los elementos traza entre las distintas fracciones de un sólido (López Julián y Mandado Collado, 2002). En la literatura existen varias propuestas metodológicas de extracción secuencial que difieren en el tipo de material y de elemento que se pretende investigar (Cao *et al*., 2009; Dietrich *et al*., 2016; Dold, 2003; Haque *et al.*, 2008; He *et al*., 2010; Keon *et al.*, 2001; Ruttenberg, 1992; Torres y Auleda, 2013; Wenzel *et al.*, 2001). Considerado este punto se decidió adoptar una metodología integrada que contemplara el análisis de As, Fe, Mn y Al en las siguientes fases minerales: iones solubles en agua (Dold, 2003), iones adsorbidos (Dold, 2003; Torres y Auleda, 2013), carbonatos y fracciones intercambiables (Torres y Auleda, 2013), óxidos amorfos de Fe^{3+} (Haque *et al.*, 2008; Keon *et al.*, 2001; Wenzel *et al.*, 2001), óxidos cristalinos de Fe^{3+} (Dold, 2003; Torres y Auleda, 2013; Wenzel *et al.*, 2001) y residuales (silicatos mayoritariamente, materia orgánica y sulfuros) (metodología propuesta en el protocolo analítico VI).

Se pesan aproximadamente 0,4 gramos de muestra de sedimento, previamente secado en estufa (100 °C) y muelen en mortero (polvo). Las muestras se colocan en tubos tipo *Falcon* de 50 ml.

1) *Iones solubles en agua.* En cada tubo, se añaden 40 ml de agua desionizada y se agitan por 1 hora a temperatura ambiente. Luego, el sedimento y el líquido se separan mediante un centrifugado a 11.880 r.p.m. (revoluciones por minuto) durante 15 min. Terminada la centrifugación, se extraen 10 ml de sobrenadante y, con una jeringa de nylon, se filtran (filtro de paso lento: 0,45 µm). Finalmente se acidifica la solución extraída con HNO_3 al 1% y se guarda en refrigerador para ser sucesivamente analizada. El sobrenadante remanente es descartado, mientras que el sólido se conserva para ser atacado en el paso siguiente.
2) *Iones específicamente adsorbidos.* Se prepara una solución de NaH_2PO_4 1 M añadiendo 59,99 g de NaH_2PO_4 a 500 ml de agua desionizada. El pH se ajusta a 6 con Na(OH). Una

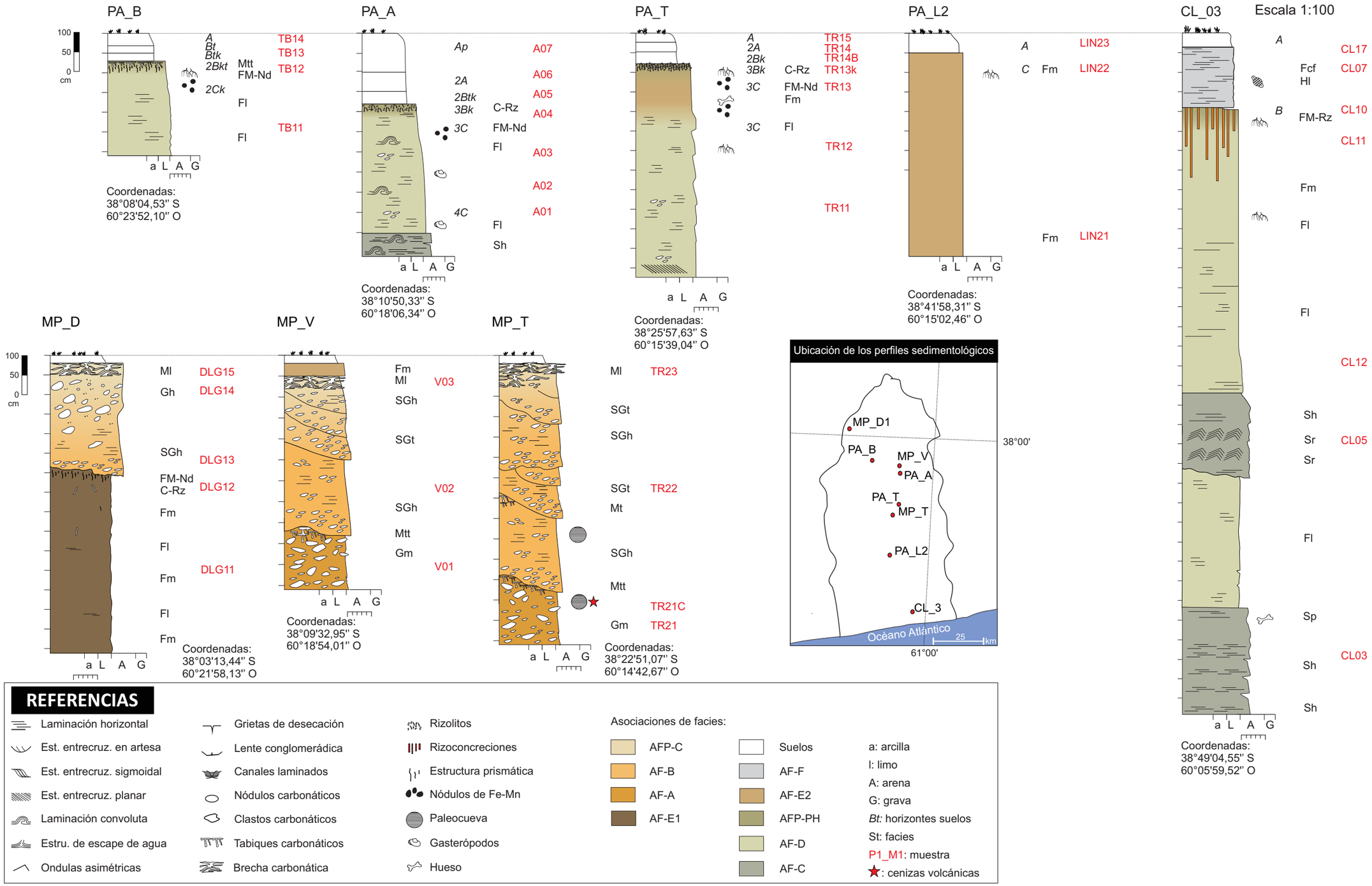
vez obtenida la solución, se vierten 40 ml de NaH_2PO_4 1M en cada tubo con el sedimento remanente del paso anterior. Se colocan los tubos en el agitador donde permanecen 45 horas. Durante este tiempo, se prepara un blanco del extractante y se almacena para ser medido vía ICP-MS al final de la extracción secuencial. Luego de la agitación, se centrifugan los tubos a 11.880r.p.m. durante 15 minutos, se filtran y se almacenan en el refrigerador. El sobrenadante excedente se desecha mientras que el sedimento se guarda para el siguiente paso.

3) *Carbonatos y las fracciones intercambiables.*En este paso se preparan 500 ml de solución *buffer* de acetato de NH_4^+ - ácido acético con un pH 4,5. Una cantidad de 40 ml de extractante se vierte en cada tubo con el sedimento residual del paso 2. Se agita 2 horas, tiempo durante el cual se prepara el blanco del extractante. Sucesivamente, se centrifugan los tubos antes de filtrar, acidificar y almacenar el sobrenadante como en los pasos anteriores.
4) Ó*xidos e hidróxidos amorfos de Fe.* El extractante en este caso está compuesto por una solución *buffer* de oxalato de amonio 0,2 M – ácido oxálico con un pH 3. El buffer de oxalato de NH_4^+ se realiza agregando aproximadamente 38,54 g de oxalato de NH_4^+ a 1000 ml de agua desionizada. Para lograr alcanzar un pH de 3 se agrega ácido oxálico. Sucesivamente se agregan 40 ml de solución buffer a los tubos que contienen las muestras de sedimento de los pasos anteriores. Las muestras se agitan por 2 horas en condiciones de oscuridad. Al igual que en las etapas anteriores, se prepararan los blancos de buffer de oxalato de NH_4^+ –ácido oxálico. Finalmente se centrifugan, filtran y almacenan las muestras en el refrigerador hasta la hora de ser medidos. El sobrenadante se deshecha.
5) *Óxidos cristalinos de Fe*. Se realiza mediante el mismo extractante del paso anterior, pero en este caso la agitación de las muestras ocurre en un baño María de aproximadamente 80 °C ± 5 °C. Terminadas las 2 horas de agitación, las muestras son centrifugadas, filtradas, acidificadas y almacenadas como en los pasos anteriores.
6) *Residuales.* Las fases residuales se disuelven mediante disgregación multi-acida, como especificado en el protocolo detallado en la sección VI. Entre ellas están los silicatos, los sulfuros y la materia orgánica.

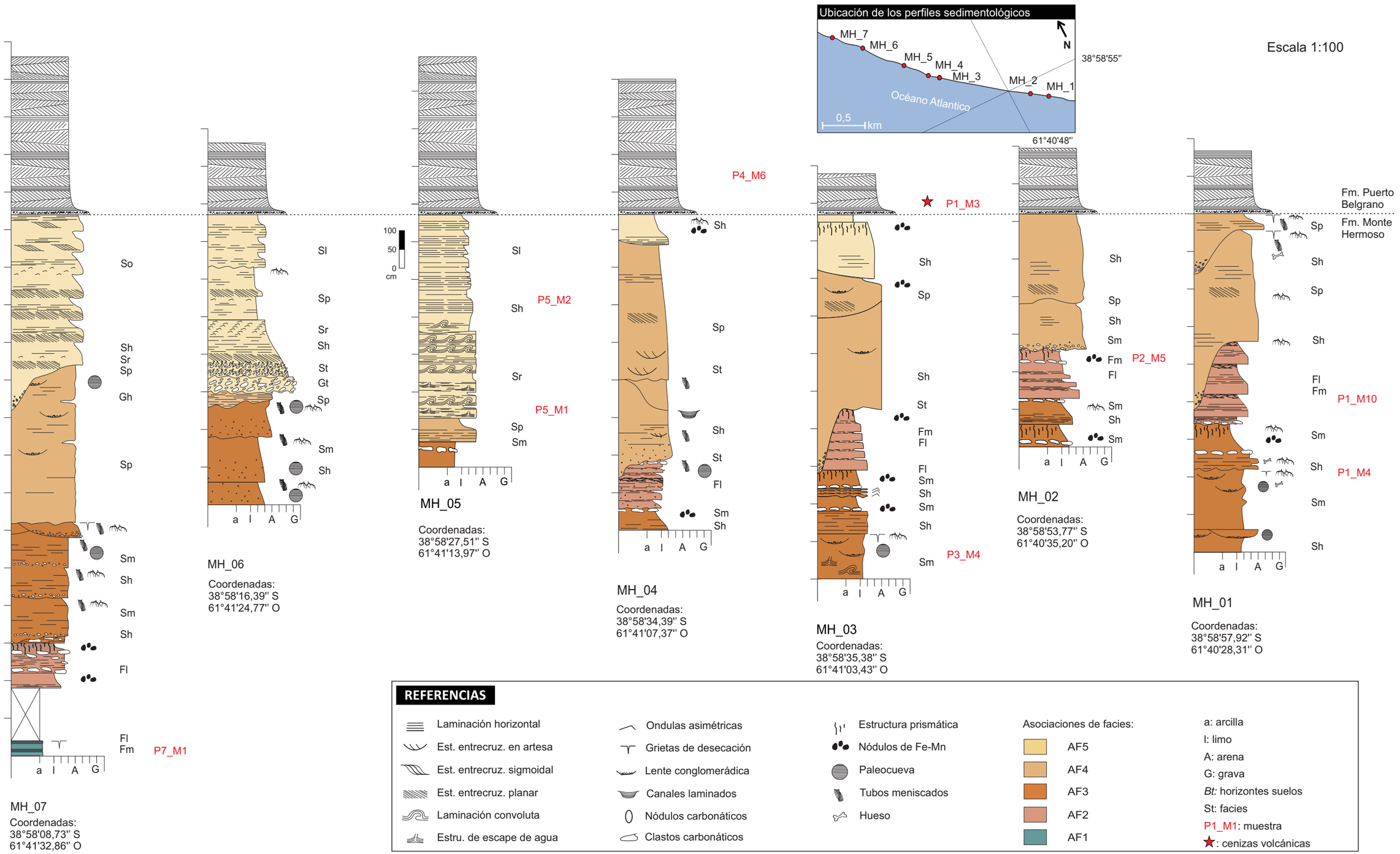
Finalmente, todas las muestras fueron diluidas en proporción de 1:10 mediante agua desionizada para poder ser medidas vía ICP-MS. Asimismo, se diluyeron los blancos realizados en cada paso de extracción. Con el fin de reducir el error del método, todos los reactivos utilizados son de calidad pro-análisis. El agua desionizada presenta una resistividad inferior o

igual a *18*,2 MΩ cm^{-1}. Las curvas de calibración del ICP-MS se realizaron mediante estándares *Perkin Elmer Pure Plus* (ISO 9001) en concentraciones de 10, 30 y 200 ppb, acidificados con HNO_3 (1%).

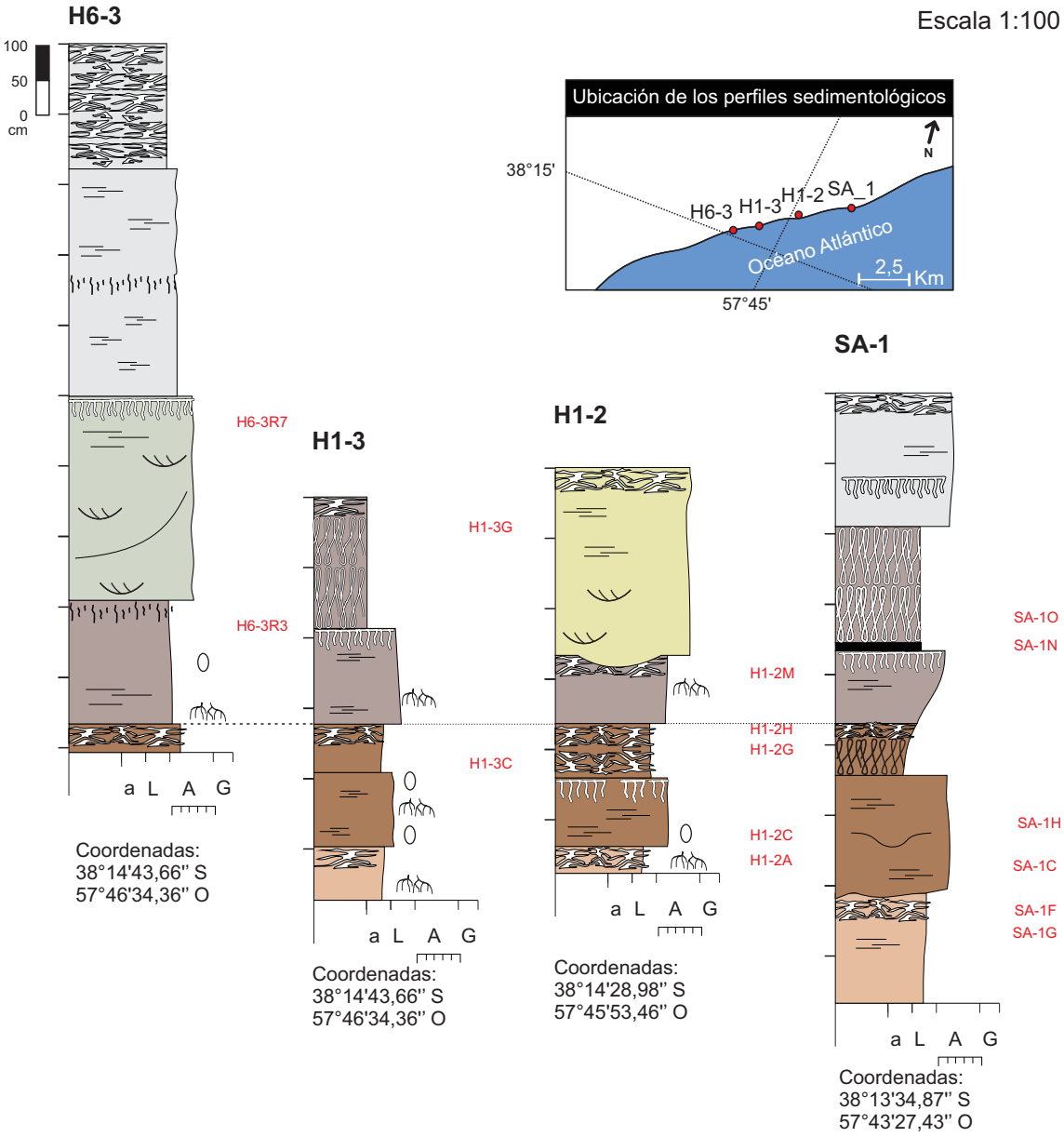
Anexo II: perfiles sedimentológicos de la cuenca del arroyo Claromecó



Anexo II: perfiles sedimentológicos de las Formaciones Monte Hermoso y Puerto Belgrano



Anexo II: perfiles sedimentológicos Aloformación Punta San Andrés



REFERENCIAS

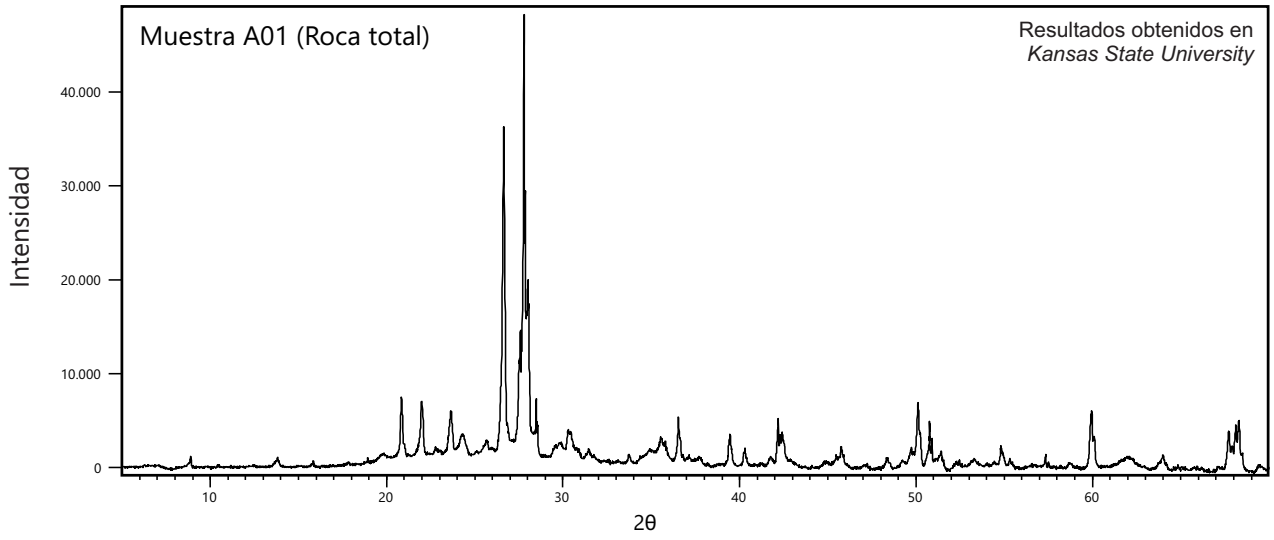
- Laminación horizontal
- Est. entrecruz. en artesa
- Est. entrecruz. sigmoidal
- Est. entrecruz. planar
- Laminación convoluta
- Brecha carbonática
- Tabiques carbonáticos
- Tosca en candelabro
- Ondulas asimétricas
- Lente conglomerádica
- Canales laminados
- Nódulos carbonáticos
- Bioturbación por raices
- Estructura prismática
- Nódulos de Fe-Mn
- Paleocueva
- Tubos meniscados
- Hueso

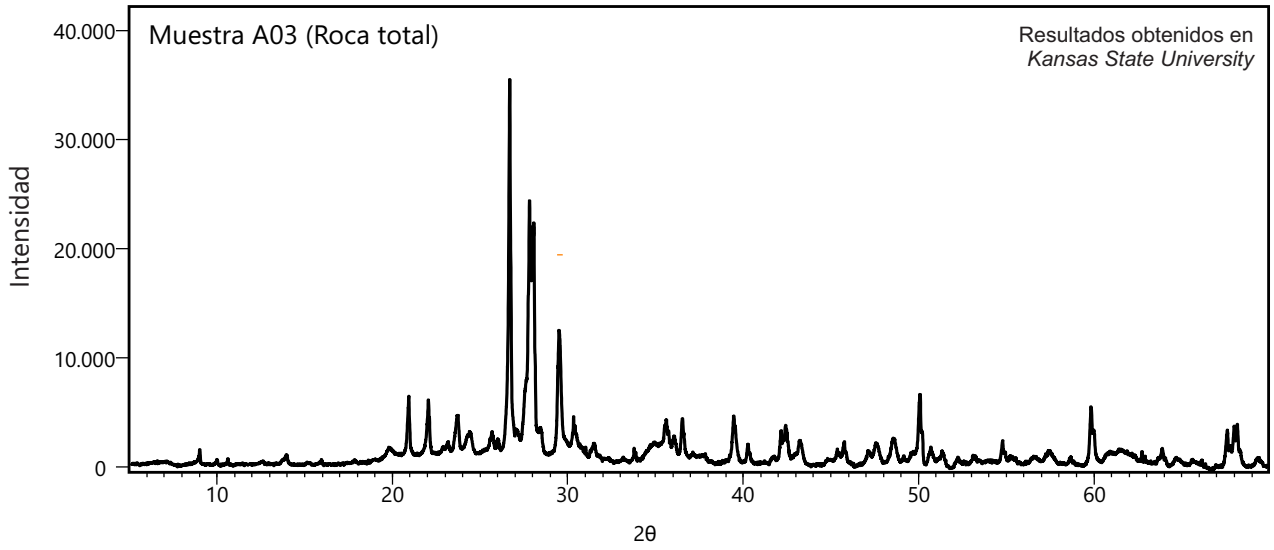
- Alocapa 6
- Alocapa 5
- Alocapa 4
- Alocapa 3
- Alocapa 2

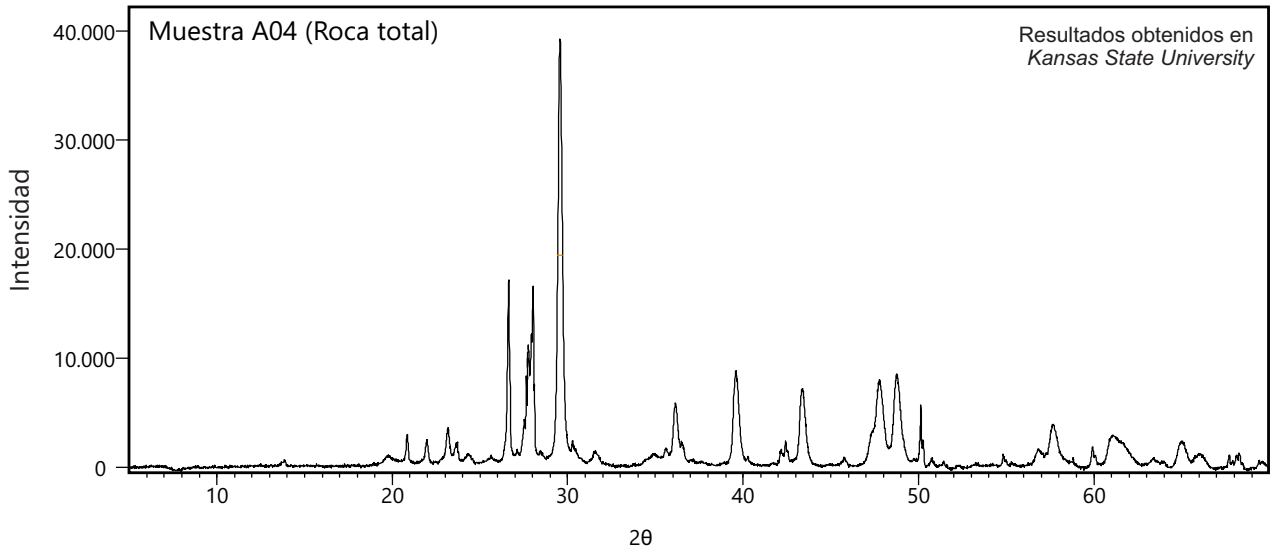
a: arcilla
l: limo
A: arena
G: grava

St: facies
P1_M1: muestra

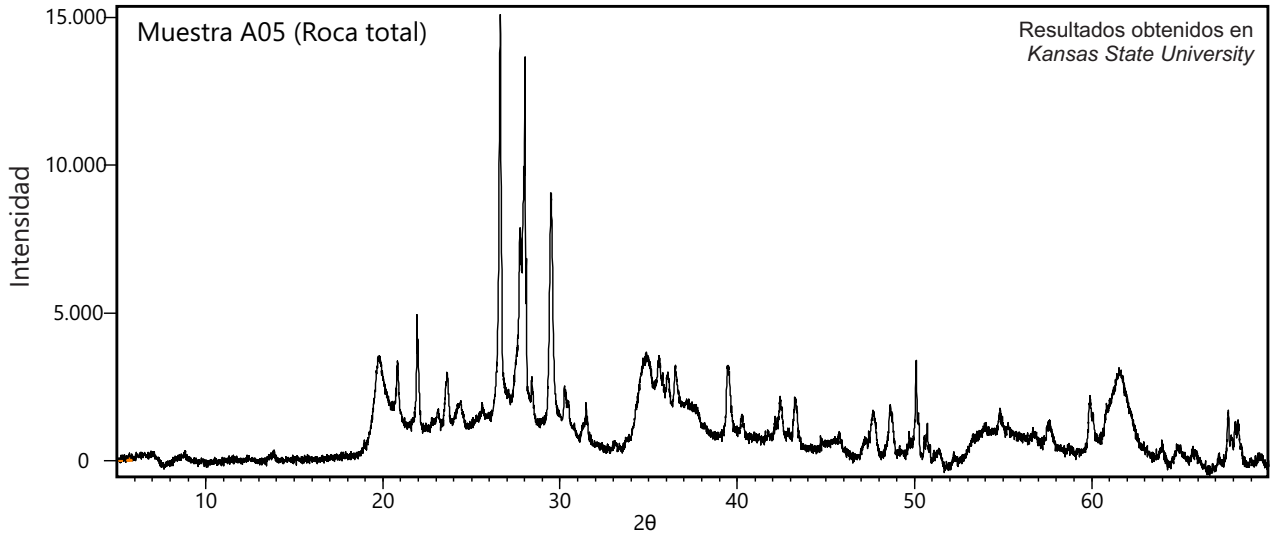
Anexo III: difractogramas

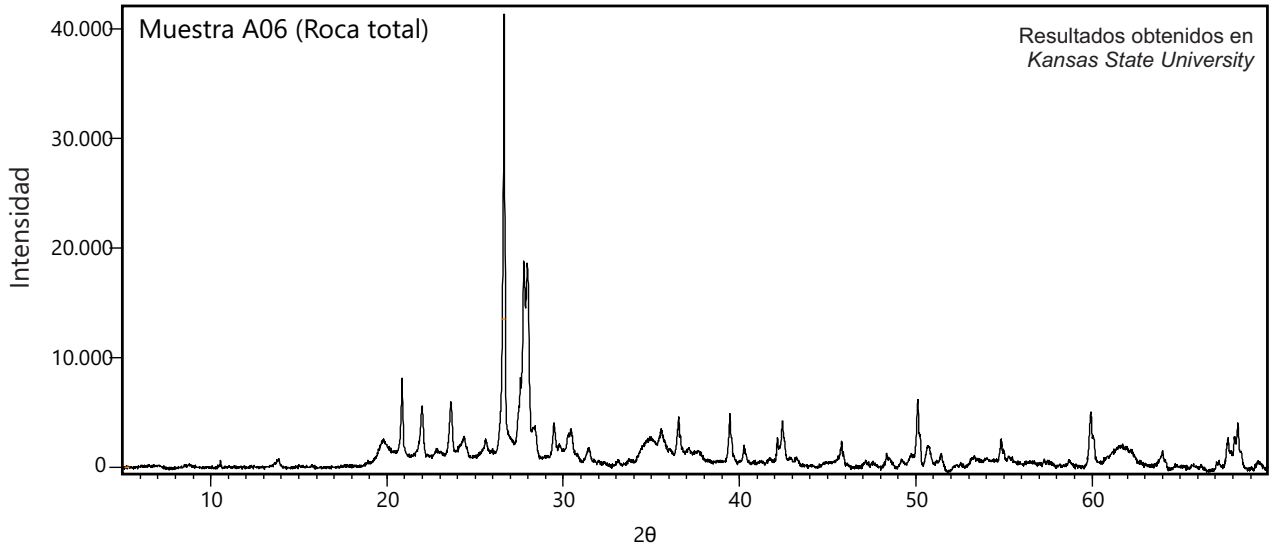


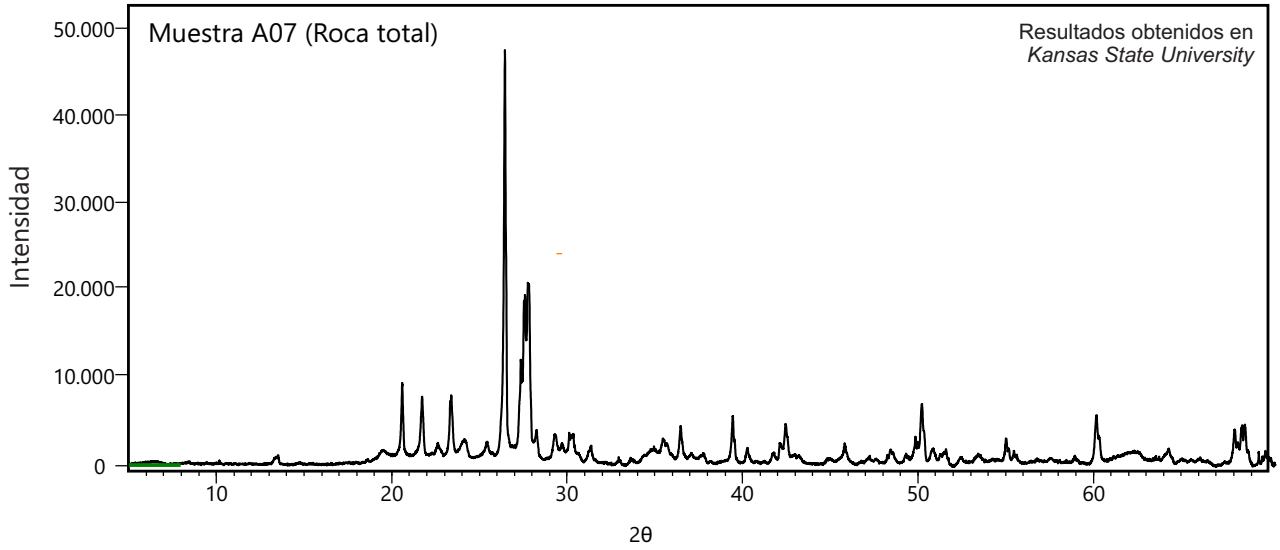




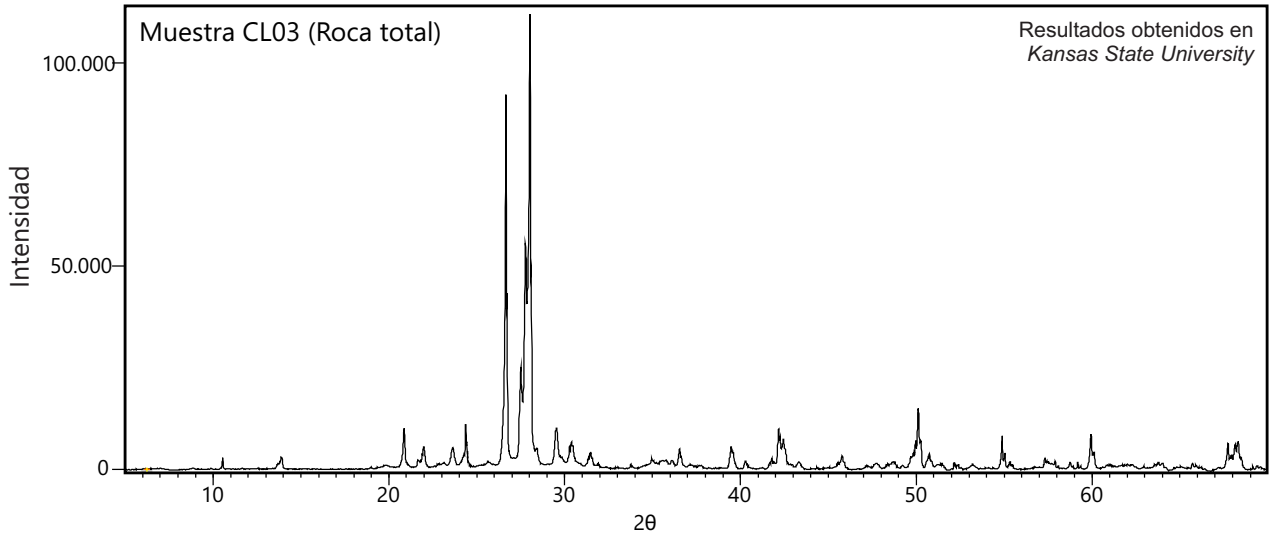
Anexo III: difractogramas

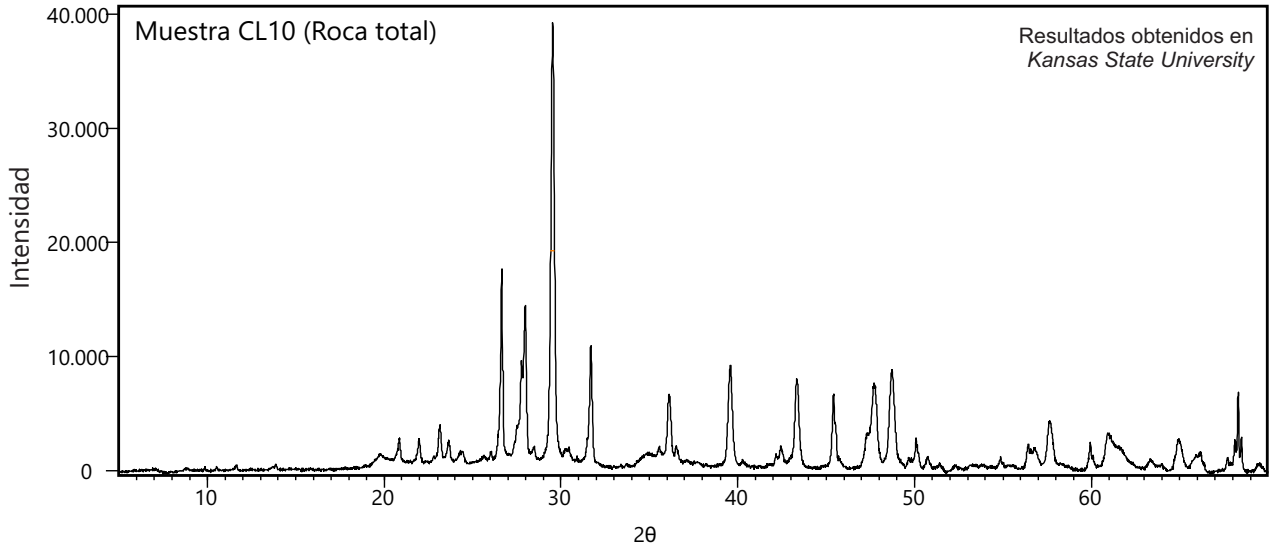


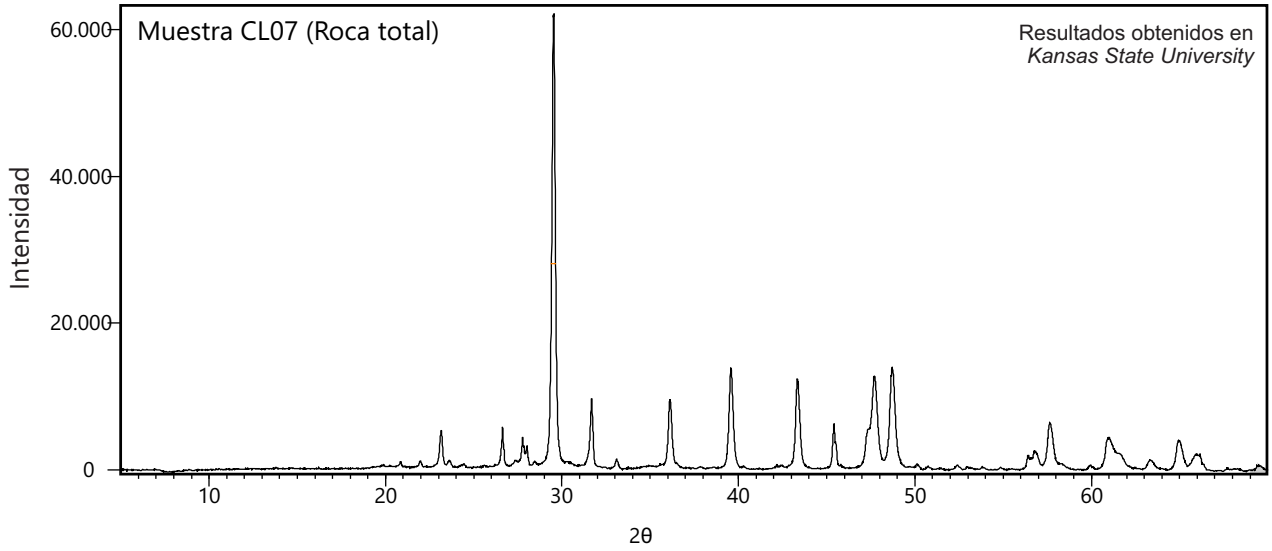




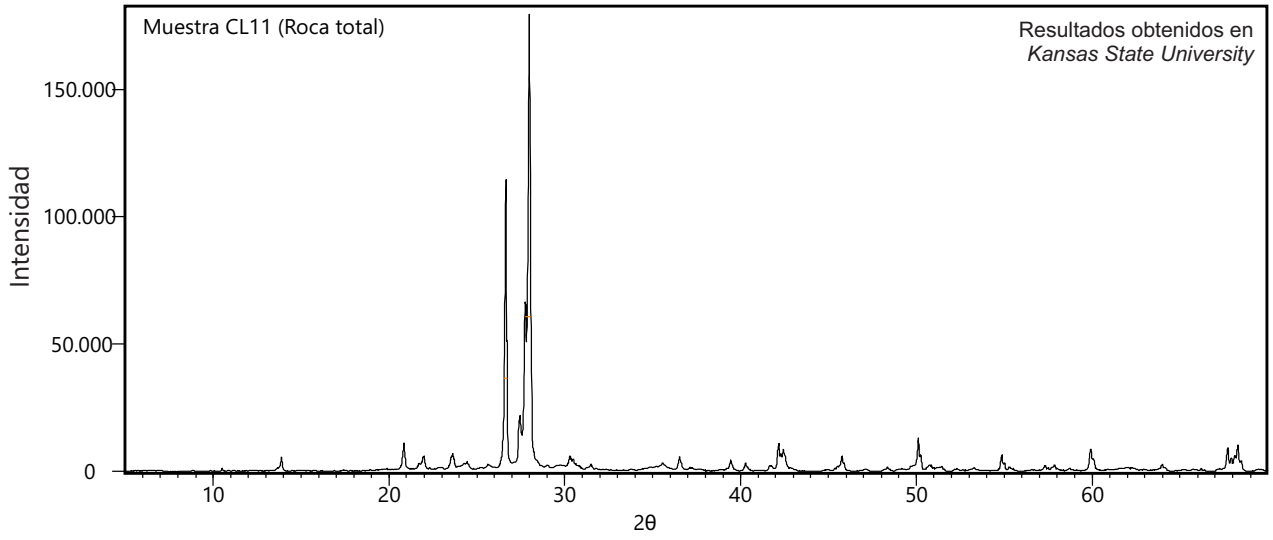
Anexo III: difractogramas

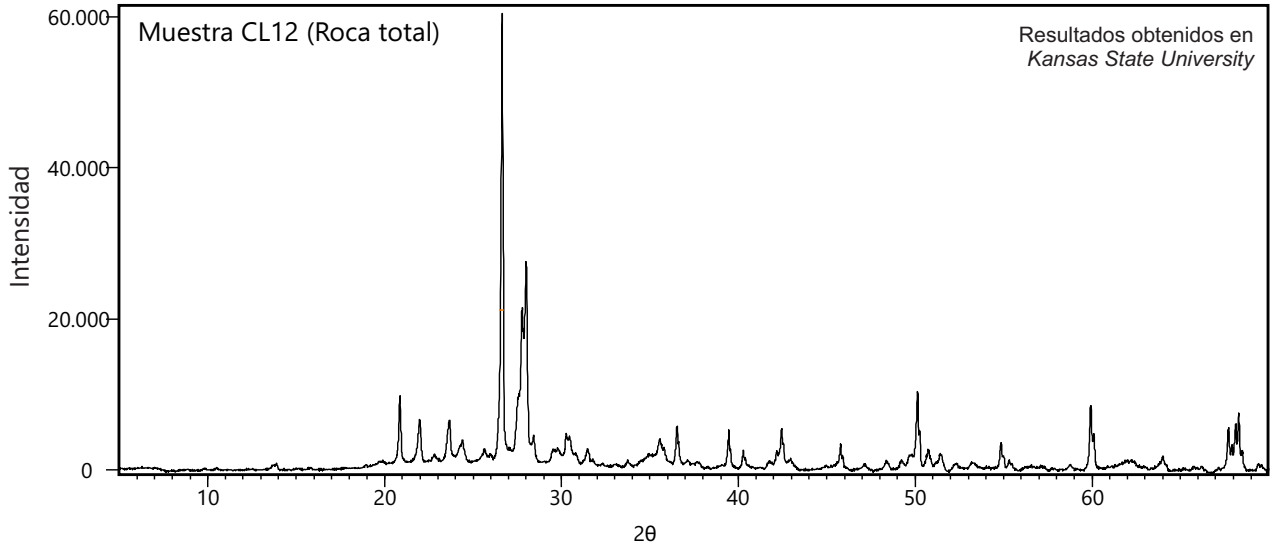


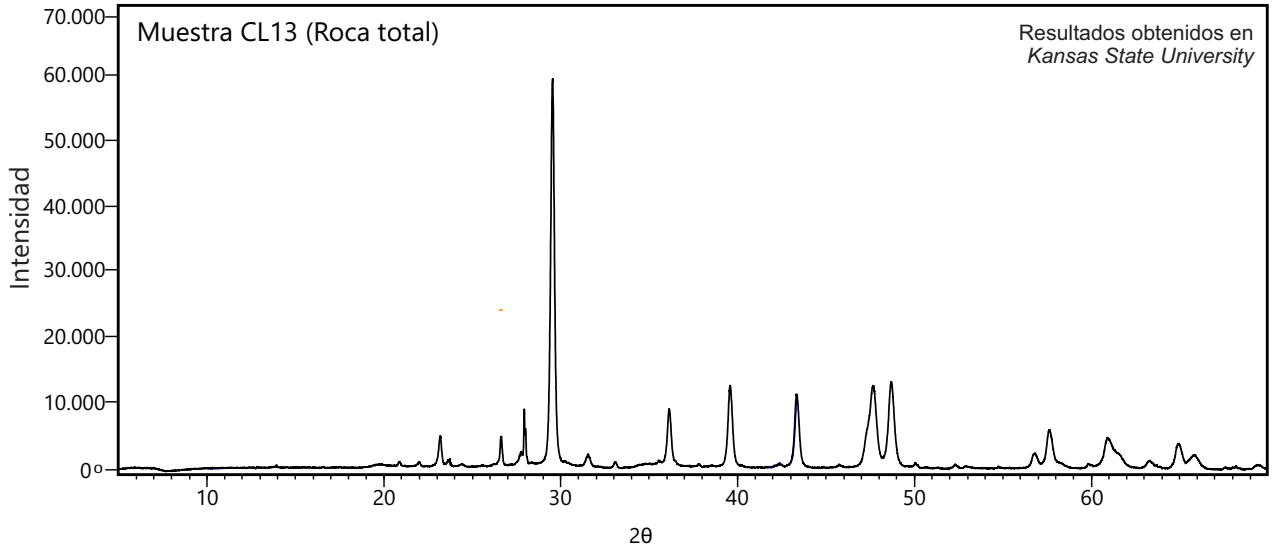




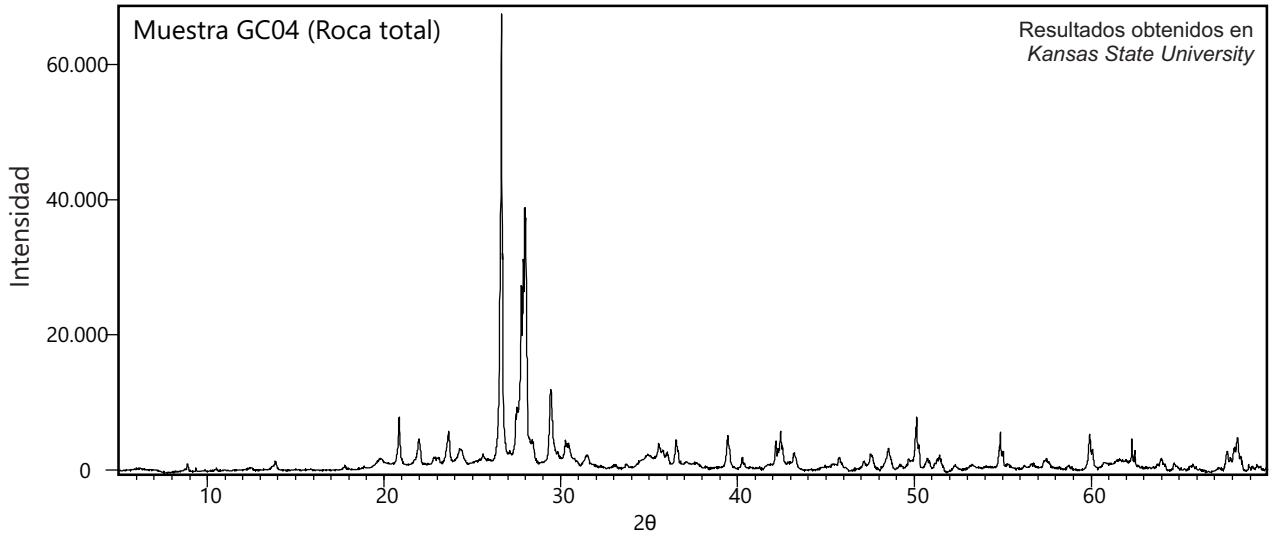
Anexo III: difractogramas

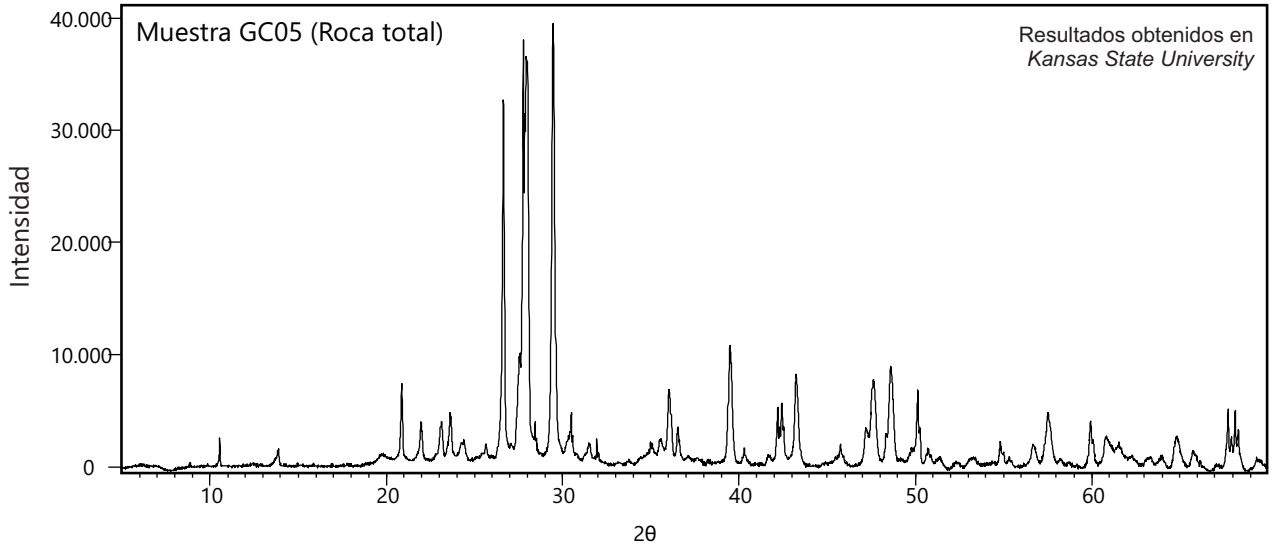


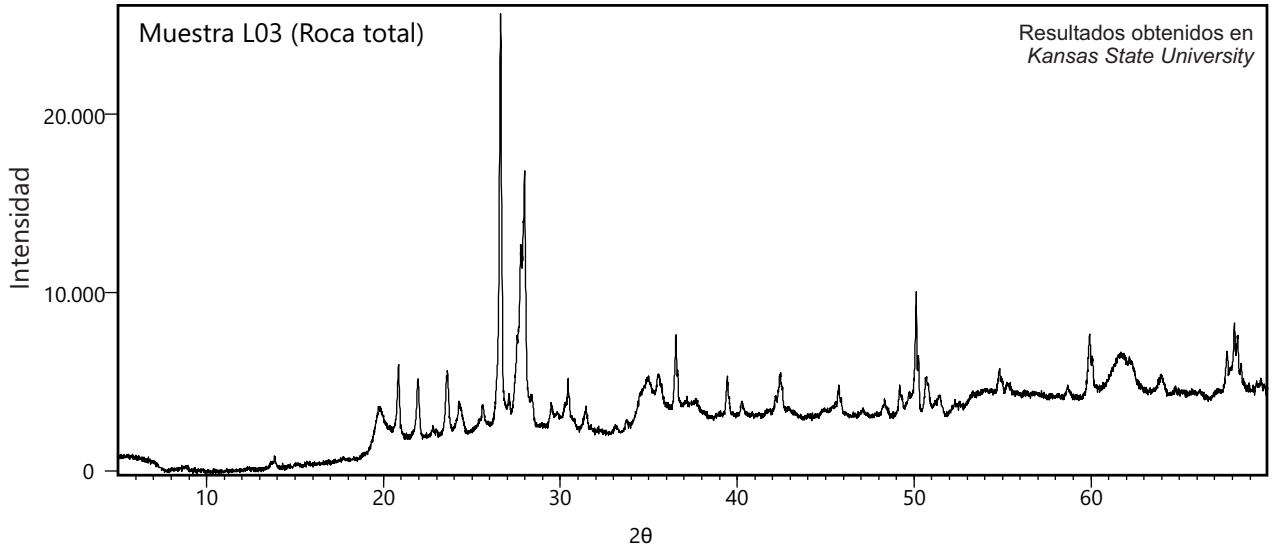




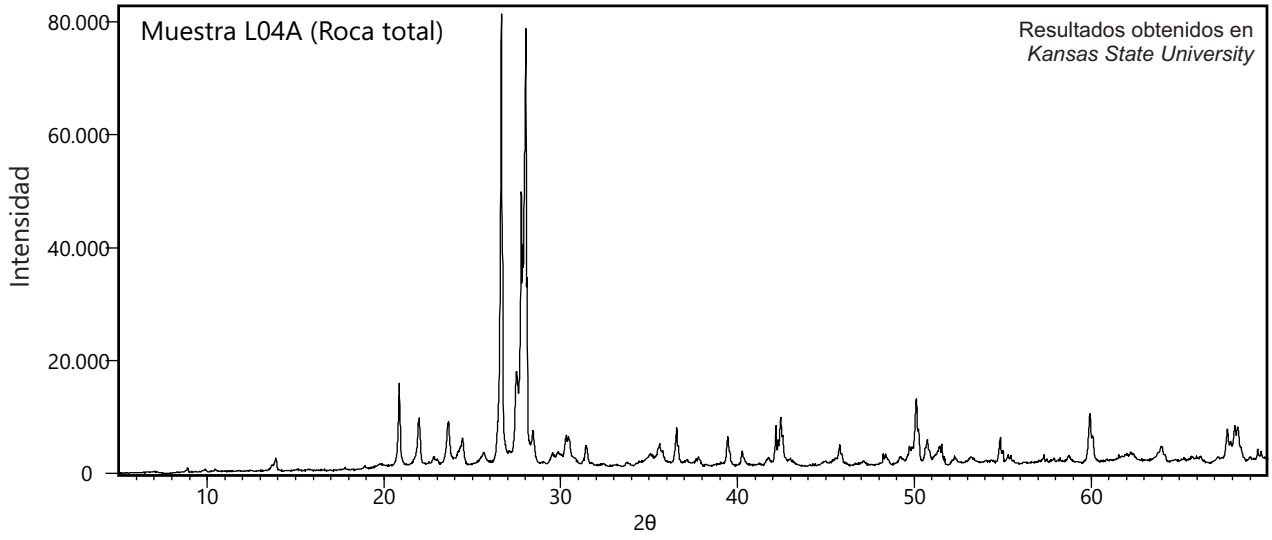
Anexo III: difractogramas

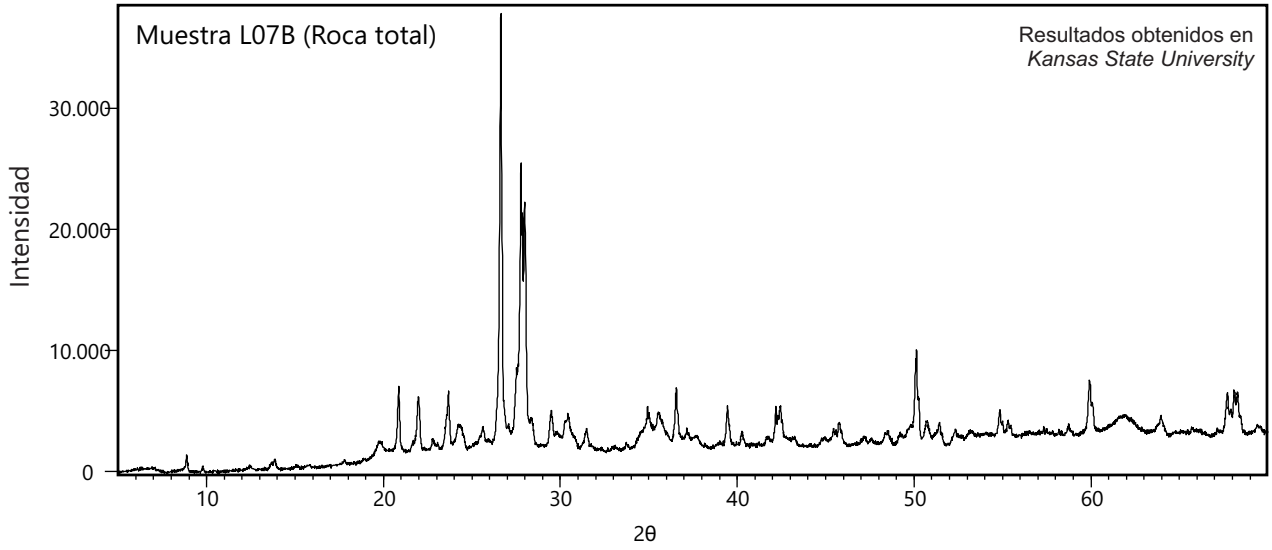


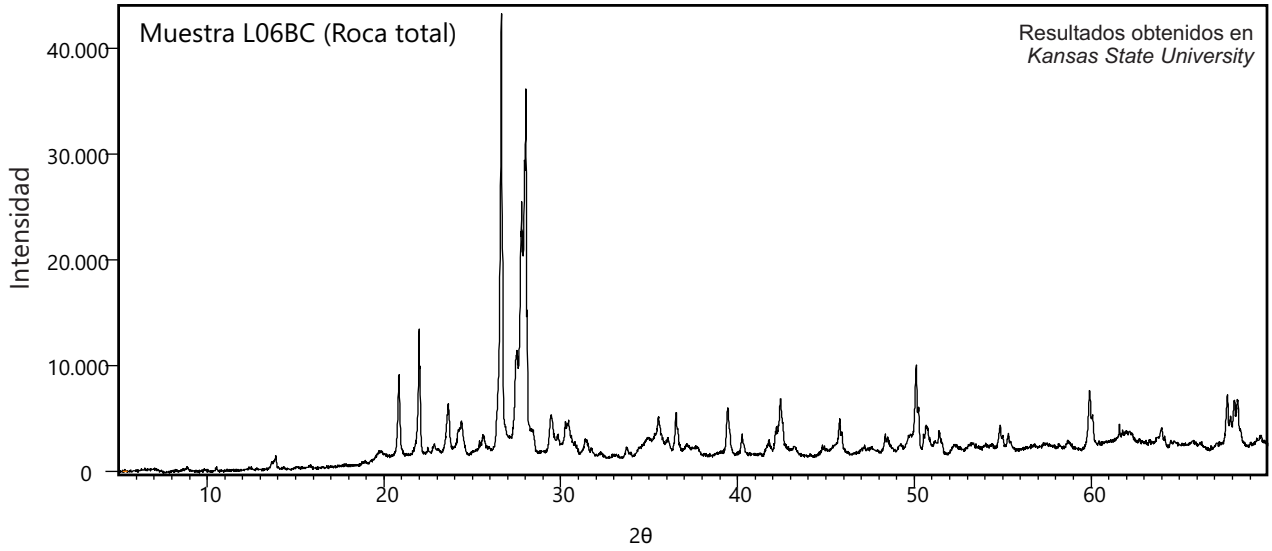




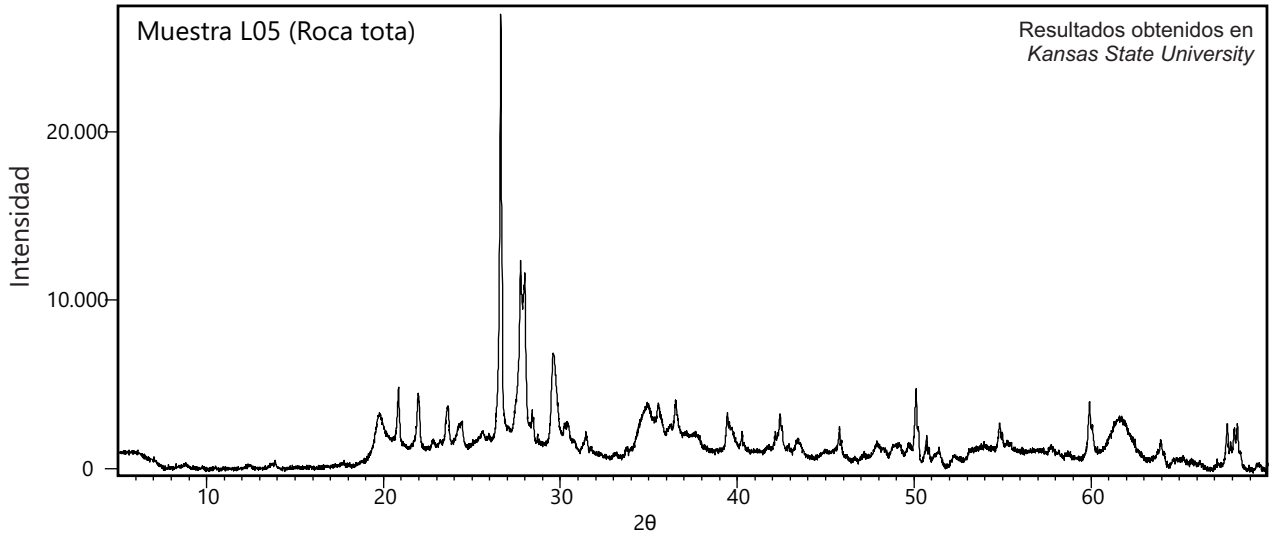
Anexo III: difractogramas

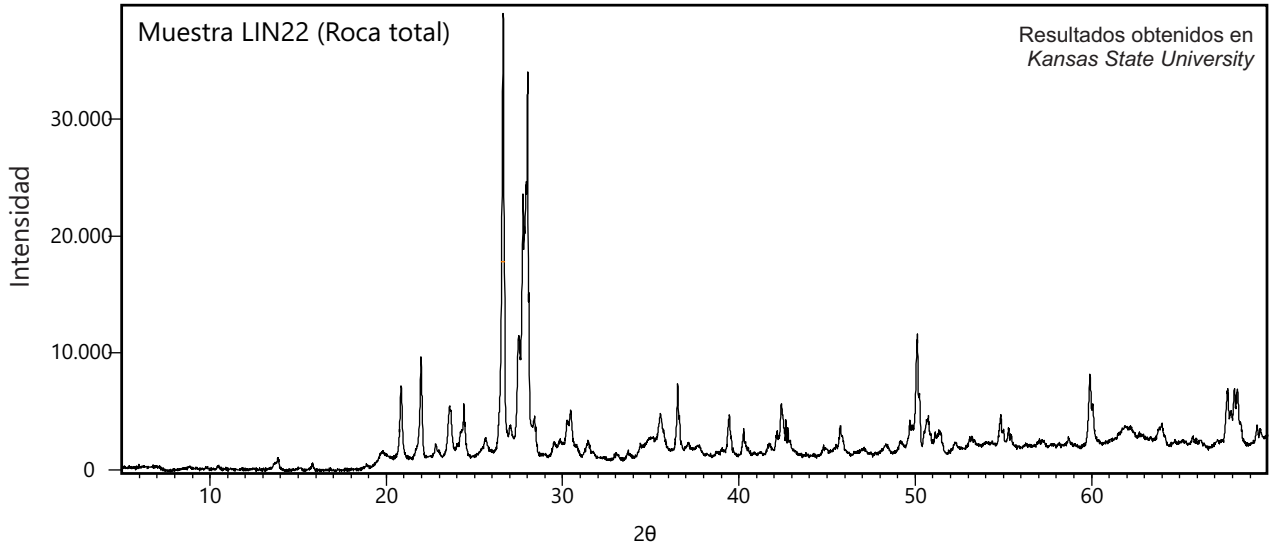


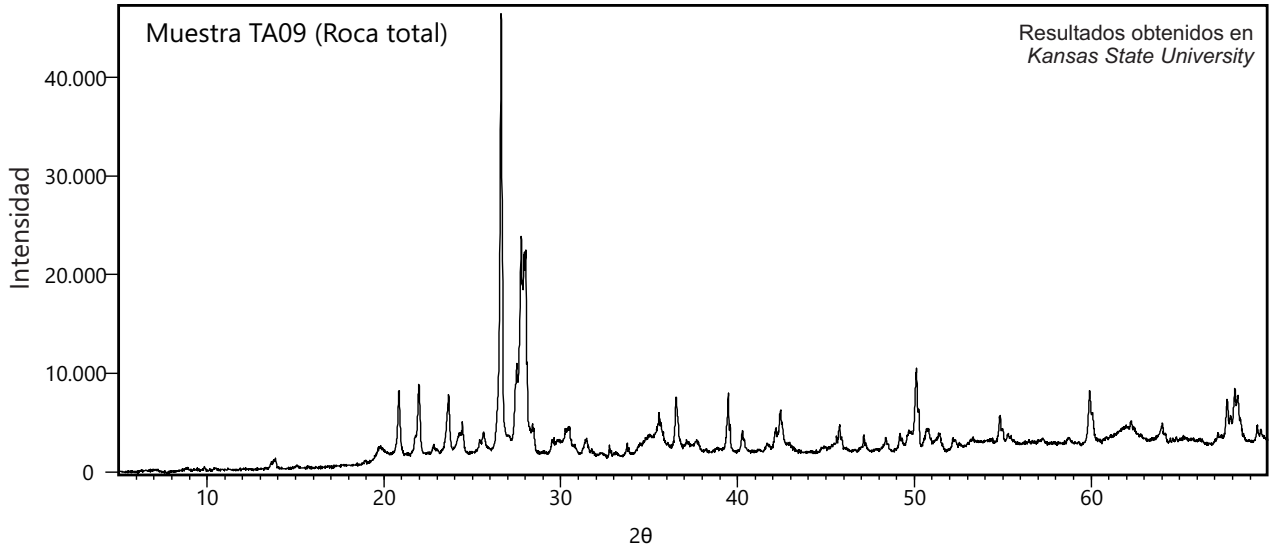




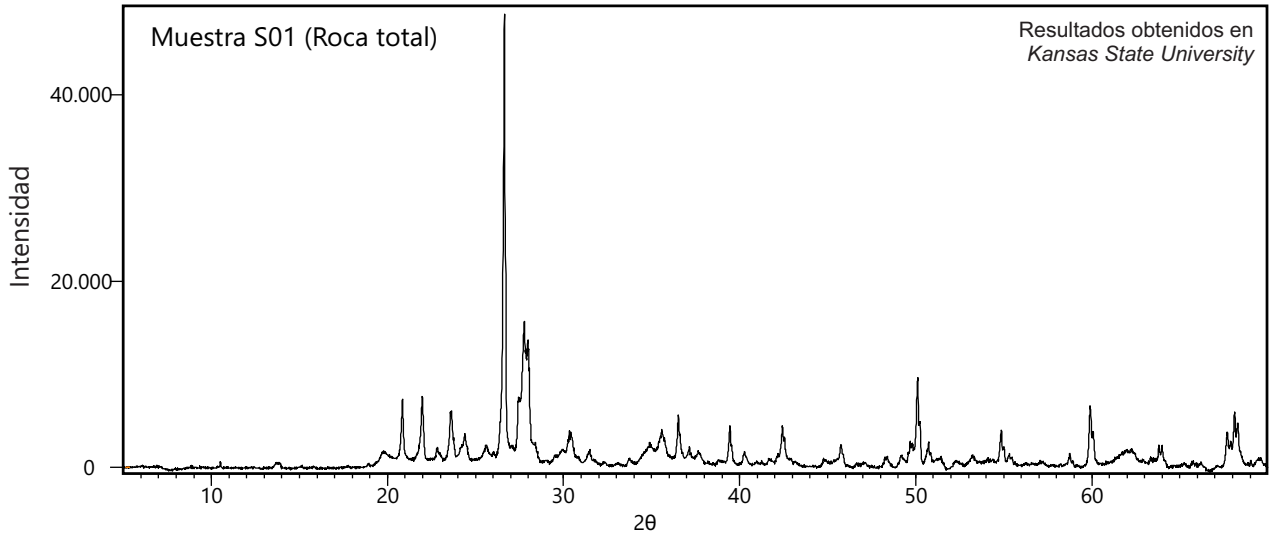
Anexo III: difractogramas

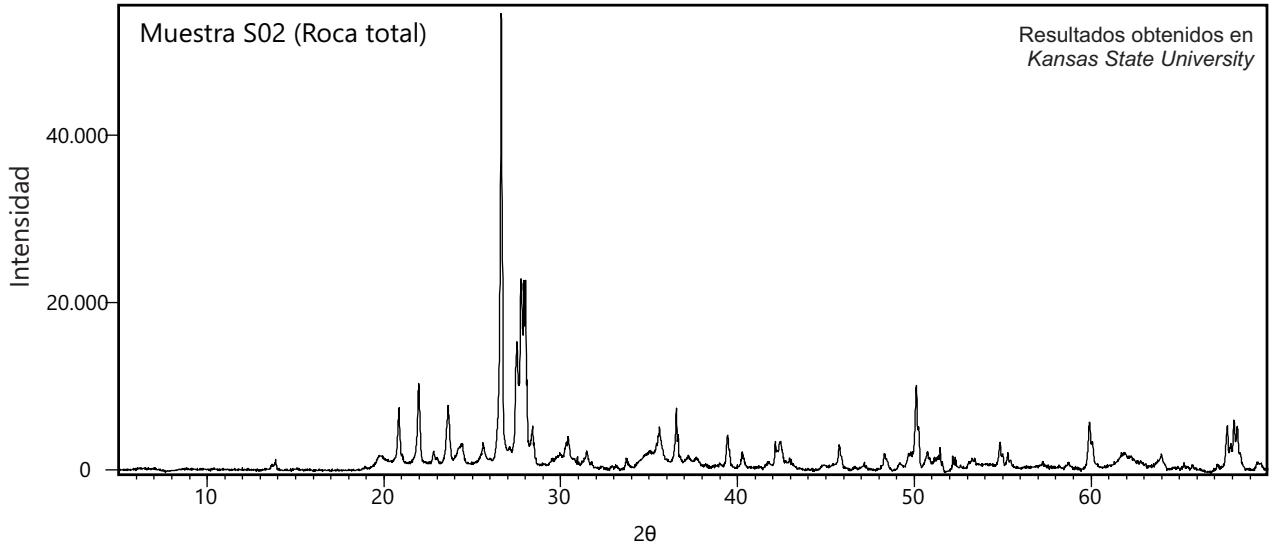


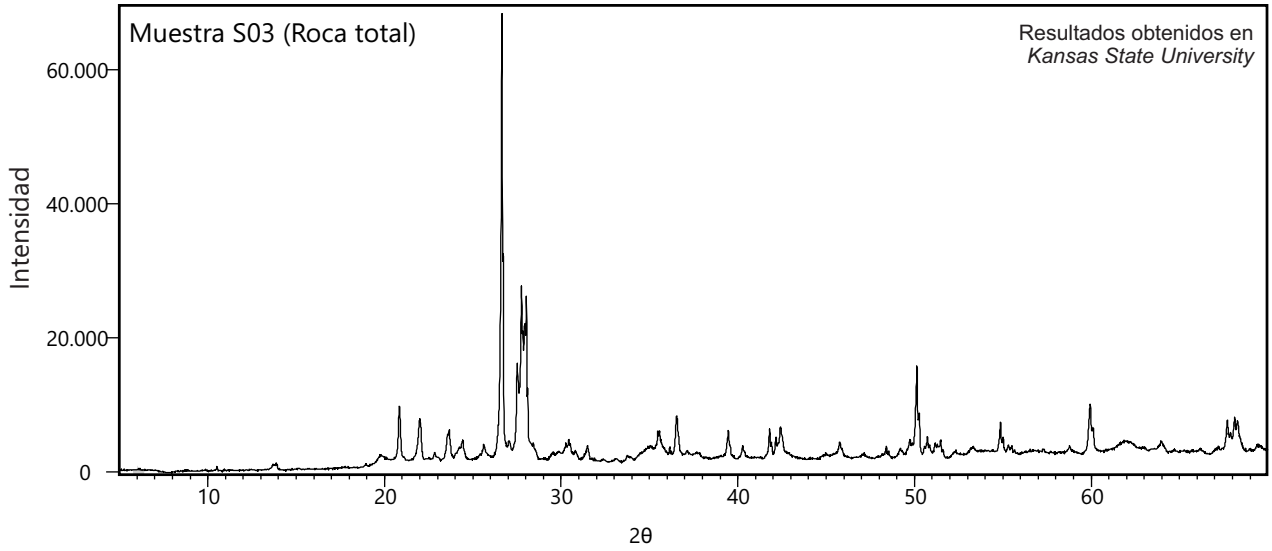




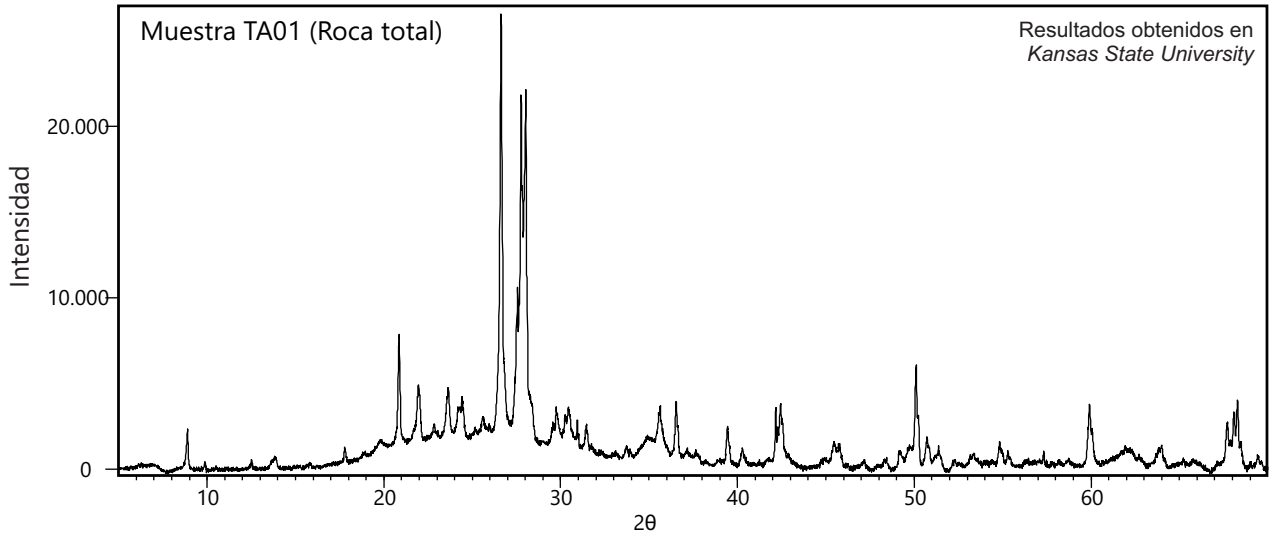
Anexo III: difractogramas

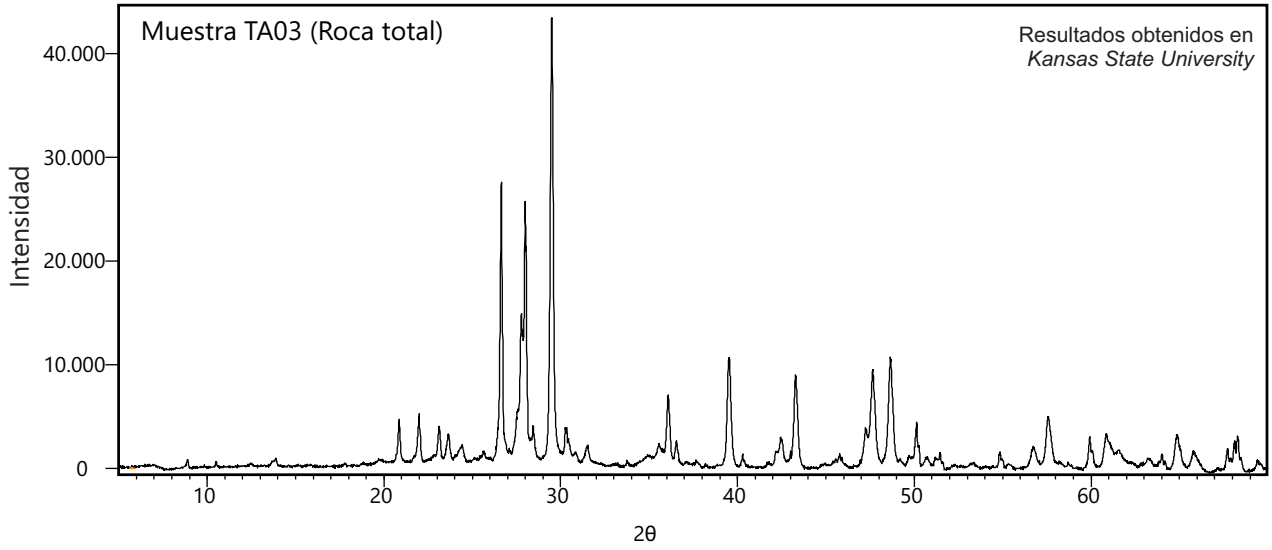


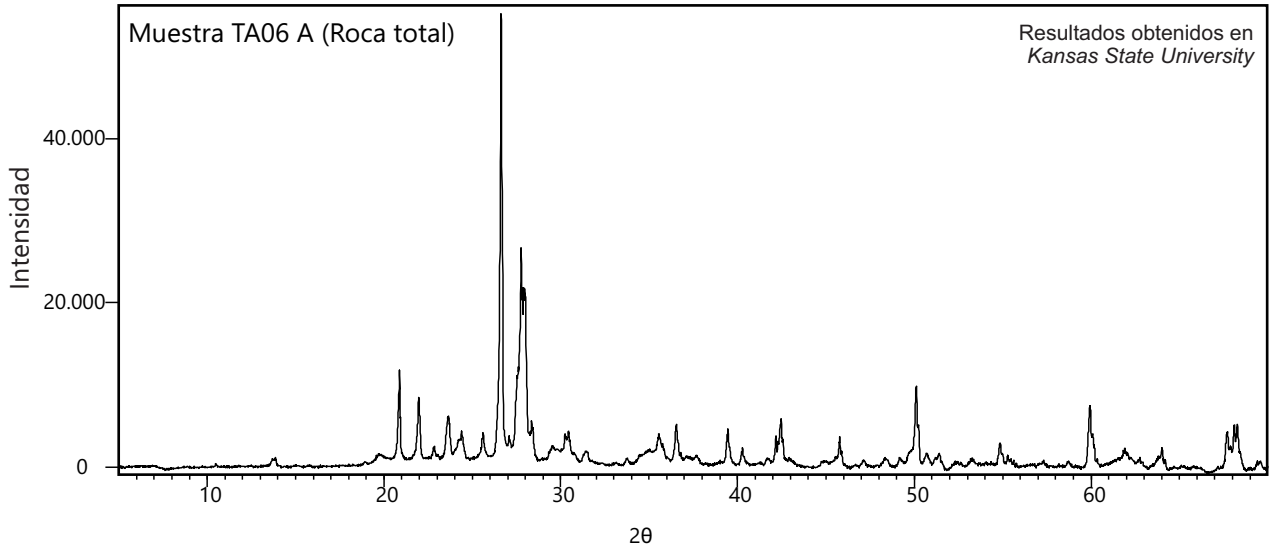




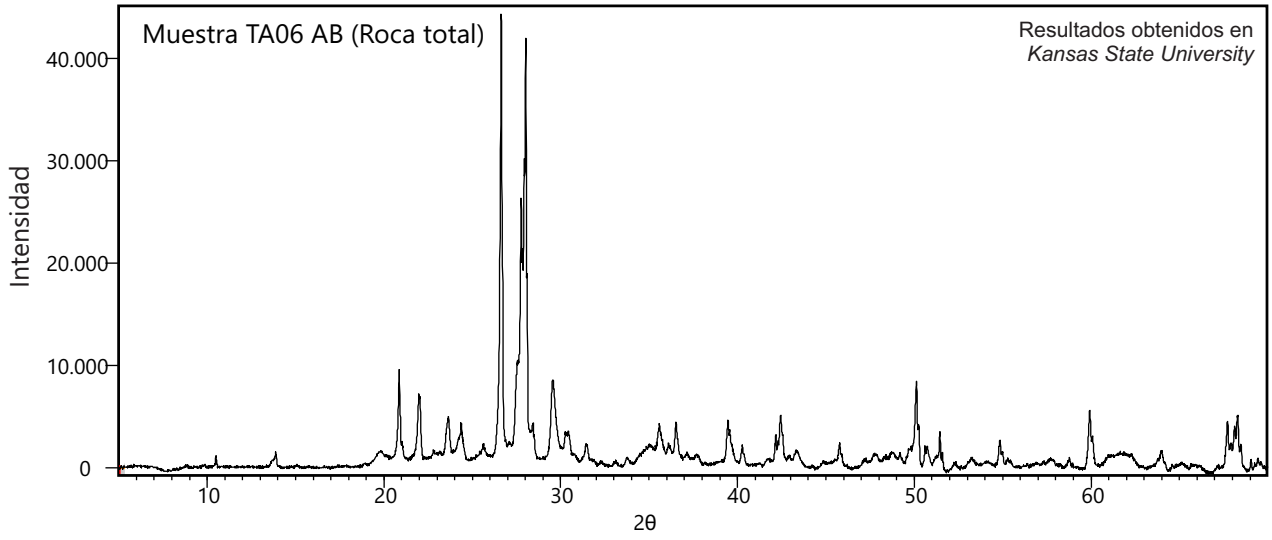
Anexo III: difractogramas

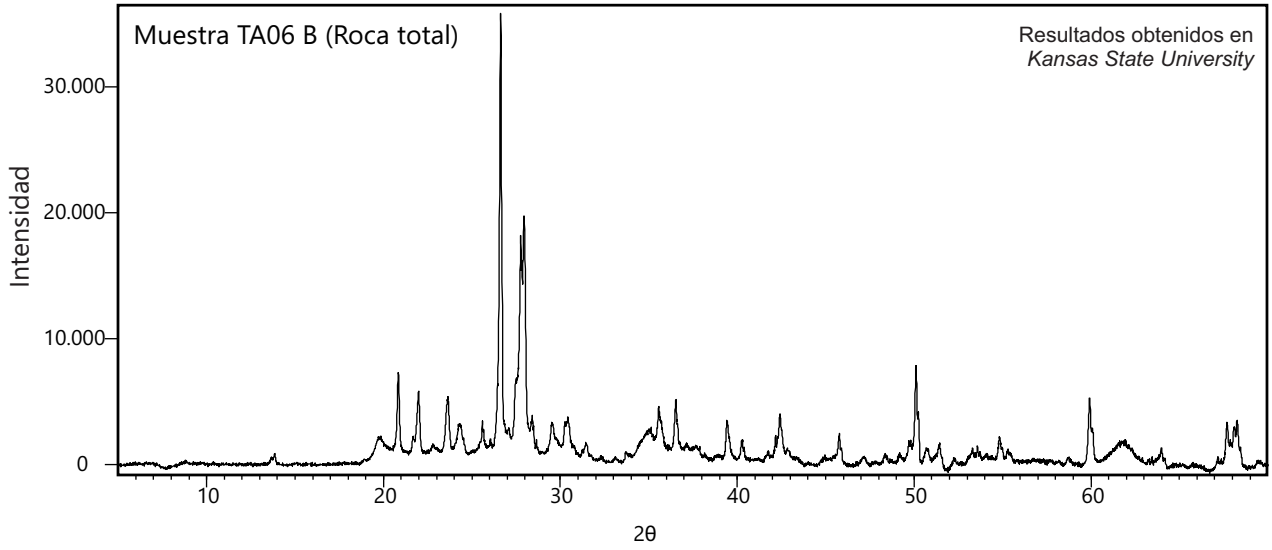


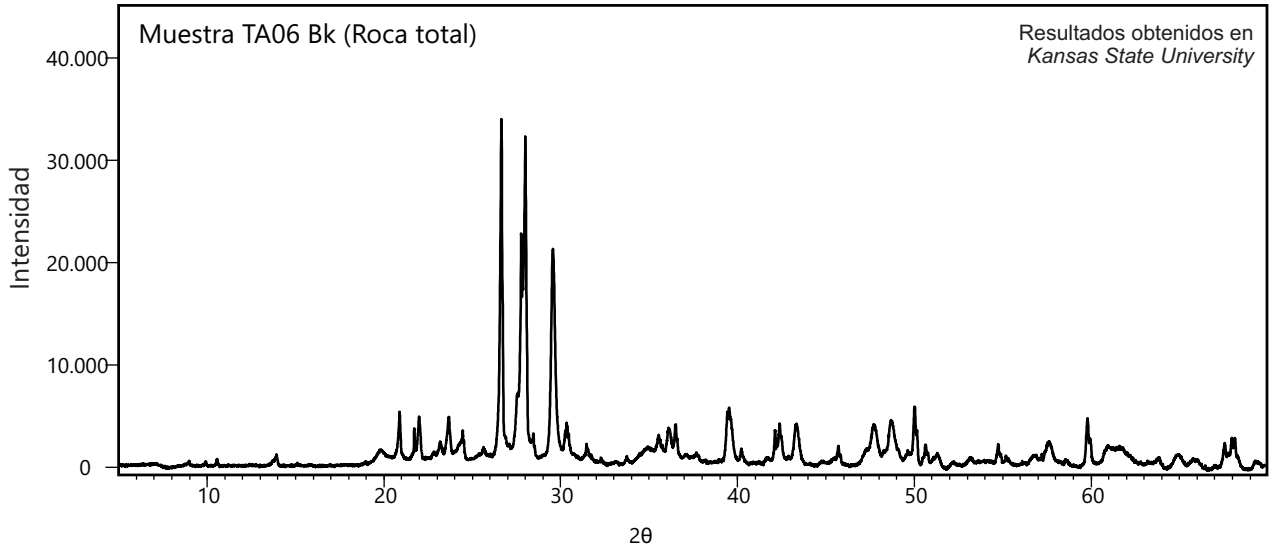




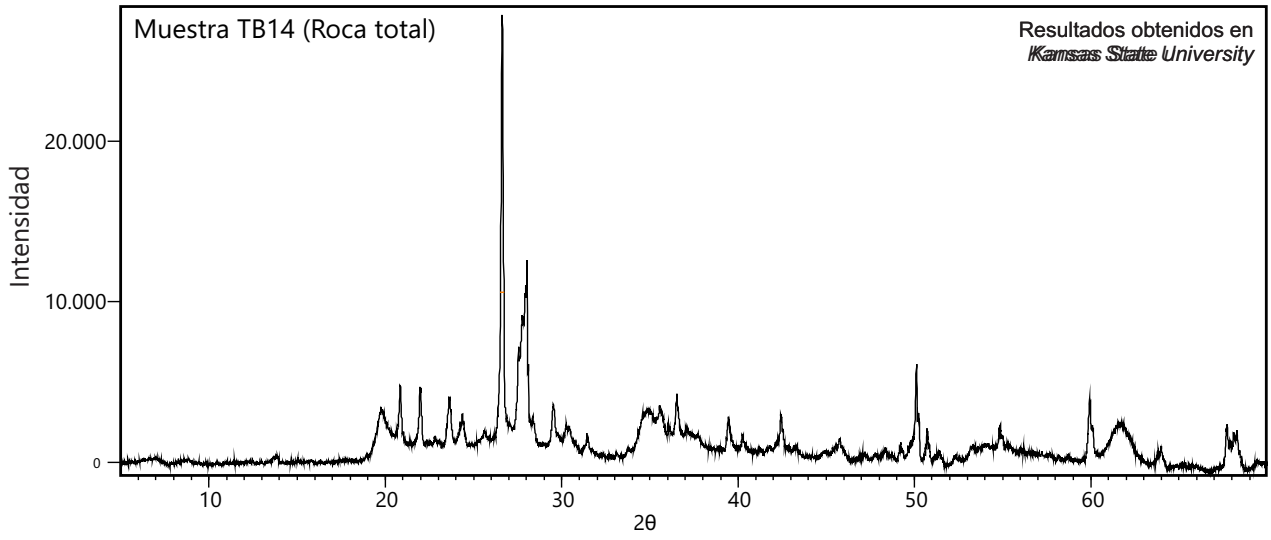
Anexo III: difractogramas

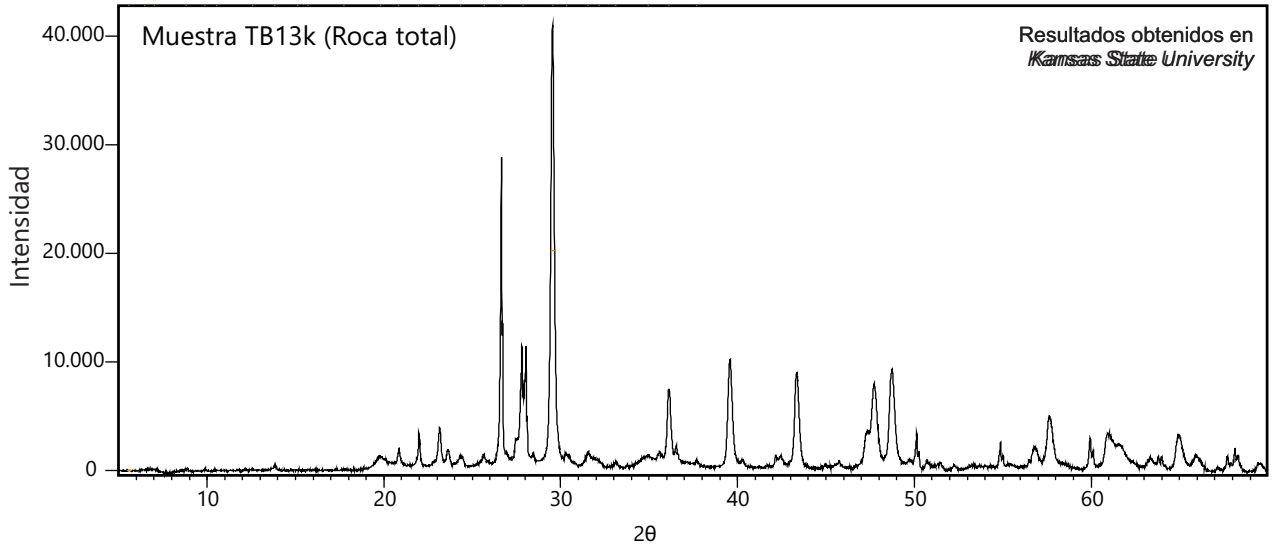


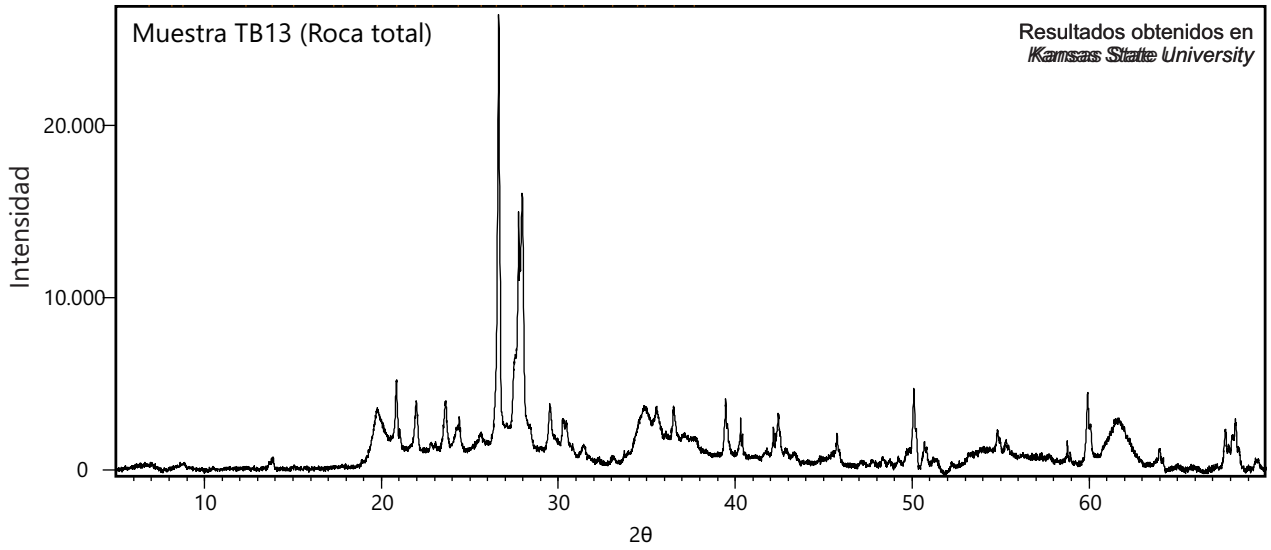




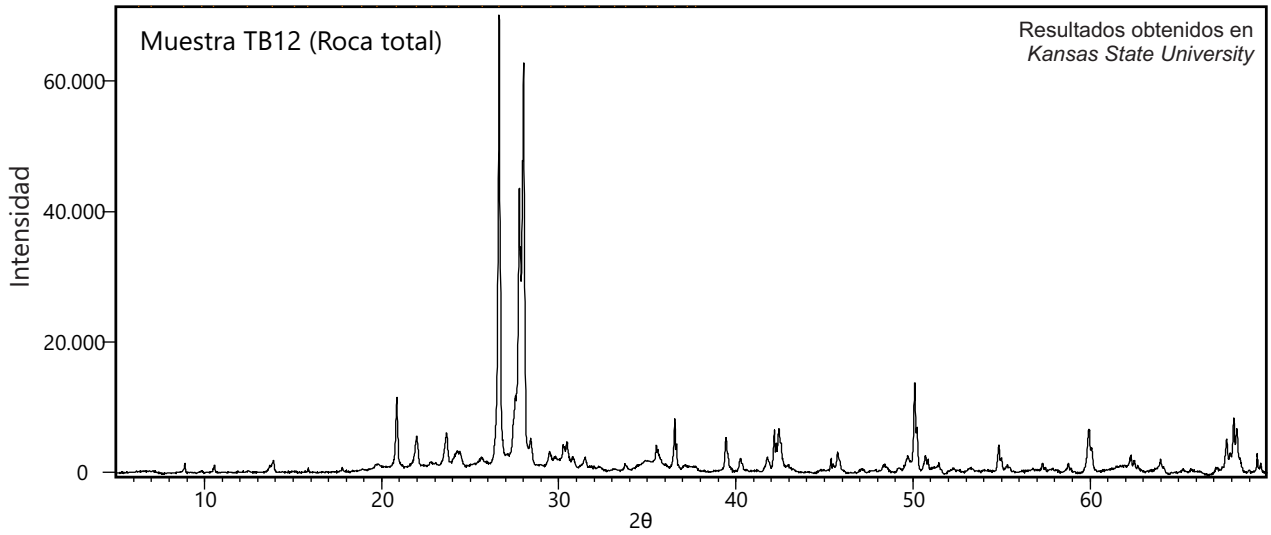
Anexo III: difractogramas

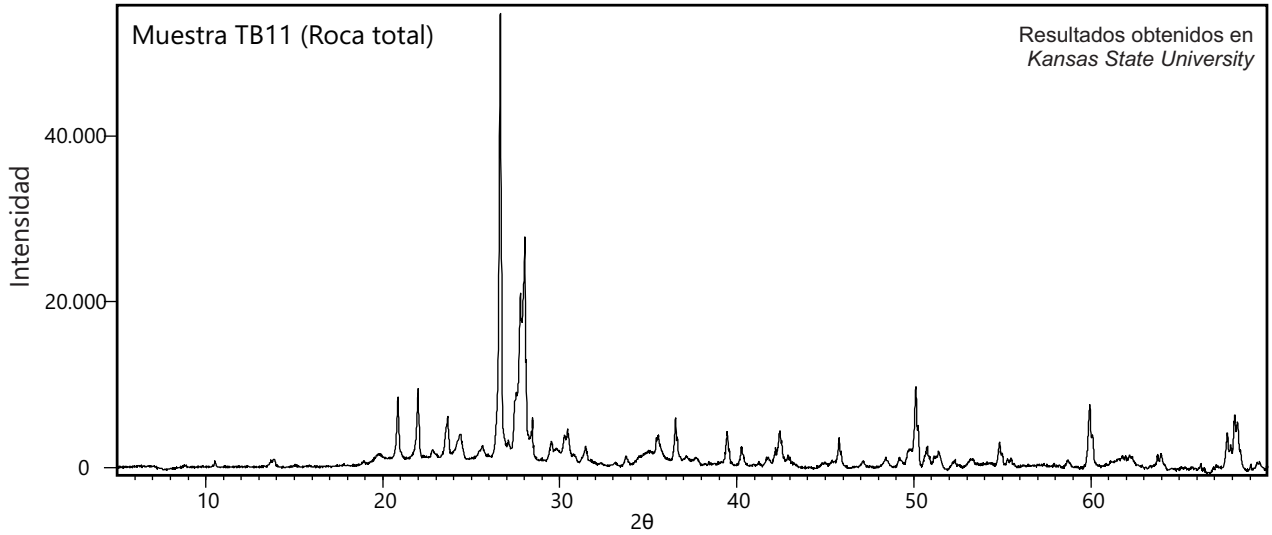


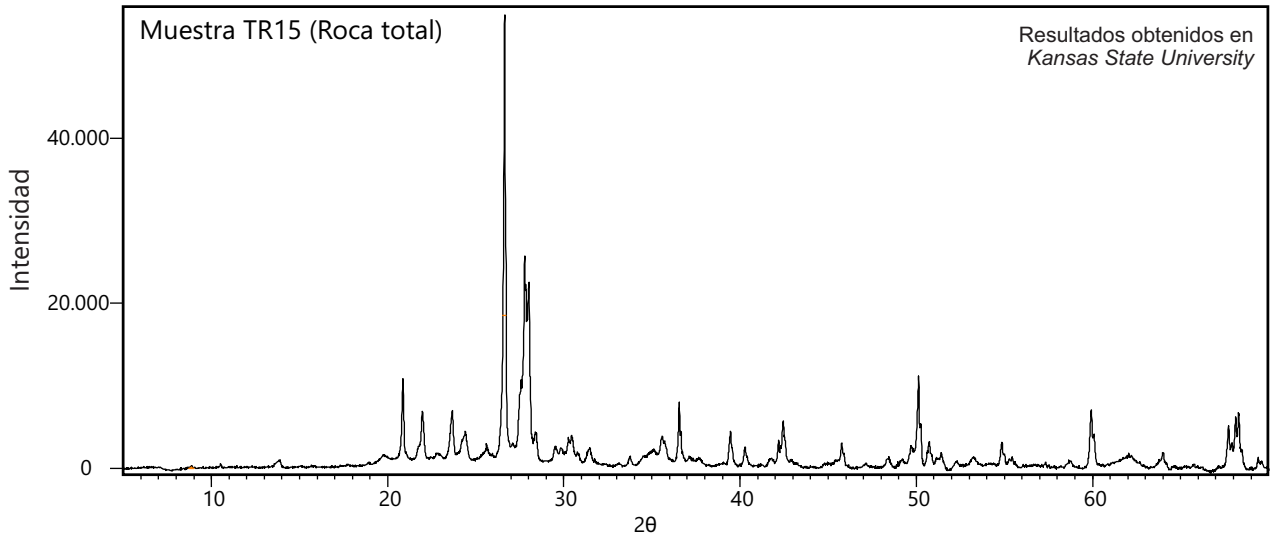




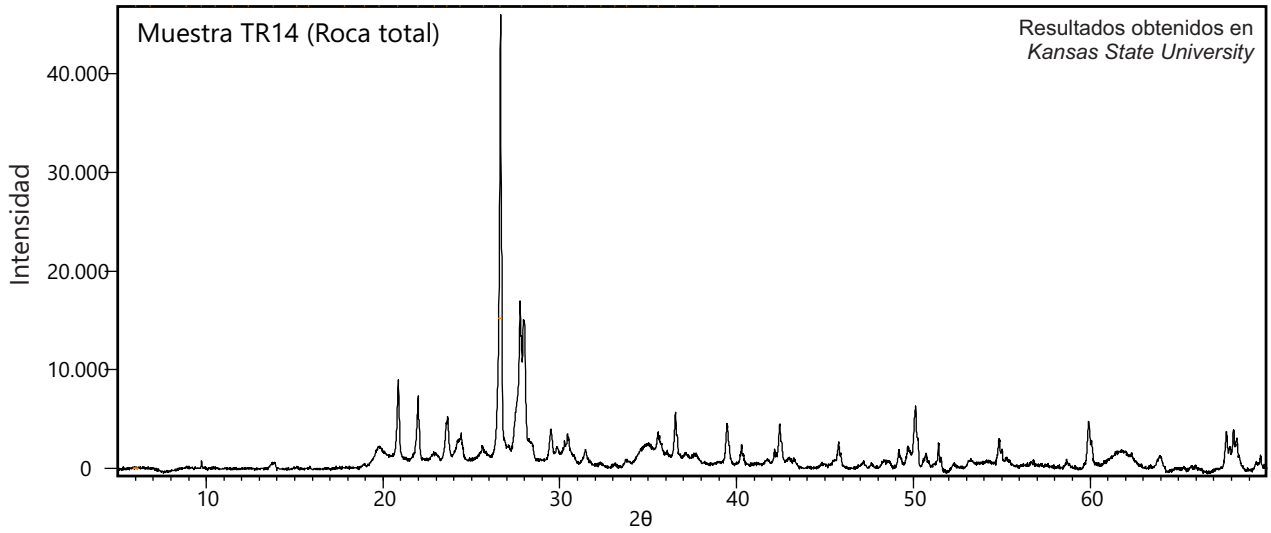
Anexo III: difractogramas

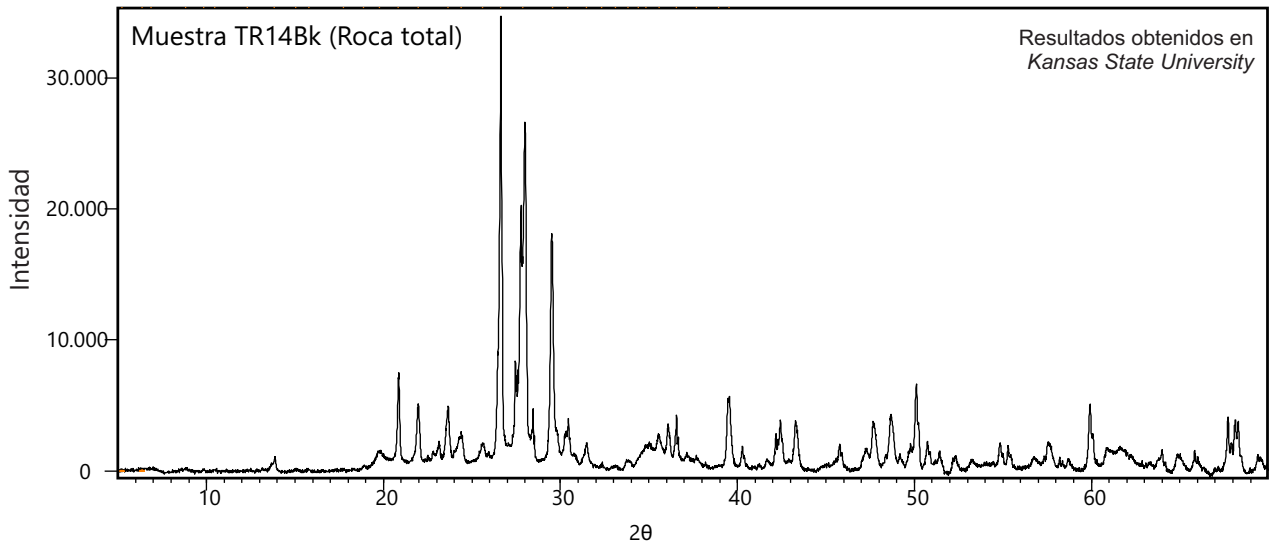


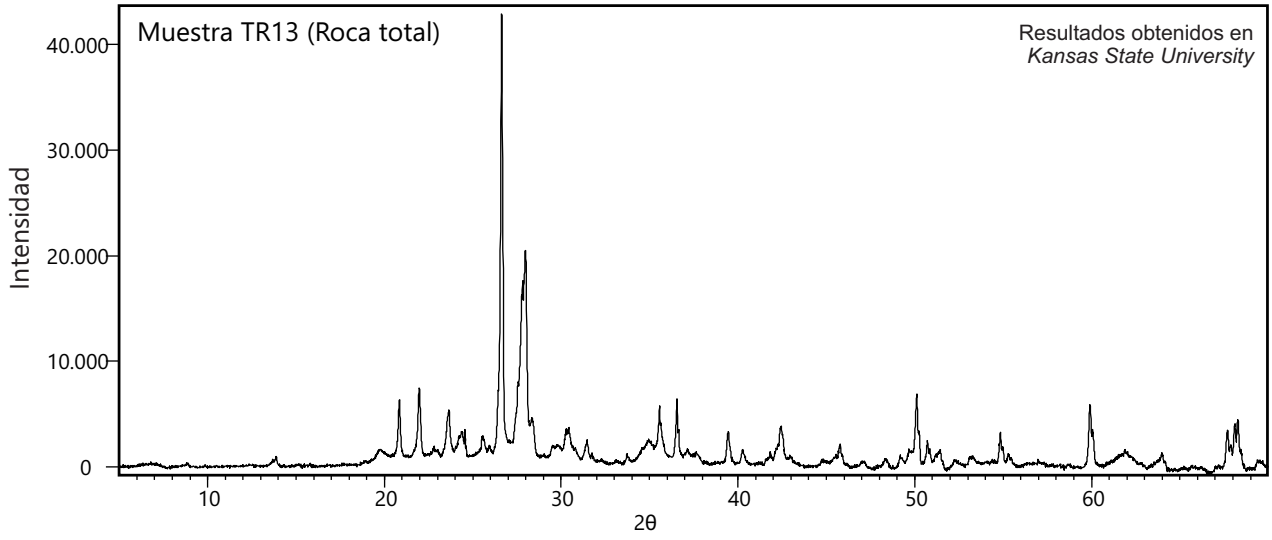




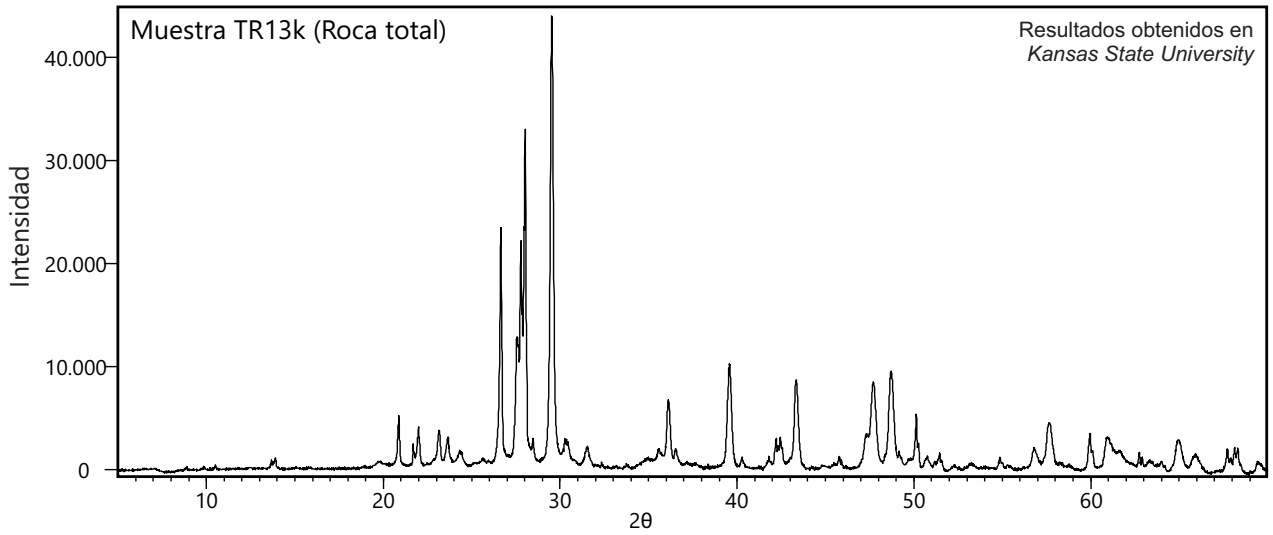
Anexo III: difractogramas

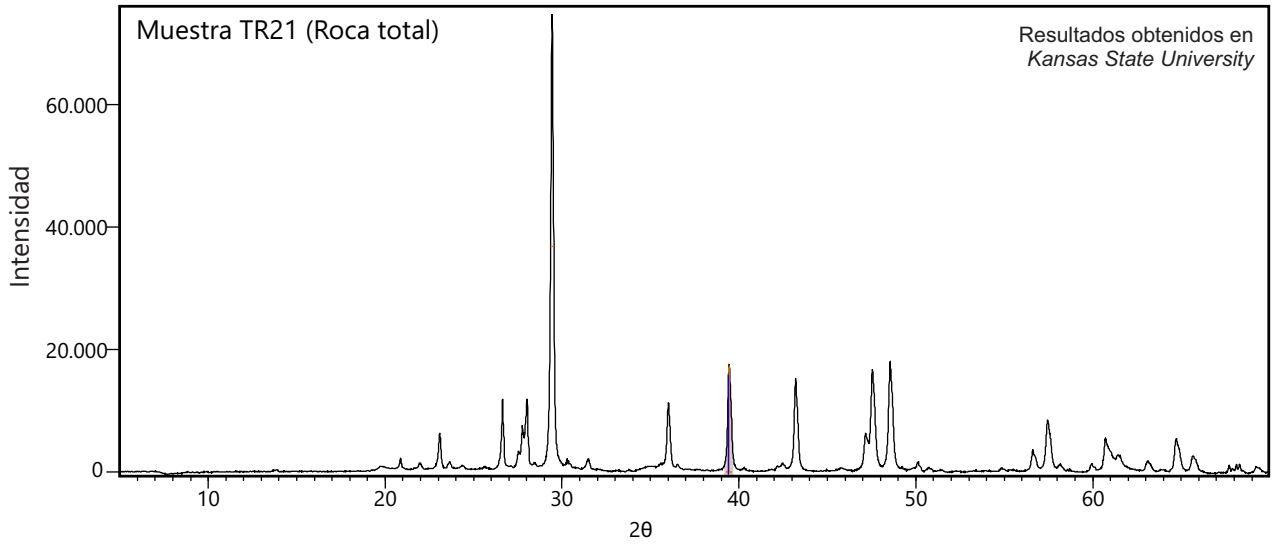


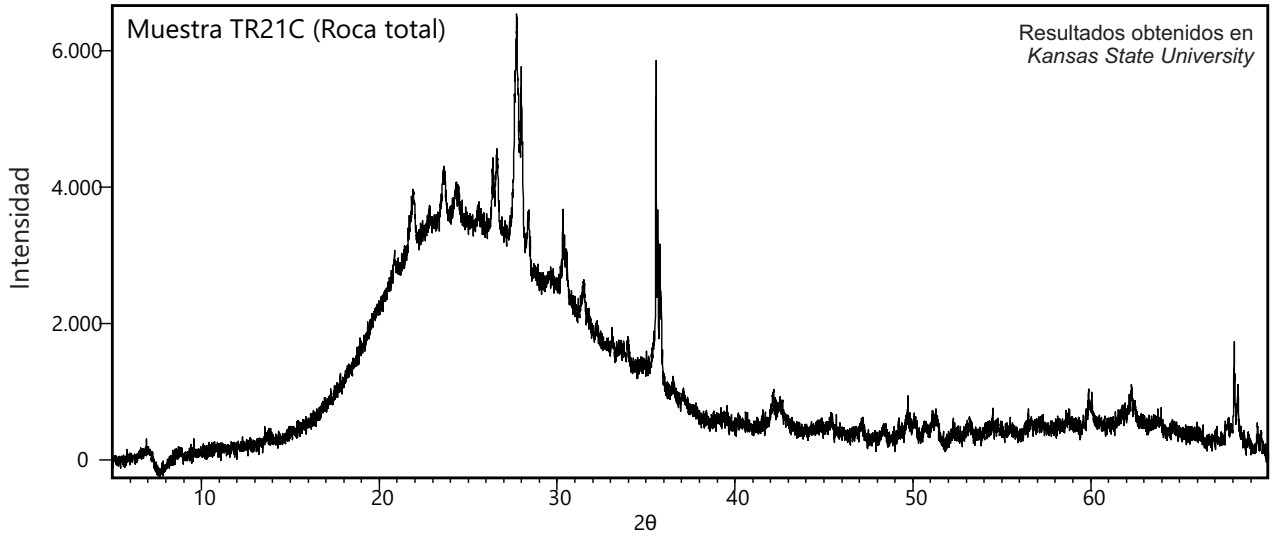




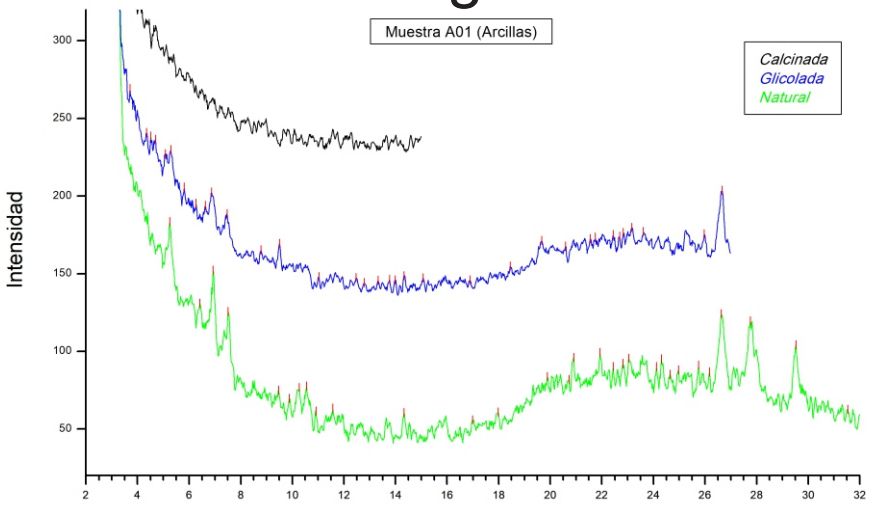
Anexo III: difractogramas



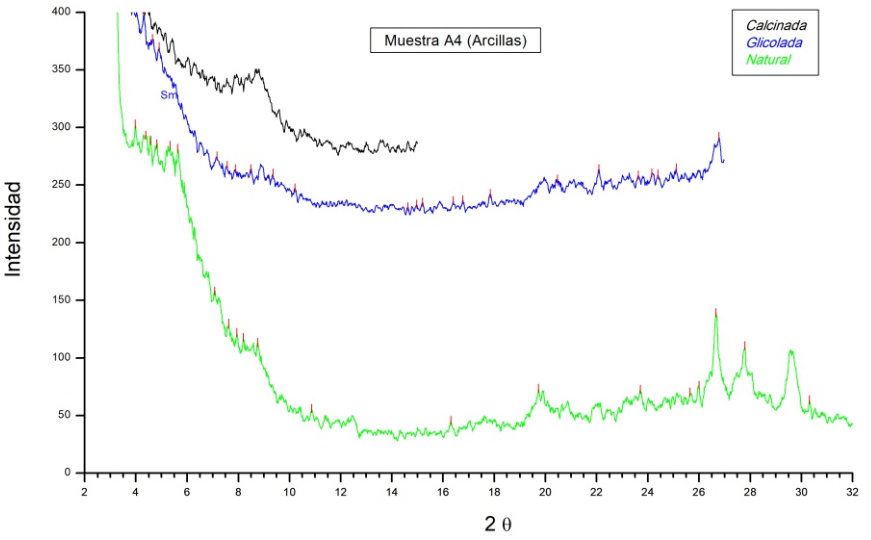




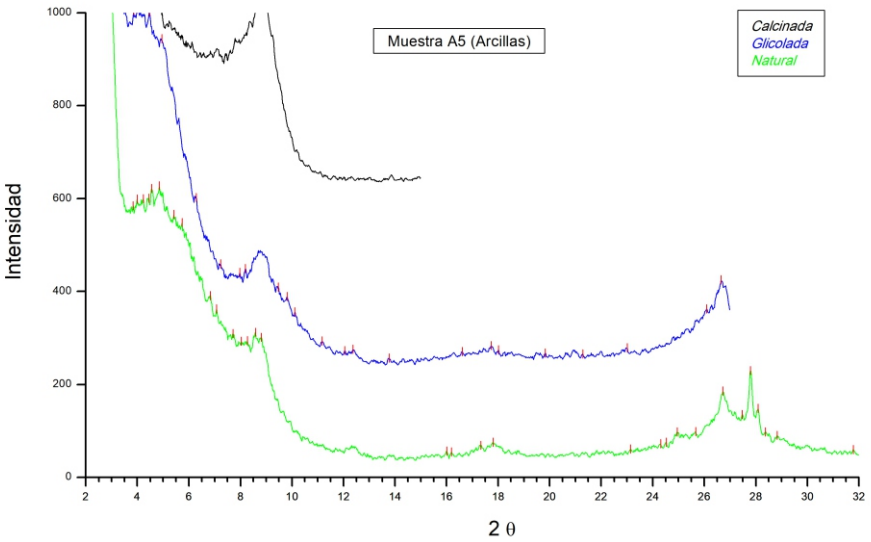
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

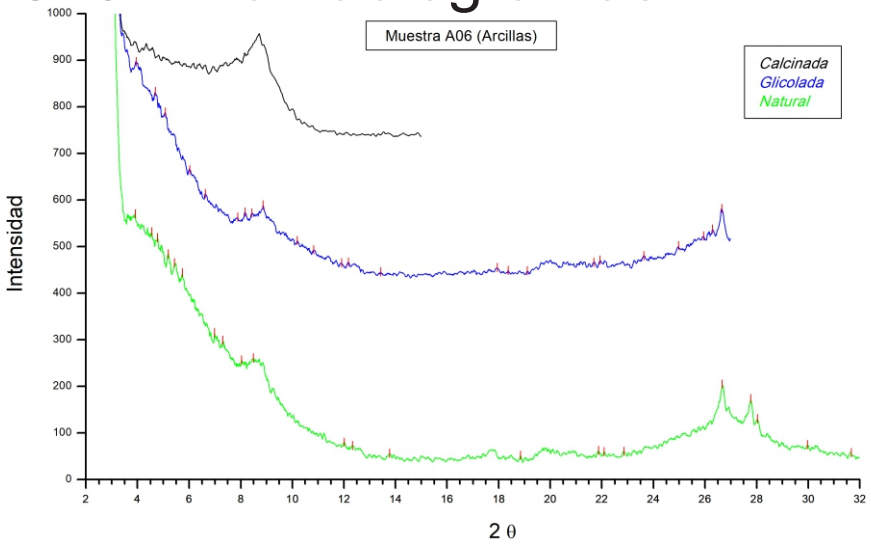


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

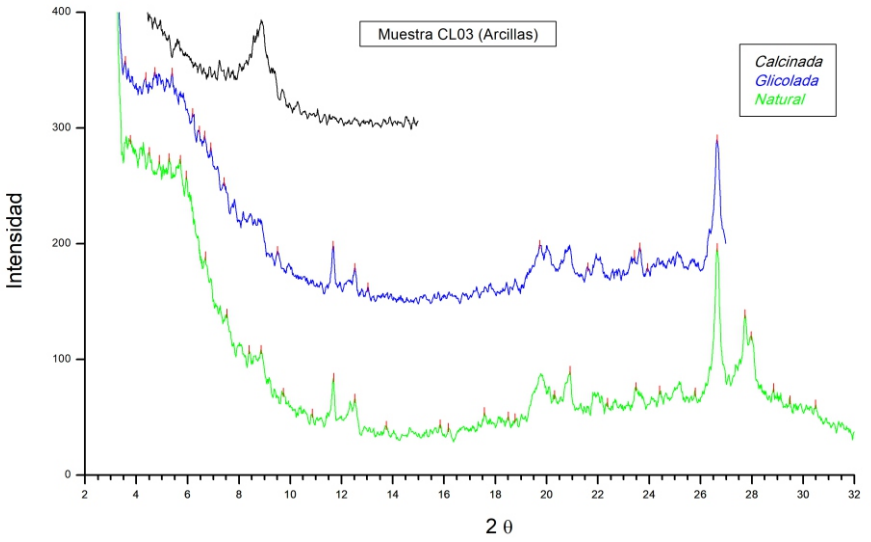


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

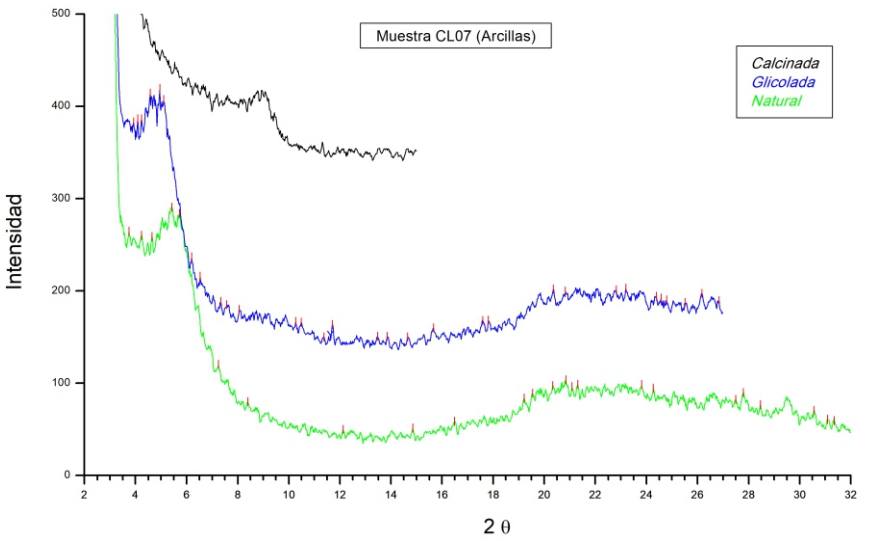
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

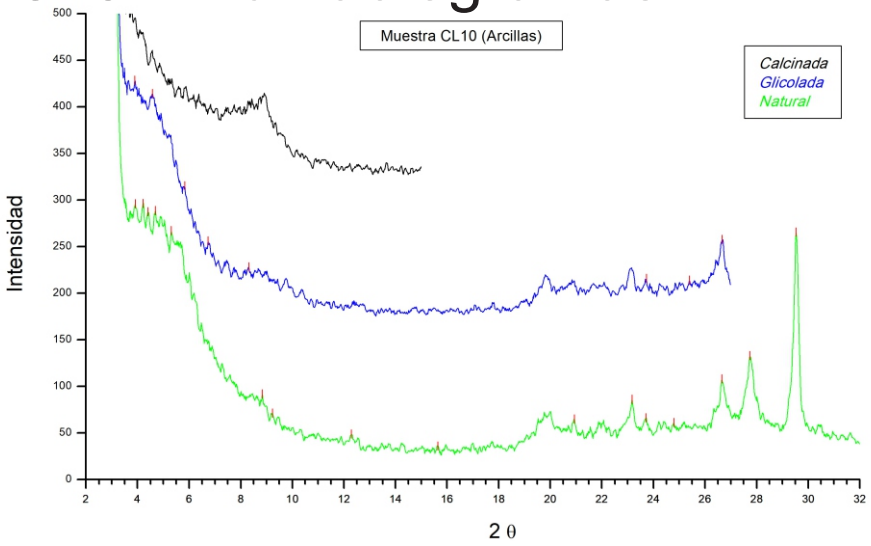


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

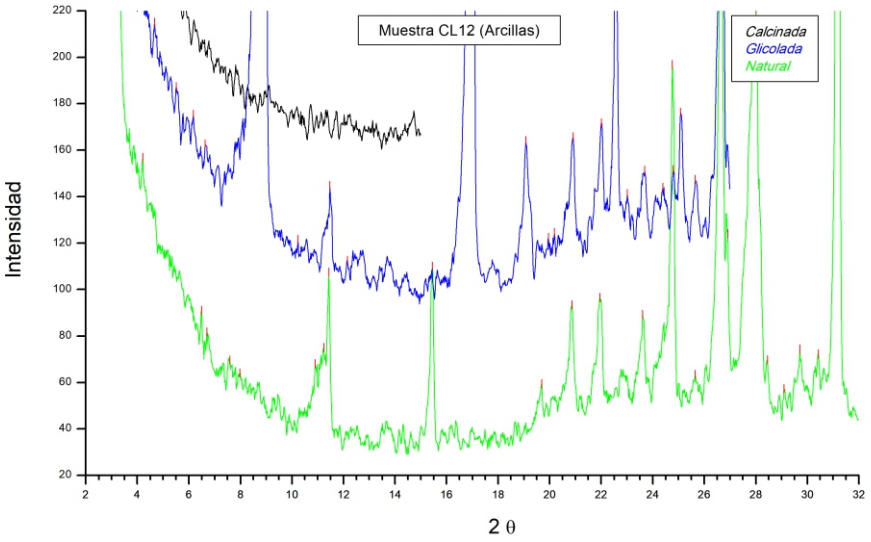


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

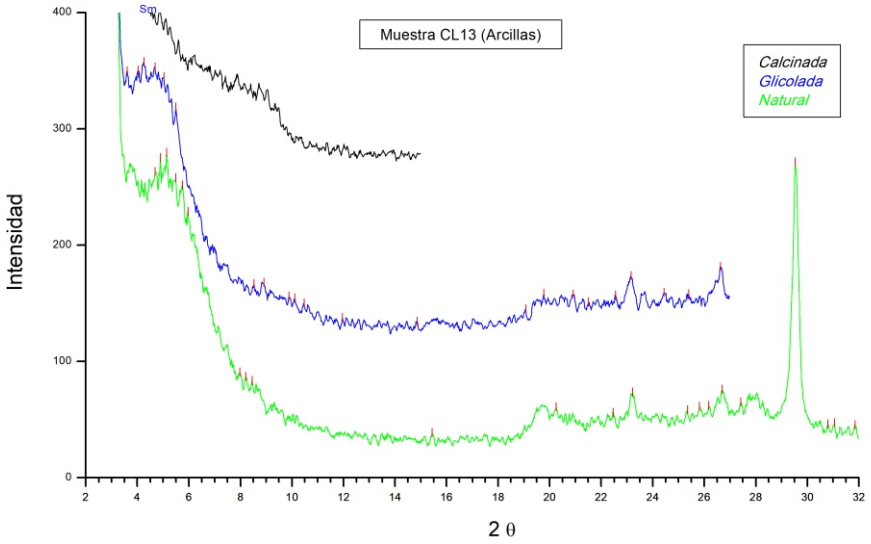
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

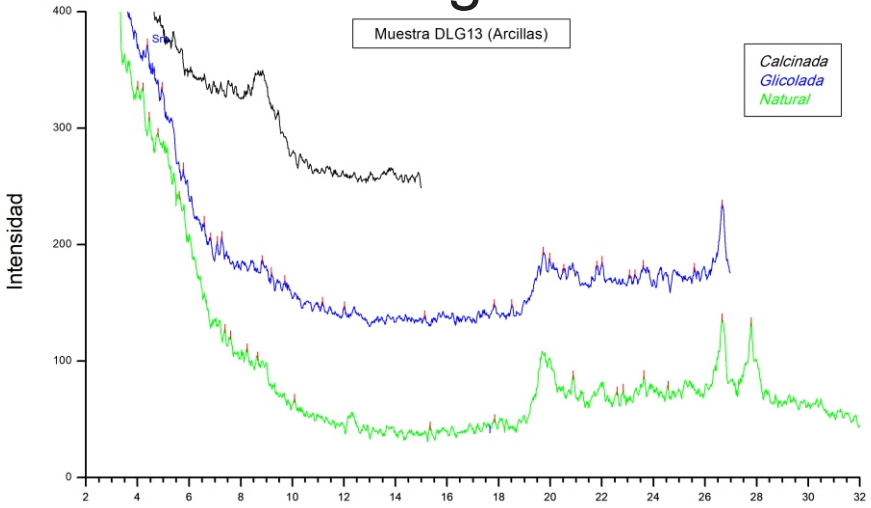


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

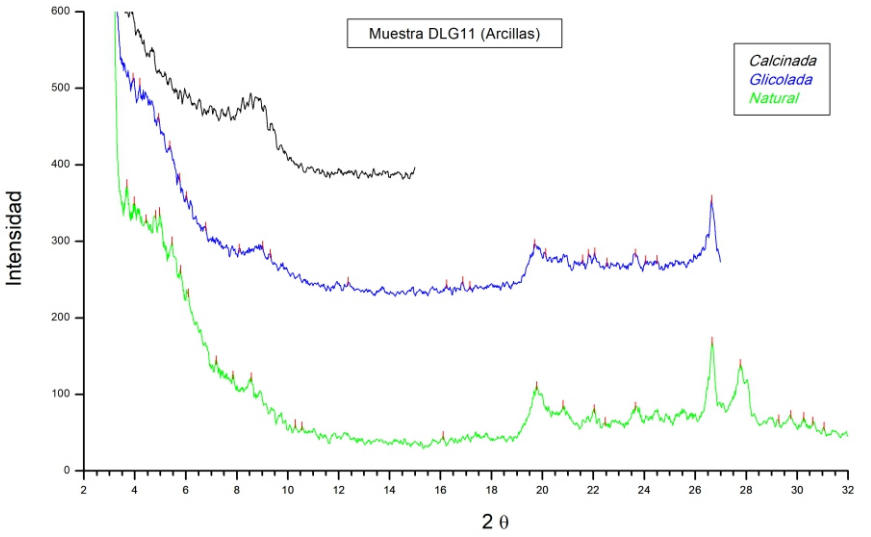


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

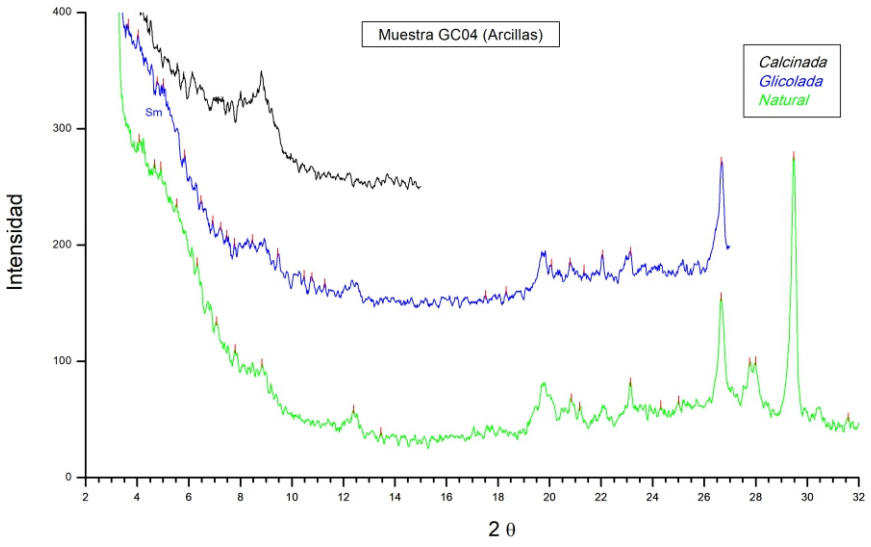
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

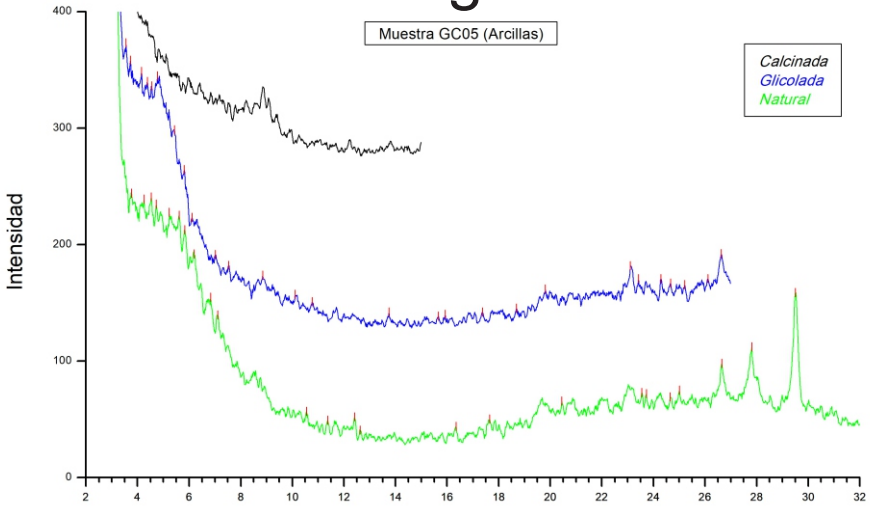


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

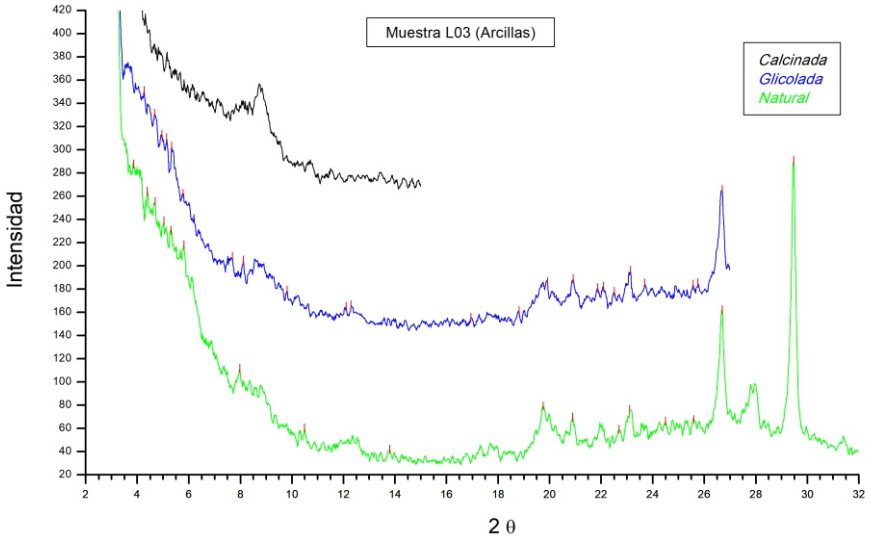


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

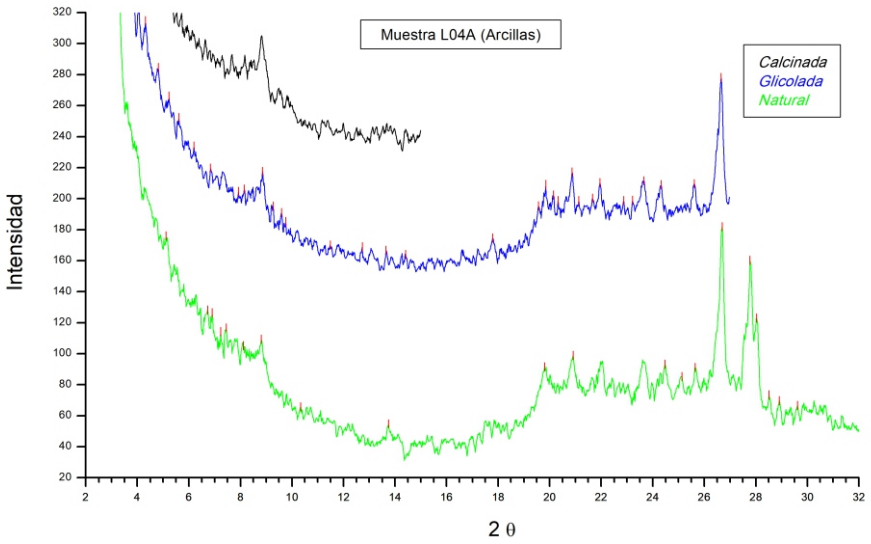
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

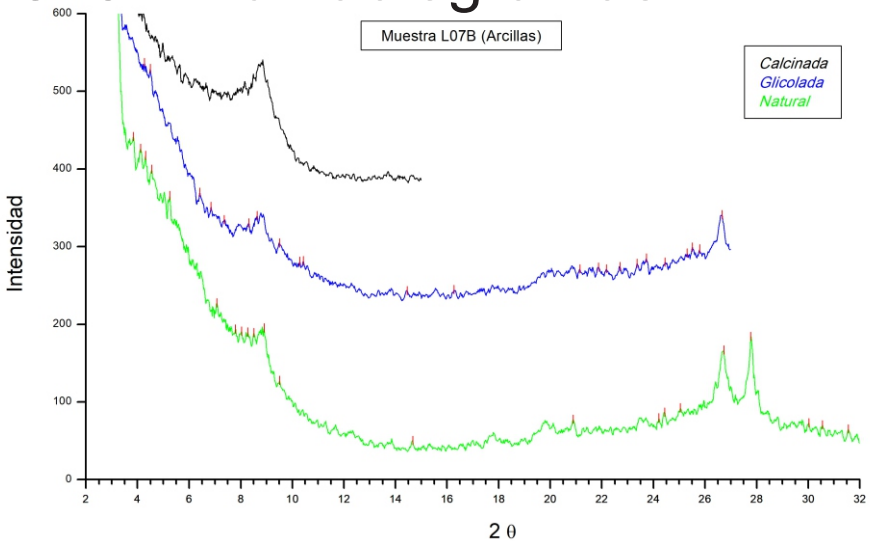


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

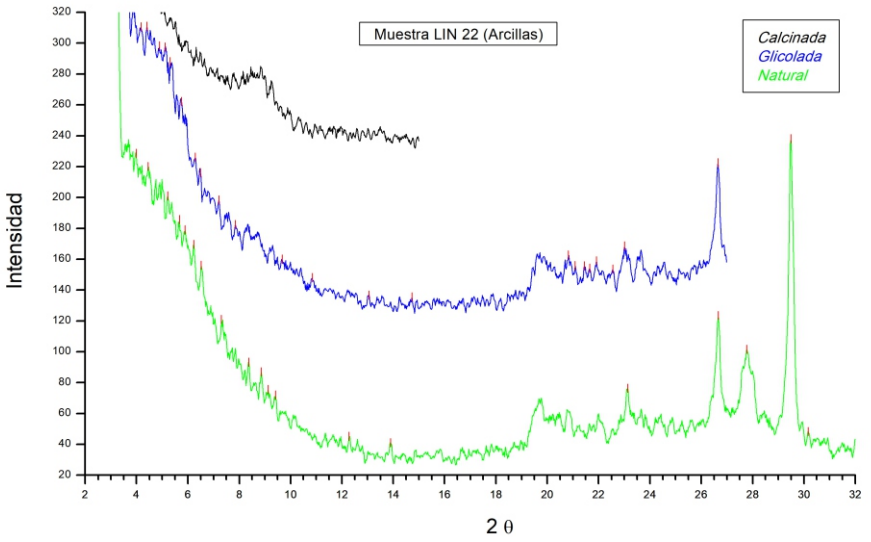


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

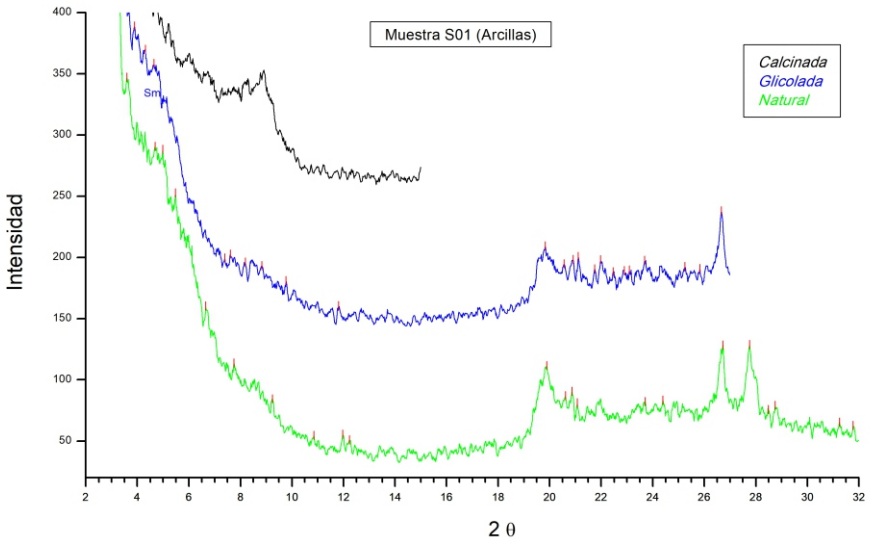
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

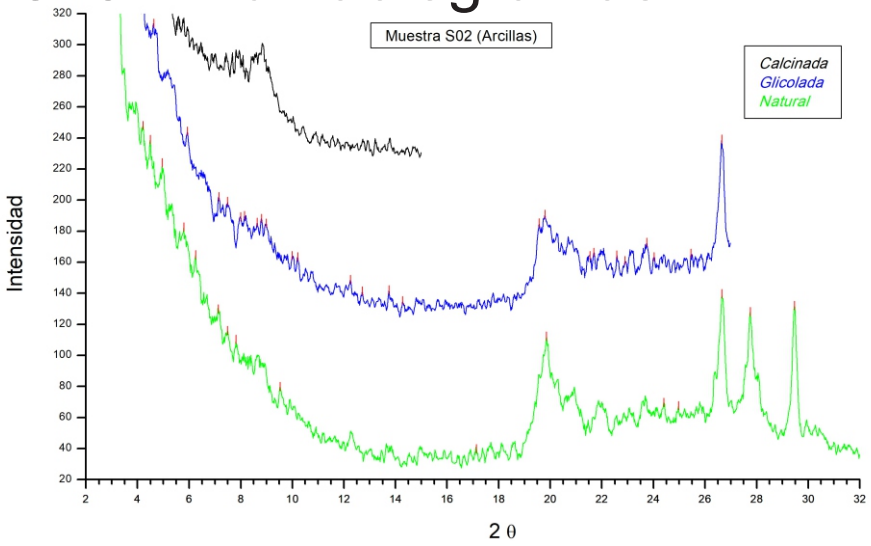


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

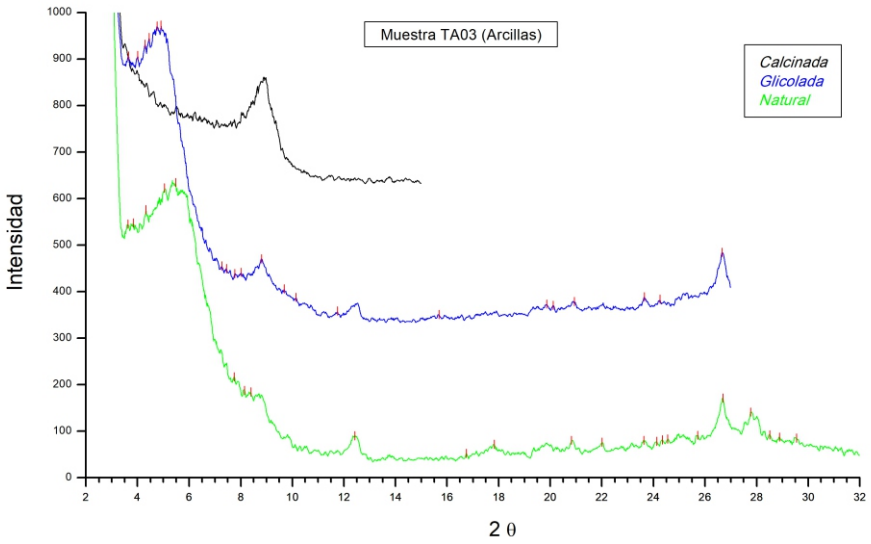


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

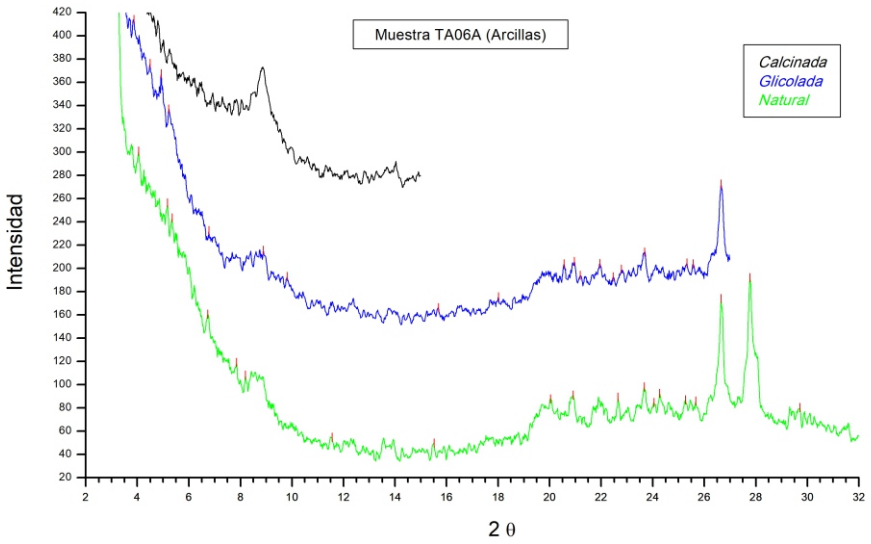
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

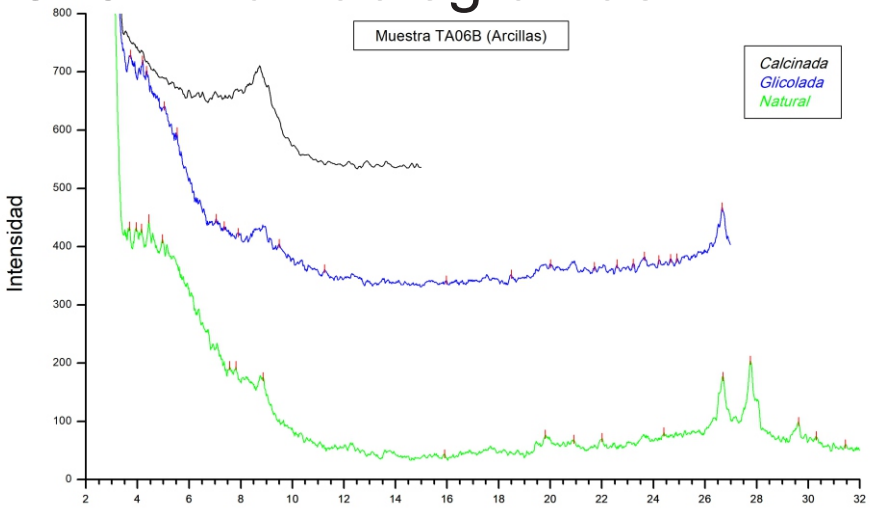


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

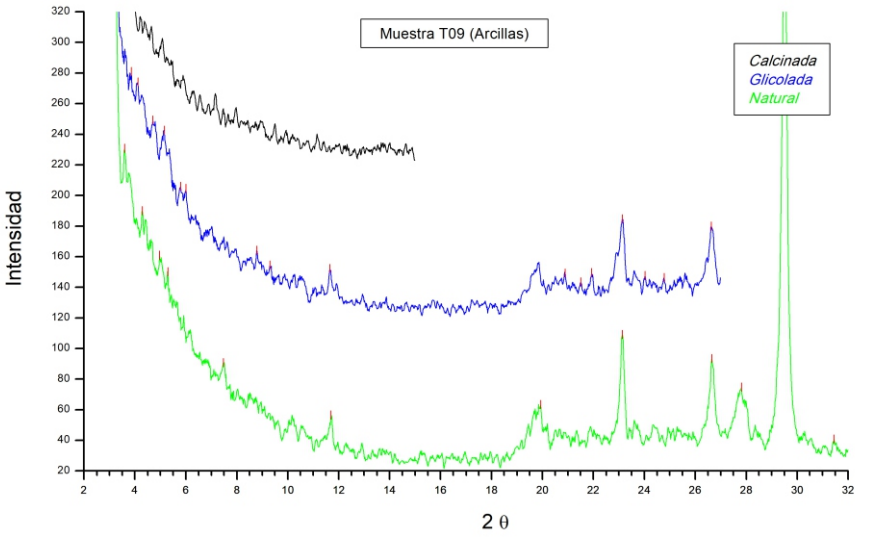


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

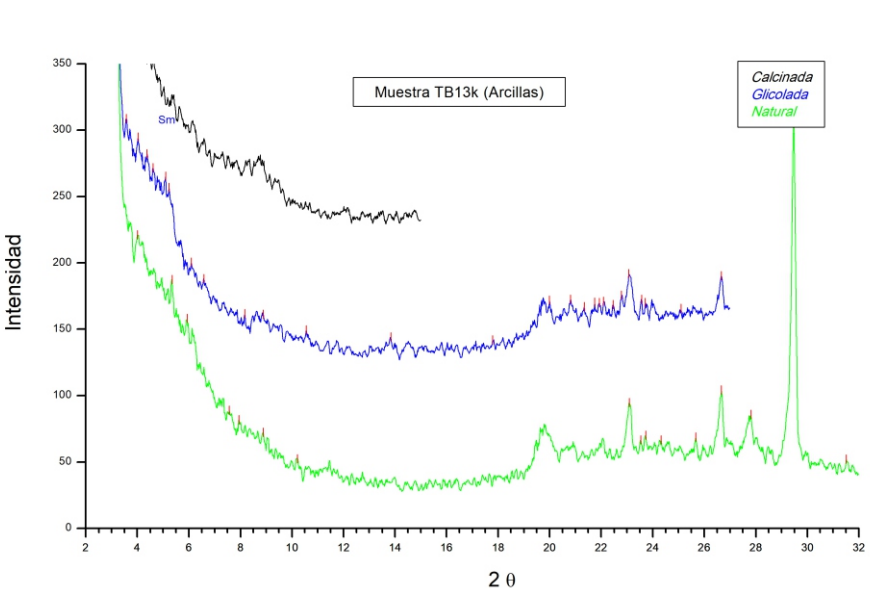
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

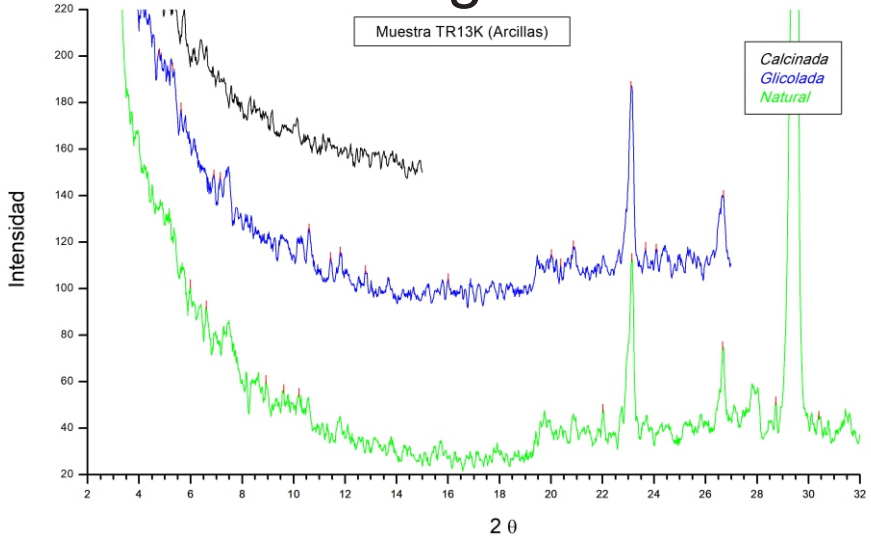


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

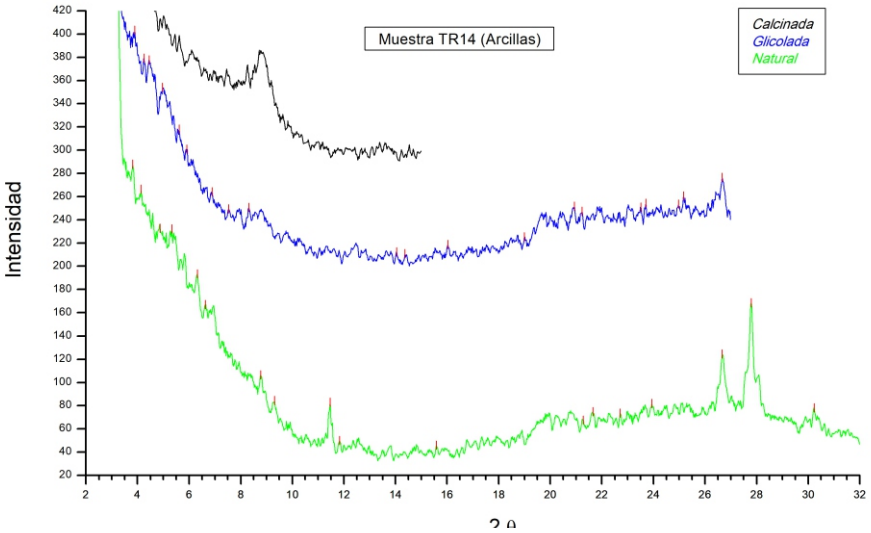


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

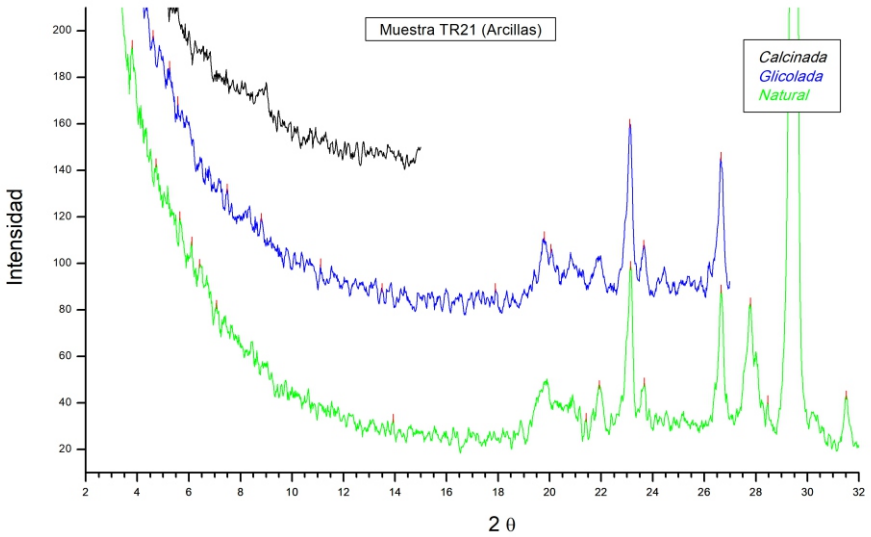
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

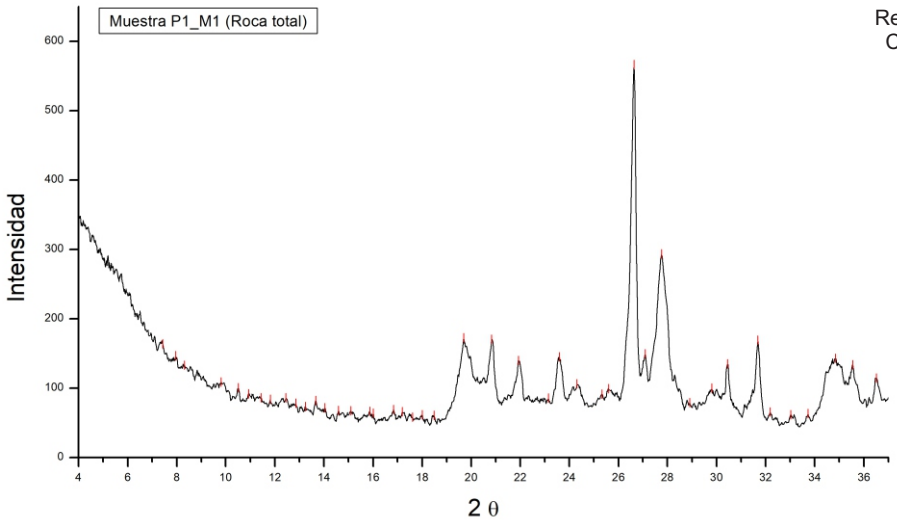


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

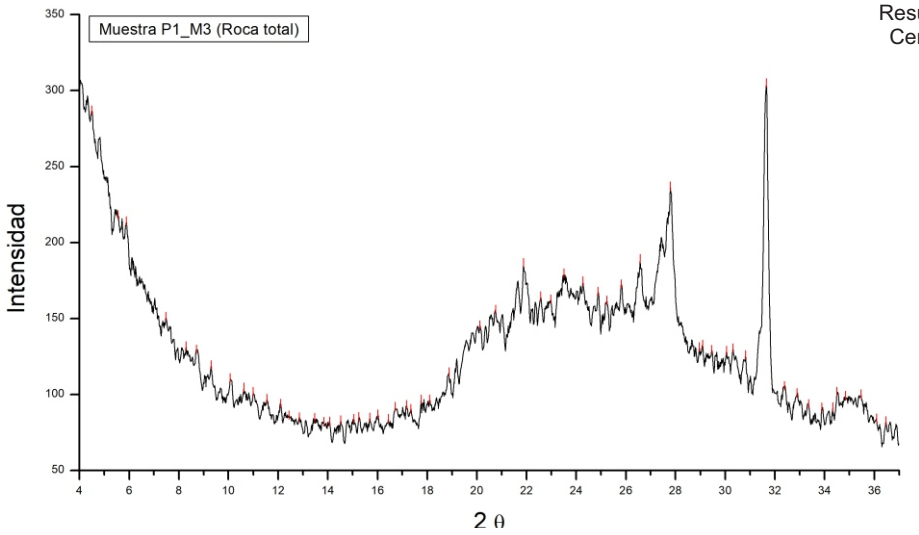


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

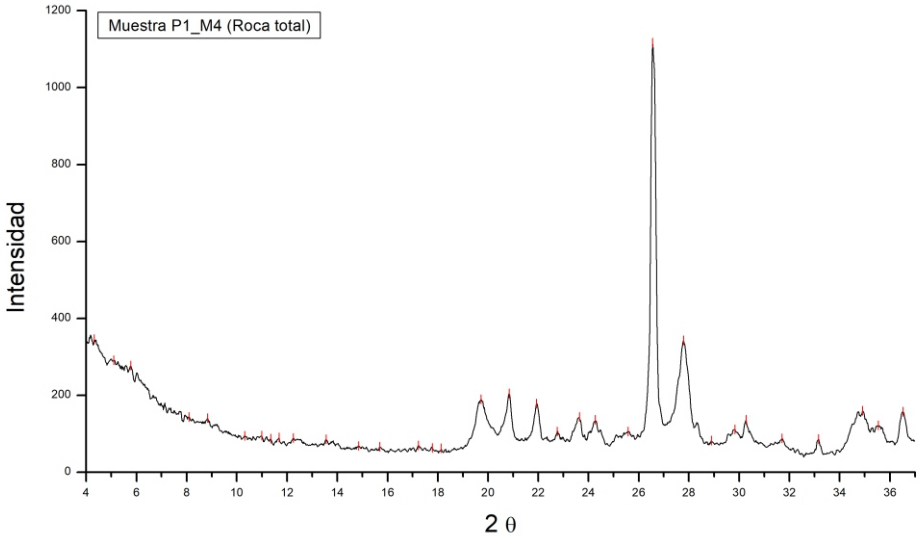
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

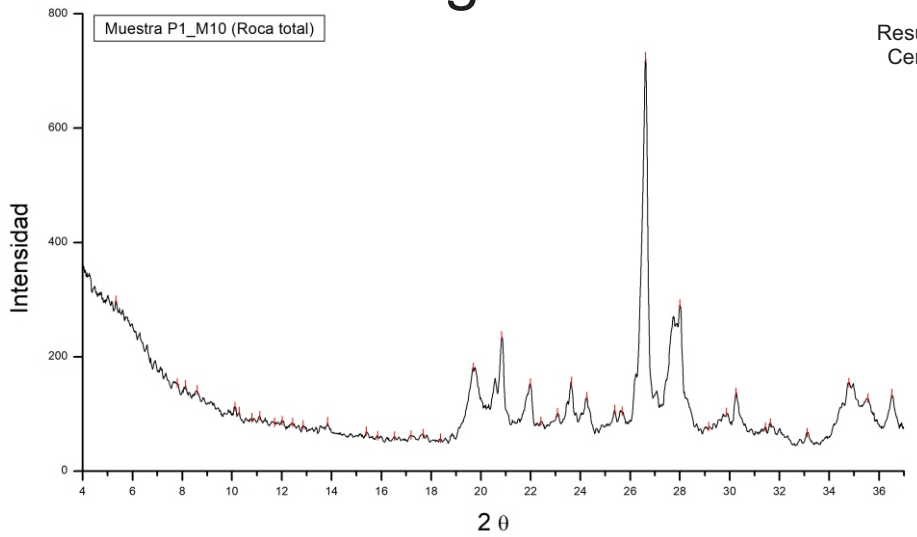


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

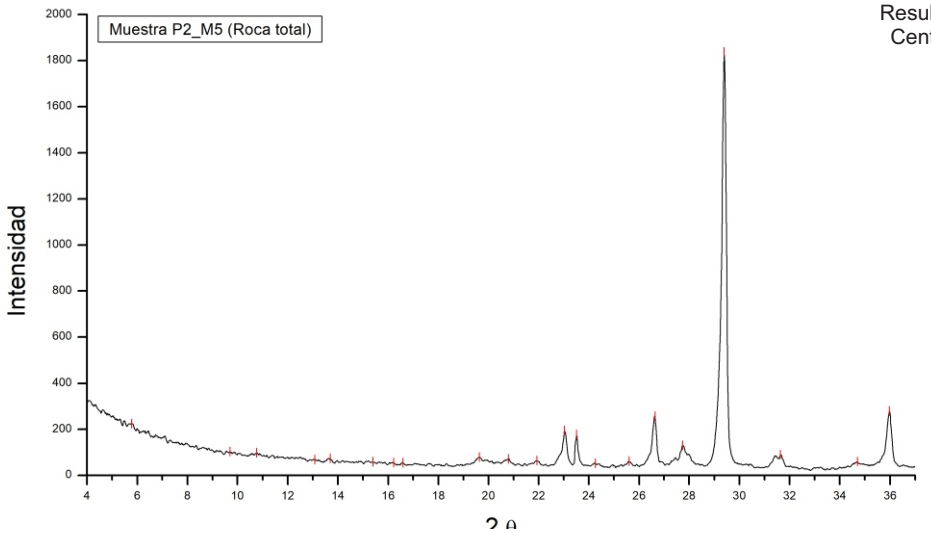


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

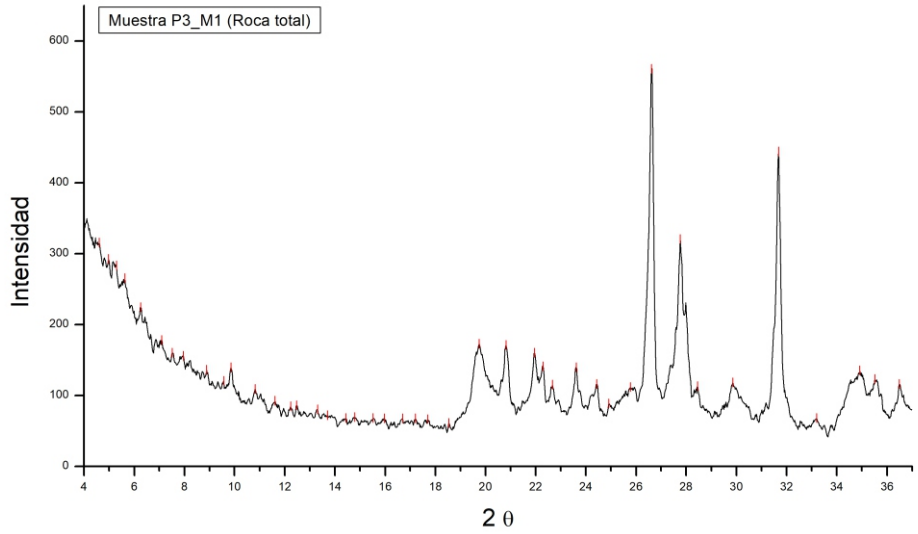
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

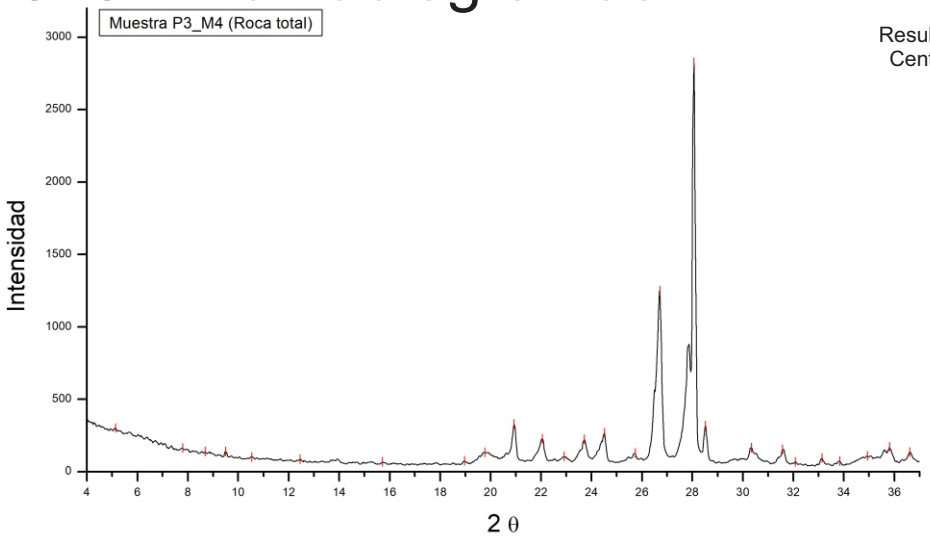


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

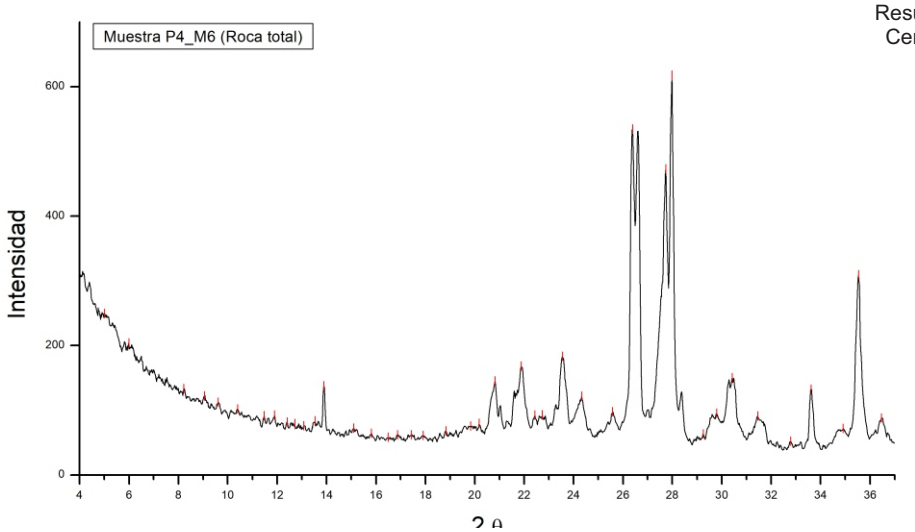


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

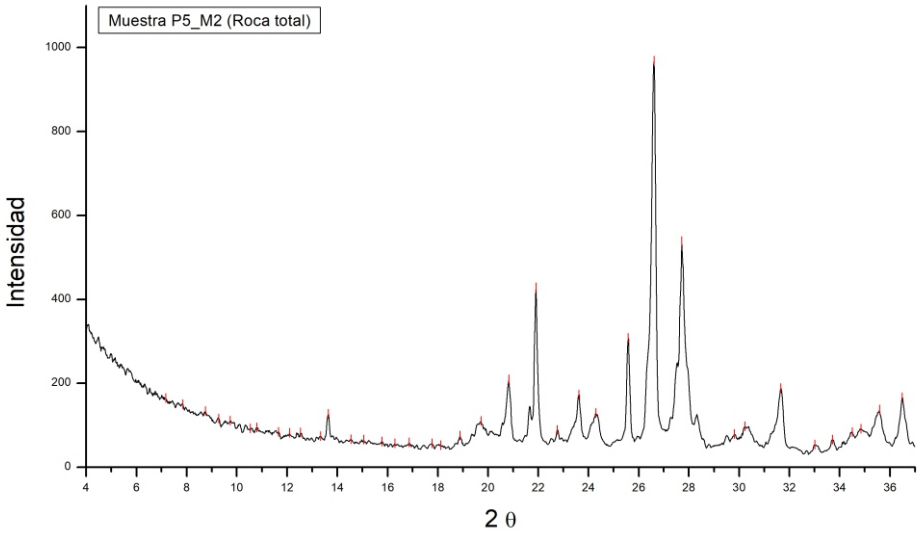
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

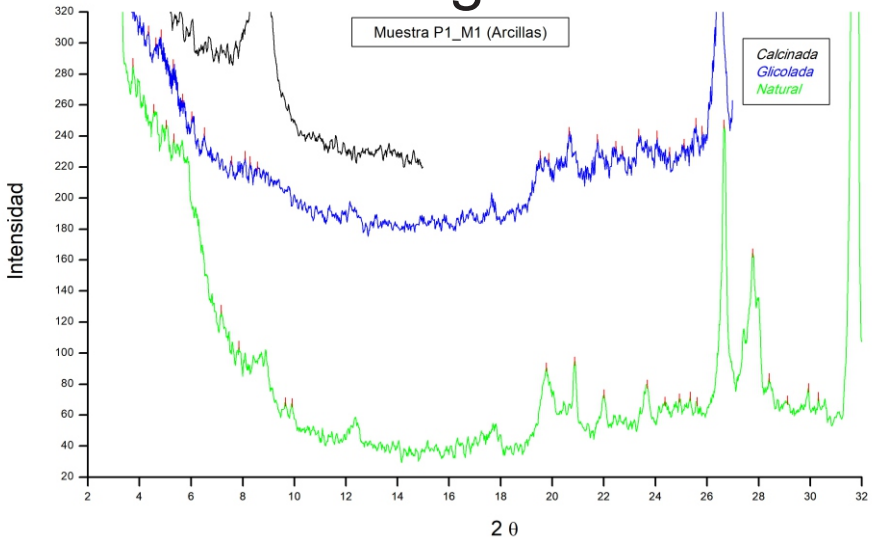


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

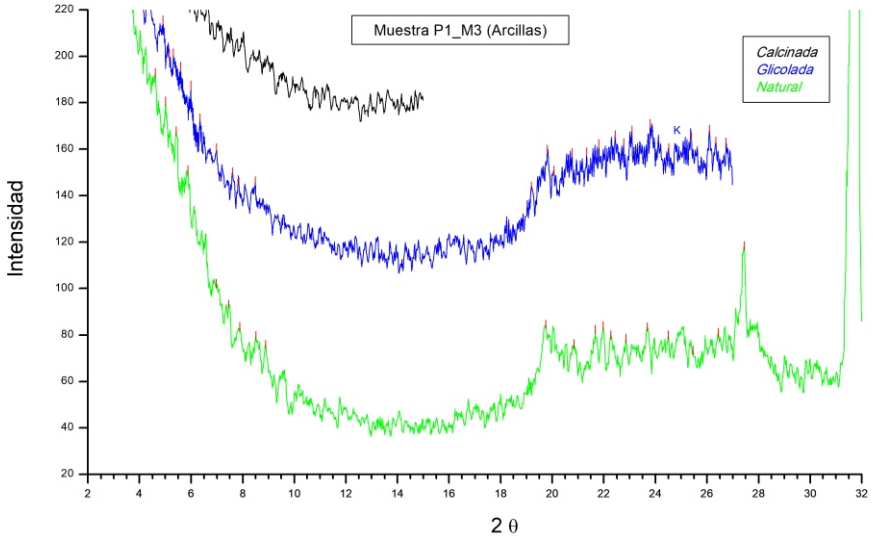


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

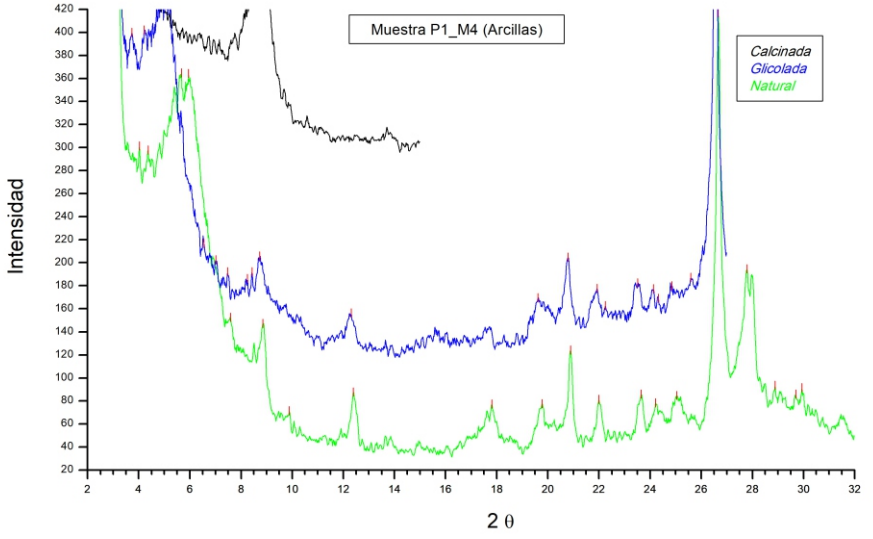
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

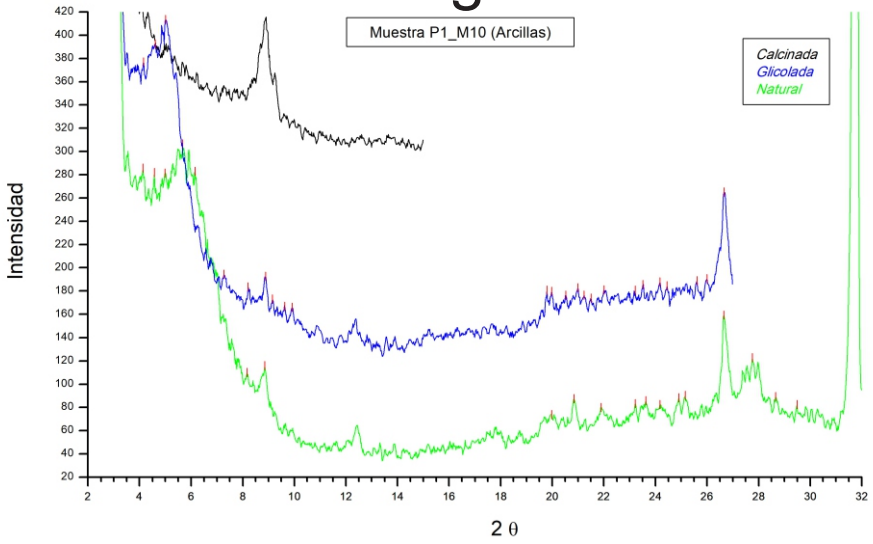


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

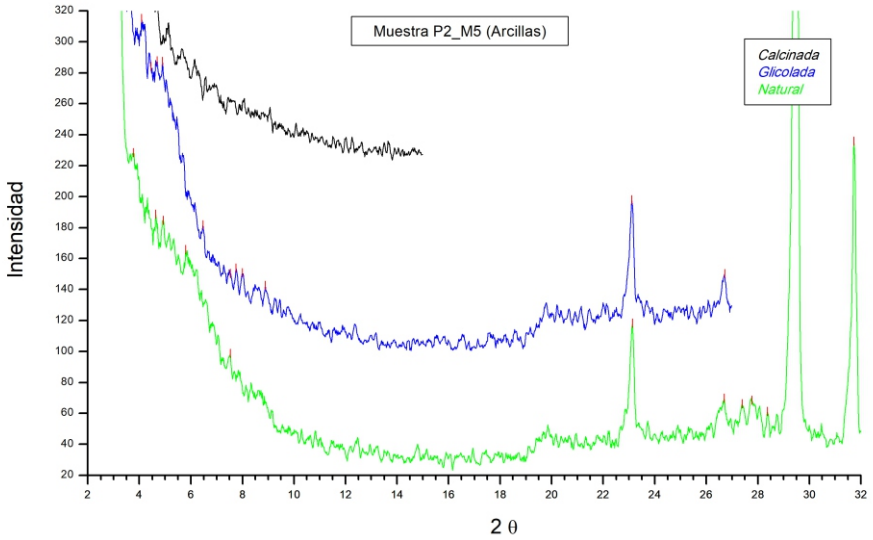


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

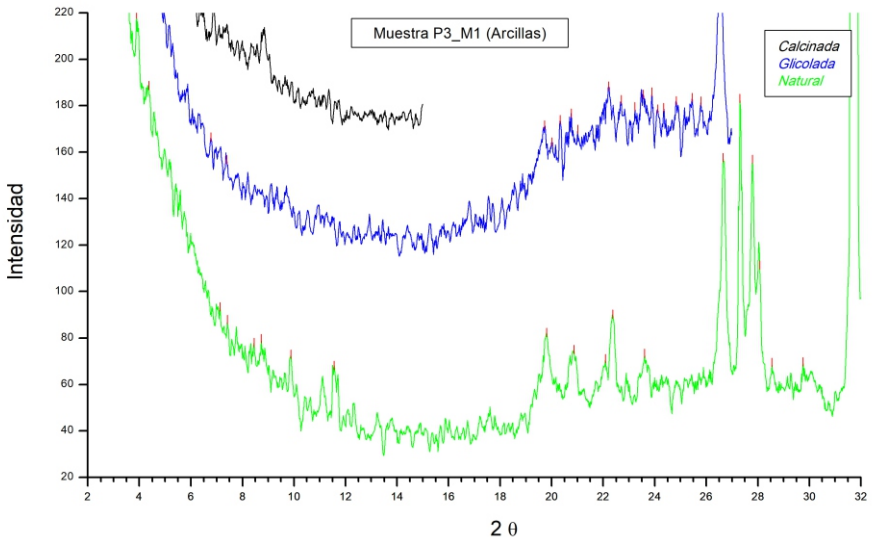
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

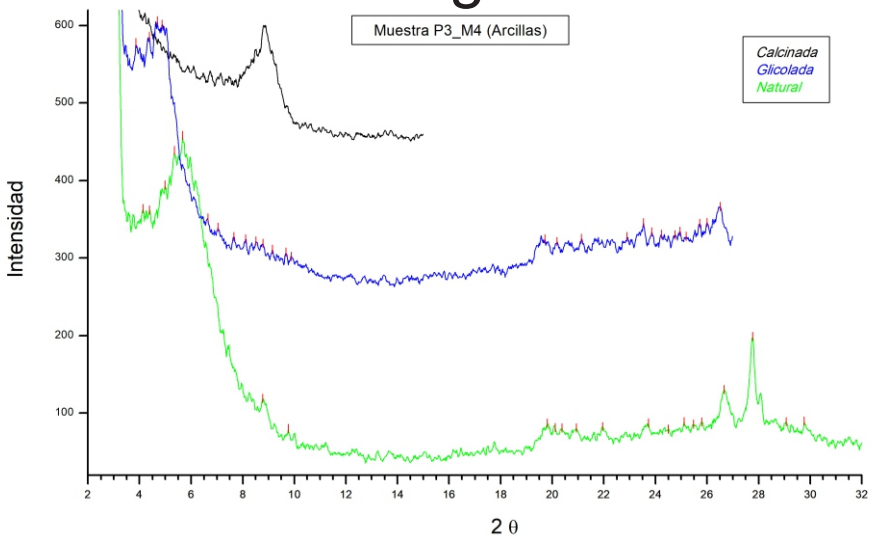


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

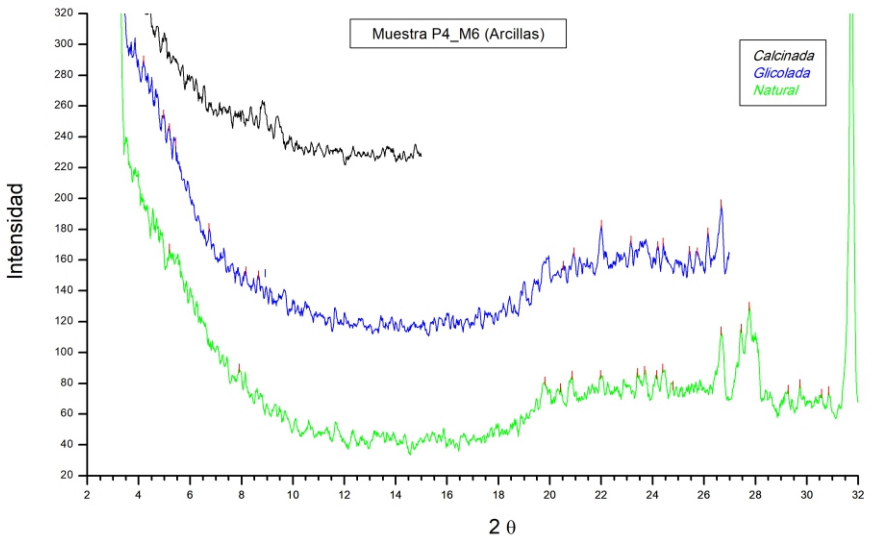


Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)

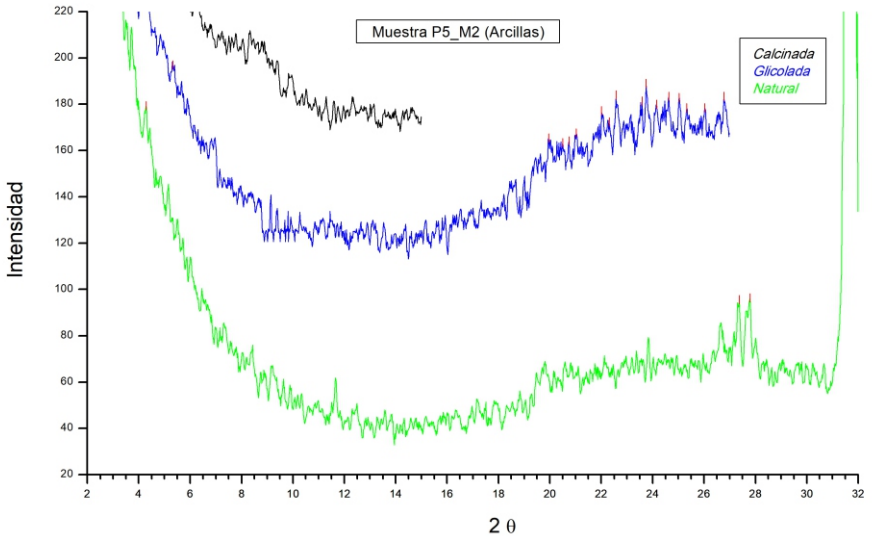
Anexo III: difractogramas



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)



Resultados obtenidos en el Centro de Investigaciones Geologicas)