

# REACTIVIDAD DE SOLUTOS COMUNES EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA CUENCA DEL ARROYO DEL AZUL, ARGENTINA

Eduardo USUNOFF<sup>1</sup>  
Daniel ARIAS

## RESUMEN

El muestreo frecuente en varios sectores del acuífero freático de la cuenca del arroyo del Azul (6000 km<sup>2</sup>, provincia de Buenos Aires, Argentina) ha determinado que las especies que exhiben mayor variabilidad espacial y temporal en sus concentraciones son Ca<sup>++</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Con el objetivo de definir la posible interacción de las especies mencionadas con los sedimentos del acuífero, se ejecutaron ensayos en lote utilizando muestras del material constitutivo del acuífero y soluciones sintéticas que replican las concentraciones mínima, máxima y promedio medidas de las especies de interés. Los resultados indican que el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no es adsorbido y que, por el contrario, es liberado por la fase sólida de manera independiente de las concentraciones ya existentes en solución. El HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el Na<sup>+</sup> no parecen estar afectados por fenómenos de adsorción sencillos. Adoptando un modelo de adsorción lineal su movimiento con respecto al flujo subterráneo es similar (retardo ≈ 1). El Ca<sup>++</sup> interacciona con la fase sólida, dando como resultado soluciones con un contenido final de Ca<sup>++</sup> bastante similar y menor al de las soluciones de partida. Tal interacción no responde a un modelo simple de adsorción lineal. A través de la química de equilibrio (calcita pura en contacto con aguas de pH neutro a ligeramente alcalino) se comprueba que existiría precipitación de CO<sub>3</sub>Ca. Se concluye, hipotéticamente, que el comportamiento del Ca<sup>++</sup> y otras especies no consideradas está regulado por carbonatos compuestos y silicatos, cuya presencia no ha sido al corriente estudiada. En bajas concentraciones, parece existir intercambio iónico Ca<sup>++</sup> - Na<sup>+</sup> favorecido por el contenido fehaciente de arcillas en los sedimentos acuíferos.

**Palabras clave:** ensayos en lote, reactividad de solutos, cuenca del arroyo del Azul.

## ABSTRACT

Several surveys of the water-table aquifer at the Azul River Basin (6000 km<sup>2</sup>, Buenos Aires Province, Argentina) revealed that Ca<sup>++</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> are the species that show the greatest variability in space and time. Batch tests were carried out in order to assess the reaction among those compounds and the aquifer sediments. Synthetic solutions were prepared to emulate mean, maximum and minimum concentrations of the mentioned species. Results indicate that, rather than adsorbed, the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> is released from the sediments independently of its concentration in solution. Adsorption of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Na<sup>+</sup> is not easy to explain. Linear models gave rise to retardation coefficients ≈ 1. Ca<sup>++</sup> reacts with the solid phases with final Ca<sup>++</sup> concentrations quite similar and lesser than those of the original solutions. A simple model of linear adsorption fits the data. From the chemical equilibrium standpoint (pure calcite in contact with water of neutral to slightly alkaline pH), it would suggest precipitation of CO<sub>3</sub>Ca. Hypothetically, the behavior of Ca<sup>++</sup> and other species (not measured) may be controlled by carbonate and silicate minerals, whose existence has not been studied. At low concentrations, it would appear that Ca<sup>++</sup> - Na<sup>+</sup> ion- exchange comes into play, favored by the clay content in the aquifer sediments.

**Keywords:** batch tests, solutes reactivity, Azul River Basin.

---

<sup>1</sup> Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA)  
C.C. 44, (B7300) Azul, Bs. As., Tele-fax: 02281-432666, eusunoff@faa.unicen.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

El acuífero freático de la cuenca del arroyo del Azul cubre algo más de 6000 km<sup>2</sup> en el centro de la provincia de Buenos Aires. Sobre el basamento cristalino (esquistos muscovíticos, granitos, tonalitas y migmatitas de edad Precámbrica), se encuentra una gradación de arenas limosas a limos arenosos con cantidades subordinadas de arcilla, de origen eólico (Pampeano: Plio-Pleistoceno), seguida por sedimentos eólicos (arenas limosas a limos arenosos de color castaño amarillento a castaño anaranjado, Post-Pampeano: Holoceno), y coronada por limos arenosos y arenas limosas relacionados con los arroyos actuales y algunas partes bajas del relieve. El paquete sedimentario en el que se aloja el acuífero tiene espesores de escasos centímetros en las nacientes de la cuenca hasta valores superiores a los 1200-1400 m en su sector terminal.

Desde 1996 se llevan a cabo relevamientos estacionales de niveles y muestreos químicos en una red de 40 perforaciones someras distribuidas en la cuenca. Salvo en un sector restringido de la cuenca alta, los niveles freáticos están próximos a la superficie del terreno (1 a 4 m) y esta característica afecta la composición química de las muestras de agua obtenidas en los dos metros superiores del acuífero. Los detalles pueden consultarse en USUNOFF y VARNI (1995) e IHLLA (2000). Las especies químicas que presentan mayor variabilidad en sus concentraciones son calcio, bicarbonato, sodio y nitrato, aunque tales variaciones entre distintos sectores de la cuenca o entre muestreos sucesivos no es fácil de justificar por la influencia cierta (pero no estudiada) del efecto de dilución de los excedentes de agua de lluvia que se infiltran rápidamente y la incorporación local de solutos desde la zona no saturada de muy escaso espesor.

A fin de obtener una valoración de la reactividad de las especies químicas mencionadas, se planearon y ejecutaron ensayos de laboratorio en los que soluciones sintéticas de composición promedio fueron puestas en contacto con sedimentos del horizonte superior del acuífero. La técnica es la de ensayos en lote (batch tests), y en lo que resta de este trabajo se describen los resultados obtenidos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las soluciones empleadas en los ensayos fueron preparadas a partir de las concentraciones máxima, mínima y promedio dosadas en los distintos relevamientos. Así, se dispusieron volúmenes suficientes de cuatro

soluciones con la composición expresada en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química de las soluciones sintéticas.

No.	Ca <sup>++</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	pH	C.E. (*)
1	10	100	40	20	7.84	273
2	40	400	160	50	7.60	874
3	60	600	240	70	7.91	1309
4	80	800	320	100	8.03	1723

(\*) C.E.: Conductividad eléctrica (µmhos/cm a 25 °C)

Durante la perforación de los 40 pozos que componen la red de monitoreo, se obtuvieron muestras del horizonte superior del acuífero (donde los pozos están ranurados). Porciones de esas muestras fueron mezcladas, secadas al aire libre, homogeneizadas manualmente, cuarteadas y tamizadas (cribas estándar ASTM) para su caracterización granulométrica. Esto supone que la muestra de sedimentos a utilizar no es representativa de un sitio en particular, sino de un promedio de los materiales del acuífero.

La densidad real ( $\rho_r$ ) se determinó por el método del picnómetro (BLACK, 1965), con un resultado de 2.56 g/cm<sup>3</sup>. La densidad aparente ( $\rho_a$ ) deviene de considerar la relación entre el peso de la muestra secada a estufa a 105-110 °C y su volumen total (BLACK, 1965), que para los sedimentos utilizados fue de 1.31 g/cm<sup>3</sup>. Ambas expresiones están vinculadas funcionalmente con la porosidad total ( $\theta_t$ ) a través de la expresión  $\theta_t = 100 (1 - \rho_a / \rho_r)$ , que en este caso resultó ser de 49%. Si bien es un valor esperable para la densidad aparente medida según múltiples referencias bibliográficas, se consigna que los sedimentos han sido totalmente disturbados, y por ende no puede considerarse como representativo del espacio poral total en condiciones naturales.

La ejecución de ensayos en lote presupone la determinación apropiada de la relación suelo-agua ( $r_{sw}$ : soil-water ratio). Si los solutos son reactivos, cantidades superlativas de la fase sólida conducen a soluciones finales desprovista de iones en solución. Lo contrario sucede para proporciones relativamente grandes de soluciones con respecto a los sólidos. Para esta experiencia se hicieron pruebas previas con  $r_{sw}$  de 0.10, 0.06 y 0.04, de las que resultó que el  $r_{sw}$  de 0.10 brindaba los mejores resultados (operativamente, se usaron 10 g de sedimentos por cada 100 ml de solución).

En lo referente al tiempo de contacto entre los sedimentos y las soluciones en agitación, es necesario recordar que no está permitido el

muestreo mientras el experimento avanza pues el retiro de alícuotas de la solución variaría el  $r_{sw}$ . Por experiencia previa (USUNOFF, 1988) una solución de compromiso es el monitoreo de la C.E. a través de la inmersión de un electrodo apropiado sin extracción de muestras de la solución. Para la experiencia aquí presentada, se comprobó que 60 horas de agitación eran suficientes, a juzgar por la constancia en los valores de C.E. (normalizados a 25 °C) con respecto a la medida anterior hecha a las 48 horas de iniciado el ensayo.

**RESULTADOS**

Los resultados finales, luego de la supuesta estabilización de las especies en solución con respecto a los minerales de la fase sólida, se presentan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Concentraciones medidas luego de 60 horas de agitación.

No.	Ca <sup>++</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	pH	Sílice (ppm)
1	3.7	268	48	39	7.20	28
2	3.2	366	117	78	7.74	23
3	3.3	439	162	94	7.97	20
4	4.2	512	206	136	8.22	26

La cantidad adsorbida de un cierto compuesto depende del número de sitios potencialmente adsorbentes, y es por lo general una función de la superficie específica de los

sólidos (superficie/volumen) y de la densidad de cargas superficiales. Los ensayos en lote, ya descriptos, se efectúan a temperatura constante y de ellos se obtienen las denominadas isotermas de adsorción. Las hay de varios tipos, aunque a efectos de este trabajo se considera la llamada isoterma de Freundlich pues es la única que puede conducir a la estimación del valor del coeficiente de retardo R utilizado en modelos de transporte, cuya definición (FREEZE y CHERRY, 1979) adopta la siguiente forma:  $R = 1 + (\rho_a/\theta) K_d$ . FREEZE y CHERRY (1979) describen la forma general de la ecuación de Freundlich:

$$S = K_d C^b$$

donde:

S: masa de la sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente;  $K_d$ : coeficiente de distribución o de partición; C: concentración del soluto cuando la adsorción se ha completado; y b: constante que expresa la linealidad del proceso.

Esta ecuación puede expresarse en forma logarítmica [ $\log S = \log K_d + b \log C$ ], de forma tal que un gráfico que tenga como ordenada  $\log S$  y como abscisa  $\log C$ , determinará una recta cuya pendiente es b y su ordenada al origen es  $\log K_d$ . De acuerdo con ello, y con los valores medidos (Tabla 2, descartando la solución 1), para las especies de interés se obtuvieron lo mostrado en la Tabla 3. Se desestimó NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por razones que más adelante se explican.

**Tabla 3.** Parámetros de la ecuación de Freundlich.

<b>Valores consignados en sus unidades de medida</b>					
<i>Para Ca<sup>++</sup></i>		<i>Para HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>		<i>Para Na<sup>+</sup></i>	
S (moles/g sedimento)	C (moles/l)	S (moles/g sedimento)	C (moles/l)	S (moles/g sedimento)	C (moles/l)
0.092	0.08	0.056	6.0	0.189	5.07
0.142	0.08	0.264	7.2	0.340	7.03
0.189	0.11	0.471	8.4	0.494	8.97
<b>Valores logaritmados</b>					
<i>Para Ca<sup>++</sup></i>		<i>Para HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>		<i>Para Na<sup>+</sup></i>	
log S	log C	log S	log C	log S	log C
-1.0362	-1.09691	-1.251812	0.778151	-0.72354	0.7050
-0.8477	-1.09691	-0.578396	0.857332	-0.46852	0.8470
-0.7235	-0.95861	-0.326979	0.924279	-0.30627	0.9528

Con la transformación logarítmica mostrada en la mitad inferior de la Tabla 3, se efectuó una regresión lineal para determinar  $K_d$ , b, un indicador de la bondad del ajuste ( $r^2$ ) y R, con obtención de los resultados mostrados en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Coeficientes ajustados y calculados.

	Ca <sup>++</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
$K_d$ (ml/g)	6,17	$6.68 \times 10^{-7}$	$1.23 \times 10^{-2}$
b	1.58	6.40	1.69

$r^2$	0.511	0.957	0.998
R	17.49	1.000	1.033

**DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

Los valores del exponente b, especialmente para el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, indican que el modelo de Freundlich no puede utilizarse con confianza por no ser una adsorción reversible y lineal. El ión NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no fue considerado porque sus concentraciones finales resultaron invariablemente mayores que las iniciales. Un ensayo extra poniendo en contacto agua

desmineralizada con sedimentos ( $r_{sw}$  de 0.10) reveló, después de 60 horas de agitación, que el sobrenadante contenía 26 ppm de  $\text{NO}_3^-$ . Esto prueba los sedimentos contienen compuestos de nitrógeno soluble que se incorporan a la solución, independientemente del contenido inicial de  $\text{NO}_3^-$  (contrastar Tablas 1 y 2).

En bajas concentraciones (solución 1) el  $\text{Ca}^{++}$  que desaparece de la solución es aproximadamente equivalente al  $\text{Na}^+$  que se incorpora. Sugiere intercambio iónico (la fase sólida contiene arcillas), que es una de las formas específicas de adsorción. Sin embargo, en las restantes soluciones el  $\text{Ca}^{++}$  muestra el mismo tenor de adsorción que no se corresponde con las variaciones en la concentración final de  $\text{Na}^+$ . A juzgar por los valores de la Tabla 4, el  $\text{HCO}_3^-$  y el  $\text{Na}^+$  no participan de fenómenos de adsorción, y sí podría afectar al  $\text{Ca}^{++}$  (de manera no lineal). Puesto que los sedimentos contienen minerales carbonáticos (TERUGGI *et al.*, 1957, USUNOFF *et al.*, 1995), se consideró la reacción de ataque ácido del mineral carbonatado más simple, la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ):  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$ , caracterizada por una constante de equilibrio de  $10^{1.987}$  a 25 °C. Se calculó la fuerza iónica de las soluciones y los coeficientes de actividad para especies mono y bivalentes y, utilizando las concentraciones finales de equilibrio de  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}^+$  (Tabla 2), se comprobó que los productos exceden a los reactantes. Desde el punto de vista de la química de equilibrio, existiría precipitación de calcita (con la excepción de la solución 1, en la que predominaría el intercambio iónico  $\text{Ca}^{++} - \text{Na}^+$ ). Los cálculos y

consideraciones que resultan del tratamiento de los datos bajo los preceptos de la termodinámica química deben, sin embargo, tomarse con precauciones. Textos clásicos como GARRELS y CHRIST (1965) o STUMM y MORGAN (1981) advierten que los conceptos termodinámicos informan sobre las condiciones energéticas para que las reacciones se produzcan (o no) pero atadas a hipótesis simplificadoras. Cuando el producto de las actividades de las especies en solución supera el valor de la constante de equilibrio (como se señaló más arriba) no necesariamente se produce precipitación; sólo se garantiza la sobresaturación. De hecho, STUMM y MORGAN (1981) señalan que en muchos casos la sobresaturación alcanza índices de 10 sin que se adviertan signos de precipitación. Ello es así al menos por dos razones: (a) la inexistencia o difícil acceso a núcleos de precipitación, y (b) la cinética del proceso. Por otro lado, y tal lo consignado en USUNOFF *et al.* (1995), no puede afirmarse que los minerales carbonáticos estén en estado puro (lo más probable es que sean carbonatos compuestos de calcio y magnesio) y que exista una cierta influencia de los silicatos profusamente representados en los sedimentos locales (ver en la Tabla 2 los tenores de sílice liberados). Por lo tanto, de querer avanzar en este tema, será necesario contar con un estudio mineralógico de los materiales acuíferos. Ese estudio debería brindar detalles de las variaciones mineralógicas en profundidad, al igual que de su distribución areal en el ámbito de la cuenca del arroyo del Azul.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLACK C. (Ed.). *Methods of Soil Analysis – Part 1*. Agronomy Series, American Society of Agronomy Publishers, Madison, Wisconsin, USA, 770 p, 1965.
- FREEZE A. y CHERRY J. *Groundwater*. Prentice Hall, 604 p, 1979.
- GARRELS R. y CHRIST CH. *Solutions, Minerals, and Equilibria*. Freeman, Cooper & Co., 450p, 1965.
- IHLA. *Avance metodológico en el tratamiento de los recursos hídricos en una cuenca de llanura*. Informe Final, Instituto de Hidrología de Llanuras, 265 p, 2000.
- STUMM W. y MORGAN J. (2nd. Ed.). *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, 780 p, 1981.
- TERUGGI M., ETCHICHURY M. y REMIRO J. "Estudio sedimentológico de los terrenos de las barrancas de la zona Mar del Plata-Miramar". Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia" e Instituto Nacional de Investigación de las Ciencias Naturales IV(2):166-250, 1957.
- USUNOFF E. *Factors affecting the movement and distribution of fluoride in aquifers*. Ph.D. Dissertation, Universidad de Arizona, Tucson, USA, 348 p, 1988.
- USUNOFF E. y VARNI M. *Hidrología de los sectores alto y medio de la cuenca del arroyo Azul*. Informe final, Instituto de Hidrología de Llanuras, 315 p, 1995.
- USUNOFF E., VARNI M., ARIAS D., RIVAS R. y WEINZETTEL P. "Equilibrio químico en el acuífero freático de la cuenca del arroyo del Azul, provincia de Buenos Aires". Actas de las IV Jornadas Geológicas y Geofísicas Bonaerenses, Vol. II, pp. 247-254, 1995.