

## ARSÉNICO EN SUELOS Y SEDIMENTOS DEL SUDOESTE PAMPEANO: ORIGEN, ACUMULACIÓN EN EL AGUA Y RIESGO PARA CONSUMO HUMANO

MARÍA DEL CARMEN BLANCO<sup>1\*</sup>, NILDA MABEL AMIOTTI<sup>1</sup>, MARTÍN EDUARDO ESPÓSITO<sup>1</sup>

Recibido: 28/06/2017

Recibido con revisiones: 07/11/2017

Aceptado: 10/11/2017

### RESUMEN

La detección de arsénico (As) elevado en aguas freáticas del sur pampeano (Argentina) sustentó esta investigación con el objetivo de analizar la hidroquímica superficial y subterránea, evaluar el rol de los sedimentos y suelos loésicos en la provisión de As al agua y el riesgo potencial de su consumo como agua de bebida humana. Los materiales parentales loésicos y aluviales, respectivamente asociados a las planicies y geoformas aluviales, tuvieron 6,4 – 29 ppm de As en su fracción 50-2000  $\mu\text{m}$ , valores considerados normales. En los interfluvios de Bahía Blanca, el contenido de As (14,1 ppm – 22 ppm) del sedimento loésico registró una variabilidad acusada desde la superficie hasta 2 m de profundidad, atribuida a la pedogénesis. Hasta los 4 m, el decrecimiento detectado (As: 9,8-10,4 ppm) resulta heredado del patrón sedimentario. En la zona saturada (capa freática: prof. media, 16,7 m) entre los 16 m y 42 m, la variabilidad respondería al mayor tiempo de residencia del agua. Los suelos aluviales, de texturas moderadamente finas de la cuenca inferior del Sauce Chico arrojaron 7,2 a 14,5 ppm de As total, distribuido uniformemente en profundidad. En las cuencas de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico y Napostá Grande, el exceso de As ( $>0,01\text{mg L}^{-1}$ ) en la fase acuosa se inicia en los tramos medios y resulta elevado hacia la desembocadura del flujo superficial y la descarga del acuífero freático (As: 0,05-0,10  $\text{mg L}^{-1}$ ). Las aguas son oxidantes,  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  ó  $\text{SO}_4\text{-Na}$ , altamente salinas y moderada a fuertemente alcalinas. En los tramos inferiores de las cuencas, a excepción del río Sauce Chico (estación lluviosa), se excedió la unidad de riesgo (USEPA,  $10^{-5}$ ) en la mayoría de los casos. Por ende, en estas zonas, la utilización de aguas freáticas con alto As como bebida humana expone la población a un alto riesgo carcinogénico.

**Palabras clave:** Zona no saturada, acuíferos freáticos, calidad del agua, arsenotoxicidad.

## ARSENIC IN SOILS AND SEDIMENTS OF THE SOUTHWESTERN PAMPA: ORIGIN, ACCUMULATION IN WATER AND RISK FOR HUMAN CONSUMPTION

### ABSTRACT

The existence of high As in phreatic waters of the southern pampean region guided this research with the objective of analyzing surface and groundwaters hydrochemistry, evaluating the rol of loess sediments and derived soils in As provision to water and the potential risk of its use as human drinking water. The loess and alluvial soils' parent materials respectively associated to the plain and alluvial landforms had 6. 4-29 ppm of As in the 50-2000  $\mu\text{m}$  fraction, considered normal values. In the interfluves of Bahía Blanca region, As content of the loess sediments (14.1 ppm – 22 ppm) between the top soil and 2 m depth had a marked variability, attributed to pedogenesis. The decrease of As content detected up to 4 m depth (As: 9. 8-10.4 m) appears inherited of the sedimentary pattern. In the saturated zone between 16 and 42 m (phreatic layer: 16, 7 m mean depth), variability corresponds to a longer residence time of water. The moderately fine textured alluvial soils of Sauce Chico lower basin yielded between 7.2 and 14.5 ppm of As, with a uniform distribution in depth. The excessive As ( $>0,01\text{ mg L}^{-1}$ ) in the aqueous phase in the Sauce Grande, Sauce Chico and Napostá Grande river basins initiates in the middle sections and becomes elevated towards the river mouth and the phreatic aquifer's discharge (As: 0.05-0.10  $\text{mg L}^{-1}$ ). Waters are oxidizing,  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  ó  $\text{SO}_4\text{-Na}$ , highly saline and moderate to strongly alkaline. In most cases, the calculated exposure risk exceeded the risk unit (USEPA,  $10^{-5}$ ), with the exception of Sauce Chico lower basin (rainy season). Therefore, in these zones, utilization of phreatic waters with high As for human consumption expose population to a high carcinogenic risk.

**Key words:** Unsaturated zone, phreatic aquifers, water quality, arsenic toxicity

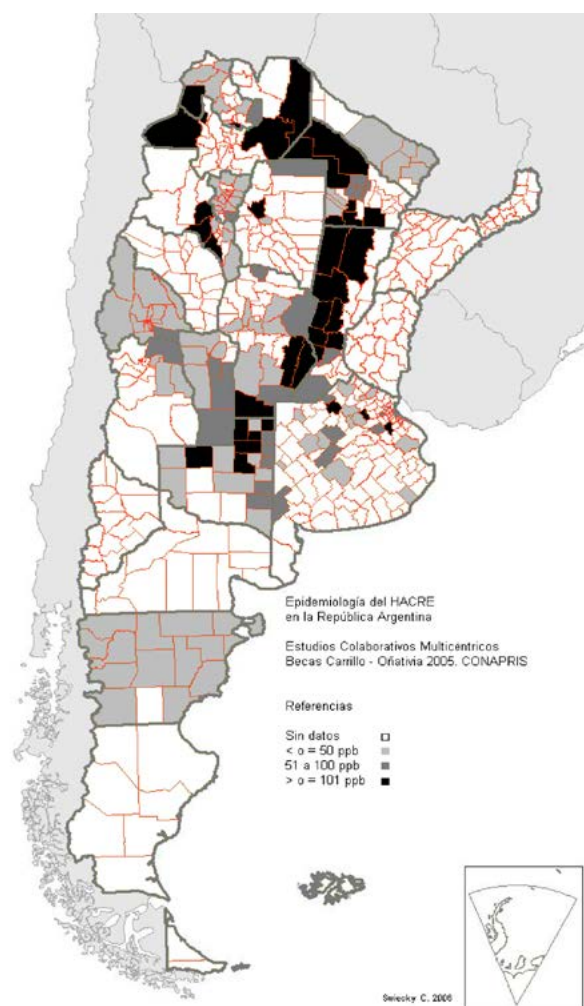
<sup>1</sup> Depto. de Agronomía, Universidad Nacional del Sur.

\* Autor de contacto: mcblanco@criba.edu.ar

## INTRODUCCIÓN

El mapa global del hidroarsenicismo (HACRE) muestra áreas contaminadas por arsénico (As) en unos 20 países, con los niveles más severos de afectación en Bangladesh (Radloff *et al.*, 2017), Bengal Oeste (India, Kramar *et al.*, 2017), Mongolia Interior (China, Guo *et al.*, 2016) y Taiwán (Cheng *et al.*, 2017). El avance del conocimiento reporta nuevas áreas en riesgo en todos los continentes, incluyendo los países latinoamericanos, en las que la salud humana se ve afectada con un grado de severidad acusada debido a la utilización de aguas con  $As > 0,01 \text{ mgL}^{-1}$  para el consumo humano por períodos prolongados (Rahman *et al.*, 2006; Bardach *et al.*, 2015; Díaz *et al.*, 2016; Kordas *et al.*, 2016; Zabala *et al.*, 2016; Hall *et al.*, 2017; Sariñana-Ruiz *et al.*, 2017;). En la llanura Pampeana de Argentina, esta contaminación (**Figura 1**) es por su extensión comparable a la ocurrente en Bangladesh, sin embargo, es menos visible en el contexto internacional (Bundschuh *et al.*, 2012; Nicolli *et al.*, 2012;). Existe disimilitud respecto del origen del As en ambas zonas, en Bangladesh se ha atribuido a disolución reductiva de sulfuros (Mac Arthur *et al.*, 2001) y en la llanura pampeana se lo vincula con la presencia de sedimentos loésicos (Smedley *et al.*, 2002, Nicolli *et al.*, 1989; Blanco *et al.*, 2006). La existencia de arsénico en las distintas matrices ambientales y el consumo de agua naturalmente contaminada con As producen intoxicación crónica derivada de la ingesta, durante largos períodos de tiempo, de pequeñas cantidades de As en el agua y en otros alimentos contaminados por el agua. Debido a su poder carcinogénico y neurotóxico, este es un problema de salud pública de importancia mundial (Ministerio de Salud de la Nación, 2011).

La expansión del riesgo de hidroarsenicismo y, por ende, el aumento en el número de individuos potencialmente afectados, requiere identificar las fuentes de procedencia del As y las trayectorias hacia los acuíferos a fin de implementar metodologías para eliminar o disminuir sus concentraciones hasta niveles aceptables. En virtud de su frecuente asociación con flúor (F), el hidroarsenicismo puede estar asociado a fluorosis dental u ósea. Las investigaciones identifican nuevas



**Figura 1.** Zonas con elevadas concentraciones de As ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en las aguas subterráneas (Estudio Multicéntrico – CONAPRIS).

**Figure 1.** Zones with elevated concentrations of As in groundwaters (Multicentric Study – CONAPRIS).

áreas afectadas y es posible que en otras no estudiadas, la población se encuentre consumiendo aguas con As elevado, asociado o no al F (Paoloni *et al.*, 2010).

A raíz de la transferencia del As geodisponible en las litologías de los sedimentos-suelos y su posterior acumulación en los sistemas hídricos superficiales y subterráneos, la As-toxicidad también afecta al SO pampeano de Argentina. En los distintos geoambientes, la interrelación entre ambos determina el funcionamiento hidrológico regional y la calidad de las aguas en las distintas cuencas (Markou *et al.* 2007). Las precipitaciones infiltran a través de la zona no saturada del acuífero conformada por los suelos loésicos y

loess-derivados alcanzando una muy espesa secuencia de loess subyacente, más antigua, homologable a la Formación Pampeano. En este nivel, se aloja un acuífero freático multicapa accesible mediante molinos o electrobombas, explotado particularmente por la población rural y periurbana sin servicio de red de agua potable.

La interacción del agua con los suelos de la zona no saturada y sedimentos de la zona saturada controla las propiedades hidroquímicas. La incorporación y dispersión del As a través de los flujos superficiales y subterráneos son relevantes respecto de la expansión de la arsenotoxicidad (valores guía de As:  $<0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , Organización Mundial de la Salud (OMS – WHO);  $<0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , Código Alimentario Argentino (CAA)). Al presente, en aguas de bebida humana, el CAA mantendrá este valor de referencia hasta la finalización de los estudios epidemiológicos.

En la región semiárida bonaerense, las precipitaciones erráticas y las frecuentes sequías, han incrementado la demanda de agua subterránea para uso humano, las producciones pecuarias y los proyectos de irrigación, expandiendo las áreas afectadas por excesos de As y con ello el riesgo potencial de padecer patologías ligadas al agua. A pesar de la amplia difusión del problema, en algunos sectores de la población y de la comunidad científica, no se le confiere la debida importancia alegando que, en el sur de la provincia de Buenos Aires, no se han observado casos de HACRE. No obstante, se han reconocido manifestaciones pre-clínicas (As en orina) en pobladores rurales de localidades cercanas a Bahía Blanca, donde se utiliza el acuífero freático con fines de bebida humana y en actividades productivas, aunque la calidad del agua está deteriorada por As elevado y otros oligoelementos como boro (B), cadmio (Cd), flúor (F) y vanadio (V).

El origen de esta contaminación es aún motivo de análisis y controversia pues el As se ha atribuido a distintas fuentes de suministro: a) cenizas volcánicas de tipo ácido (Carrica & Albouy, 1999; Herrera *et al.*, 2000; Bocanegra *et al.*, 2002), b) la existencia de vidrio volcánico en la asociación mineral de los sedimentos y suelos loésicos (Nicolli *et al.*, 1989; Smedley *et al.*, 2000), c) otros constituyentes livianos y pesados que, en adición

al vidrio volcánico, integran la asociación mineral de la fracción arena del loess (Blanco *et al.*, 2006), d) la fracción arcilla mediante las reacciones sobre la superficie de los coloides (Blanco *et al.*, 2012).

En las zonas urbanas, el abastecimiento con agua de red previene el riesgo de As en el agua de bebida humana. No obstante, fuera del área estudiada, en algunas localidades de la provincia de Buenos Aires (Tres Arroyos, Lincoln, 9 de Julio, Junín, Pehuajó, Carlos Casares, Chivilcoy) se ha constatado As excesivo también en el agua de red domiciliaria. En 9 de Julio, ello condujo a la presentación individual de reclamos judiciales resueltos favorablemente aplicando el principio precautorio (Minaverry & Cáceres, 2016). En la región de Bahía Blanca, no se conocen estudios respecto del riesgo potencial de posibles efectos carcinogénicos en la población, derivados de la ingesta de agua subterránea con elevada concentración de As. Los únicos resultados sanitarios corresponden al área de salud de la Municipalidad de Bahía Blanca para la localidad de General Cerri donde, en pobladores rurales, se detectó la existencia de As en orina (Dr. Carignano, com. pers.).

Este es un indicador temprano (etapa pre-clínica) del riesgo potencial de desarrollar hidroarsenicismo como patología ligada a los recursos hídricos. Por tratarse de una intoxicación crónica, la relación entre exposición al As – mediante el agua y alimentos – y el desarrollo de patologías es compleja, con efectos potenciados por la desnutrición y la pobreza, particularmente en niños, mujeres embarazadas e individuos con enfermedades pre-existentes. Aún a bajas dosis, el consumo prolongado de agua con As tendría consecuencias en la salud individual y puede afectar a comunidades enteras, convirtiéndose en un problema social y de salud pública (Ministerio de Salud, <http://www.msal.gob.ar>). La **Figura 2** muestra el mapa del hidroarsenicismo en nuestro país (Ministerio de Salud, 2004). En nuestros trabajos antecedentes (Blanco *et al.*, 2006; Bundschuh *et al.*, 2012), el riesgo potencial se ha inferido a partir de mapas de isoconcentraciones y de riesgo elaborados a partir del contraste de las concentraciones halladas con los valores de referencia (OMS; USEPA; CAA). La OMS estima que la expresión



**Figura 2.** Ubicación del área de estudio  
**Figure 2.** Location of the study area

inicial de los síntomas requiere una exposición al arsénico por un período entre 5 y 10 años.

Se planteó como hipótesis de trabajo que la dinámica de los procesos eólicos y aluviales modeladores del paisaje controlan los contenidos de As geodisponible. Por otra parte, la distribución geográfica y la variabilidad espacial intracuenca de la geodisponibilidad de arsénico en los suelos y en los sedimentos del acuífero freático responden también a los procesos promovidos en cada geoforma a partir del contacto de la fase sólida con el agua. Además, la distribución intracuenca de los contenidos de As en la zona no saturada denotaría la incidencia de la pedogénesis posterior a la sedimentación. La disponibilidad, la transferencia y la acumulación del arsénico en la fase acuosa están controladas por las características del medio hidro-geoquímico. Asimismo, la concentración en el agua hasta niveles perjudiciales estaría regulada por los procesos de ad-

sorción – desorción que ocurren en la superficie de los coloides presentes en las fracciones granulométricas más finas. Los objetivos fueron: a) analizar la hidroquímica superficial y subterránea en cuencas aluviales de la región de Bahía Blanca, b) evaluar el rol de los sedimentos loésicos de origen eólico y loess derivados en la provisión de As a los procesos geoquímicos, c) producir un modelo conceptual respecto de la génesis de la contaminación natural por arsénico y d) evaluar el riesgo potencial respecto de la utilización del recurso hídrico como agua de bebida humana.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El estudio se realizó en la región pampeana sur, comprendiendo las cuencas de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico y Napostá Grande, los que nacen en el Sistema de Ventania y desembocan en la Costa Atlántica (**Figura 2**).

### Contexto geológico y geomorfológico

La zona investigada está inserta en la Llanura Surventánica (Gonzalez Uriarte, 1984), la que constituye una planicie en el extremo meridional de la Llanura Chaco-Pampeana e integra una unidad más extensa a escala continental, modelada por ciclos erosivos y de depositación del Cuaternario, en particular del Holoceno, vinculados a cambios paleoclimáticos incidentes en la evolución de las cuencas aluviales y de sus regímenes hídricos. Las cuencas estudiadas abarcan unidades geomorfológicas del sistema serrano en las nacientes, del piedemonte y del nivel de planación general en las zonas de circulación y de la orla litoral hacia la desembocadura en la Bahía Blanca. Los sistemas hidrológicos del sur pampeano se caracterizan por períodos de excesos de agua seguidos de períodos de déficit de humedad cuya magnitud y distribución responde a la pronunciada estacionalidad y erraticidad de las precipitaciones (Paoloni *et al*, 2002). Los cursos de agua labraron sus valles en la Formación Pampeano y fueron rellenados por sedimentos más jóvenes de origen aluvial y, por sectores, eólico. Las áreas interfluviales están tapizadas por un manto de se-

dimentos loésicos Post-pampeanos (Holoceno) suprayacentes a un horizonte 2Ckm petrocálcico (capa de tosca), a partir de los cuales evolucionan los suelos asociados a los planos estabilizados (Paleustoles y Calciustoles petrocálcicos). Lateralmente, en las laderas de valle, en virtud de la inestabilidad geomórfica y de las texturas más gruesas de los sedimentos eólicos recientes, los suelos asociados son menos evolucionados (Ustipsammentes típicos). En estas geoformas, también pueden identificarse Calciusteptes petrocálcicos cuando dentro del perfil se presentan horizontes cálcicos o petrocálcicos heredados. Hacia la llanura de inundación, los sedimentos aluviales tienen texturas más heterogéneas y los suelos asociados a estas posiciones (Ustifluventes típicos y ácuicos) presentan escasa diferenciación en secuencias poligenéticas. En áreas de la desembocadura, los sedimentos asociados a la planicie costera son de origen marino y corresponden al Querandinense, o más jóvenes, superpuestos a la Formación Pampeano. Las secuencias hospedantes del acuífero freático están constituidas por sedimentos loésicos coronados por una capa de tosca (horizonte petrocálcico), homologables a la Formación Pampeano (Mioceno superior-Plioceno superior), la que subyace en discordancia a los depósitos holocenos del loess Post-pampeano en los interfluvios, a los sedimentos aluviales holocenos en las llanuras de inundación y a los sedimentos marinos del Querandinense en el área de la descarga. La Formación Pampeano conforma la zona saturada y de aireación, tiene marcada anisotropía lateral y vertical, estratificación gruesa, discontinuidades litológicas y rasgos calcáreos con cementación continua en horizontes petrocálcicos (Paoloni *et al.*, 2002; Albouy, 2011).

### Caracterización hidroquímica

Se colectaron muestras duplicadas de aguas superficiales y subterráneas de las cuencas superior e inferior, en las que se determinó As (HG, Generador de Hidruros, límite de detección 0.33 ppb, precisión analítica > 5 %), F (electrodo específico) y B (ICP, plasma por acoplamiento inductivo), pH (potenciométrico), conductividad eléctrica (CE; conductímetro), oxígeno disuelto (OD,

electrodo de membrana) y fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ , método colorimétrico-APHA-AWWA 2002).

### Caracterización de la fase sólida

Con el propósito de obtener información respecto de la fuente de aporte de As y establecer su relación con la calidad hidroquímica, se recolectaron muestras de suelos y sedimentos en la porción distal de la Llanura Subventánica Occidental Bonaerense (localidad de Bahía Blanca) y en la cuenca inferior del Sauce Chico (localidad de Gral. Cerri y Alferez San Martín). Además, durante la realización de una perforación destinada a la construcción de un pozo de abastecimiento de agua subterránea, se colectaron muestras en una secuencia de loess tomando una muestra por cada metro de avance del pozo hasta los 42 m de profundidad. La cuantificación de As y otros elementos asociados se efectuó mediante Análisis por Activación Neutrónica (ACTLABS, Canadá).

### Evaluación del riesgo sanitario potencial por ingesta

Con los resultados obtenidos para la fase acuosa se evaluó el riesgo sanitario potencial de acuerdo a la USEPA (1992), considerando la exposición de los pobladores a través de la ingesta de agua subterránea que contiene As >0,05 mg L<sup>-1</sup>. El riesgo es función de la toxicidad y de la exposición del individuo al contaminante, lo que depende de la concentración, de la dosis y de la frecuencia de la ingesta. En este trabajo, el riesgo por sus efectos carcinogénicos se evaluó sobre la población rural de Bahía Blanca. La exposición al As se calculó utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{ADDI} = C * \text{Ir} * \text{EF} * \text{ED} / \text{BW} * \text{AT}$$

donde,

ADDI: dosis diaria promedio de ingesta (mg. kg. día<sup>-1</sup>); C: concentración de la sustancia tóxica en el agua (mg. L<sup>-1</sup>); Ir: tasa de ingesta diaria del agua (L.día<sup>-1</sup>); EF: frecuencia de la exposición (día. año<sup>-1</sup>); ED: duración de la exposición (a); BW: peso corporal de la persona expuesta (kg); AT: factor de corrección por tiempo promedio

(duración estadística de la vida humana  $70 \times 365$  días para sustancias carcinogénicas).

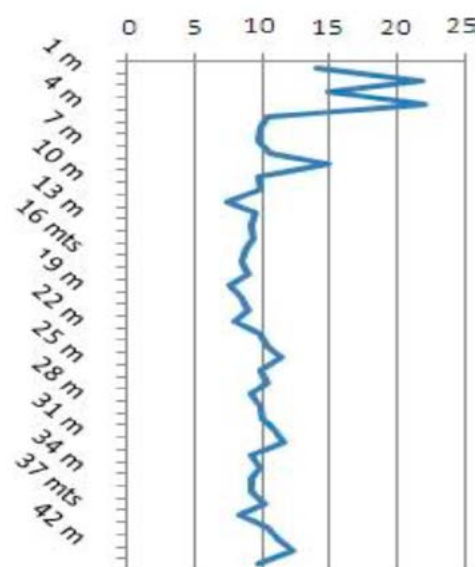
Se consideró individuo expuesto a quien, en su localidad de residencia, ha consumido agua subterránea durante toda su vida. La tasa de ingesta diaria de referencia para un adulto se tomó 2L por día, la frecuencia de exposición correspondió a 365 días por año y la duración de la exposición se tomó en promedio 70 años para una persona de 70 kg de peso corporal. El riesgo por efectos carcinogénicos fue calculado multiplicando ADDI por un factor de potencial cancerígeno (FPC: 1,5; USEPA, 1996) el que, en este caso, corresponde por ingesta. Esta metodología calcula el riesgo carcinogénico individual y se lo contrasta con la unidad de riesgo ( $10^{-5}$ ). Este último es el valor de máximo riesgo individual ocasionado por elementos carcinogénicos al presente aceptado en aguas de bebida.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Contenidos de As en litologías del acuífero freático

La **Figura 3** muestra la distribución vertical de los contenidos totales de As hasta los 42 m de profundidad en una típica secuencia de loess de las planicies interfluviales estabilizadas. El As en la fase sólida osciló aquí entre 8,6 ppm y 22,9 ppm, niveles considerados normales que resultan de la contribución de los minerales que hospedan As e integran las tres fracciones granulométricas (arena, limo y arcilla). En el tramo más superficial de la zona no saturada, la distribución vertical del As tuvo una mayor variabilidad alcanzando entre 14,1 ppm y 22 ppm desde el horizonte superficial hasta los 2 m de profundidad, con un decrecimiento a los 4 m y manteniendo luego similares contenidos (9,8-10,4 ppm) hasta los 7 m. Hacia abajo, entre los 8 m y hasta los 42 m de profundidad, también se detectó variabilidad (7,5-11,3 ppm) aunque en un intervalo más acotado comparado con el tramo superficial de la secuencia. En la sección de la columna más cercana a la superficie, las diferencias detectadas en el contenido de As pueden atribuirse a la incidencia de la pedogénesis sobre la asociación mineral. En tanto, la mayor uniformidad en su distribución entre

los 4 y 7 m de profundidad se explica a partir de la herencia del patrón de sedimentación. Entre los 16 m (As: 8,8 ppm) y 42 m (As: 11,3 ppm), la exposición de los sedimentos y el contacto de los minerales durante un tiempo de residencia más prolongado, conduce a la liberación de As al medio acuoso a partir de hidrólisis y disolución. Estas reacciones evolucionan en la zona saturada del acuífero ya que en la región estudiada la capa de agua se localiza a una profundidad media de 16,7 m (mediana 14,1 m; desvío estándar 1,6 m), alcanzando profundidades mínimas de 1,2 m en el dominio de la costa atlántica y máximas de 55,8 m en las planicies de los interfluvios.



**Figura 3.** Distribución vertical del contenido total de As ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en una secuencia loésica asociada a una planicie interfluvial en la región de Bahía Blanca. Profundidad media a la capa freática: 16,7 m (Mín: 1,2 m, Max: 55,8 m; Paoloni *et al.*, 2010).

**Figure 3.** Vertical distribution of total content of As ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in a loess sequence associated to an interfluvial plain in Bahía Blanca region. Mean depth to phreatic layer: 16,7 m (Min: 1,2 m, Max: 55,8 m; Paoloni *et al.*, 2010).

En suelos seleccionados de las localidades de Gral. Cerri y Alférez San Martín situadas en la cuenca inferior del Sauce Chico, la fase sólida arrojó entre 7,2 ppm y 14,5 ppm de As. En profundidad, el contenido de As resultó uniforme reflejando la similitud textural en los sedimentos aluviales-loess derivados – que rellenan el valle en este tramo. Las texturas son moderadamente finas, franco arcillosas a franco arcillo limosas.

Estudios antecedentes informan para esta zona contenidos de As entre 4,3 y 7,8 ppm de As para la fracción 50-2000  $\mu\text{m}$  y entre 8,9 y 20,6 ppm para la fracción  $<2 \mu\text{m}$ , en coexistencia con hierro (Fe), bario (Ba), zinc (Zn), cromo (Cr), cobalto (Co), bromo (Br), rubidio (Rb) y níquel (Ni) (Blanco *et al.*, 2005, 2006). Esta distribución concierne a su incorporación al agua, a través de reacciones de hidrólisis, óxido-reducción, adsorción-desorción y competencia por sitios de retención en la fracción pelítica (McLaren *et al.*, 2006), así como a su preservación y acumulación en el sistema controladas por la geoquímica local (pH: 7,5-8,4, OD: 8,7-14  $\text{mg L}^{-1}$ , CE: 0,08-2,25  $\text{dS m}^{-1}$ ; **Tablas 1, 2 y 3**).

Los sedimentos loésicos y aluviales del sur pampeano, los que respectivamente constituyen

el material parental de los suelos de la planicie y de las llanuras de inundación y terrazas aluviales, contienen As en el intervalo 6,4-29 ppm en su fracción 50-2000  $\mu\text{m}$ . En trabajos previos (Blanco *et al.*, 2005; 2006), estos se han discriminado en grupos diferenciados en función de los niveles de As y de su composición geoquímica, los que reflejan diferencias en su patrón sedimentario, sincrónico con las variaciones en la energía de transporte.

La fuente de procedencia de As a los recursos hídricos se relaciona con la composición del loess volcánico originado en Cordillera de los Andes y N de Patagonia y se ha atribuido al vidrio volcánico (promedio 6 ppm de As; Nicolli *et al.*, 1989). No obstante, en los sedimentos y suelos del SO pampeano se han determinado niveles si-

**Tabla 1.** Características hidroquímicas superficiales en las nacientes

**Table 1.** Hydrochemical characteristics of surface waters in headwaters

Cuenca	CE $\text{dS m}^{-1}$	pH	As $\text{mg L}^{-1}$	F $\text{mg L}^{-1}$	B $\text{mg L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}$ $\text{mg L}^{-1}$	OD $\text{mg L}^{-1}$
<b>Estación lluviosa</b>							
Sauce Grande	0.10	7.2	ND	0.01	0.10	ND	9.2
Sauce Chico	0.12	7.5	ND	0.1	0.14	ND	13.0
Napostá Grande	0.20	6.3	ND	ND	0.09	ND	14.0
<b>Estación seca</b>							
Sauce Grande	0.15	7.8	ND	0.01	0.15	ND	8.7
Sauce Chico	0.40	7.9	ND	0.1	0.1	0.10	9.0
Napostá Grande	0.50	7.7	ND	ND	0.1	ND	11.0

CE: conductividad eléctrica; As: arsénico; F: flúor; B: boro;  $\text{PO}_4^{3-}$ : fosfatos; OD: oxígeno disuelto; ND: no detectado

**Tabla 2.** Características hidroquímicas superficiales en la cuenca inferior

**Table 2.** Hydrochemical characteristics of surface waters in the lower basin

Cuenca	CE $\text{dS m}^{-1}$	pH	As $\text{mg L}^{-1}$	F $\text{mg L}^{-1}$	B $\text{mg L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}$ $\text{mg L}^{-1}$	OD $\text{mg L}^{-1}$
<b>Estación lluviosa</b>							
Sauce Grande	2.00	8.4	0.05	3.7	0.90	0.10	8.9
Sauce Chico	0.80	8.4	0.01	0.9	0.85	ND	12.0
Napostá Grande	1.20	7.9	0.05	2.1	0.25	0.30	16.0
<b>Estación seca</b>							
Sauce Grande	2.25	8.7	0.10	3.9	1.0	0.20	8.4
Sauce Chico	0.87	7.9	0.16	1.5	1.0	0.10	13.0
Napostá Grande	0.90	8.0	0.06	1.8	2.0	0.25	11.4

CE: conductividad eléctrica; As: arsénico; F: flúor; B: boro;  $\text{PO}_4^{3-}$ : fosfatos; OD: oxígeno disuelto; ND: no detectado

**Tabla 3.** Relaciones pH, conductividad eléctrica y concentraciones de As, B, F en el agua subterránea de las áreas de recarga y de descarga.

**Table 3.** pH, electrical conductivity and concentrations of As, B, F in groundwaters of the recharge and discharge areas

Cuenca	pH	CE dSm <sup>-1</sup>	As mg L <sup>-1</sup>	F mg L <sup>-1</sup>	B mg L <sup>-1</sup>
<b>Recarga</b>					
Sauce Grande	8.0	0.80	ND	1.1	0.2
Sauce Chico	8.2	0.70	ND	0.2	0.25
Napostá Grande	7.9	0.75	ND	1.2	0.4
<b>Descarga</b>					
Sauce Grande	8.2	1.48	0.01	2.7	0.5
Sauce Chico	8.0	0.90	0.01	1.6	0.4
Napostá Grande	8.3	2.70	0.02	1.9	1.5

CE: conductividad eléctrica; As: arsénico; F: flúor; B: boro.; ND: no detectado

milares de As total geodisponible con contenidos iguales, inferiores ó aún mayores de vidrio volcánico (Morrás, 2002; Blanco *et al.* 2011). Asimismo, se han identificado minerales As-portadores en las subfracciones liviana y pesada de la fracción psamítica y también se lo ha detectado en la fracción pelítica del suelo en la zona no saturada (Blanco *et al.*, 2011, 2012). El As coexiste con bario (Ba: 480-530 ppm, media: 456,61 ppm ( $\pm$  50,17), mediana 460 ppm), cobalto (Co: 10,13-21,50 ppm, media: 10,13 ppm ( $\pm$  1,54), mediana: 11 ppm), cromo (Cr: 26-36 ppm, media: 24,79 ppm ( $\pm$  5,38), mediana: 25,5 ppm) y uranio (U: 1,5-29 ppm; media: 1,85 ppm ( $\pm$  0,57), mediana: 1,85 ppm) y presenta las siguientes correlaciones significativas: As-Zn (r: 0,62) ( $p < 0,05$ ), As-Cr (r: - 0,70), As-Fe (r: - 0,69) y As-Na (r: - 0,81).

### Variabilidad de las concentraciones de arsénico en aguas superficiales y subterráneas.

Las **Tablas 1, 2 y 3** muestran las características hidroquímicas superficiales y subterráneas en las cuencas superior e inferior de los ríos Sauce Grande, Sauce Chico y Napostá Grande. Las precipitaciones alimentan los sistemas superficiales y recargan el acuífero. Las aguas superficiales de las nacientes son, durante la estación lluviosa, bicarbonatadas cálcico-magnésicas, no están afectadas por la presencia de fosfatos, son oxidantes, moderadamente ácidas – no salinas tornándose moderadamente alcalinas solo en el curso del río Sauce Chico durante la estación seca. En la zona de la recarga, al igual que en las áreas pedemontanas con gradientes pronunciados, a raíz del efecto dilución a causa de la infiltración de las precipitaciones y de un tiempo de residencia del agua más reducido, los cursos superficiales y los acuíferos freáticos carecen de As aunque presentan F y B. En términos generales, en la región pampeana sur, los niveles de As no aceptables ( $As > 10 \mu g L^{-1}$ ) se inician en las cuencas medias (Fiorentino, 1999; Blanco *et al.*, 2006) con valores de máxima toxicidad registrados en las desembocaduras de los sistemas hídricos superficiales, así como en la descarga regional de los acuíferos en la costa atlántica (As, 0,05-0,1 mg L<sup>-1</sup>) y local en lagunas, depresiones y planos chatos mal drenados (As, 0,05-0,4 mg L<sup>-1</sup>). Hacia el tramo inferior de las cuencas, durante la estación seca, un tiempo de residencia del agua más prolongado sumado a la mayor evaporación, determina concentraciones de As más elevadas que en la estación lluviosa. No obstante, tanto en el flujo superficial como en el subterráneo, de condición oxidante, el As, F y B exceden aquí el límite aceptable también en la estación lluviosa. Durante la estación seca, el arsénico alcanzó 0,10 mg L<sup>-1</sup> (Sauce Grande), 0,16 mg L<sup>-1</sup> (Sauce Chico) y 0,06 mg L<sup>-1</sup> (Napostá Grande) en la desemboca-

tadas por la presencia de fosfatos, son oxidantes, moderadamente ácidas – no salinas tornándose moderadamente alcalinas solo en el curso del río Sauce Chico durante la estación seca. En la zona de la recarga, al igual que en las áreas pedemontanas con gradientes pronunciados, a raíz del efecto dilución a causa de la infiltración de las precipitaciones y de un tiempo de residencia del agua más reducido, los cursos superficiales y los acuíferos freáticos carecen de As aunque presentan F y B. En términos generales, en la región pampeana sur, los niveles de As no aceptables ( $As > 10 \mu g L^{-1}$ ) se inician en las cuencas medias (Fiorentino, 1999; Blanco *et al.*, 2006) con valores de máxima toxicidad registrados en las desembocaduras de los sistemas hídricos superficiales, así como en la descarga regional de los acuíferos en la costa atlántica (As, 0,05-0,1 mg L<sup>-1</sup>) y local en lagunas, depresiones y planos chatos mal drenados (As, 0,05-0,4 mg L<sup>-1</sup>). Hacia el tramo inferior de las cuencas, durante la estación seca, un tiempo de residencia del agua más prolongado sumado a la mayor evaporación, determina concentraciones de As más elevadas que en la estación lluviosa. No obstante, tanto en el flujo superficial como en el subterráneo, de condición oxidante, el As, F y B exceden aquí el límite aceptable también en la estación lluviosa. Durante la estación seca, el arsénico alcanzó 0,10 mg L<sup>-1</sup> (Sauce Grande), 0,16 mg L<sup>-1</sup> (Sauce Chico) y 0,06 mg L<sup>-1</sup> (Napostá Grande) en la desemboca-



dura de los cursos superficiales y arrojó 0,01 mg L<sup>-1</sup> (Sauce Grande y Sauce Chico) y 0,02 mg L<sup>-1</sup> (Napostá Grande) en las áreas de descarga del acuífero (**Tablas 2 y 3**). En estas posiciones del paisaje, la hidroquímica superficial y subterránea se correlaciona con aguas HCO<sub>3</sub>-Na ó SO<sub>4</sub>-Na, altamente salinas-moderada a fuertemente alcalinas y con adecuados niveles de OD.

A escala regional, el As muestra, al igual que el F y el B, una tendencia general con niveles excesivos hacia la desembocadura de los cauces y la descarga de las aguas freáticas. Sin embargo, son las condiciones locales las que definen las concentraciones intracuenca en los acuíferos freáticos (Smedley & Kinniburgh, 2002; Blanco *et al.*, 2005, 2006). Por ello, el As, el F y el B manifiestan heterogeneidad espacial en sus concentraciones en el flujo, con áreas preferenciales de acumulación, las que no resultan coincidentes entre sí (Blanco & Paoloni, 2011). Estas distribuciones responden a una amplia variabilidad intra e interunidades geológicas y están fuertemente controladas por las geoformas, por el relieve y las características de la pendiente, por la asociación mineral en cada geoforma, por la textura y los procesos de selección de partículas y por el tipo de suelo (Blanco *et al.*, 2006; Diaz *et al.*, 2016; Alconada Magliano *et al.*, 2017). Adicionalmente, en cada suelo asociado a una geoforma particular, la agresividad del microambiente adyacente a los granos minerales, determinada por el régimen de humedad y por las características propias del medio geoquímico en contacto con la fase sólida, promueve, la liberación de As y otros iones de la estructura cristalina, en función del tiempo de residencia del agua y de la frecuencia de los minerales portadores. El As en solución se acumula hasta alcanzar niveles elevados en los tramos distales de las cuencas, en ambientes oxidantes con condiciones alcalinas, en planos chatos con drenaje deficiente, en depresiones que concentran flujos y en áreas con sedimentos de texturas finas en los que se promueven procesos de desorción. Consecuentemente, la calidad del agua se ve perjudicada, limitando su utilización con destino al consumo humano, a la producción animal y al desarrollo de proyectos de irrigación.

### Comparación con otras áreas de la región Pampeana

Una gran parte de los recursos hídricos superficiales y subterráneos de la región pampeana están naturalmente contaminados por As, registrándose las concentraciones más elevadas en los acuíferos freáticos más someros. En algunas zonas, se superan holgadamente los valores hallados en el sur pampeano y el problema del As es mucho más grave, tal como acontece en las provincias de Santiago del Estero (hasta 15 mg L<sup>-1</sup>) y el norte de La Pampa (hasta 5 mg L<sup>-1</sup>), donde un 80% y un 95% de las muestras de agua se ven respectivamente afectadas (Storniolo com. pers.; Smedley *et al.*, 2000; 2002). En La Pampa, el deterioro de la calidad del agua por alto As continúa hacia el centro y el sur de la provincia (Catrieló, Quemú Quemú, Rancul, Trenel y Gral. Pico) vinculado a pH neutro a alcalino (7 – 8,7), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> dominantes en condiciones oxidantes (Niccolli *et al.* 2010). En las planicies del sur de la provincia de Córdoba, aguas subterráneas de muy buena calidad con concentraciones muy bajas de As (< 0,002 mg L<sup>-1</sup>) y de F (<0,8 mg L<sup>-1</sup>), se hospedan en un acuífero heterogéneo constituido por los sedimentos aluviales del río Cuarto. En el resto de la llanura cordobesa, al igual que en el sudoeste bonaerense, los sedimentos loésicos contienen un acuífero freático con una marcada variabilidad horizontal y vertical en los niveles de As, en el intervalo desde 0 hasta 0,1 mg L<sup>-1</sup>, destacándose valores más altos en Alejo Ledesma (0,3 mg L<sup>-1</sup>) y máximos >1,5 mg L<sup>-1</sup> en el sudoeste provincial (Niccolli *et al.* 2010). Hacia el sudeste, asociado a aguas bicarbonatadas sódicas con facies sulfatadas y cloruradas, se registraron valores de As entre <0,01 mg L<sup>-1</sup> y 3,81 mg L<sup>-1</sup>, excediendo considerablemente los registros obtenidos durante la estación seca en el área estudiada (Sauce Grande: 0,1 mg L<sup>-1</sup>; Sauce Chico: 0,16 mg L<sup>-1</sup>, Napostá: 0,16 mg L<sup>-1</sup>). En la provincia de Santa Fe, se han diferenciado tres zonas según los niveles de As en el agua subterránea, una franja al este de buena calidad (As <0,05 mg L<sup>-1</sup>) extendida de norte a sur adyacente al río Paraná, una franja al oeste con As >0,1 mg L<sup>-1</sup> (Belgrano, Castellanos, San Cristóbal, Iriondo, Las Colonias, San Jerónimo, San Martín y Vera) y

otra franja centro-sur con valores intermedios (Niccolli *et al.*, 2008 a, b; Tujchneider *et al.*, 2002). Comparando el área de estudio (0,01 – 0,16 mg L<sup>-1</sup>) con las zonas afectadas de la provincia del Chaco (hasta 0,7 mg L<sup>-1</sup>), el grado de exposición y el riesgo para la salud por consumo de aguas con excesivo As es mucho mayor en esta última, donde se han detectado pacientes con síntomas de HACRE constituyendo esta una patología ambiental endémica para la región (Benítez *et al.*, 2000; Blanes *et al.*, 2006). La hidroquímica en los acuíferos freáticos de la provincia de Tucumán también indica un mayor grado de peligrosidad a causa de la existencia de As más elevado que en la región estudiada, particularmente en las cuencas de Burruyacú y del río Salí. Ambas tuvieron similares concentraciones en un amplio intervalo de variación entre 0,01 mg L<sup>-1</sup> y 1,66 mg L<sup>-1</sup>, las que no obedecen a una tendencia regional en la composición química del agua (Niccolli *et al.* 2004, 2009). Al comparar los sectores norte y sur de la llanura pampeana se expone un nivel de contaminación más acusado en las zonas del norte, adyacentes a las áreas de vulcanismo activo. No obstante, en todos los casos, la variabilidad espacial de las concentraciones dentro y entre zonas es muy amplia y obedece a los factores de incidencia local en el control de la hidrogeoquímica.

### Modelo conceptual

El modelo conceptual sintetizado de la génesis de la contaminación contempla: i) incorporación al sistema hídrico del As proveniente de la hidrólisis de los minerales portadores presentes en el loess (vidrio volcánico, silicatos y óxidos de Fe), ii) adsorción del As sobre la superficie de las fases minerales de Fe (< 2 μm) en zonas de pH moderados o bajos, iii) desorción, movilización y acumulación en las zonas de descarga del flujo o bien en zonas de pH altos. La variabilidad espacial de los minerales portadores promovida por la dinámica de los pulsos de sedimentación loésica se refleja en las diferencias cuantitativas en la distribución espacial del As en la fase sólida. Las fuentes primarias de provisión de As son el vidrio volcánico y los silicatos hospedantes más comunes. La alcalinidad en la fase acuosa estimula la liberación de As de los minerales primarios, su

desorción de las partículas <2 μm así como su movilización y concentración en los acuíferos hasta niveles excesivos (>0,05 mg L<sup>-1</sup>). En el área estudiada, el incremento del pH hasta condiciones de alcalinidad proviene de la hidrólisis mineral, de la disolución del carbonato que consume CO<sub>2</sub> y de reacciones redox. La concentración de As hasta niveles perjudiciales en las aguas freáticas de segmentos preferenciales del paisaje se da en ambientes oxidantes, en zonas planas chatas de lenta circulación del flujo, en geoformas deprimidas o en áreas bajo la influencia de factores locales de control de flujo (textura, capas impermeables, clima/edafoclima). En zonas semiáridas como el sur pampeano, la evaporación contribuye durante la estación seca a concentrar As y otros oligoelementos en el agua, hasta valores >0,05 mg L<sup>-1</sup>.

### Análisis del riesgo potencial para el consumo humano

Se considera como población en riesgo sanitario o expuesta a contraer enfermedades relacionadas con el agua a aquella con déficit en servicios públicos de agua potable y cloacas (Ravelli *et al.* 2016). Estudios antecedentes han reportado una asociación en cuanto a la dosis-respuesta, la exposición y el desarrollo de tumores en tejidos blandos. En nuestro país, los estudios de Puntoriero *et al.* (2014) y Ravelli *et al.* (2016) proporcionaron indicadores que demuestran la posibilidad de desarrollar efectos tóxicos y algún tipo de cáncer atribuible al agua en función de los niveles de riesgo hallados y de la exposición a las elevadas concentraciones de As detectadas en el agua freática.

En la región aquí estudiada, dependiendo de los niveles de As hallados en la zona de descarga de los acuíferos, el riesgo carcinogénico es alto para las poblaciones residentes en los tramos inferiores de las cuencas, pues a excepción del río Sauce Chico y solo durante la estación lluviosa, el riesgo de exposición calculado (**Tablas 4 y 5**) excedió la unidad de riesgo (10<sup>-5</sup>) en la mayoría de los casos.

La población total de la región de Bahía Blanca, en la que se insertan los tramos distales de las

**Tabla 4.** Dosis diaria promedio (ADDI, mg.kg<sup>-1</sup>. d<sup>-1</sup>) por ingesta de As en el agua freática en las cuencas de los arroyos Sauce Grande, Sauce Chico y Napostá Grande

**Table 4.** Average daily dosis (ADDI, mg.kg<sup>-1</sup>. d<sup>-1</sup>) by ingestion of As in the phreatic water in the basin of Sauce Grande, Sauce Chico and Napostá Grande streams

Cuenca	Dosis diaria por ingesta (ADDI) mg.kg <sup>-1</sup> .d <sup>-1</sup>	
	Estación lluviosa	Estación seca
<b>Nacientes</b>		
Sauce Grande	----	----
Sauce Chico	----	----
Napostá Grande	----	----
<b>Descarga</b>		
Sauce Grande	7,14.10 <sup>-5</sup>	2,85.10 <sup>-4</sup>
Sauce Chico	2,85.10 <sup>-6</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>
Napostá Grande	7,14.10 <sup>-5</sup>	1,28.10 <sup>-4</sup>

cuencas estudiadas, es de 301.572 habitantes según el censo efectuado en el año 2010 (INDEC). La densidad de población es 131,1 hab/km<sup>2</sup>. La población rural asciende a 10960 habitantes, 8716 habitantes correspondieron a la zona de Gral Cerri en la cuenca inferior del río Sauce Chico y 2244 habitantes a otras zonas agrícolas de la región. Además, en las zonas urbanas, se censaron 1137 hogares sin agua de red en los que reside un 15% de la población total. Este porcentaje representa 45235 personas, las que junto a la población rural suman 56195 individuos que utilizarían el acuífero freático para el consumo humano y quedan expuestos al riesgo por ingesta de agua con excesivo arsénico.

## CONCLUSIONES

En la zona no saturada del acuífero freático, el As y otros elementos geodisponibles se hospedan en los constituyentes minerales de los sedimentos loésicos de origen eólico en los interfluvios, en sedimentos aluviales y en los suelos evolucionados a partir de ellos en las cuencas estudiadas. Los contenidos son normales y homologables a los registrados en otras cuencas del sur pampeano. La herencia del material parental y la subsiguiente influencia pedogenética queda reflejada en la distribución horizontal y vertical del As en la fase sólida. La liberación del As hacia la fase

**Tabla 5.** Riesgo de exposición (ADDI. FPC, mg.kg<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)

**Table 5.** Risk of exposure (ADDI. FPC, mg.kg<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)

Riesgo de exposición en las áreas de descarga del acuífero freático	Riesgo de exposición en las áreas de descarga del acuífero freático	
	Estación lluviosa	Estación seca
Sauce Grande	1,06.10 <sup>-4</sup>	3,75.10 <sup>-4</sup>
Sauce Chico	4,27.10 <sup>-6</sup>	1,09.10 <sup>-3</sup>
Napostá Grande	1,06.10 <sup>-5</sup>	1,92.10 <sup>-4</sup>

ADDI: Dosis diaria por ingesta; FPC: Factor de pendiente de cáncer por ingestión (1,5; mg.kg<sup>-1</sup>.día, USEPA, 1996)

soluble a raíz de la disolución del vidrio volcánico, de hidrólisis de silicatos y de desorción en la fracción coloidal ocurre a pH elevado contribuyendo con ello a la expansión de la arsenotoxicidad en los recursos hídricos. El análisis efectuado arrojó un alto riesgo carcinogénico a raíz de la ingesta prolongada de agua con As >0,05 mg L<sup>-1</sup> en pobladores rurales, urbanos y suburbanos que carecen de agua de red. Las interpretaciones surgidas pueden extrapolarse a otros sectores de la región pampeana con similares condiciones de semiaridez. La difusión y transferencia de los resultados obtenidos pueden aplicarse en la prevención del hidroarsenicismo en poblaciones en situación de riesgo potencial por disponer solamente de agua abastecida del acuífero más cercano a la superficie.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la ANPCYT, al CONICET y a la SeGCyT-UNS por la financiación concedida durante distintas etapas del desarrollo de esta investigación.

## REFERENCIAS

- Albouy, R; J Carrica; C Lexow; D Lafont & G Bonorino. 2011. Abastecimiento de agua a Bahía Blanca. Ubicación y diseño de la batería de pozos de explotación de agua subterránea. VII Congreso de Hidrogeología y V Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología subterránea. Captación y Modelación de Agua Subterránea, Salta, Argentina, 3-10.
- Alconada Magliano, M; F Damiano; JJ Carrillo Rivera & JR Fagundo Castillo. 2017. Arsenic and fluoride in water in the northwestern Buenos Aires: their association with natural landscape elements. *J. Geogr. and Reg. Planning* 10 (2): 8-27.

- Bardach, AE; A Ciapponi; N Soto; M Chaparro Calderon; A Briatore; N Cadoppi; R Tassara & MI Litter. 2015. Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review. *Sc Total Environment* 15: 802-816.
- Benítez, M; R Osicka; MC Jimenez & O Garro. 2002. As total en aguas subterráneas en el centro oeste de la provincia del Chaco. *Comunicaciones Científicas y Tecnológicas*, Universidad Nacional del Nordeste, 1-4.
- Blanco, MdelC; JD Paoloni & H Morrás. 2005. Caracterización geoquímica del ión arsénico y su partición en la fase sólida de suelos de la región Pampeana sur, Argentina. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea y IV Congreso Hidrogeológico Argentino, 25-28 de octubre, Río Cuarto, 33-40 pp.
- Blanco, MdelC; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino & ME Sequeira. 2006. Content and distribution of arsenic in soils, sediments and groundwater environments of the southern pampean region, Argentina. *Env Toxicology*, DOI 10.1002/tox, 561-574.
- Blanco, MdelC; JD Paoloni; H Morrás; CE Fiorentino; ME Sequeira; NM Amiotti; O Bravo; S Díaz & M Espósito. 2012. Partition of arsenic in soils sediments and the origin of naturally elevated concentrations in groundwater of the southern pampa region (Argentina). *Env Earth Sciences* 66: 2075-2084.
- Blanes, P; C Herrera Aguas & MC Gimenez. 2006. Arsénico y otros oligoelementos asociados en aguas subterráneas de la provincia del Chaco: estudio preliminar. En: M. Litter (Ed): Libro de Resúmenes del Taller de Distribución del As en Iberoamérica. Buenos Aires, Argentina. 61-62 pp.
- Bocanegra, O; E Bocanegra & A Álvarez. 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. En: Bocanegra E, D Martinez, E Massone (Eds). Groundwater and human development. 21-27 pp.
- Bundschuh, J; MI Litter; F Parvez; G Román-Ross; HB Niccolli; JS Jean; CW Liu; D López; MA Armienta; LR Guilhaume; AG Cuevas; L Cornejo; L Cumbal & R Toujaguez. 2012. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci Total Environment* 429:2-35.
- CAA (Código Alimentario Argentino). 2007. Modificación de los artículos 982 y 983 .[http://www.anmat.gov.ar/normativa/normativa/Alimentos/Resolucion\\_Conj\\_68-2007\\_196](http://www.anmat.gov.ar/normativa/normativa/Alimentos/Resolucion_Conj_68-2007_196) – 2007.pdf. Fecha de último acceso: 19 Mayo de 2017.
- Carrica, J & R, Albouy, 1999. Variaciones hidroquímicas en el agua subterránea en localidades del Partido de Puán, provincia de Buenos Aires. Hidrología subterránea. *Serie Correlación Geológica* 13, 221-230.
- Cheng, Y; N Huang; Y Chang; J Sung; K Shen; Ch Tsai & H Guo. 2017. Associations between arsenic in drinking water and the progression of chronic kidney disease: A nationwide study in Taiwan. *J. Haz. Materials* 321: 432-439.
- Díaz, SL; ME Espósito; MdelC Blanco; NM Amiotti; ES Schmidt; ME Sequeira; JD Paoloni & HB Niccolli. 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.
- Florentino, CE. 1999. Evaluación de los riesgos de contaminación de los recursos hídricos superficiales en las vertientes del Sistema de Ventania. Tesis de Magister. Univ. Nac. del Sur. Bahía Blanca. 142 pp.
- Gonzalez Uriarte, M. 1984. Caracterización geomorfológica de la región continental que rodea la Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. IX Congreso Geológico Argentino, Bariloche. Actas, vol III, 556-576.
- Guo, H; Y Jia; RB Wanty; Y Jiang; W Zhao; W Xiu; J Shen; Y Li; Y Cao; Y Wu; D Zhang; Ch Wei; Y Zhang; W Cao & A Foster . 2016. Contrasting distributions of groundwater arsenic and uranium in the western Hetao basin, Inner Mongolia: Implication for origins and fate controls. *Sci. Total Environment* 541:1172-1190.
- Hall, EM; J Acevedo; F González López; S Cortés; C Ferrecio; A Smith & C Steinmaus. 2017. Hypertension among adults exposed to drinking water arsenic in Northern Chile. *Env Research* 153: 99-105.
- Herrera, H; B Farías & R, Martín. 2000. Origen y dinámica del As en el agua subterránea del Depto. Robles, Provincia de Santiago del Estero. [www.cofes.org.ar/descargas/info\\_sector/Arsenico/Estudio\\_As\\_Stigo\\_Estero.pdf](http://www.cofes.org.ar/descargas/info_sector/Arsenico/Estudio_As_Stigo_Estero.pdf). Fecha de último acceso 11 de Octubre de 2017.
- Kramar, U; S Norra; Z Berner; M Kiczka & D Chandrasekharan. 2017. On the distribution and speciation of arsenic in the soil-plant-system of a rice field in West Bengal, India: A  $\mu$ -synchrotron techniques based case study. *App. Geochem* 77: 4-14.
- Kordas, K; E Queirolo; N Mañay; F Peregalli; PY Hsiao; Y Lu & M Vahter. 2016. Low-level arsenic exposure: Nutritional and dietary predictors in first-grade Uruguayan children. *Envir Research* 147:16-23.
- Mc Arthur, JM; P Ravenscroft; S Safiulla & MF Thirlwall. 2001. Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *Water Res. Res.* 31 (1):109-117.
- Markou, D; G Sylaios; V Tshrintzis; GD Gikas & K Haralambidou. 2007. Water quality of Vistonis Lagoon, Northern Greece: seasonal variation and impact of bottom sediments. *Desalinization* 210 (1-3):83-97.
- Minaverry, C & V Cáceres. 2016. La problemática del arsénico en el servicio de agua en la provincia de Buenos Aires, Argentina. Análisis de casos jurisprudenciales. *Rev. Int. Cont. Ambiental* 32 (1): 69-76.

- Ministerio de Salud de la Nación. 2006. Epidemiología del HACRE en la República Argentina. Estudio Multicéntrico. [www.msal.gob.ar/2006\\_epidemiologia\\_del\\_hacre](http://www.msal.gob.ar/2006_epidemiologia_del_hacre). Fecha de consulta: 10/4/2017.
- Ministerio de Salud de la Nación. 2011. Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación. García, Susana Isabel – 1<sup>ra</sup> ed., Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones, Buenos Aires, 68 pp.
- Morrás, HJ; MdelC Blanco & JD Paoloni. 2002. Algunas observaciones sobre el origen del arsénico en sedimentos, suelos y aguas de la región Chaco – Pampeana, Argentina. En: Asoc Arg Sed (Ed). II Taller Sedimentología y Medio Ambiente, Buenos Aires, Argentina, Noviembre 28–30. Resúmenes pp 37–38.
- Nicolli, HB; P Smedley & J Tullio. 1989. Aguas subterráneas con altos contenidos de flúor, arsénico y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa; Estudio preliminar. Congreso Internacional sobre Aguas. Workshop sobre Química Ambiental y Salud. Libro de Resúmenes, III–3.
- Nicolli, HB; A Tineo; JW García; CM Falcón; MH Merino; MC Etchichury; MS Alonso & OR Tofalo. 2004. The role of loess in groundwater pollution at Salí river basin, Argentina. En: (Eds) Want, RB, RR Seals II. Water-Rock Interaction, Leiden, Balkema, 1591 – 1595.
- Nicolli, HB; O Tujchneider; MdelC Paris; MdelC Blanco & A Barros. 2008 a. Esperanza (prov. de Santa Fe), un área con bajas concentraciones relativas de Arsénico, Flúor y oligoelementos asociados en aguas de la Llanura Chaco-Pampeana. 3er. Congreso Internacional de Agua Subterránea para el Desarrollo Sostenible “Agua subterránea para el desarrollo humano” ISGD 2008, La Paz, Bolivia, 13-17 de Octubre, Actas.
- Nicolli, HB; O Tujchneider; MdelC Paris; MdelC Blanco & A Barros. 2008 b. Sources and mobility of arsenic from the centre-north plain of Santa Fe province, Argentina. En: Arsenic in the environment: arsenic from nature to humans, 2nd. International Conference, Valencia 21-23 May. En: Arsenic in rocks, soils, groundwater, air, 75-76 pp.
- Nicolli, HB; A Tineo; CM Falcón; JW García; MH Merino; MC Etchichury; MS Alonso & OR Tofalo. 2009. Hydrogeochemistry of arsenic in groundwaters from Burrucá basin, Tucumán province, Argentina. En: Bundschuh, J, MA Armienta, P Birkle, P Bhattacharya, J Maschullat, AB Mujkherjee (Eds). Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Balkema, Leiden, Países Bajos. 47-59.
- Nicolli, HB; J Bundschuh & JW García. 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 Research* 44 (19). 5589-5604.
- Nicolli, HB; J Bundschuh; MdelC Blanco; O Tujchneider; H Panarello; C Dapeña & J Rusansky. 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Sc. Total Environment* 429: 36-56.
- Paoloni, JD; CE Fiorentino; ME Sequeira & N Echeverría. 2002. Spatial variability and concentration of arsenic in the groundwater of a region in the southwest of Buenos Aires province, Argentina. *J Soil and Water Conservation* 55:436-438.
- Paoloni, JD; ME Sequeira & M Espósito. 2010. Cap. VI. Los recursos hídricos: evaluación de la calidad. En: Ambiente y Recursos Naturales del Partido de Bahía Blanca: Clima, Geomorfología, Suelos y Aguas. JD Paoloni (Ed), EdiUNS. 240 pp.
- Puntoriero, ML; AV Volpedo & A Fernández Cirelli. 2014. Riesgo para la población rural en zonas con alto contenido de arsénico en agua. *Acta Tox Arg* 22 (1):15-22.
- Radloff, K.; Y Zheng; M Stute; B Weinman; B Bostick; I Mihajlov; M Bounds; M Rahman; MR Huq; KM Ahmed & P Schlosser; A van Geen. 2017. Reversible adsorption and flushing of arsenic in a shallow Holocene aquifer of Bangladesh. *App Geochem* 77:142-157.
- Rahman, MM; M Sengupta; UK Chowdbury; D Lodh & varios otros. 2006. Arsenic contamination incidents around the world. En: Managing arsenic in the environment: from soil to human health. Naidu, R, E Smith, G Owens, P Bhattacharya, P Nadebaum (Eds), CSIRO publishing, 3-30.
- Ravelli, GR; OA Sbodio & GV Costa. 2016. Estudio epidemiológico de arsénico en agua subterránea para consumo humano en el territorio del Cluster Lechero Regional, Argentina. *Acta Tox Arg* 24 (2): 105-115.
- Sariñana-Ruiz, YA; J Vazquez-Arenas; F Sosa-Rodríguez; I Labastida; MA Armienta; A Aragón-Piña; MA Escobedo-Bretado; LS González-Valdez; P Ponce-Peña; H Ramírez-Aldaba & RH Lara. 2017. Assessment of arsenic and fluorine in surface soil to determine environmental and health risk factors in the Comarca Lagunera, México. *Chemosphere* 178:391-401.
- Smedley, PL; H MacDonald; H Nicolli; H Barros; J Tullio & J Pearce. 2000. Arsenic and other quality problems in groundwater from Northern La Pampa province, Argentina. Nottingham TR, WC/99/36. British Geological Survey.
- Smedley, PL; HB Nicolli; H Barros; J Tullio & J Pearce. 2002. Hydrochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa. *App Geochem* 17 (3):259-264.
- Smedley, PL & DG Kinniburgh. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *App Geochem* 17:517–568.

- Tujchneider, O; MdelC Paris; M D'Elía & AJ Barros. 2002. Modelo de gestión de los recursos hídricos subterráneos en el centro oeste de la provincia de Santa Fe (Argentina). *Rev Lat de Geohidrología* 2: 91-102.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). 1992. Guidelines for exposure assessment. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Forum. Washington DC, USA: EP/600/Z-92/001.
- WHO (World Health Organization). 2008. Environmental Health Criteria 224: Arsenic. [www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc\\_224.html](http://www.who.int/pcs/ehc/summaries/ehc_224.html). Fecha de último acceso: 18 de junio de 2017.
- Zabala, ME; M Manzano & L Vives. 2016. Assessment of processes controlling the regional distribution of fluoride and arsenic in groundwater of the Pampeano Aquifer in the Del Azul Creek basin (Argentina). *J Hydrology* 541 (B):1067-1087.