

Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud
Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

TRABAJO FINAL DE LA CARRERA DE GEOLOGÍA

**Caracterización geoquímica de mayores y trazas del arroyo “La
Mata” y sus principales afluentes**

Alumno: Franco Darío Fernando *

Director: Lic. Francisco M. Márquez *

2022

**U.N.P.S.J.B. – F.C.N Y C.S – Departamento de Geología. Ruta Provincial N°1 s/n, Ciudad Universitaria. Comodoro Rivadavia. Chubut. Argentina*

INDICE

RESUMEN	4
OBJETIVOS.....	6
HIPÓTESIS.....	6
ANTECEDENTES	6
ÁREA DE ESTUDIO	9
GEOLOGÍA REGIONAL.....	9
GEOMORFOLOGIA.....	11
GEOHIDROLOGÍA	12
CLIMA	13
MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
RESULTADOS.....	23
DISCUSIÓN	57
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	61

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

ATR2: Arroyo El Trébol (aguas arriba)

ATR1: Arroyo El Trébol (aguas abajo)

AET2: Arroyo El Tordillo (aguas arriba)

AET1: Arroyo El Tordillo (aguas abajo)

ALV2: Arroyo Las Vertientes (aguas arriba)

ALV1: Arroyo Las Vertientes (aguas abajo)

ALM2: Arroyo La Mata (aguas arriba)

ALM1: Arroyo La Mata (aguas abajo)

STD: sólidos totales disueltos

CAA: Código Alimentario Argentino

T °: temperatura

Ppm: partes por millón

mg/L: miligramos por litro

Meq/L: miliequivalentes sobre litro

°C: grados Celsius

pH: potencial de hidrógeno

HTP: hidrocarburo total de petróleo

HAP: hidrocarburo aromático policíclico

BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xileno

RESUMEN

Los cursos de agua de la cuenca del Arroyo La Mata en su recorrido atraviesan zonas industriales y periurbanas adyacentes a la localidad de Comodoro Rivadavia, Provincia de Chubut que cuenta con una población aproximada de 250.000 habitantes. El objetivo de este trabajo es evaluar los cambios en las condiciones geoquímicas del arroyo La Mata y sus afluentes, considerando la composición de elementos mayoritarios disueltos en el agua y los elementos traza. Se analiza la concentración y relaciones iónicas en muestras de agua, así como la variación temporal de estos parámetros. En este trabajo también se busca brindar los resultados de la caracterización geoquímica de las aguas, para contribuir con nueva información a quienes asuman decisiones técnicas, institucionales y políticas, de manera que puedan plantearse acciones que pongan en alerta y puedan proveer de información para determinar posibles usos, aplicaciones y/o manejo del agua, como así también actuar sobre posibles impactos respecto a la calidad de las aguas.

El curso fluvial del arroyo La Mata, atraviesa el barrio Arenales, de reciente creación, además de bordear zona industrial y plantas de productos químicos del Barrio Industrial y Zona Franca de la ciudad de Comodoro Rivadavia.

Para el muestreo se seleccionaron ocho estaciones o puntos de monitoreo, dos estaciones en cada arroyo tributario (El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes) y dos en el arroyo colector (La Mata), para la determinación de elementos mayoritarios (Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , SO_4^{-2} , Cl^- , CO_3^{-2} y HCO_3^-), parámetros “*in situ*” (pH, T° y STD) y elementos traza (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn y Fe). Las etapas mensuales, que permiten determinar la evolución geoquímica espacial y temporal, se realizaron entre Agosto de 2019 y Diciembre de 2019. La determinación de los elementos mayoritarios se realizó mediante técnicas de laboratorio geoquímico y métodos instrumentales de espectrofotometría UV-VISIBLE, y la determinación de elementos traza se hizo mediante espectroscopía de absorción atómica de llama. Las aguas de esta cuenca son salobres y iónicamente son cloruradas y/o sulfatadas sódicas. Se pudo determinar que el agua, aunque contara con tratamiento convencional, no sería apta para consumo humano, debido a que se detectaron valores de metales pesados y parámetros mayoritarios que superan los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino, y los niveles guía para agua de consumo humano de la Ley Nacional N° 24051/91, Decreto 831/93, anexo II Tabla 1. Los análisis de los iones mayoritarios del agua reflejan las condiciones climáticas imperantes y una leve influencia de contaminación marina en los sitios cercanos al mar. El análisis de la evolución geoquímica espacial y temporal de los elementos traza permite deducir que el origen de los mismos no es por el impacto antrópico que afecta a la cuenca, ya que el rango de concentraciones es uniforme entre sitios sin actividad industrial y sitios que si la tienen. Dado que el área estudiada carece de antecedentes sobre la temática abordada, los resultados presentados aportan datos que permiten contribuir al entendimiento de los procesos hidrogeoquímicos de la cuenca. Este trabajo supone un punto de partida para futuras investigaciones que prosigan el monitoreo de aguas superficiales en puntos de control definidos en la cuenca, siendo además de vital importancia para una planificación a futuro en el crecimiento urbano así como la gestión del recurso hídrico.

Palabras clave: calidad de aguas, Arroyo La Mata, Comodoro Rivadavia, metales pesados, hidroquímica.

INTRODUCCIÓN

Los estudios de calidad de aguas en las cuencas hidrográficas han adquirido gran relevancia en los últimos tiempos debido al incremento poblacional del territorio, el creciente grado de industrialización y los vertidos de distinto origen que se aportan a los cursos de agua (Rosas Rodríguez, 2001).

Los cursos de agua son los receptores naturales, directos o indirectos, de los desechos líquidos que el hombre genera debido a sus actividades de producción de bienes y servicios. En un principio, eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían merced a su carácter autodepurador. En consecuencia al aumento del impacto antrópico, los cuerpos de agua fueron perdiendo su capacidad autodepuradora, y se produjeron graves alteraciones en la calidad de las aguas, con los subsiguientes peligros para la salud de las poblaciones situadas adyacentemente a las cuencas hidrográficas (Rosas Rodríguez, 2001).

Es importante contar con información acerca del estado de las aguas de las cuencas para conservar y/o remediar cuerpos de agua contaminados como también es imprescindible la adquisición de estos datos para optimizar el manejo y toma de decisiones vinculadas a los recursos hídricos, por parte de autoridades locales, provinciales y nacionales.

En la actualidad, se han desarrollado varias técnicas para evaluar e identificar los efectos de la actividad antrópica. Las metodologías de mayor uso se basan en parámetros fisicoquímicos que nos brindan el estado de calidad del agua comparados con parámetros o niveles guía estipulados por entes reguladores o legislación vigente (Alonso, 2015).

Los cursos de agua de la cuenca del Arroyo La Mata en su recorrido atraviesan zonas industriales y periurbanas adyacentes a la localidad de Comodoro Rivadavia, Provincia de Chubut, que cuenta con una población aproximada de 250.000 habitantes.

El curso fluvial del arroyo La Mata, atraviesa el barrio Arenales, de reciente creación, además de bordear zona industrial y plantas de productos químicos del Barrio Industrial y Zona Franca de la ciudad de Comodoro Rivadavia. Debido a esto ha resultado muy valioso actualizar la caracterización geoquímica, determinar la calidad del agua de los cursos superficiales de la zona peri-urbana y urbana, y estudiar el posible impacto al mar, y a las poblaciones emplazadas en proyectos de zonas urbanas de reciente formación (Pesci y Pesci, 2010).

El presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar los cambios en las condiciones geoquímicas del arroyo La Mata y sus afluentes, evaluándose la composición de elementos mayoritarios disueltos en el agua y de los elementos traza, y de esta manera determinar la calidad de las aguas de los arroyos que integran la cuenca La Mata, en las inmediaciones de la ciudad de Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. La intención es contribuir con nueva información a quienes asuman decisiones técnicas, institucionales y políticas, de manera que puedan plantearse acciones que pongan en alerta y puedan proveer de información para determinar posibles usos, aplicaciones y/o manejo del agua, como así también actuar sobre posibles impactos respecto a la

calidad de las aguas, teniendo mayor relevancia en los últimos años debido a la creación del barrio Arenales, y próximo desarrollo urbanístico denominado Master Plan Aeroclub Comodoro Rivadavia. Asimismo, se pretende evaluar si la composición química de las aguas es afectada por otros factores, tales como la litología y el clima dominante en la cuenca.

OBJETIVOS

Se busca desarrollar un trabajo integral abarcando 4 aspectos principales:

- Caracterizar las propiedades físico-químicas de las aguas superficiales.
- Evaluar cambios en las condiciones geoquímicas del arroyo La Mata y sus afluentes.
- Reconocimiento de las variaciones espaciales y temporales que pueden llegar a existir en la composición geoquímica del agua de los cauces de los arroyos.
- Conocer y brindar nueva información sobre el estado actual de la cuenca en relación a los límites tolerables establecidos por la legislación correspondiente.

HIPÓTESIS

- La actividad industrial puede impactar en los parámetros geoquímicos de las aguas, además podría aumentar la disponibilidad de metales pesados en este medio.
- Los parámetros geoquímicos de las aguas de esta cuenca experimentarían cambios según la época del año en el que se recolectan las muestras.

ANTECEDENTES

Gran parte de las investigaciones sobre la calidad de aguas superficiales, tanto en el ámbito internacional como nacional, están orientados al conocimiento de la calidad de aguas de las cuencas afectadas por actividad antrópica. Asimismo, existen trabajos referidos al clima y la litología que impera en las cuencas, siendo factores determinantes que también controlan la composición química de las aguas.

En el ámbito internacional, se han identificado varios trabajos que analizaron la química de aguas superficiales en cuencas de regiones áridas y semiáridas. En trabajos de Howari *et al.* (2002), Yuan *et al.* (2005) y Martos Sánchez *et al.* (2016) se analizaron respectivamente las aguas de los ríos: Jordan, Israel; río Pecos, al sur de Texas, EE.UU y el río Andarax, España. En estos estudios, se destacó la importancia del conocimiento detallado de los procesos que afectan la hidroquímica de los ríos, especialmente en la gestión de los recursos hídricos en zonas áridas y semiáridas. Los factores principales que dominan la química de las aguas en estas cuencas son la litología, particularmente la presencia de evaporitas, la evaporación y subordinadamente, el impacto antrópico.

Otros trabajos han recurrido al análisis fisicoquímico de los elementos mayoritarios en aguas superficiales para evaluar la calidad de las mismas al atravesar zonas urbanas e industriales, como hizo Galeano Molinas (2018) en el arroyo Guasú, Paraguay, Velázquez *et al.* (2010) en el río Duero, México, Dimas *et al.* (2015) en el cauce Aguas Blancas, México y Capacoila Coila (2017) en el río Coata, Perú. Los principales contaminantes en estos ríos fueron: vertidos urbanos y agrícolas, descargas de residuos de hidrocarburos y descargas de desechos industriales.

En la tesis doctoral de Rosas Rodríguez (2001) y en Gómez Álvarez *et al.* (2004) se caracterizaron aguas en la cuenca de Llobregat, España y el río San Pedro, México, adyacentes a explotaciones mineras, las cuales presentaron cambios en los parámetros fisicoquímicos mayoritarios y se registró presencia de metales pesados.

Se destacan los siguientes trabajos, Moskovchenko *et al.* (2020) y González Alonso *et al.* (2010), que evaluaron las consecuencias de la actividad petrolera en muestras de aguas superficiales. Moskovchenko *et al.* (2020) evaluó el impacto de la industria petrolera en la calidad de las aguas superficiales del río Agan en el Oeste de Siberia, Rusia. Se evaluaron los parámetros fisicoquímicos mayoritarios elementos traza, hidrocarburos totales y contenidos de amonio y fosfato. Se concluye que la calidad de las aguas superficiales es mala comparándola con los valores de referencia de calidad del agua establecidos por la administración pesquera rusa, y valores de referencia para suministro de agua potable al público según la Organización Mundial de la Salud (OMS). Además, la concentración de los hidrocarburos totales y los cloruros están muy vinculados con la densidad de pozos petroleros, la frecuencia de derrames accidentales y tierras contaminadas con petróleo y/o salmueras.

González Alonso *et al.* (2010) determinó las concentraciones de compuestos petroquímicos en fuentes de agua de consumo cercanas a campos petrolíferos del Chaco Boliviano. Se tomaron 42 muestras de agua en arroyos, quebradas, grifos, pozos y lagunas, la concentración de Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP) se determinó por espectroscopía infrarroja, los Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (HAP) se cuantificaron mediante cromatografía de gases con detector de llama y los compuesto de Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno (BTEX) se determinaron mediante cromatografía de gases con detector de masas. Los metales pesados se determinaron por espectrometría de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Se detectaron concentraciones de HTP, HAP y metales por encima de límites establecidos por distintas normativas, poniendo en riesgo la salud pública de los residentes de la zona.

Todos estos trabajos antes mencionados demuestran la sensibilidad de la hidroquímica de los ambientes rivereños y la utilidad de su monitoreo para evaluar el daño potencial sobre el ambiente y los seres vivos.

En el ámbito nacional, existe una gran variedad de investigaciones sobre recursos hídricos superficiales en la zona central de nuestro país, donde se lleva a cabo la explotación agrícola y ganadera, actividad económica principal de la República Argentina. Se han identificado trabajos similares en cuanto a la metodología, acudiendo al conocimiento de los parámetros geoquímicos y elementos traza presentes en las aguas superficiales. En trabajos tales como Carbone *et al.* (2013), Peluso *et al.* (2011), Borzi *et al.* (2018), Rodríguez *et al.* (2018) y Alli *et al.* (2016), se han realizado estudios sobre cauces superficiales en la provincia de Buenos Aires, evaluando el riesgo

sanitario de los cuerpos de agua y las consecuencias del impacto antrópico (urbano e industrial). En trabajos como Pasquini *et al.* (2004), Casares *et al.* (2014), Santucci *et al.* (2018), Álvarez *et al.* (2018) y Formica *et al.* (2015), se destacó la importancia que tienen otros factores que afectan la química de las aguas, como la litología, la meteorización, la evaporación-cristalización y el clima.

Se destaca el trabajo de Cané *et al.* (2018) en el cual se analizó el origen y tipos de agua en el sitio Los Gigantes, Córdoba, teniendo en cuenta la actividad minera que se desarrolló en el pasado en la zona de influencia. El autor reporta el cambio de la composición iónica del agua, aumento de conductividad de aguas y disminución de pH, provocado por los pasivos ambientales de la actividad minera y el drenaje ácido minero.

En contraposición a lo que ocurre en el centro y norte del país, en la Patagonia Argentina los estudios sobre calidad de aguas superficiales son escasos. En la zona de estudio de este trabajo, los antecedentes registrados, están principalmente orientados a temas ambientales, de peligrosidad geológica y toxicológicos.

En el trabajo de Grizinik *et al.* (1996) se detectaron altas concentraciones de cromo en la barda norte del Arroyo La Mata, atribuye su procedencia a la actividad industrial cercana al arroyo y destaca la gravedad del problema ya que este metal pesado podría descargar en el arroyo y en el océano. Hirtz *et al.* (1996) señala evidencias de rejuvenecimiento e índices de contaminación en el tramo inferior del Arroyo La Mata, debido a la descarga de agua de purga producida por la explotación petrolera en los Yacimientos El Trébol, El Tordillo y Bella Vista. Además, en este último trabajo mencionado, se reporta contaminación por hidrocarburos en aguas circundantes al basural de la ciudad de Comodoro Rivadavia.

Pérez *et al.* (2014) realizó un estudio para investigar el origen del elevado contenido salino de aguas y suelos en un área ubicada al sudoeste de Comodoro Rivadavia, y concluye que las aguas de esta zona tienen una gran variación en el contenido químico e isotópico por factores tales como mezcla entre aguas típicas del acuífero multiunitario regional, aporte de aguas locales de los cañadones del oeste, precipitaciones, aguas de origen antrópico y la evaporación, y recomienda nuevos análisis para conocer detalladamente los mecanismos que imperan en las aguas y suelos de la zona de estudio.

En el trabajo de Pérez *et al.* (2005) se determinaron las concentraciones de plomo, cromo y cadmio en dos variedades de bivalvos en el Golfo San Jorge. Este trabajo es de interés ya que un punto de muestreo es la desembocadura del Arroyo La Mata y este cauce recibe desechos de la actividad industrial y petrolera. La cuantificación de los metales pesados se realizó por absorción atómica. Se concluye que las concentraciones de plomo y cromo en los moluscos no serían un problema para el consumo, mientras que las concentraciones de cadmio requerirían que el consumo sea moderado. Se recomienda continuar con el monitoreo de estos metales pesados en moluscos en las costas del Golfo San Jorge.

En la cuenca del Río Gallegos, Tiberi *et al.* (2015) realiza un diagnóstico fisicoquímico de sus aguas, para evaluar el estado de conservación de la cuenca a partir de una compilación de estudios. El autor reporta que el río tiene presencia de sulfatos, sólidos en suspensión y disueltos, y algunos

metales, asociada a las actividades mineras desarrolladas en la cuenca alta, y a la acumulación de pasivos ambientales tales como depósitos de estériles, piletas de lodo y de sedimentos. La ciudad de Río Gallegos también vierte sus efluentes y líquidos cloacales domésticos e industriales, sin tratamiento, en los afluentes de esta cuenca (Tiberi *et al.*, 2015).

Sepúlveda *et al.* (2015), analizó la dinámica geoquímica e hidrológica del Río Manso, cercano a la localidad de El Bolsón, Río Negro, e identificaron dos mecanismos principales que controlan la química de las aguas de este río, en la cuenca alta las precipitaciones, y en el resto de la cuenca la meteorización de minerales de rocas máficas, que coincide con la abundante presencia de rocas andesíticas/basálticas en la cuenca. Recomiendan futuros estudios para completar la investigación realizada.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra en el sureste de la Provincia de Chubut entre las coordenadas $45^{\circ}49'45,87''S$, $45^{\circ}57'21,01''S$ y $67^{\circ}31'56,24''O$, $68^{\circ}08'38,98''O$, a 25 kilómetros aproximadamente al sudoeste de la ciudad de Comodoro Rivadavia, ubicada en el extremo sureste de la provincia de Chubut, dentro del departamento de Escalante (Figura 1). Se puede acceder por la Ruta Provincial N°26, por la Ruta Provincial N°54 desde el oeste y por la Ruta Nacional N°3 y por el Camino Juan Domingo Perón desde el Este.

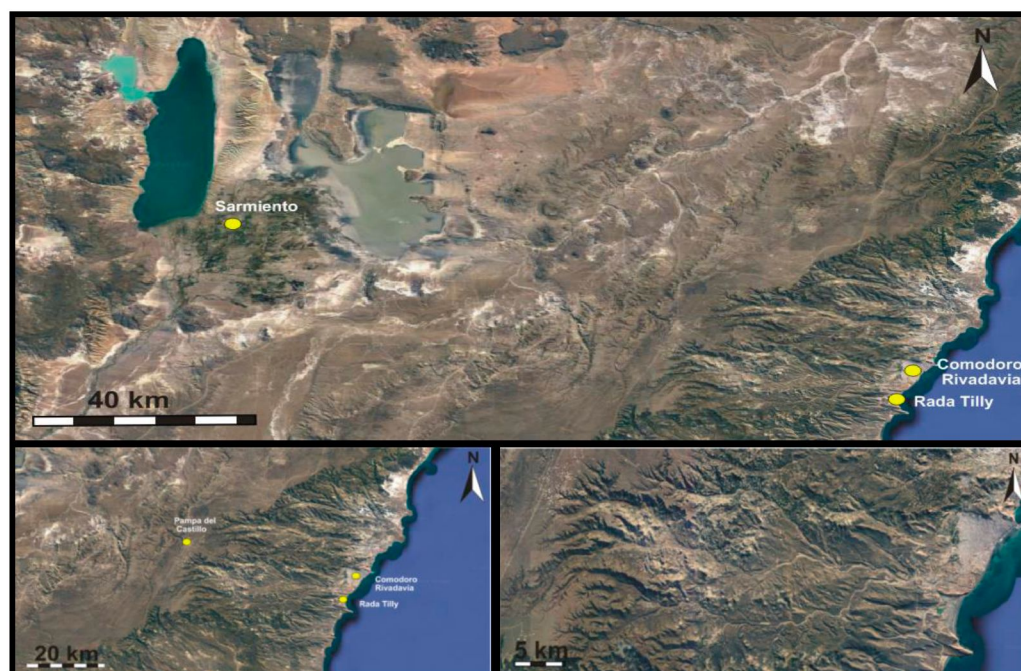


Figura 1: Imagen Google Earth del área de estudio

GEOLOGÍA

La zona de estudio se ubica en el departamento de Escalante, y afloran las Formaciones Chenque, Santa Cruz y los rodados patagónicos (Sciutto *et al.*, 2008). (Figura 2)

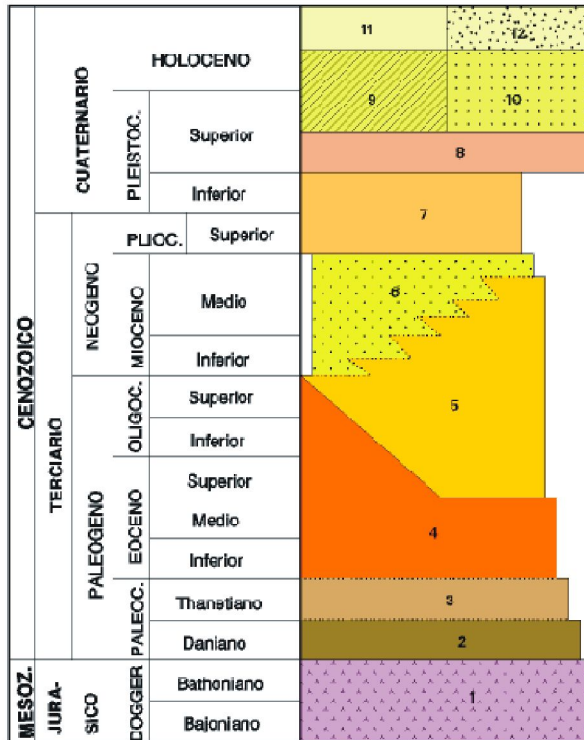
La Formación Chenque (ó Patagonia) está constituida por areniscas de coloración amarillento-verdosa a gris-amarillenta, medianas, macizas, por pelitas de la misma tonalidad y por coquinas tabulares y estrato-decrecientes y mayor fragmentación de las ostras hacia arriba. La unidad incluye conglomerados, de 1 a 3 metros de espesor, constituido por rodados de rocas de la Formación Sarmiento y de basaltos y con un alto contenido de fósiles marinos, tales como pecten, ostras, balanus, turritelas, etc. que está cubierto por arcilitas, arcilitas arenosas, de color gris y gris verdoso y areniscas tobáceas amarillo verdosas con gran cantidad de fósiles marinos. Andreis *et al.* (1975) y Andreis (1977) consideraron que las sedimentitas de esta unidad representan un depósito infralitoral, acumulado en una cuenca de fondo plano, poca profundidad de agua, con mareas débiles, la edad de la formación oscila entre el Eoceno y el Mioceno.

La Formación Santa Cruz está compuesta por sedimentitas epiclásticas predominantes, y piroclásticas subordinados. Es de origen continental, constituida fundamentalmente por intercalaciones de areniscas y tobas cineríticas. Las areniscas son grises y amarillentas, finas a gruesas, y alternan con lentes conglomerádicos macizos y con estratificación entrecruzada, de base neta y erosiva, con intraclastos de los niveles inferiores, numerosos troncos y fragmentos de madera petrificada que representan el depósito en canales fluviales. Se intercalan tobas cineríticas grises, blanquecinas. Verdoso-amarillentas y grisáceo-oscuro por contenido de materia orgánica. Alternan con sedimentitas finas, depositadas en aguas tranquilas mediante los desbordes de las corrientes fluviales en pantanos extensos (Feruglio, 1949). La acumulación de esta sedimentación continental se produjo luego de un progresivo retroceso del mar Atlántico, durante el Mioceno temprano. La sedimentación comenzó con depósitos de estuarios controlados por mareas (Bellosi, 1998), haciéndose progresivamente más fluviales y eólicos. Dado el grado evolutivo de la fauna fósil incluida en sus sedimentitas algunos autores consideraron que su edad es Miocena temprana (Simpson, 1940; Feruglio, 1949).

Los depósitos aterrizados de la pampa del Castillo están constituidos por gravas arenosas que han estado durante mucho tiempo expuestas a la deflación, que consiguió remover parte de la matriz arenosa superficial, aumentándose así la concentración de los clastos mayores.

La composición de los rodados es principalmente de rocas volcánicas porfíricas, que habrían provenido desde la zona cordillerana del noroeste del macizo del Deseado, donde los afloramientos de esas rocas del Jurásico Superior están ampliamente distribuidos. El nivel superior presenta mayor grado de concentración de cemento de carbonato de calcio, caolín y cineritas que el resto de los escalones. La importante acumulación de gravas de los distintos niveles y en especial de éste, se generó como consecuencia del derretimiento de los hielos acumulados durante un gran periodo glacial que afectó la Cordillera Patagónica (Césari *et al.*, 1986). Estas gravas consideradas como depósitos fluvioglaciales fueron depositadas mediante un régimen de flujo alto, de tipo entrelazado y rellenaron las zonas topográficas deprimidas. Este primer nivel de terrazas posiblemente pertenezca al Plioceno (Figura 2 y 3).

CUADRO ESTRATIGRAFICO



- 12 PLAYAS DE GRAVAS - Gravas de vulcanitas redondeadas, sin cohesiva matriz arenosa.
- 11 DEPOSITOS ALUVIALES Y COLUVIALES INDIFERENCIADOS - Proporciones variables de arenas finas a gruesas, limos y arcillas, con vulcanitos dispersos.
- 10 TERRAZAS FLUVIALES DEL RIO CHICO - Gravas de vulcanitas redondeadas con matriz arenosa, localmente limosillosa.
- 9 CORDONES LITORALES - Gravas finas y medianas de vulcanitas redondeadas con matriz arenosa.
- 8 REDEPOSITOS SOBRE PEDIMENTOS (continental) - Gravas medianas de vulcanitas redondeadas con matriz arenosa.
- 7 RODADOS PATAGONICOS (continental) - Gravas medianas de vulcanitas redondeadas con matriz arenosa.
- 6 FORMACION SANTA CRUZ (continental) - Intersecciones de areniscas entrecruzadas, conglomerados, fungolitas tobáceas, tobas arenosas y paleosuelos.
- 5 FORMACION CHENQUE (marina) - Areniscas, arcillas tobáceas, tobas arcillosas (cineritas), coquinas y escasos conglomerados. Fossilífera.
- 4 FORMACION (o GRUPO) SARMIENTO (continental) - Tobas y chonitas primarias y retransportadas, conglomerados intraformacionales y paleosuelos.
- 3 FORMACION RIO CHICO (continental) - Intersecciones de areniscas, arcillas variobres, piroclásticas y escasos conglomerados.
- 2 FORMACION SALAMANCA (marina) - Alternancia de areniscas entrecruzadas, arcillas y escasos conglomerados y localmente carbonáticas. Fossilífera.
- 1 COMPLEJO MARIFIL (continental) - Vulcanitas ácidas, tobas, flujos ignimbriños y conglomerados volcánicos.

Figura 2: Cuadro estratigráfico del área de estudio (modificado de Sciutto *et al.*, 2000)

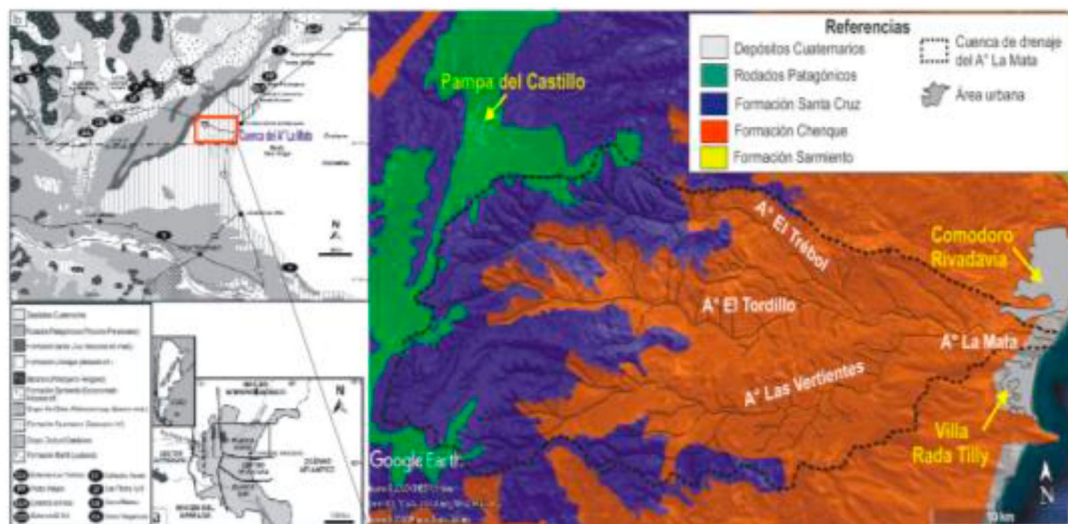


Figura 3: Mapa geológico de la cuenca del Arroyo La Mata (esquemático)

GEOMORFOLOGIA

La zona de estudio se encuentra al este de la Pampa de Salamanca y su geomorfología se describe en el trabajo de Hirtz *et al.* (2000).

La franja costera donde se emplaza la ciudad de Comodoro Rivadavia, se encuentra caracterizada por la existencia de cañadones y valles de orientación dominante Este-Oeste, labrados principalmente por la acción hídrica de las aguas que descienden de un área mesetiforme de gran extensión, y cota promedio de 700 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m), la Meseta de Pampa del Castillo. Este nivel mesetiforme va disminuyendo su altitud en dirección noreste, y toma otros nombres, como Pampa de Salamanca y Meseta de Montemayor. La Pampa del Castillo constituye un nivel de gravas arenosas de origen fluvio-glaciar (Césari y Simeoni, 1994).

Los cañadones estrechos se amplían a medida que descienden de la planicie hacia el mar alcanzando en algunos casos las dimensiones de valles de 1 a 3 kilómetros de ancho en proximidad a la franja costera. A la salida de los mismos se ha ubicado parte de la urbanización, como ocurre al sur de la ciudad, con los cañadones del Arroyo La Mata, de la Piedra Azul y de las Quintas. En el sector central, los barrios Saavedra y Gral. Mosconi se emplazan sobre el Cañadón del “Valle B” y Laprida, Güemes y Presidente Ortiz en el Cañadón del “Valle C”. En el flanco norte de la prolongación del Cañadón de Diadema, sobre la terraza del Aeropuerto General Mosconi, se desarrollaron los barrios Ciudadela, Próspero Palazzo, Don Bosco y Restinga Alí.

Sobre las pendientes medias y bajas de los faldeos de los cerros se han desarrollado depósitos de coluvio a partir de la meteorización de las facies arcillosas de la Fm. Patagonia, fácilmente degradables por intemperismo.

Limitando los cañadones se alzan cerros y lomadas parcialmente preservados de la acción erosiva de la meseta, aunque sensiblemente disminuidos en altura, que en promedio oscilan entre 200 y 300 m.s.n.m. La orientación E-W del eje de las serranías genera una desconexión entre los valles y de la urbanización, solo superada en una estrecha franja costera.

El acarreo de importantes volúmenes de gravas durante la desglaciación, provenientes de las pampas, donde conforman depósitos sub-horizontales identificados como “Rodados Patagónicos” o “Rodados Tehuelches”, generó niveles aterrazados y pedimentos de gravas a cotas variadas dentro de las áreas relativamente bajas.

En el ejido urbano se han preservado relictos de escasa significación areal, a excepción de las terrazas del Aeropuerto General Mosconi y del Arroyo La Mata, que conservan espesores del orden de 3 a 8 metros.

Los fondos de los valles han receptado en tiempos más recientes sedimentos finos producto del acarreo hidro-eólico y del derrubio de los faldeos contiguos.

Sobre la costa se desarrolla un frente acantilado activo como consecuencia de la erosión marina, que se eleva desde pocos metros hasta aproximadamente 50 m.s.n.m en sectores específicos.

GEOHIDROLOGÍA

El flujo subterráneo proviene de la descarga del acuífero multiunitario superior (Castrillo *et al.*, 1984) de características regionales, con recarga en la Pampa del Castillo y sentido de escurrimiento desde el oeste hacia el este-sureste, en dirección a la costa. El mismo se produce a

través de niveles arenolimosos de espesores variables, baja transmisividad y elevado tiempo de tránsito en el medio poroso (Hirtz *et al.*, 2000).

Las aguas circulantes, corresponden a aguas vadosas muertas incorporadas al subsuelo en la última desglaciación, habiendo sido datadas entre 12300 y 12800 años (Grizinik y Sonntag, 1994). El carácter explotable se conserva para las aguas ubicadas por encima de la cota de 300 m.s.n.m aproximadamente. A medida que se desciende topográficamente, acercándose a la zona de descarga (sobre la franja costera) se incrementa la salinidad como consecuencia de la incorporación de sales en los niveles inferiores de los sedimentos marinos de la Fm. Patagonia por donde circula. A nivel local existe una incorporación de menor magnitud al flujo regional proveniente de los sectores sobreelevados, dando lugar a aguas de mezcla. Dicha recarga local corresponde a áreas planas y taludes sobreelevados (Hirtz *et al.*, 2000).

En los alrededores de Comodoro Rivadavia, los cañadones no presentan cursos de agua permanentes y en su lecho se desarrollan canales temporales o efímeros. Los canales temporales transportan agua de manera estacional debido a las fluctuaciones del nivel freático y a la concentración de las precipitaciones durante los meses de otoño e invierno, en tanto que los canales efímeros pueden mantener su lecho seco durante períodos de muchos años, activándose únicamente durante eventos de precipitaciones muy intensas y extremas (Paredes, 2019).

A las aguas de circulación superficial provenientes de los cañadones del oeste, se les suman las de escurrimiento local que fluyen de las zonas altas, este flujo descarga sobre sectores planos o de salida de cañadones principales donde se registran anegamientos o erosión hídrica localizada. Aunque la mayoría de los arroyos son de carácter temporario/efímero, se destaca que los cañadones La Mata y Escalante presentan un flujo continuo de escaso caudal producto del aporte de aguas derivadas de la actividad petrolera (Hirtz *et al.*, 2000).

CLIMA

Las condiciones climáticas del área en la cual se enmarca la zona de estudio son abordadas en el trabajo de Paredes *et al.* (2017). La ciudad de Comodoro Rivadavia se encuentra en una zona árida, seca y algo fría, caracterizada por fuertes y frecuentes vientos provenientes del oeste y con precipitaciones escasas. Estos vientos, que forman un cinturón alrededor del mundo entre los 40° y 60° de latitud Sur, traen consigo humedad del océano Pacífico y generan precipitaciones principalmente en la Cordillera de los Andes. Los vientos húmedos del oeste descargan las precipitaciones en el sistema montañoso mencionado, siendo secantes en su trayecto hacia el mar y con precipitaciones esporádicas, lo que genera un déficit hídrico significativo. En consecuencia, se tiene una baja humedad ambiente promedio y una altísima evapotranspiración.

La influencia de masas de aire desde el océano Atlántico es cada vez más frecuente, mediante el establecimiento de niebla en la zona costera y de lluvias asociadas; este último sistema de circulación es recurrente durante los eventos de precipitaciones intensas y extremas de la zona. La zona de Pampa del Castillo representa un umbral topográfico para el desplazamiento hacia el oeste de las masas de aire húmedo del Atlántico (Paredes *et al.*, 2017).

En invierno se registran las mayores precipitaciones pluviales y nivales, en tanto que, durante la primavera y verano, las precipitaciones se reducen notablemente en coincidencia con el aumento de la temporada ventosa y de mayores temperaturas. La temperatura media anual del registro 1963-2017 es de 12.9 °C y las precipitaciones medias son de 239.6 mm/año. La media mensual es de 20 milímetros con máximos de precipitación promedio durante el mes de mayo (34 mm/mes). Los valores promedio, sin embargo, son poco representativos de los patrones de las precipitaciones, ya que se registran anualmente uno o dos eventos de lluvia intensa que concentran porcentajes entre el 30-40% de las precipitaciones acumuladas anuales, siendo este último el elemento característico de la región (Paredes *et al.*, 2017).

El análisis temporal de las precipitaciones máximas diarias revela que un evento de precipitación intenso es aquel que supera los 15 mm/día, en tanto que los eventos muy intensos exceden los 34,4 mm/día y los extremos son aquellos en los que las precipitaciones diarias superan 59 milímetros. Del análisis de los datos se destaca un incremento en la recurrencia de eventos considerados muy intensos y extremos, en los últimos 19 años se ha superado ocho días el umbral de los 50 mm/día (28/10/1999, 21/5/2003, 18/5/2008, 12/04/2011, 13/04/2011, 29/03/2017, 30/03/2017 y 07/04/2017) (Paredes *et al.*, 2017).

Se destaca que en los registros de precipitaciones de los años 2011 y 2017 el umbral diario de 50 mm se superó en días consecutivos o muy cercanos entre sí, favoreciendo la escorrentía superficial de los suelos y la tasa de erosión. Los valores de precipitaciones mensuales acumuladas durante el periodo 2000-2017 muestran máximos con recurrencia trianual, destacándose que los valores totales acumulados en los meses más lluviosos decrecen en el periodo indicado, con la notable excepción del evento socio-climático de 2017 (Paredes *et al.*, 2017).

La tendencia decreciente en las cantidades totales de las precipitaciones en los últimos años se contrapone con un incremento aparente en los daños asociados a las lluvias dentro de la ciudad, identificados en una rápida revisión de los diarios locales. A partir de los datos de las precipitaciones se reconoce que, en todos los eventos trianuales de precipitaciones mensuales, al menos un día ha registrado precipitaciones muy intensas (Paredes *et al.*, 2017). Estos datos son de gran relevancia para estudiar la evolución, impacto y variación composicional iónica del agua en los cauces superficiales objeto de este trabajo, y su posible correlación con las precipitaciones mencionadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El desarrollo del trabajo requirió la ejecución de tareas de campo, gabinete y laboratorio, que pueden resumirse de la siguiente manera:

- 1) Trabajo de campo
- 2) Laboratorio: análisis químicos y de metales pesados o elementos traza por absorción atómica
- 3) Procesamiento de los datos
- 4) Recopilación y síntesis bibliográfica
- 5) Interpretación e informe

1) Trabajo de campo

Las tareas consistieron en el reconocimiento previo general del área, muestreo de agua superficial, y determinaciones *in-situ* de propiedades físico-químicas de las mismas.

La red de muestreo fue diagramada contemplando 8 puntos de muestreo de agua superficial desde los arroyos afluentes principales, El Trébol (ATR), El Tordillo (AET) y Las Vertientes (ALV), hasta el arroyo colector La Mata (ALM). Se realizaron cuatro campañas de muestreo en diferentes meses durante el año 2019, las cuales corresponden a los meses de Agosto, Septiembre, Noviembre y Diciembre para captar la variación temporal de la hidroquímica del curso evaluado. Se tomaron 32 muestras de agua superficial las cuales fueron analizadas en el Laboratorio de Geoquímica General y en el Instituto Costero de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.

Los puntos de muestreo se indican en la figura 4 y 5. Se elaboró un plan estratégico de muestreo con la finalidad de captar a los tributarios en distintos tramos de la cuenca previo a la confluencia con otro tributario, así como posterior a la confluencia, teniendo en cuenta los cursos de mayor aporte de agua. En consecuencia, en cada campaña se realizaron ocho muestreos con mediciones de parámetros *in-situ* evitando la variabilidad de los mismos hasta la llegada al laboratorio.

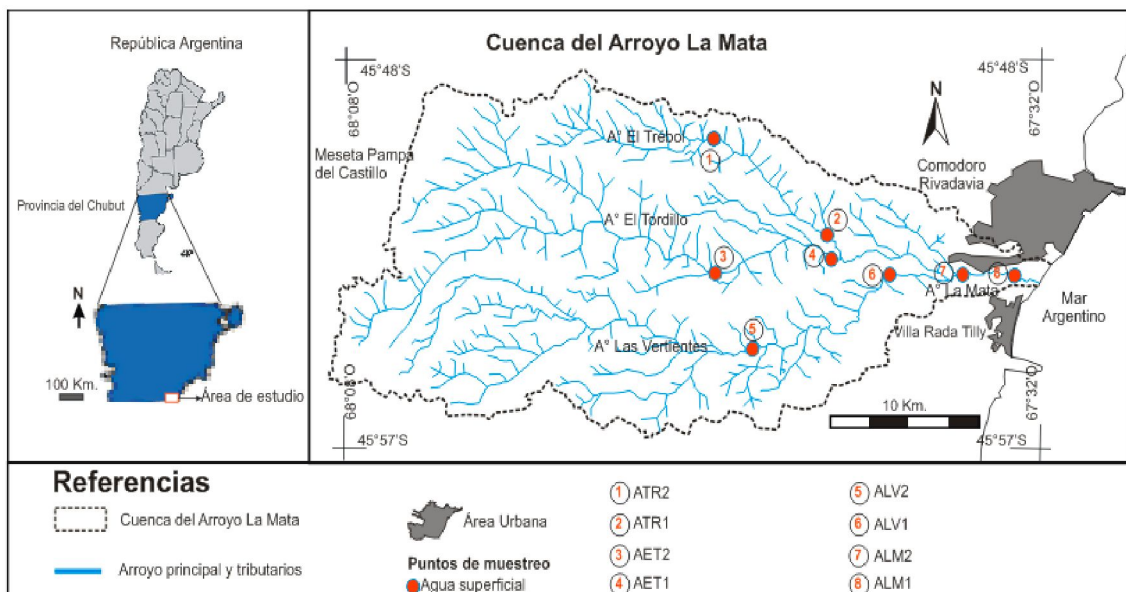


Figura 4: Sitios de medición y muestreo

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “El Trébol”

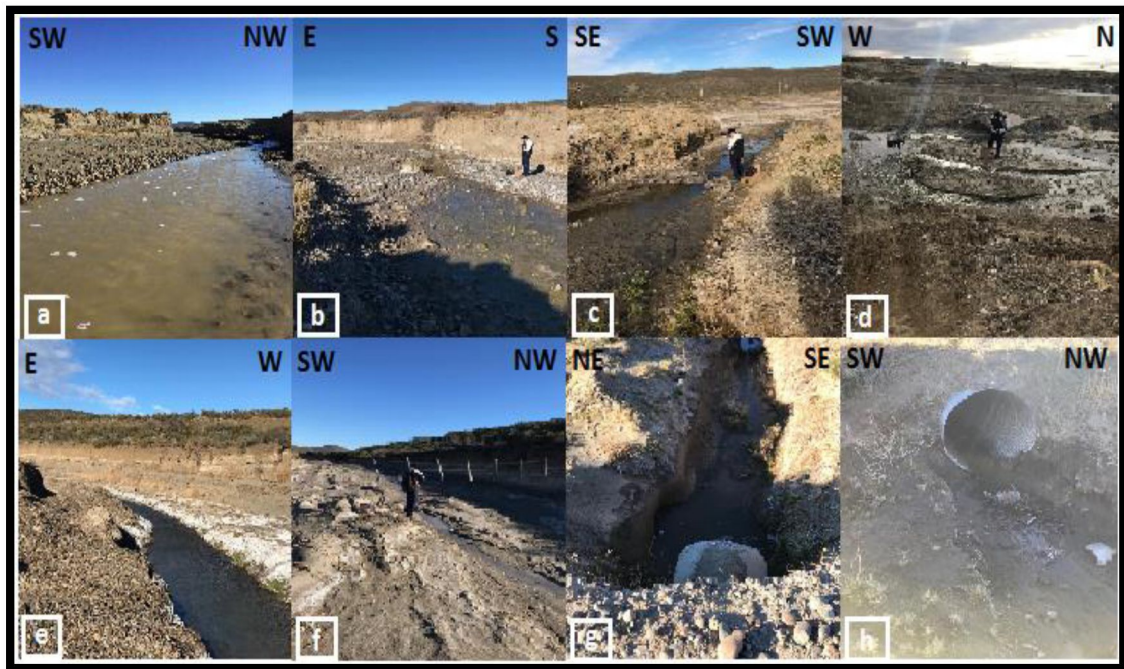


Figura 5: Puntos muestreados. a) AET1, b) AET2, c) ALM2, d) ALM1, e) ALV1, f) ALV2, g) ATR2, h) ATR1
 NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

Dada la ubicuidad de los metales pesados en el medio ambiente y para evitar contaminaciones en el muestreo, el proceso de la toma de muestra requiere unas precauciones especiales para que la muestra mantenga las mismas características que tenía en su lugar de procedencia. Se emplearon recipientes de polietileno y procedimientos adecuados, evitando toda contaminación accidental, con un transporte correcto al laboratorio y una conservación en condiciones satisfactorias, según los métodos normalizados 1060A, 1060B y 1060C establecidos por APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) y WPCF (Water Pollution Control Federation) (2012).

Se procura hacer el muestreo en la zona de máxima corriente del agua, y se evita remover el fondo o provocar agitación del agua. El agua del arroyo se recolectó en zonas con buena circulación, evitando zonas estancadas que puedan generar equilibrios iónicos localizados, aproximadamente a 20 centímetros de la superficie y con botellas de polietileno, previamente lavadas en laboratorio y enjuagadas tres veces con el agua del arroyo objeto a muestrear.

Las muestras fueron recolectadas en botellas de polietileno de 1,5 litros de capacidad, los envases fueron rotulados con el nombre o código del punto correspondiente, indicando la fecha y hora de recolección, y luego trasladados al laboratorio para su análisis correspondiente. Las mismas fueron conservadas/refrigeradas a 4°C para no alterar las condiciones naturales hasta el momento de los

análisis., Los análisis fueron procurados dentro de las 24 a 48 horas después de la recolección, a fin de evitar desvíos por cambios composicionales.

En este trabajo algunas determinaciones se han realizado simultáneamente a la toma de muestras para que los resultados tengan una evaluación de la naturaleza real de la muestra, existen parámetros que varían con el tiempo y es recomendable medirlos instantáneamente como las mediciones *in-situ*.

Los parámetros geoquímicos que se han determinado *in-situ* son: temperatura, pH y sólidos totales disueltos (STD).

La temperatura del agua superficial se midió en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), con un termómetro digital incorporado al conductímetro TDS-3, con una precisión de $\pm 2\%$. La temperatura en las aguas es un parámetro importante por su efecto en otras propiedades, por ejemplo, aceleración de reacciones químicas, cambio en la solubilidad de los gases, intensificación de sabores y olores, etc. La temperatura viene afectada por la época de la determinación, el caudal, la hora del día y la calidad del agua.

La medición del pH se realizó con un pH-metro portátil digital PH-108 con una precisión de $\pm 0,1$ pH. El pH expresa la actividad de iones hidronio en el agua dando un potencial ácido o básico dependiendo de la actividad de los mismos, esta actividad viene dada por los elementos hidrolizables del agua y el balance de la constante de equilibrio del agua, también es afectado por la fuerza iónica que depende la concentración, tipo de sales disueltas y de la temperatura. Los valores están comprendidos en una escala de 0 a 14, el valor medio es 7, el cual corresponde a solución neutra, mientras que los valores que se encuentran por debajo de 7 indican soluciones ácidas y valores por encima de 7 corresponden a soluciones básicas o alcalinas. Las variaciones de pH pueden tener su origen tanto por factores naturales como por factores antropogénicos.

Los sólidos totales disueltos (STD) fueron medidos en campo con un conductímetro portátil digital TDS-3 con una precisión de $\pm 2\%$.

Los sólidos totales disueltos del agua, se obtienen de una medida conductimétrica que realiza el equipo y nos aporta una estimación acerca de la cantidad de solutos que hay disueltos en el agua, es la suma de la concentración de cationes y aniones y es muy importante para ubicar al lector en el ambiente del cual realizaremos el análisis, además para las mediciones de laboratorio ayuda al geoquímico a orientarse si se están midiendo todos los mayoritarios presentes o si hay alguno que se pueda estar omitiendo. A partir de los datos de STD, se puede hacer una clasificación de aguas naturales.

2) Laboratorio: análisis químicos y de metales pesados por absorción atómica

En las muestras extraídas se realizó una caracterización físico-química del contenido de iones mayoritarios incluyendo la determinación de bicarbonatos, carbonatos, cloruros, sulfatos, calcio, magnesio, sodio y potasio. En todos los casos se utilizaron técnicas estandarizadas de APHA-AWWA-WPCF (2012).

Los análisis químicos en laboratorio fueron realizados en el Laboratorio de Geoquímica General donde se determinaron por métodos APHA: cloruros por el método de Mohr, calcio y magnesio por titulación complejométrica con Ácido Etilen Diamin Tetraacético (EDTA), alcalinidad por titulación ácido-base, sulfatos por el método turbidimétrico utilizando un espectrofotómetro

visible Hach DR 2800, sodio y potasio (Na y K) por espectroscopía de emisión atómica de llama (Tabla I).

Tabla I: Determinaciones y métodos utilizados en los análisis físico-químicos.

Mediciones	Método de Medición	Unidades
Sodio	APHA-AWWA-WEF Part 3111-B	mg/l Na ⁺
Potasio	APHA-AWWA-WEF Part 3111-B	mg/l K ⁺
Calcio	APHA-AWWA-WEF Mth.2340C	mg/l Ca ⁺⁺
Magnesio	APHA-AWWA-WEF Mth.2340C	mg/l Mg ⁺⁺
Cloruros	APHA-AWWA-WEF Mth.4500-Cl- B	mg/l Cl ⁻
Bicarbonatos	APHA-AWWA-WEF Mth.2310	mg/l HCO ₃ ⁻
Carbonatos	APHA-AWWA-WEF Mth.2310	mg/l CO ₃ ⁻
Dureza Total	APHA-AWWA-WEF Mth.2340C (Cálculo)	mg/l CaCO ₃
Alcalinidad Total	APHA-AWWA-WEF Mth.2310 (Calculo)	mg/l CaCO ₃
Salinidad como NaCl	APHA-AWWA-WEF Mth.4500-Cl- B (Cálculo)	mg/l NaCl
Sulfatos	APHA-AWWA-WEF Mth.4500-SO ₄ ²⁻ - E	mg/l SO ₄ ⁼
pH	APHA-AWWA-WEF Mth.4500- H ⁺ - B	
S.T.D "in situ"	APHA-AWWA-WEF Mth.2520-Conductivity- B	p.p.m
S.T.D	Cálculo	mg/L
Temperatura	APHA-AWWA-WEF Mth. 2550- Temperature-B	°C

Todas las mediciones volumétricas se realizaron por triplicado con el objetivo de determinar la precisión de las mediciones efectuadas en el laboratorio.

Se determinó el contenido de elementos traza tales como Ni, Cd, Zn, Cu, Fe y Pb, la medición se realizó por espectrofotometría de absorción atómica siguiendo metodología estándar según normas EPA SW-846 Method serie 7000, empleando llama de aire-acetileno. El límite de detección para el Ni es 0,04 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es entre 0,3-5 mg/L, el límite de detección para el Cd es 0,005 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es 0,025-3 mg/L, el límite de detección para el Zn es 0,005 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es 0,01-1,5 mg/L, el límite de detección del Cu es 0.02 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es 0,05-15 mg/L, el límite de detección del Fe es 0,03 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es 0,3-5 mg/L y el límite de detección para el Pb es 0,1 mg/L y el rango óptimo de concentración medible es 1-20 mg/L. Esta determinación se llevó a cabo utilizando el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) GBC Modelo SensAA del Instituto de Desarrollo Costero de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. Las muestras

fueron filtradas, acidificadas y conservadas en heladera hasta la determinación de dichos elementos (Tabla II).

Tabla II: Determinaciones y métodos utilizados en los elementos traza.

Mediciones	Método de Medición	Unidades
Cadmio	EPA SW-846 Mth 7130	$\mu\text{g/L}$ Cd
Plomo	EPA SW-846 Mth 7420	$\mu\text{g/L}$ Pb
Niquel	EPA SW-846 Mth 7520	$\mu\text{g/L}$ Ni
Zinc	EPA SW-846 Mth 7950	$\mu\text{g/L}$ Zn
Hierro	EPA SW-846 Mth 7380	$\mu\text{g/L}$ Fe
Cobre	EPA SW-846 Mth 7210	$\mu\text{g/L}$ Cu

Los resultados obtenidos se valoraron en función de los límites establecidos por los niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática, aguas salobres superficiales de la Ley Nacional N° 24051/91, Decreto 831/93, anexo II Tabla 4 y también se compararon los resultados tomando como referencia los límites que exige el Código Alimentario Argentino para agua de consumo humano (CAA, 2012).

3) Procesamiento de los datos

Los análisis químicos fueron tratados estadísticamente y se representaron en diagramas hidroquímicos convencionales tales como Schöeller-Berkaloff, Stiff y Piper-Hill-Langelier, gráficos de Sólidos Totales Disueltos (STD), diagrama de Gibbs y se calcularon las relaciones iónicas de interés.

Estadística aplicada en laboratorio geoquímico

El laboratorio de Geoquímica, donde se realizaron la mayoría de las mediciones, sirvió de base para trabajar bajo un sistema de gestión de calidad, lo cual se ha convertido en una necesidad a fin de asegurar la calidad de la información obtenida. Para ello se tuvo en cuenta competencia técnica de los métodos aplicados brindando resultados confiables y con incerteza controlada por métodos estandarizados internacionalmente.

Los resultados analíticos juegan un papel importante en el laboratorio, las mediciones que se realizan al hacer análisis químicos conllevan un determinado intervalo de incerteza que asegura también un intervalo de confianza de los resultados. Se tiene noción que siempre habrán incertezas inevitables y lo único esperable es controlarlas y minimizarlas, este principio se aplica no solamente a la geoquímica analítica, sino a cualquier campo de estudio donde se obtengan resultados experimentales numéricos. En consecuencia, en todo laboratorio el aseguramiento de la

calidad analítica es importante, y es un medio adecuado e imprescindible para evaluar la calidad del propio trabajo, descubrir errores en el sistema de medición y demostrar la comparabilidad con los resultados de los procedimientos de referencia. Todas las mediciones presentan errores sistemáticos y errores aleatorios, los primeros afectan la exactitud de los resultados y los otros, la precisión. La precisión de una medida se determina con facilidad comparando los datos de experimentos duplicados, en cambio la estimación de la exactitud es más compleja, porque se debe conocer el valor verdadero que generalmente es el objetivo de un análisis (Skoog, 2005).

Definiciones estadísticas

Se presentan algunas definiciones que se utilizaron en el desarrollo del trabajo final para obtener los datos mostrados más adelante:

Población: Es el conjunto completo de observaciones que deseamos estudiar.

Muestra: Es una parte o porción extraída de un conjunto por métodos que permiten considerarla como representativa del mismo.

Probabilidad: Nivel de que un hecho se materialice. Es el cociente entre el número de casos favorables a que ocurra el hecho en una población versus el número total de población.

Sesgo: Es un error sistemático de un determinado estudio que produce resultados que se desvían de los valores reales. (Rosemberg e Yzaguirre, 1997)

Relación lineal: Es la relación entre dos variables que al graficarlas en un eje de coordenadas X-Y nos dé como resultado una línea recta, la cual está definida por una ecuación de regresión lineal. En dicha ecuación se encuentran la variable independiente (X) y la variable dependiente (Y) (Murray *et al.*, 2001).

Media Aritmética: Sumatoria de valores individuales de una determinada serie de medidas respecto del número de valores existentes. (Skoog, 2005; Rosemberg e Yzaguirre, 1997)

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

Variable: Es todo acontecimiento medible, que se puede observar en una población equivalente a las propiedades de dicha población.

Límite de confianza: La probabilidad de estar tomando la dedición correcta está basado en el nivel de confianza, esta puede ser de 95% o de 99%.

Desviación Estándar (S): La desviación estándar o típica de los valores de una variable de estudio se define como la raíz cuadrada positiva de la variancia. La variancia muestral se usa comúnmente en estadística, porque proporciona la mejor estimación de la variancia poblacional de la que se ha extraído la muestra, esta mide la dispersión de la muestra.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

Error Experimental: Desviación del valor medido de una magnitud física respecto al valor real de dicha magnitud.

Errores Determinados: son los que tienen causas concretas y valores definidos, pudiendo ser calculados y tenidos en cuenta. Un error determinado es, a menudo, unidireccional en el sentido

que causa que todos los resultados de una serie de mediciones repetidas sean o bien altos o bien bajos, pero no altos y bajos a la vez, se los suele denominar como *errores sistemáticos*.

Errores Indeterminados: están relacionados con las imperfecciones que se suelen cometer en las medidas que se efectúan. Los resultados no son constantes y fluctúan al azar alrededor de un valor medio. Los errores indeterminados pueden reducirse a un cierto límite aceptable, pero nunca eliminarse completamente.

Errores Personales: resultan de las limitaciones físicas o psicológicas del analista. Muchas medidas requieren un juicio personal; por ejemplo, la estimación del cambio de color del indicador en el punto final de una titulación volumétrica, el nivel de un líquido con respecto al menisco en un material volumétrico. Los juicios de este tipo están frecuentemente sujetos a incertidumbres unidireccionales sistemáticas.

Errores Instrumentales: son los que se atribuyen a imperfecciones en los equipos de laboratorio con los que se realizan mediciones. Por ejemplo, los equipos volumétricos si se utilizan a una temperatura diferente a la que fueron calibrados, el ajuste de un pH-metro, ajuste de conductímetro, etc.

Errores de Método: cuando no se utilizan métodos estándar validados internacionalmente puede ocurrir que son causados por la conducta física o química no ideal del sistema de análisis, por falta de considerar alguno de los factores de análisis. Los errores inherentes al método son frecuentemente difíciles de detectar y son por ello el tipo más grave de error determinado, por este motivo siempre que sea posible, se deben utilizar métodos estandarizados.

Errores Constantes: su magnitud absoluta es independiente de las dimensiones de la cantidad medida. Por ejemplo, la cantidad de reactivo que se necesita para provocar el cambio de color en un análisis volumétrico es siempre el mismo cualquiera que sea el volumen total de reactivo necesario, por lo tanto, el error relativo será tanto mayor cuanto menor sea el volumen total.

Errores Proporcionales: su magnitud depende, en valor absoluto, del tamaño de muestra tomada para el análisis y aumentan o disminuyen en relación con éste.

Errores de Muestreo: se produce cuando la muestra utilizada en el trabajo no es representativa de la población que se desea estudiar. A menudo se producen errores de muestreo y, por lo tanto, los investigadores siempre calculan un margen de error para los resultados finales como práctica estadística.

Prueba de T-Student de una Muestra

La Prueba de t-student empleará los intervalos de confianza. Para aplicar dicha teoría se tuvo en cuenta lo siguiente:

- a) Las muestras se deben de obtener de una población.
- b) La selección de la muestra se realiza en forma aleatoria.
- c) Las repeticiones son independientes entre sí.

En este trabajo, los términos utilizados para describir la precisión de los datos triplicados fueron la desviación estándar para los elementos traza e incerteza para los elementos mayoritarios.

La desviación estándar de la muestra viene dada por la ecuación

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

donde la cantidad $(X_i - \bar{X})$ representa la desviación del valor X_i de la media \bar{X} y $n - 1$ es el número de grados de libertad.

La ecuación de incerteza de medición utilizada fue la siguiente:

$$U = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n-1}}$$

U es la incerteza, t es la “t de Student”, s es la desviación estándar de la muestra y n-1 son los grados de libertad. El cálculo de las incertezas se hizo con 2 grados de libertad y un nivel de confianza del 95%.

Cuando se realizan análisis químicos en procesos que no son conocidos, sin resultados pre-existentes y sin un gran número de repeticiones, se deja de tener la fiabilidad que las dispersiones representen una distribución normal de error o gaussiana. Para minimizar este inconveniente y minimizar errores, se utilizó la variable estadística *t de Student*, que es de utilidad cuando no se conocen los datos de una población (Skoog, 2005).

La determinación de la magnitud de los errores cuando se obtienen resultados en el laboratorio es importante porque permite categorizar y caracterizar los datos, y tomar decisiones objetivas en cuanto a su calidad e interpretación.

Tener conocimiento de las incertidumbres resulta útil para pruebas estadísticas al tratamiento de resultados analíticos, como la prueba de hipótesis o intervalos de confianza, que podrían proporcionar información característica de una población o universo a partir del estudio de muestras seleccionadas (Skoog, 2005).

Límite de Detección y Cuantificación

Límite de Detección Método (LDM)

Es la menor concentración del analito en una muestra en la cual puede ser detectado, pero no necesariamente puede ser cuantificado bajo las condiciones establecidas en el método (Eurachem 2019). Para calcular la señal mínima distinguible y el LDM se usan las siguientes formulas:

$$S_m = \bar{x}_{Blancos} + k * \sigma_{Blancos}$$

$$LDM = \frac{S_m - \bar{x}_{Blancos}}{m}$$

Donde:

S_m : Mínima señal distinguible.

k : Constante de nivel de confianza igual a 3.

$\bar{x}_{Blancos}$: Señal promedio del blanco.

m : Pendiente de la curva.

$\sigma_{Blancos}$: Desviación estándar del blanco.

Límite De Cuantificación del Método (LCM)

Conocido también como límite de reporte. La concentración mínima de un analito que puede determinarse con una precisión (repetibilidad) y exactitud aceptable bajo las condiciones establecidas en el método (Eurachem, 2019).

Es utilizado para determinar analitos a nivel de trazas.

Para calcular el LCM se usa el siguiente modelo matemático:

$$LCM = \bar{x}_{Blancos} + 10 * \sigma_{Blancos}$$

Donde:

$\bar{x}_{Blancos}$: Señal promedio del blanco.

$\sigma_{Blancos}$: Desviación estándar del blanco.

4) Recopilación y síntesis bibliográfica

Se realizó una selección y examen de la bibliografía internacional, nacional y regional, con énfasis en: cartografía, hidrometeorología, geología, hidrogeología, e hidroquímica del agua superficial y subterránea, y saneamiento del área de trabajo.

5) Interpretación e informe

Se realizó la interpretación de los resultados, elaboración de las conclusiones y redacción del informe final.

RESULTADOS

Se realizaron 32 muestreos de campo, en los 8 puntos de muestreo, en distintos periodos de tiempo, contemplando posibles variaciones mensuales. En cada punto muestreado se hicieron:

- 3 mediciones en campo (pH, Sólidos Totales Disueltos, y Temperatura)
- 8 mediciones en laboratorio
- 3 determinaciones por cálculo (Alcalinidad, Dureza y Salinidad)
- 6 determinaciones de elementos trazas

Sumando un total de 20 determinaciones por punto de muestreo, todas las medidas se realizaron por triplicado a fin de evaluar los posibles desvíos estadísticos de las mediciones, dando un total de 60 determinaciones por punto de muestreo.

En total, considerando los 32 muestreos realizados, se realizaron 1920 mediciones y determinaciones para este trabajo.

Parámetros físico-químicos

La composición mayoritaria del agua y los principales parámetros físico-químicos, en los 8 puntos de muestreo desde los arroyos afluentes principales, El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes, hasta el arroyo colector La Mata, se consignan en tablas III, IV, V y VI.

Tabla III: Resultados de las análisis geoquímicos *in situ* y en laboratorio de la campaña agosto-2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

RESULTADOS - AGOSTO 2019																		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A
Sodio	mg/l Na ⁺	414	-	871	-	376	-	697	-	1054	-	2166	-	1577	-	1695	-	
Potasio	mg/l K ⁺	5	-	3	-	4	-	4	-	3	-	4	-	4	-	6	-	
Calcio	mg/l Ca ⁺⁺	74	± 8	52	± 5	36	± 3	42	± 7	78	± 9	173	± 10	70	± 9	160	± 5	160
Magnesio	mg/l Mg ⁺⁺	56	± 9	54	± 5	27	± 2	26	± 8	39	± 3	122	± 6	68	± 6	150	± 6	
Cloruros	mg/l Cl ⁻	513	± 13	937	± 13	328	± 10	562	± 13	1019	± 26	1774	± 46	2008	± 34	1866	± 45	350
Bicarbonatos	mg/l HCO ₃ ⁼	677	± 26	753	± 9	586	± 17	586	± 17	563	± 30	606	± 9	547	± 9	608	± 9	
Carbonatos	mg/l CO ₃ ⁼	26	± 7	31	± 7	22	± 12	21	± 9	22	± 12	0	-	29	± 19	33	± 12	240
Sulfatos	mg/l SO ₄ ⁼	200	-	500	-	226	-	505	-	650	-	3060	-	550	-	1000	-	400
Alcalinidad Total	mg/l CaCO ₃	581	-	652	-	503	-	499	-	479	-	498	-	479	-	536	-	
Salinidad como NaCl	mg/l NaCl	845	-	1543	-	540	-	927	-	1679	-	2923	-	3309	-	3075	-	570
Dureza Total	mg/l CaCO ₃	416	-	350	-	201	-	213	-	357	-	935	-	453	-	1017	-	400
pH		8		8		8		8		8		8		8		8		6,5 - 8,5
S.T.D " <i>in situ</i> "	p.p.m	1530		2440		1100		1770		2130		7600		7700		9350		
S.T.D (Cálculo)	mg/L	1965		3200		1605		2443		3428		7905		4853		5518		1500
Temperatura	°C	10		12		9		9		5		10		12		12		

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art. 982, Modificado por R 494/94)

Tabla IV: Resultados de los análisis geoquímicos *in situ* y en laboratorio de la campaña septiembre-2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

RESULTADOS - SEPTIEMBRE 2019																		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A
Sodio	mg/l Na ⁺	425	-	1093	-	486	-	972	-	1216	-	1944	-	1701	-	2187	-	
Potasio	mg/l K ⁺	3	-	3	-	4	-	3	-	2	-	3	-	3	-	5	-	
Calcio	mg/l Ca ⁺⁺	54 ± 7		45 ± 8		41 ± 9		32 ± 10		30 ± 7		186 ± 9		59 ± 7		150 ± 5		160
Magnesio	mg/l Mg ⁺⁺	53 ± 2		62 ± 10		31 ± 9		46 ± 7		43 ± 3		137 ± 4		70 ± 6		213 ± 8		
Cloruros	mg/l Cl ⁻	424 ± 13		995 ± 13		437 ± 11		814 ± 11		735 ± 11		1770 ± 13		1809 ± 13		1801 ± 13		350
Bicarbonatos	mg/l HCO ₃ ⁼	540 ± 8		751 ± 15		544 ± 26		582 ± 4		458 ± 4		425 ± 4		569 ± 4		545 ± 12		
Carbonatos	mg/l CO ₃ ⁼	8 ± 11		40 ± 13		18 ± 4		21 ± 4		17 ± 4		13 ± 4		27 ± 4		38 ± 7		240
Sulfatos	mg/l SO ₄ ⁼	224	-	583	-	232	-	722	-	1232	-	2660	-	1210	-	3120	-	400
Alcalinidad Total	mg/l CaCO ₃	449	-	657	-	466	-	501	-	393	-	361	-	492	-	485	-	
Salinidad como NaCl	mg/l NaCl	698	-	1640	-	720	-	1341	-	1210	-	2917	-	2981	-	2968	-	570
Dureza Total	mg/l CaCO ₃	354	-	369	-	230	-	271	-	254	-	1028	-	433	-	1253	-	400
pH		8,4		8,5		8,4		8,5		8,3		8,3		8,4		8,5		6,5 - 8,5
S.T.D in situ	p.p.m	1020		2450		1350		2480		2780		8280		6350		8730		
S.T.D (Cálculo)	mg/L	1732		3572		1792		3192		3733		7138		5447		8059		1500
Temperatura	°C	10		12		9		9		7		10		10		12		

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art. 982, Modificado por R 494/94)

Tabla V: Resultados de los análisis geoquímicos *in situ* y en laboratorio de la campaña noviembre-2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

RESULTADOS - NOVIEMBRE 2019																		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A
Sodio	mg/l Na ⁺	1325	-	3356	-	1325	-	3533	-	2473	-	3533	-	6007	-	4681	-	
Potasio	mg/l K ⁺	1,82	-	4,24	-	1,82	-	3,64	-	2,42	-	3,03	-	5,45	-	10,3	-	
Calcio	mg/l Ca ⁺⁺	166 ± 7		55 ± 4		40 ± 4		70 ± 6		142 ± 7		159 ± 7		204 ± 6		324 ± 10		160
Magnesio	mg/l Mg ⁺⁺	70,93 ± 4		102 ± 2		27,34 ± 3		116,8 ± 9		50,3 ± 3		147 ± 4		164 ± 4		406 ± 10		
Cloruros	mg/l Cl ⁻	893 ± 19		2461 ± 48		651 ± 13		2729 ± 60		555 ± 45		1700 ± 26		4095 ± 40		2087 ± 48		350
Bicarbonatos	mg/l HCO ₃ ⁼	593 ± 15		893 ± 17		423 ± 30		757 ± 16		745 ± 24		570 ± 13		611 ± 9		459 ± 23		
Carbonatos	mg/l CO ₃ ⁼	0 ± 0		22 ± 12		17,4 ± 9		41,2 ± 16		23,83 ± 14		0 ± 0		25,66 ± 9		36,66 ± 7		240
Sulfatos (**)	mg/l SO ₄ ⁼	2112	-	4272	-	2016	-	2976	-	3840	-	4848	-	6384	-	7920	-	400
Alcalinidad Total	mg/l CaCO ₃	490	-	756	-	364	-	661	-	638	-	468	-	526	-	415	-	
Salinidad como NaCl	mg/l NaCl	1472	-	4055	-	1073	-	4497	-	915	-	2801	-	6748	-	3439	-	570
Dureza Total	mg/l CaCO ₃	708	-	560	-	213	-	656	-	562	-	1007	-	1189	-	2486	-	400
pH		8,2		8		8,1		8,1		8,3		7,7		8		8,1		6,5 - 8,5
S.T.D in situ	p.p.m	2090		6450		1660		6450		3370		6330		8220		6450		
S.T.D (Cálculo)	mg/L	5162		11165		4502		10227		7832		10960		17496		15924		1500
Temperatura	°C	17		18		17		17		14		16		19		18		

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art. 982, Modificado por R 494/94)

**Valores ajustados por balance iónico

Tabla VI: Resultados de los análisis geoquímicos *in situ* y en laboratorio de la campaña diciembre-2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

RESULTADOS - DICIEMBRE 2019																		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A
Sodio	mg/l Na ⁺	1236	-	2738	-	1236	-	3091	-	2120	-	3003	-	2031	-	3975	-	
Potasio	mg/l K ⁺	2	-	4	-	3	-	4	-	3	-	4	-	7,88	-	8	-	
Calcio	mg/l Ca ⁺⁺	204	± 7	40,23	± 4	94	± 4	114	± 7	49,59	± 4	164	± 7	76	± 6	282	± 15	160
Magnesio	mg/l Mg ⁺⁺	109	± 6	69	± 4	51	± 8	94	± 2	36	± 6	117	± 2	60	± 2	295	± 8	
Cloruros	mg/l Cl ⁻	745	± 11	1556	± 38	595	± 19	1908	± 22	453	± 11	1245	± 22	1117	± 11	1466	± 22	350
Bicarbonatos	mg/l HCO ₃ ⁻	664	± 0	794	± 9	582	± 16	660	± 10	681	± 9	517	± 5	425	± 4	289	± 7	
Carbonatos	mg/l CO ₃ ⁼	0	± 0	27	± 4	0	± 0	25	± 4	23	± 2	24	± 2	21	± 2	36	± 3	240
Sulfatos (**)	mg/l SO ₄ ⁼	1632	-	2832	-	1920	-	3312	-	3168	-	4368	-	2448	-	7200	-	400
Alcalinidad Total	mg/l CaCO ₃	545	-	1492	-	480	-	1250	-	1281	-	988	-	817	-	603	-	
Salinidad como NaCl	mg/l NaCl	1228	-	2564	-	980	-	3144	-	746	-	2052	-	1841	-	2416	-	570
Dureza Total	mg/l CaCO ₃	960	-	385	-	444	-	673	-	275	-	897	-	437	-	1923	-	400
pH		8,1		8,3		8,3		8,1		8,6		8,3		8,4		8,7		6,5 - 8,5
S.T.D in situ	p.p.m	2490		5130		2170		5130		3700		6320		4490		7680		
S.T.D (Cálculo)	mg/L	4592		8060		4481		9208		6534		9442		6186		13552		1500
Temperatura	°C	22		22		21		22		20		22		23		22		

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art. 982, Modificado por R 494/94)
 ** Valores ajustados por balance iónico

Los valores de pH del agua superficial oscilan entre 7,7 y 8,7, las aguas varían entre neutras a ligeramente alcalinas. Las aguas de la cuenca tienen un pH promedio de 8, y los valores más altos se registraron en el mes de Septiembre.

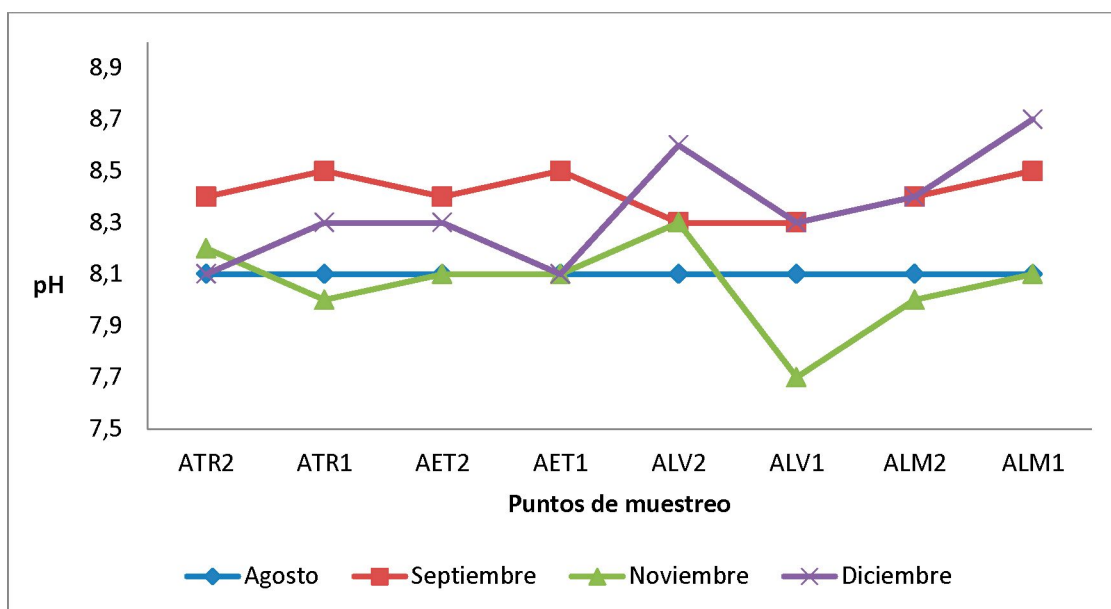


Figura 6: Variación de pH de los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

Los tenores de sólidos totales disueltos (STD) varían entre 1020 ppm y 9350 ppm, con mayores concentraciones en los puntos muestreados aguas abajo en los arroyos El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes. El Arroyo La Mata no registra esta tendencia marcada entre los puntos muestreados aguas arriba y aguas abajo.

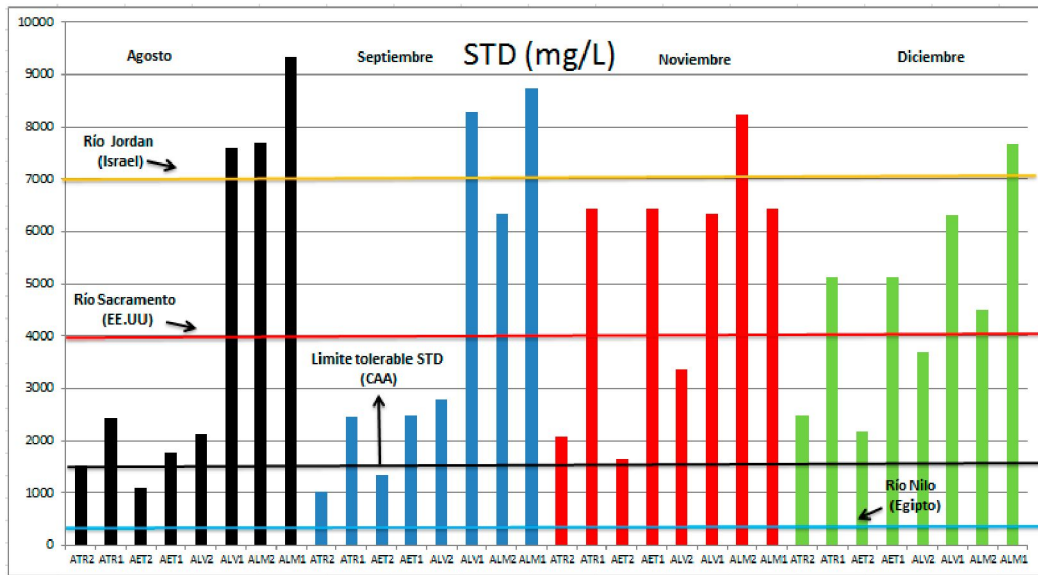


Figura 7: Sólidos totales disueltos de las aguas superficiales analizadas.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

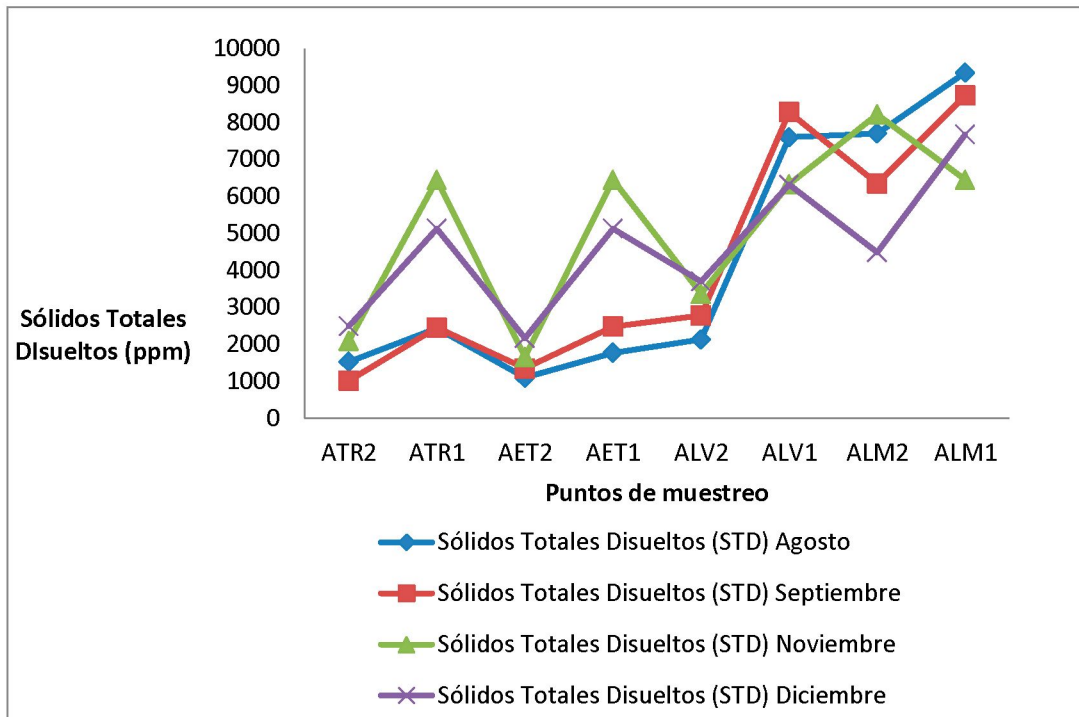


Figura 8: Variación de la concentración de sólidos totales disueltos en los arroyos de la cuenca La Mata entre agosto y diciembre de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

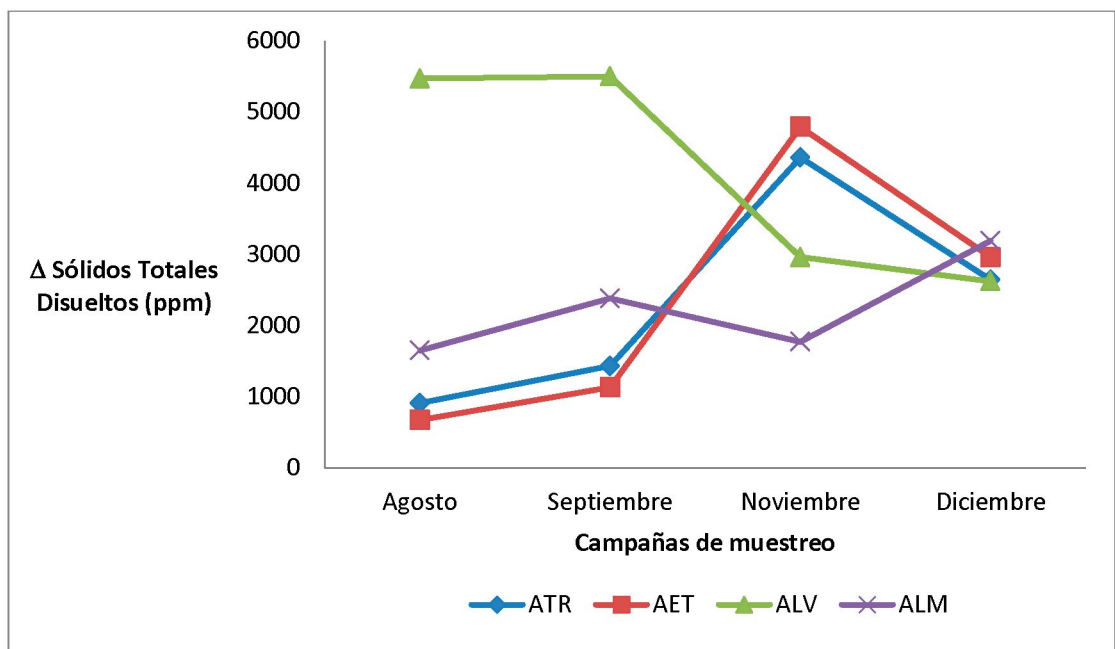


Figura 9: Delta de los sólidos totales disueltos de los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

La temperatura del agua de los arroyos muestra una marcada estacionalidad, con valores entre 20 y 23°C en el muestreo del mes de Diciembre, entre 14 y 19°C en el mes de Noviembre y entre 5 y 12°C en los meses Agosto-Septiembre. Los valores más bajos de temperatura registrados en invierno, aguas arriba en el Arroyo Las Vertientes pueden corresponder a una mayor altitud y proximidad a la Pampa del Castillo.

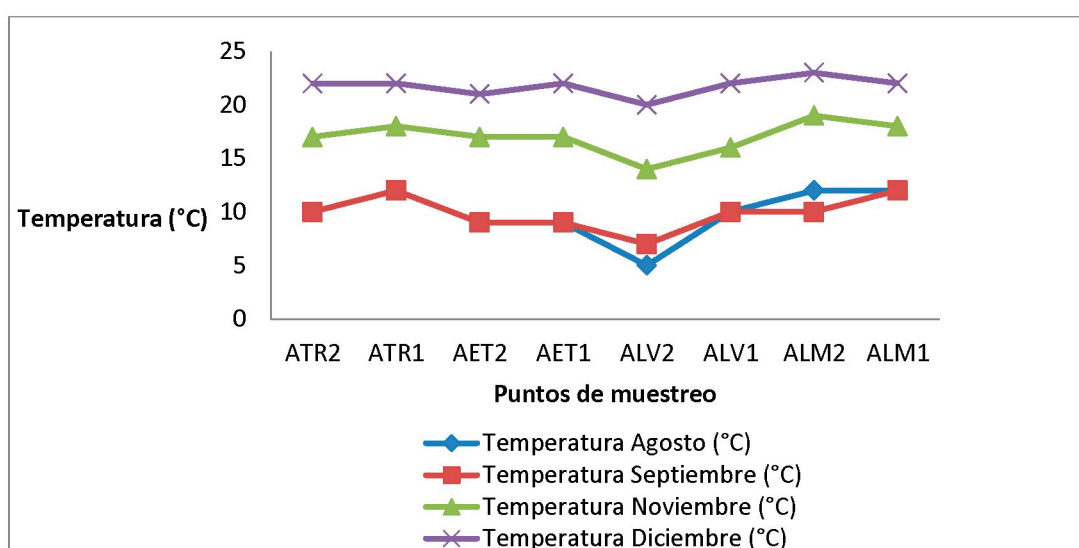


Figura 10: Variación de la temperatura de los arroyos de la cuenca La Mata entre agosto y diciembre de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Los resultados del análisis de la concentración de Calcio (Ca^{++}) indican variaciones entre 30 y 324 mg/L, con mayores concentraciones en el Arroyo Las Vertientes aguas abajo y el arroyo La Mata aguas abajo. En Noviembre- Diciembre se nota un aumento en la concentración de Ca^{++} en el arroyo El Trébol aguas arriba.

Se destaca la uniformidad de los valores de concentración de Ca^{++} en el Arroyo Las Vertientes aguas abajo durante los meses Agosto-Diciembre.

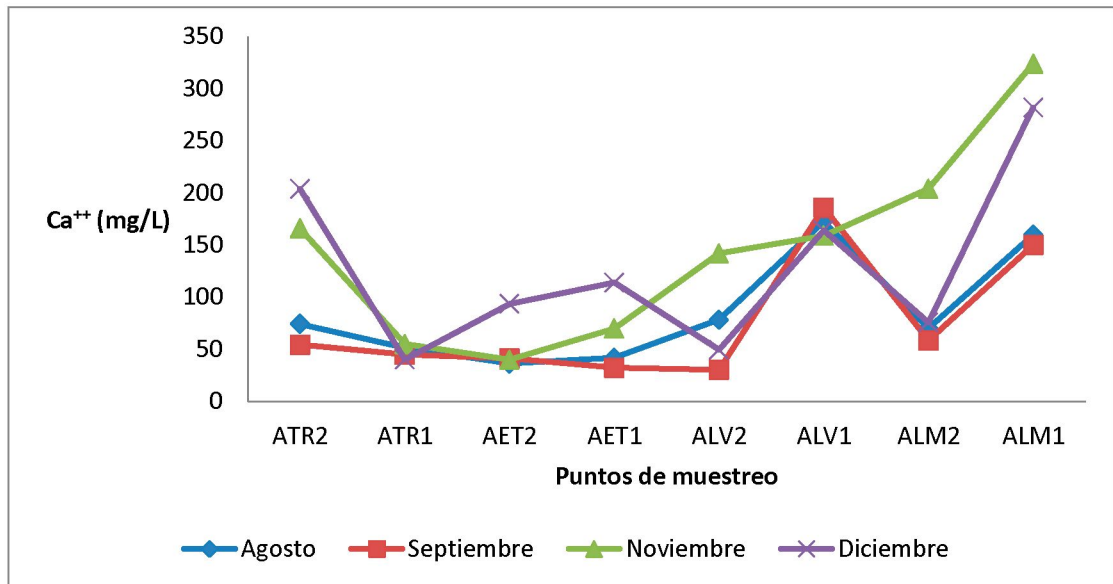


Figura 11: Variación de la concentración de Calcio (Ca^{++}) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Los resultados del análisis de la concentración de Magnesio (Mg^{++}) indican variaciones entre 26 y 406 mg/L, con un leve incremento de las concentraciones aguas abajo, en los Arroyos El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes. El incremento de la concentración de Mg^{++} en el Arroyo La Mata aguas abajo es más acentuado.

Se destaca la uniformidad de los valores de concentración de Mg^{++} en el Arroyo Las Vertientes aguas abajo durante los meses Agosto-Diciembre.

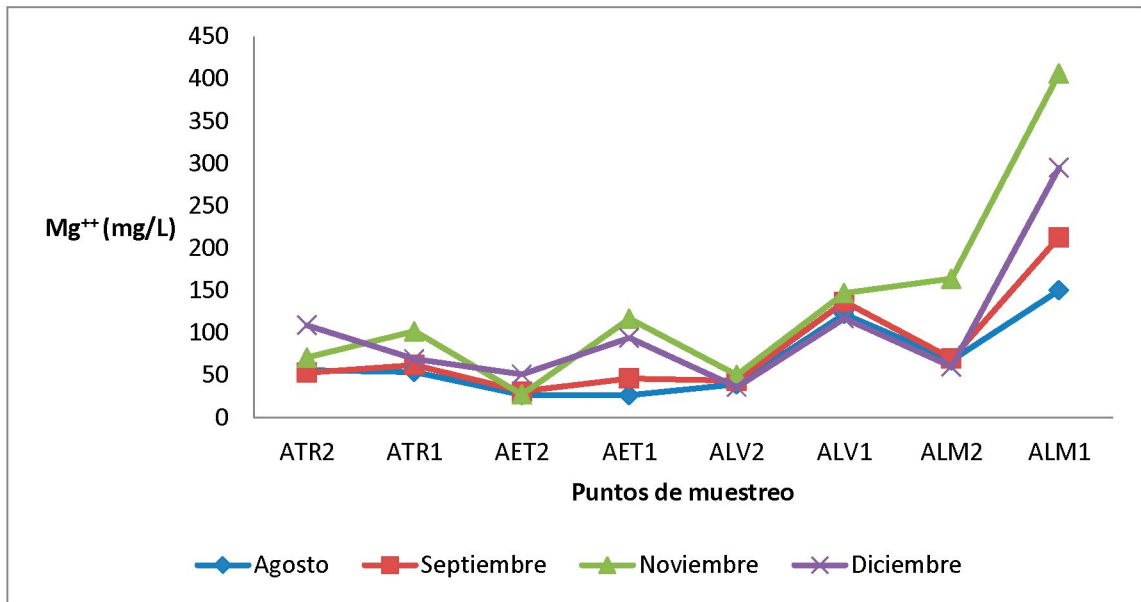


Figura 12: Variación de la concentración de Magnesio (Mg^{++}) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Los resultados del análisis de la concentración de Sodio (Na^+) indican variaciones entre 376 y 6007 mg/L, con mayores concentraciones aguas abajo en los arroyos El Trébol, El Tordillo, Las Vertientes y La Mata. Además, se destaca la marcada estacionalidad que presentan los valores, con marcados incrementos entre invierno y verano.

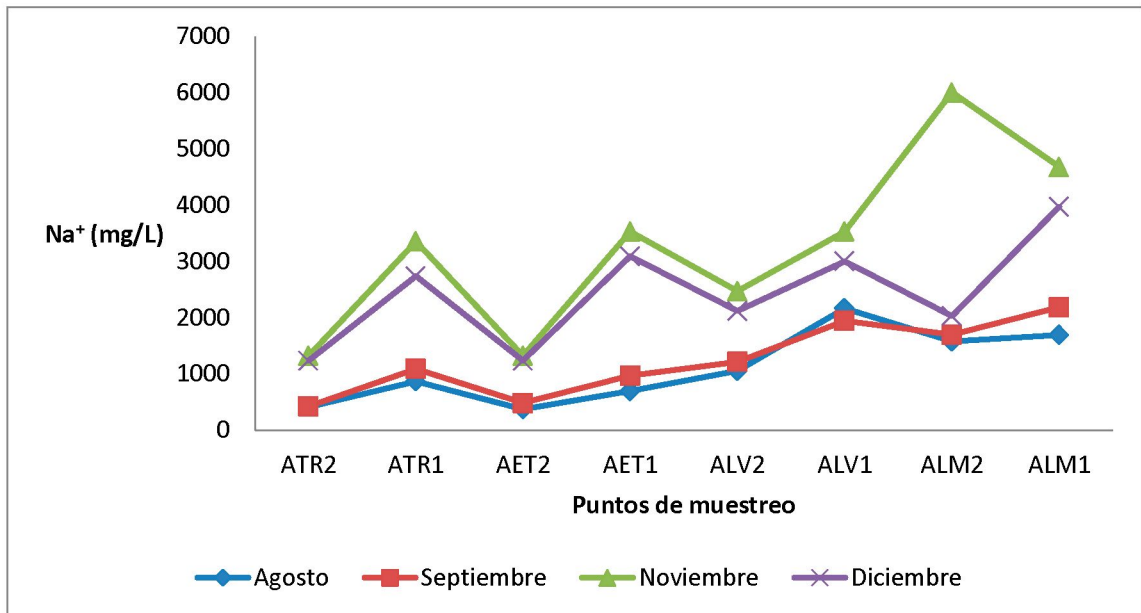


Figura 13: Variación de la concentración de Sodio (Na^+) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Las concentraciones del ión potasio (K^+) en las aguas de la cuenca son muy bajas, varían entre 1,8 y 10 mg/L y se observan aumentos en las concentraciones aguas abajo en los arroyos El Trébol, El Tordillo, Las Vertientes y La Mata. El valor más alto, 10,3 mg/L, se presentó aguas abajo en el Arroyo La Mata en el mes de Noviembre.

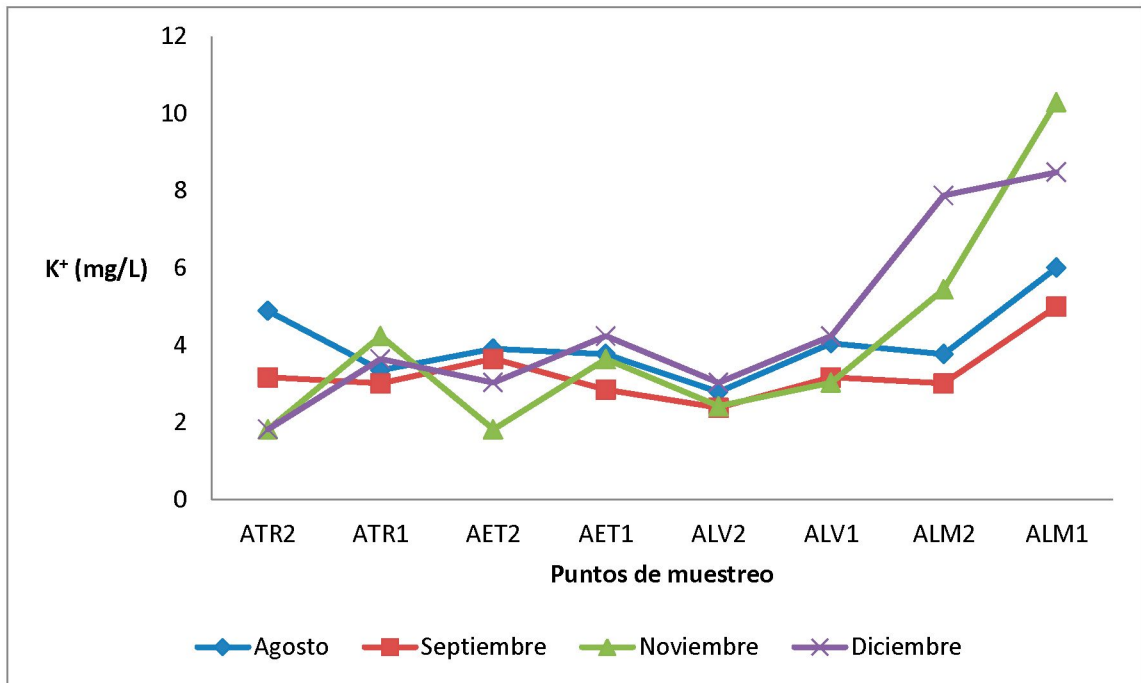


Figura 14: Variación de la concentración de Potasio (K^+) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

Con respecto al ión Cloruro (Cl^-), las concentraciones varían entre 328 y 4095 mg/L, se observan aumentos aguas abajo en los arroyos colectores (Arroyo El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes) y un valor máximo, 4095 mg/L, aguas arriba en el Arroyo La Mata.

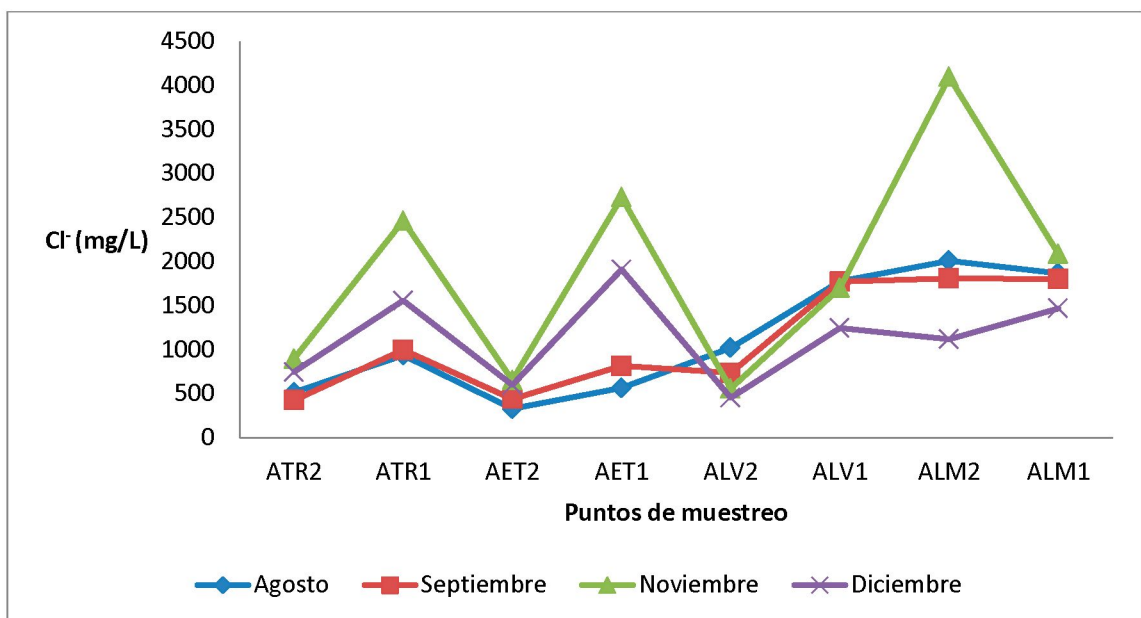


Figura 15: Variación de la concentración de Cloruros (Cl^-) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Las concentraciones del ión Sulfato (SO_4^{-2}) varían entre 200 y 7920 mg/L, con mayores concentraciones aguas abajo en el Arroyo Las Vertientes en los meses Agosto-Septiembre. En Noviembre y Diciembre aumentan las concentraciones en toda la cuenca, con una marcada irregularidad tanto de los arroyos colectores como el arroyo principal. Los valores máximos llegan entre 7200 y 7920 mg/L aguas abajo en el Arroyo La Mata, durante los meses más cálidos.

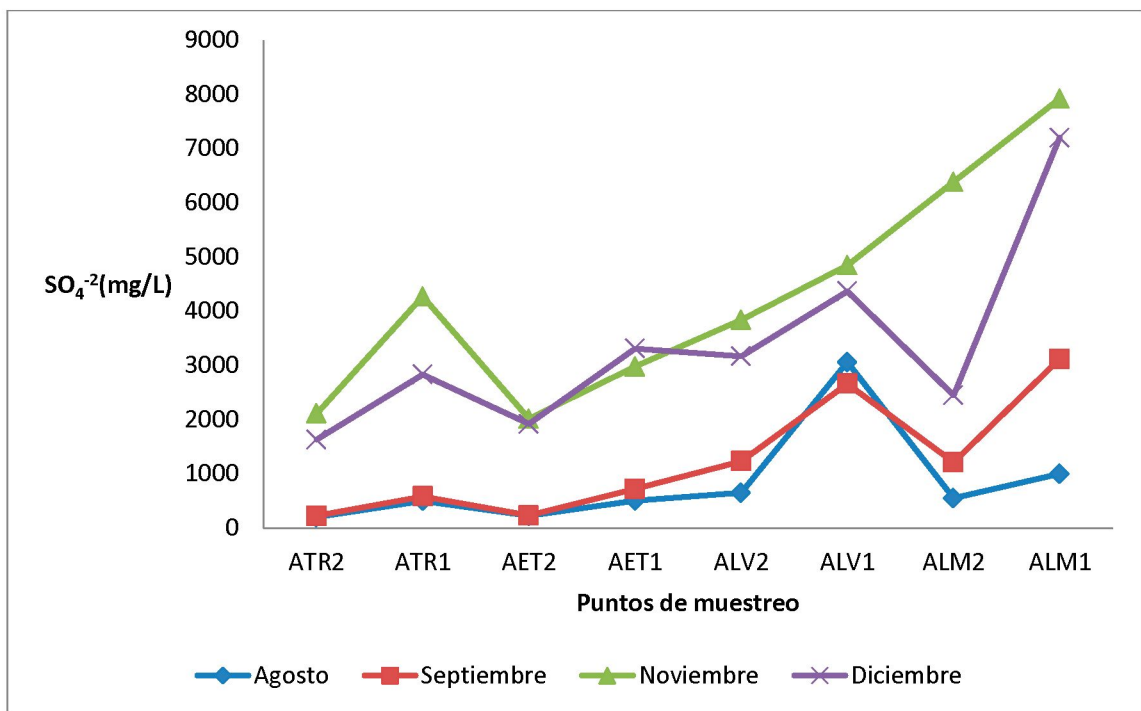


Figura 16: Variación de la concentración de Sulfatos (SO_4^{-2}) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Las concentraciones del ión Bicarbonato (HCO_3^-) varían entre 289 y 893 mg/L, con mayores concentraciones aguas abajo en el Arroyo El Trébol y menores concentraciones aguas arriba en el Arroyo El Tordillo. El Arroyo Las Vertientes y La Mata poseen escasa irregularidad en las concentraciones de bicarbonato.

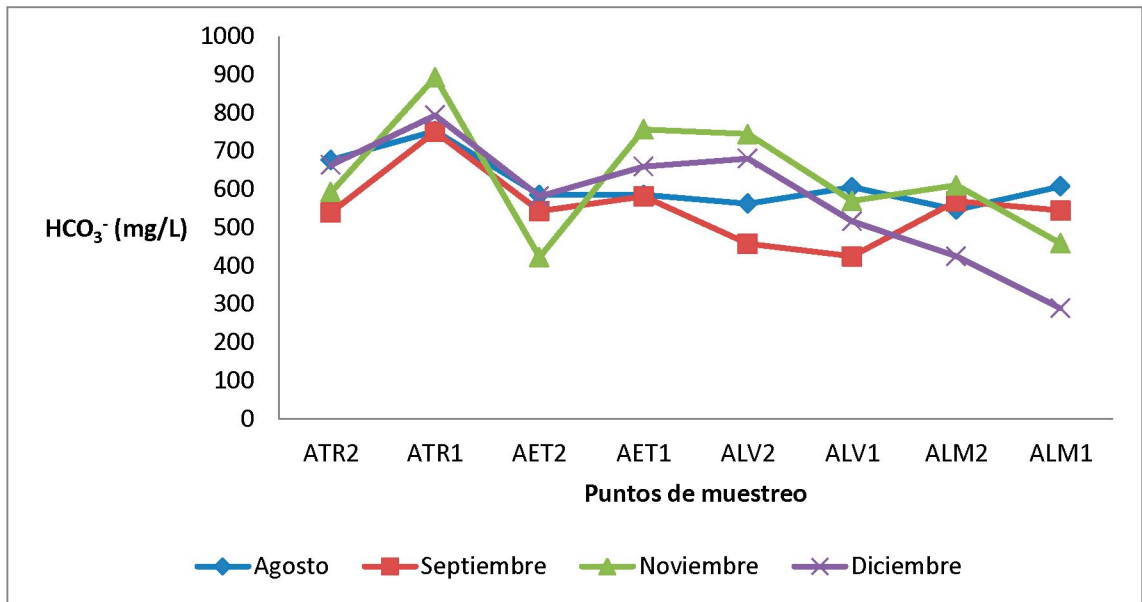


Figura 17: Variación de la concentración de Bicarbonatos (HCO_3^-) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

Las concentraciones del ión Carbonato (CO_3^{2-}) varían entre 0 y 41 mg/L, con mayores concentraciones en el arroyo principal, La Mata. Los arroyos colectores, El Trébol y El Tordillo las concentraciones aumentan aguas abajo y en el arroyo Las Vertientes aguas arriba.

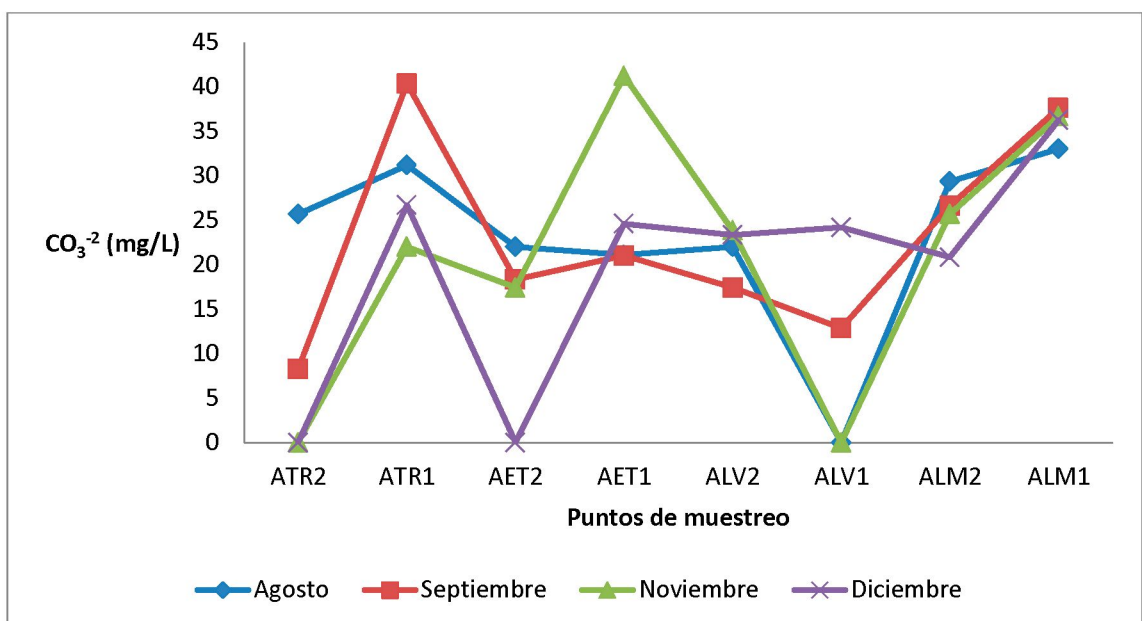


Figura 18: Variación de la concentración de Carbonatos (CO_3^{2-}) en los arroyos de la cuenca La Mata.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Elementos traza en las aguas superficiales

En las tablas VII, VIII, IX y X se presentan las concentraciones de los metales pesados analizados en las aguas superficiales de cada uno de los arroyos colectores (Arroyo El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes) y el arroyo principal (Arroyo La Mata).

Tabla VII: Concentración de elementos traza en las muestras analizadas, agosto de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Elementos traza - Agosto 2019																Valores de referencia			
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A	** DEC 831/93
Cadmio	µg/L Cd	70	± 5	120	± 5	110	± 5	70	± 5	120	± 5	190	± 5	110	± 5	90	± 5	5 µg/L	5 µg/L
Plomo	µg/L Pb	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	20	± 10	<LD	± 10	50 µg/L	10 µg/L
Niquel	µg/L Ni	310	± 10	240	± 10	190	± 10	100	± 10	<LD	± 10	400	± 10	370	± 10	260	± 10	20 µg/L	100 µg/L
Zinc	µg/L Zn	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	20	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5000 µg/L	170 µg/L
Hierro	µg/L Fe	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	190	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	30	± 50	300 µg/L	
Cobre	µg/L Cu	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	1000 µg/L	50 µg/L

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art, 982, Modificado por R 494/94)
** Ley 24051, Dto 831/93 tabla IV Niveles guía de calidad de aguas salobres superficiales

Tabla VIII: Concentración de elementos traza en las muestras analizadas, septiembre de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Elementos traza - Septiembre 2019																Valores de referencia			
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A	** DEC 831/93
Cadmio	µg/L Cd	130	± 5	80	± 5	50	± 5	60	± 5	110	± 5	100	± 5	40	± 5	80	± 5	5 µg/L	5 µg/L
Plomo	µg/L Pb	<LD	± 10	<LD	± 10	110	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	50 µg/L	10 µg/L
Niquel	µg/L Ni	150	± 10	230	± 10	190	± 10	170	± 10	180	± 10	410	± 10	230	± 10	390	± 10	20 µg/L	100 µg/L
Zinc	µg/L Zn	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	10	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5000 µg/L	170 µg/L
Hierro	µg/L Fe	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	300 µg/L	
Cobre	µg/L Cu	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	1000 µg/L	50 µg/L

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art, 982, Modificado por R 494/94)
** Ley 24051, Dto 831/93 tabla IV Niveles guía de calidad de aguas salobres superficiales

Tabla IX: Concentración de elementos traza en las muestras analizadas, noviembre de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Elementos traza - Noviembre 2019																	Valores de referencia		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A	** DEC 831/93
Cadmio	µg/L Cd	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5 µg/L	5 µg/L
Plomo	µg/L Pb	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	180	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	50 µg/L	10 µg/L
Níquel	µg/L Ni	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	20 µg/L	100 µg/L
Zinc	µg/L Zn	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5000 µg/L	170 µg/L
Hierro	µg/L Fe	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	300 µg/L	
Cobre	µg/L Cu	<LD	± 10	50	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	10	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	90	± 10	1000 µg/L	50 µg/L

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art, 982, Modificado por R 494/94)
** Ley 24051 , Dto 831/93 tabla IV Niveles guía de calidad de aguas salobres superficiales

Tabla X: Concentración de elementos traza en las muestras analizadas, diciembre de 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Elementos traza - Diciembre 2019																	Valores de referencia		
Mediciones	Unidades	ATR-2	U	ATR-1	U	AET-2	U	AET-1	U	ALV-2	U	ALV-1	U	ALM-2	U	ALM-1	U	*C.A.A	** DEC 831/93
Cadmio	µg/L Cd	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5 µg/L	5 µg/L
Plomo	µg/L Pb	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	50 µg/L	10 µg/L
Níquel	µg/L Ni	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	<LD	± 10	20 µg/L	100 µg/L
Zinc	µg/L Zn	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	<LD	± 5	5000 µg/L	170 µg/L
Hierro	µg/L Fe	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	<LD	± 50	300 µg/L	
Cobre	µg/L Cu	160	± 10	380	± 10	130	± 10	160	± 10	80	± 10	<LD	± 10	330	± 10	290	± 10	1000 µg/L	50 µg/L

*Código Alimentario Argentino (Ley 18284 sobre aguas, Art, 982, Modificado por R 494/94)
** Ley 24051 , Dto 831/93 tabla IV Niveles guía de calidad de aguas salobres superficiales

Los metales pesados o elementos traza analizados en los sitios de muestreo presentaron una marcada diferencia en su presencia entre los meses invernales y estivales (Figuras 19 a 22). Se detectaron concentraciones de Níquel (Ni) en todos los arroyos de la cuenca en los meses de Agosto/Septiembre. Los valores de Níquel variaron entre 100 y 400 µg/L en el mes de Agosto y entre 150 y 410 µg/L en el mes de Septiembre. Las mayores concentraciones se registraron aguas abajo en el Arroyo Las Vertientes (400 y 410 µg/L) en Agosto y Septiembre respectivamente.

En las campañas de Noviembre y Diciembre, no se detectó la presencia de este metal pesado en los arroyos de la cuenca.

Se detectaron concentraciones de Cadmio (Cd) en todos los arroyos de la cuenca en los meses de Agosto/Septiembre. Los valores de Cadmio variaron entre 70 y 190 µg/L en el mes de Agosto y

entre 40 y 130 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Septiembre. Las mayores concentraciones se registraron aguas abajo en el Arroyo Las Vertientes (190 $\mu\text{g/L}$) en el mes de Agosto y aguas arriba en el arroyo El Trébol (130 $\mu\text{g/L}$) en el mes de Septiembre.

En las campañas de Noviembre y Diciembre, no se detectó la presencia de este metal pesado en los arroyos de la cuenca.

Se detectaron concentraciones de Hierro (Fe) en el arroyo El Tordillo y arroyo La Mata en el mes de Agosto, en los puntos muestreados aguas abajo. En el primer arroyo se detectó una concentración de 190 $\mu\text{g/L}$ y en el otro, una concentración de 30 $\mu\text{g/L}$.

En las campañas siguientes (Septiembre, Noviembre y Diciembre), no se detectaron concentraciones de Hierro en los arroyos de la cuenca.

Se detectaron concentraciones de Zinc (Zn) en el arroyo El Tordillo aguas abajo y en el arroyo Las Vertientes aguas arriba. En el primer arroyo se detectó una concentración de 20 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Agosto y en el otro, 10 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Septiembre.

Se detectaron concentraciones de Plomo (Pb) en el arroyo La Mata aguas arriba, con un valor de 20 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Agosto, en el arroyo El Tordillo aguas arriba, con un valor de 110 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Septiembre y en el arroyo Las Vertientes aguas arriba, con un valor de 180 $\mu\text{g/L}$ en el mes de Noviembre. En la campaña del mes de Diciembre, no se detectaron concentraciones de Plomo en los arroyos de la cuenca.

Se detectaron concentraciones de Cobre (Cu) en los puntos muestreados aguas abajo en el arroyo El Trébol y el arroyo La Mata y aguas arriba en el arroyo Las Vertientes durante la campaña del mes de Noviembre. En el primer arroyo se detectó una concentración de 50 $\mu\text{g/L}$, en el segundo una concentración de 90 $\mu\text{g/L}$ y en el tercer arroyo se detectó una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$.

En la campaña del mes de Diciembre se detectaron concentraciones de Cobre en todos los arroyos de la cuenca menos en el punto muestreado aguas abajo en el Arroyo Las Vertientes. Los valores de Cobre variaron entre 80 y 380 $\mu\text{g/L}$, con mayores concentraciones en el punto muestreado aguas abajo en el Arroyo El Trébol (380 $\mu\text{g/L}$) y en los dos puntos muestreados en el arroyo La Mata (290 y 330 $\mu\text{g/L}$).

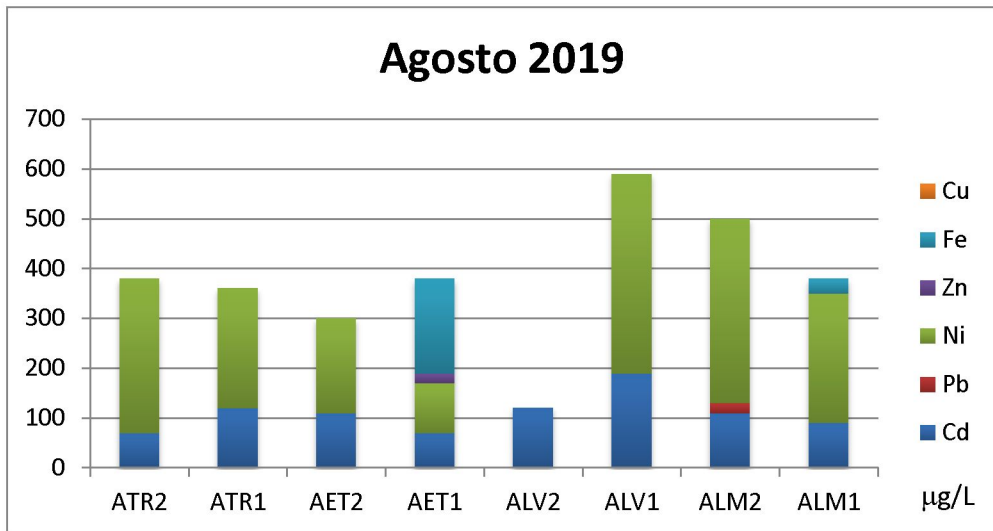


Figura 19: Valores de metales pesados hallados en los arroyos de la cuenca La Mata en el mes de agosto, 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

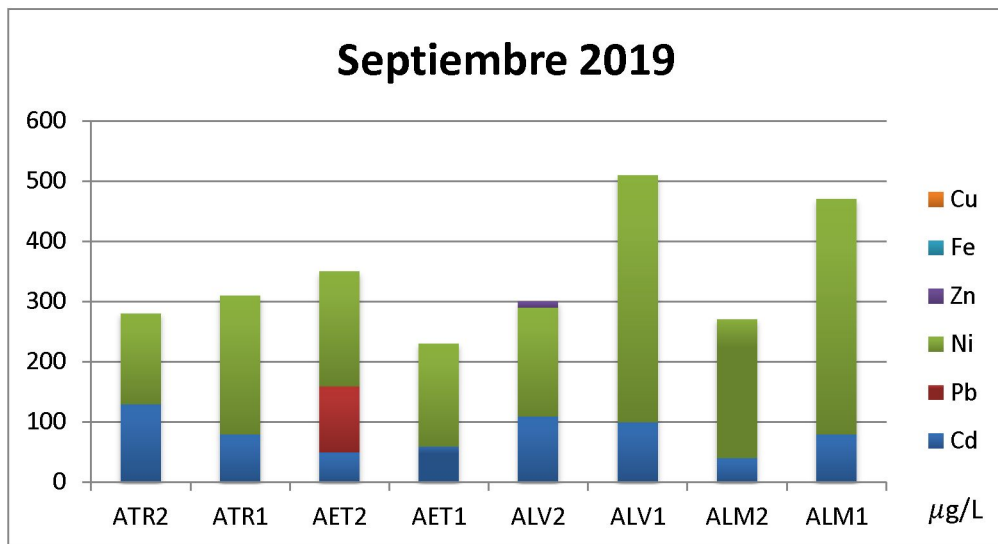


Figura 20: Valores de metales pesados hallados en los arroyos de la cuenca La Mata en el mes de septiembre, 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”, ATR: “Arroyo “Trébol”

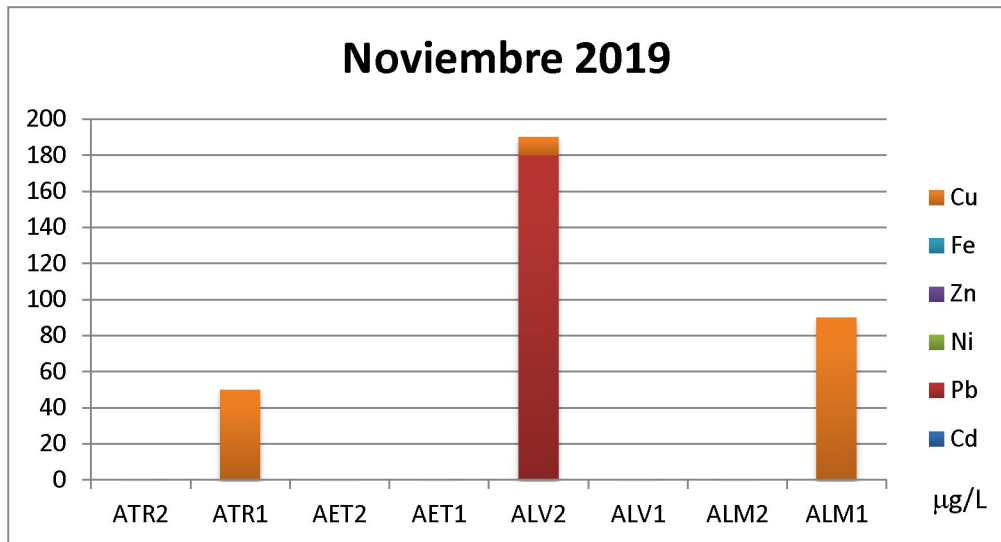


Figura 21: Valores de metales pesados hallados en los arroyos de la cuenca La Mata en el mes de noviembre, 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

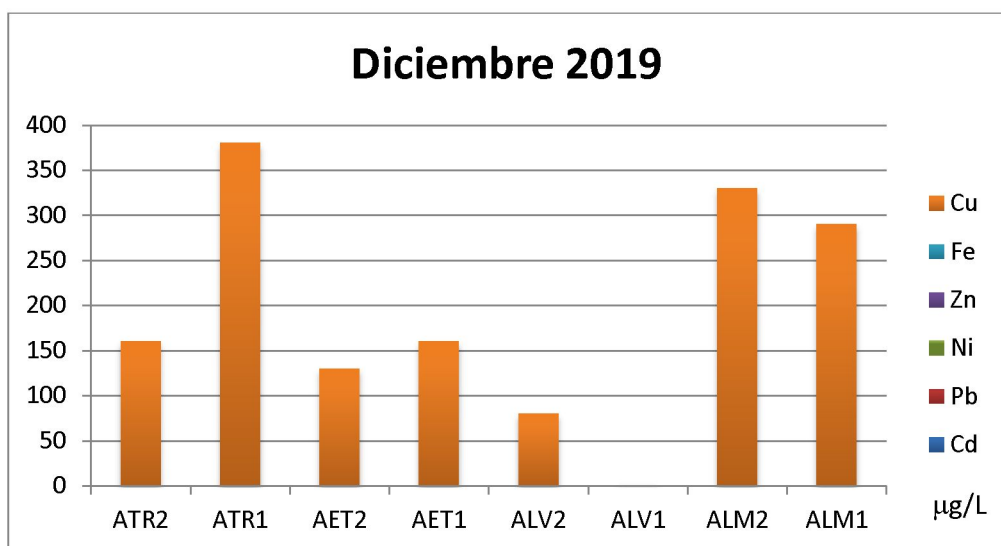


Figura 22: Valores de metales pesados hallados en los arroyos de la cuenca La Mata en el mes de diciembre, 2019.

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Caracterización hidrogeoquímica

Los diagramas hidrogeoquímicos son utilizados para representar de manera gráfica las características químicas principales del agua y así dar una clasificación particular.

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis químicos interpretados por el software “Diagrammes” (software de uso libre, creado en la Universidad Avignon, en Francia) y de los diagramas de Schöeller realizados con el software “Easy Quim” (software de uso libre, creado en la Universitat Politècnica de Catalunya, España), es posible inducir que las aguas analizadas en la cuenca del arroyo La Mata son de tipo cloruradas y/o sulfatadas sódicas en general.

En las figuras 23 hasta la 29 se muestran los diagramas de Piper-Hill-Langellier, Stiff y Schöeller-Berkaloff en la cuenca del arroyo “La Mata” para los meses de Agosto, Septiembre, Noviembre y Diciembre.

El diagrama de Piper (Figura 23) muestra que las aguas superficiales colectadas en la campaña del mes de Agosto son predominantemente sódicas, en el campo catiónico y entre sulfatadas, mixtas y cloruradas en el aniónico. En el diagrama de Stiff (Figura 24) se observa una evolución de los arroyos colectores (Arroyo El Trébol, El Tordillo y Las Vertientes) desde la cuenca alta a la baja, con marcados incrementos en los tenores de sodio, cloruros y sulfatos. Con respecto al arroyo principal (Arroyo La Mata), posee mayores tenores de sodio y cloruros en comparación a sus afluentes.

Del análisis del diagrama de Schöeller de las muestras del mes de Agosto (Figura 25) se puede inferir que el sodio es el catión dominante en el 100% de las muestras pero existen diferencias entre los aniones que lo acompañan. En orden de importancia están los cloruros, sulfatos y bicarbonatos.

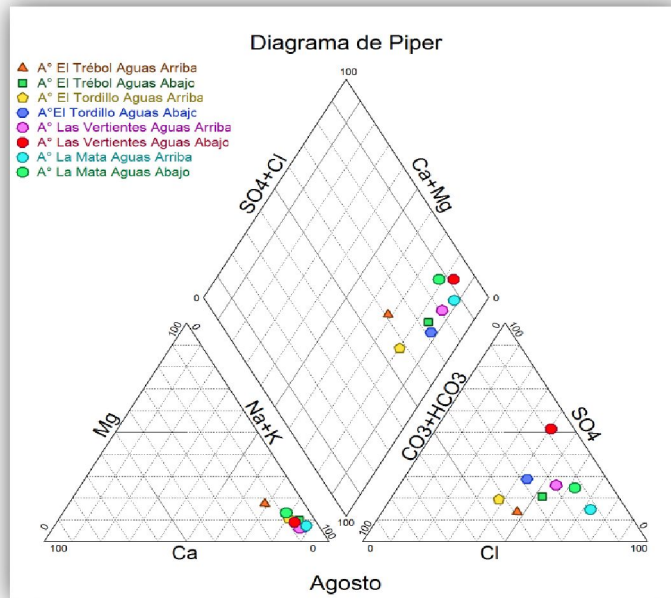


Figura 23: Diagrama de clasificación de aguas de Piper. Agosto 2019

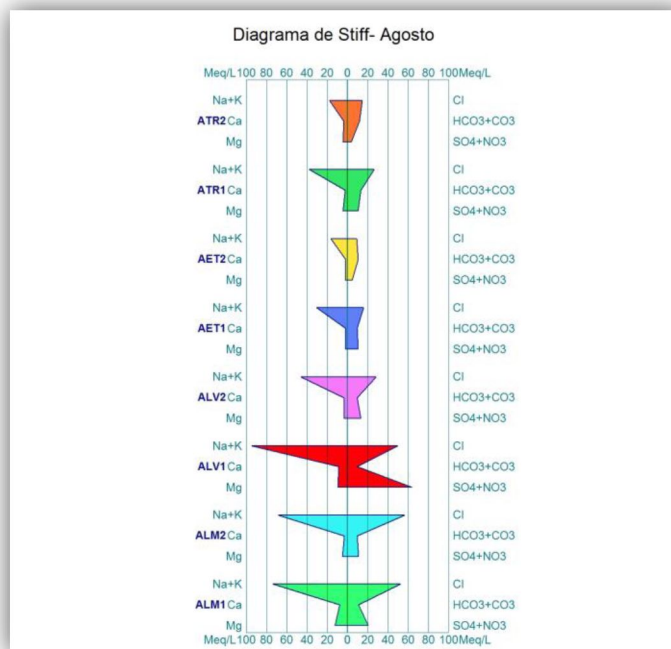


Figura 24: Diagrama de Stiff. Agosto 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

**DIAGRAMA SCHÖELLER-BERKALOFF
CUENCA ARROYO LA MATA (AGOSTO 2019)**

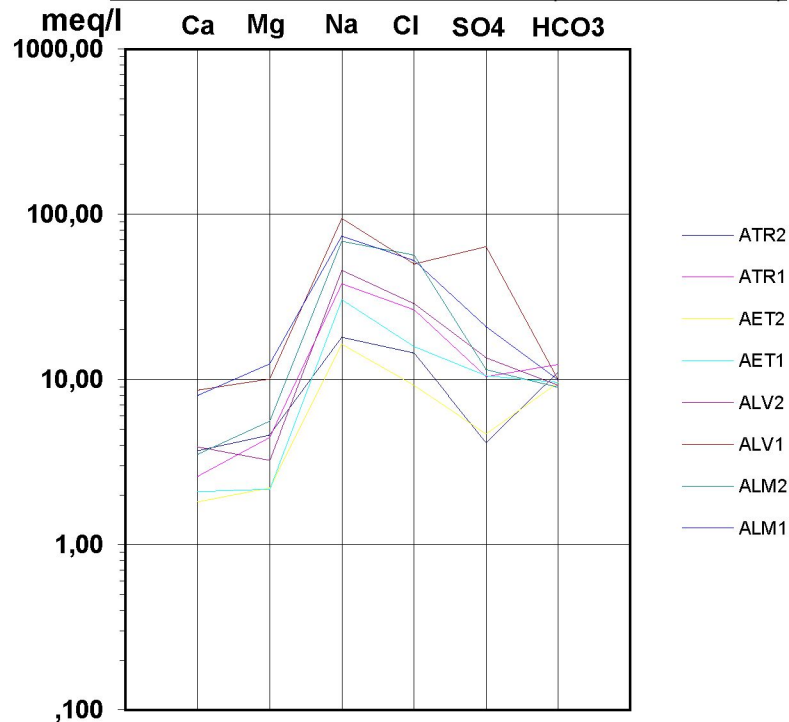


Figura 25: Diagrama de Schöeller. Agosto 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

El diagrama de Piper (Figura 26) muestra que las aguas superficiales colectadas en la campaña del mes de Septiembre son predominantemente sódicas, en el campo catiónico y entre sulfatadas, mixtas y cloruradas en el aniónico. En el diagrama de Stiff (Figura 27) se observa una evolución de los arroyos colectores, desde la cuenca alta a la baja, con marcados incrementos en los tenores de sodio, cloruros y sulfatos. Con respecto al arroyo principal, posee mayores tenores de sodio, cloruros y sulfatos en comparación a sus afluentes.

Del análisis del diagrama de Schöeller de las muestras del mes de Septiembre (Figura 28) se puede inferir que el sodio es el catión dominante en el 100% de las muestras pero existen diferencias entre los aniones que lo acompañan. En orden de importancia están los sulfatos, cloruros y bicarbonatos.

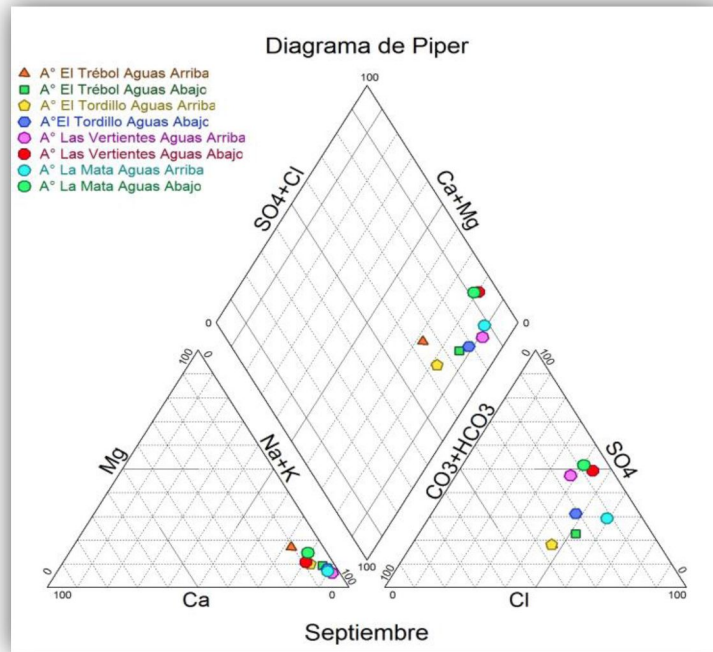


Figura 26: Diagrama de clasificación de aguas de Piper. Septiembre 2019

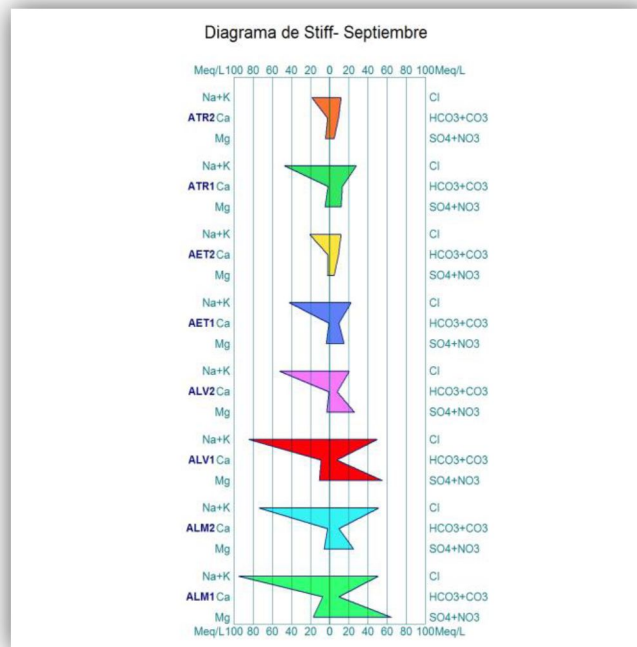


Figura 27: Diagrama de Stiff. Septiembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

DIAGRAMA SCHÖELLER-BERKALOFF
CUENCA ARROYO LA MATA (SEPTIEMBRE 2019)

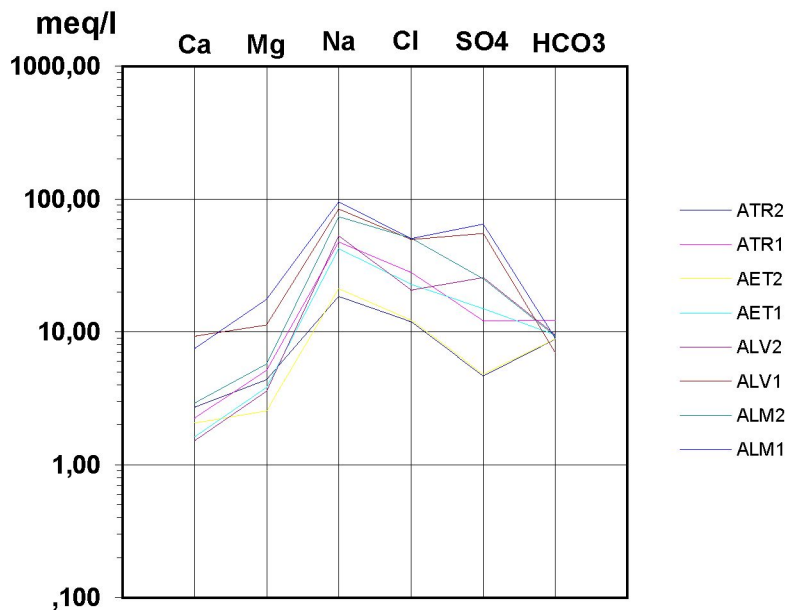


Figura 28: Diagrama de Schöeller. Septiembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

El diagrama de Piper (Figura 29) muestra que las aguas superficiales colectadas en la campaña del mes de Noviembre son predominantemente sódicas, en el campo catiónico y entre sulfatadas, mixtas y cloruradas en el aniónico. En el diagrama de Stiff (Figura 30) se observa una evolución de los arroyos colectores, desde la cuenca alta a la baja, con marcados incrementos en los tenores de sodio, cloruros y sulfatos. Con respecto al arroyo principal, posee mayores tenores de sodio, cloruros y sulfatos en comparación a sus afluentes.

Del análisis del diagrama de Schöeller de las muestras de Noviembre (Figura 31) se puede inferir que el sodio es el catión dominante en el 100% de las muestras pero existen diferencias entre los aniones que lo acompañan. En orden de importancia están los sulfatos, cloruros y bicarbonatos.

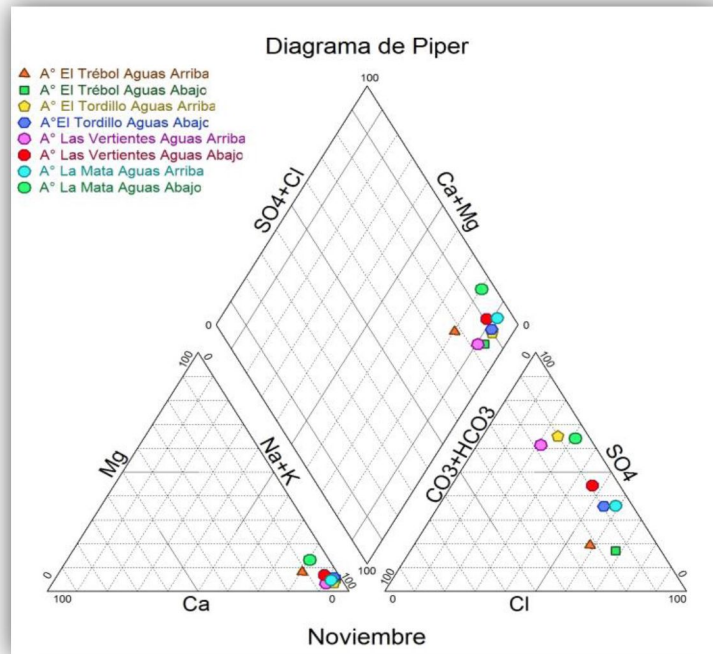


Figura 29: Diagrama de clasificación de aguas de Piper. Noviembre 2019

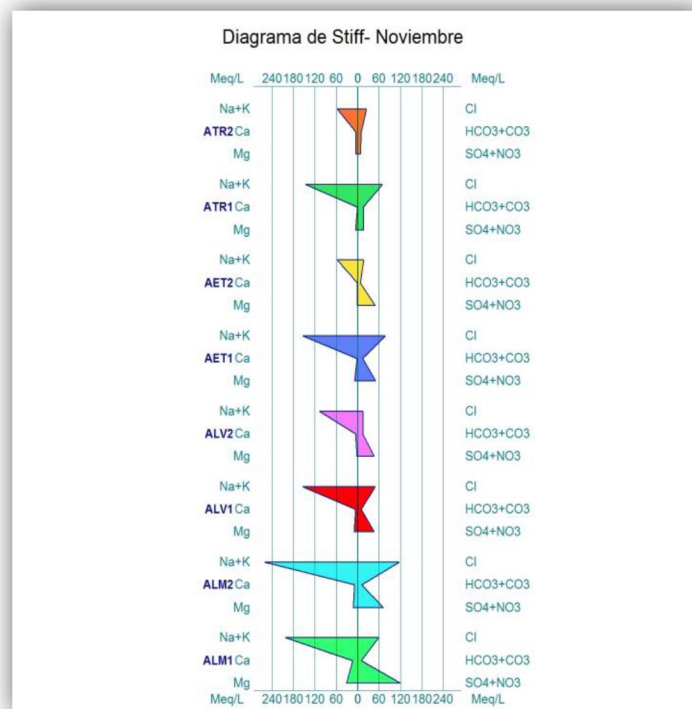


Figura 30: Diagrama de Stiff. Noviembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

**DIAGRAMA SCHÖELLER-BERKALOFF
CUENCA ARROYO LA MATA (NOVIEMBRE 2019)**

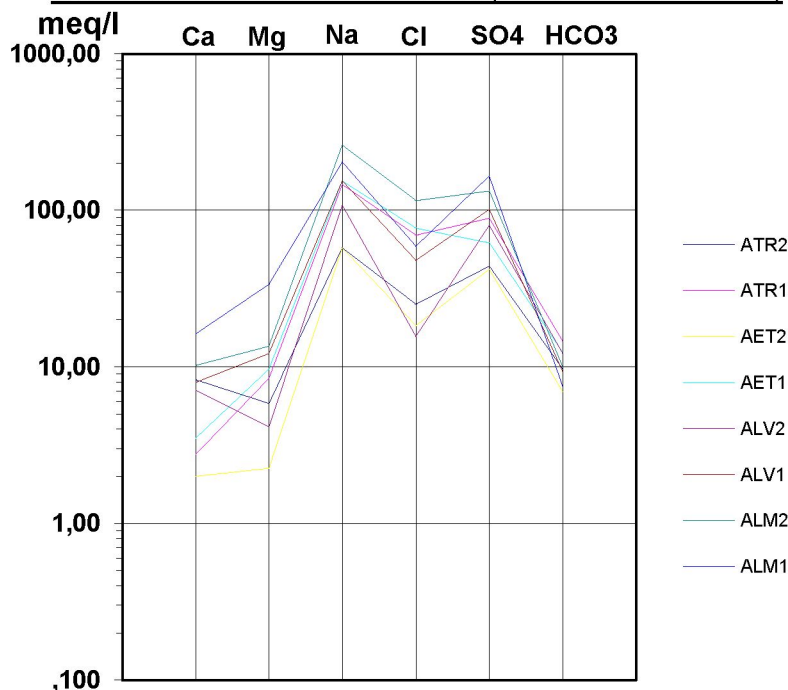


Figura 31: Diagrama de Schöeller. Noviembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

El diagrama de Piper (Figura 32) muestra que las aguas superficiales colectadas en la campaña del mes de Diciembre son predominantemente sódicas en el campo catiónico y entre sulfatadas, mixtas y cloruradas en el aniónico. En el diagrama de Stiff (Figura 33) se observa una evolución de los arroyos colectores, desde la cuenca alta a la baja, con marcados incrementos en los tenores de sodio, cloruros y sulfatos. Con respecto al arroyo principal, posee mayores tenores de sodio, cloruros y sulfatos en comparación a sus afluentes.

Del análisis del diagrama de Schöeller de las muestras de Diciembre (Figura 34) se puede inferir que el sodio es el catión dominante en el 100% de las muestras pero existen diferencias entre los aniones que lo acompañan. En orden de importancia están los sulfatos, cloruros y bicarbonatos.

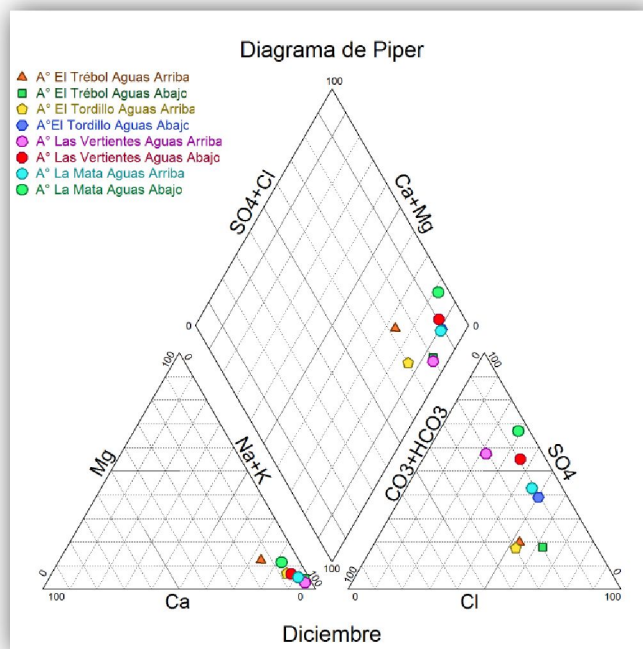


Figura 32: Diagrama de clasificación de aguas de Piper. Diciembre 2019

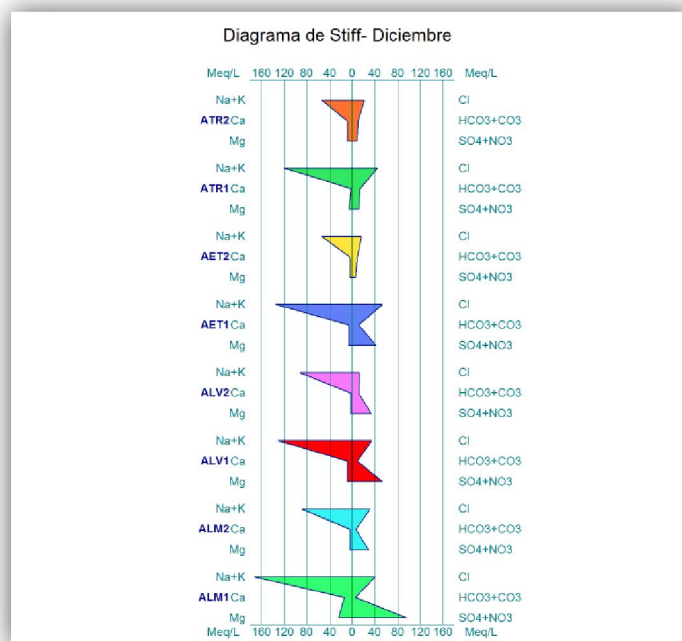


Figura 33: Diagrama de Stiff. Diciembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

DIAGRAMA SCHÖELLER-BERKALOFF
CUENCA ARROYO LA MATA (DICIEMBRE 2019)

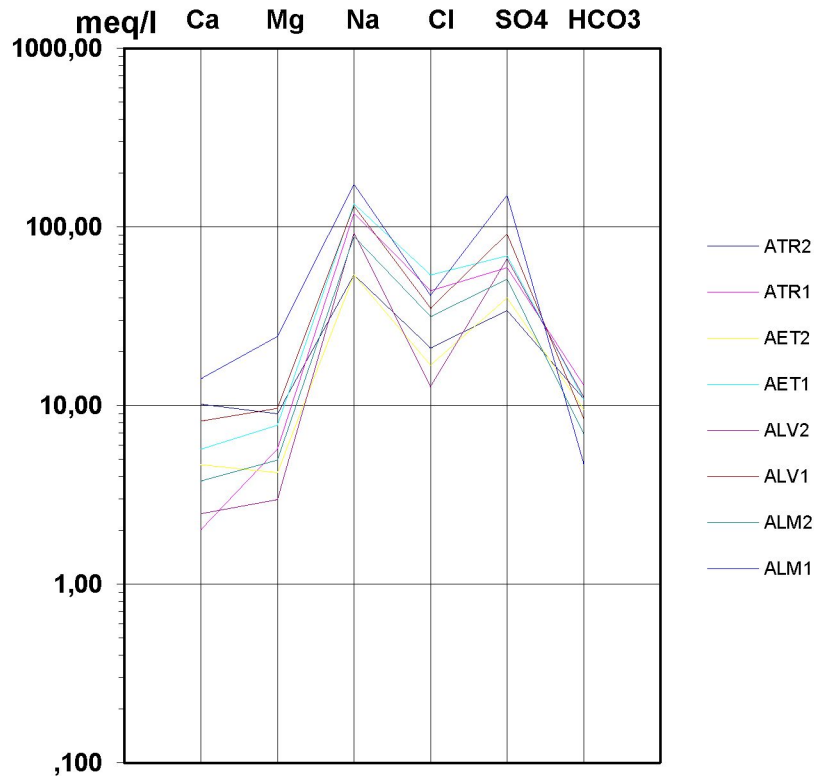


Figura 34: Diagrama de Schöeller. Diciembre 2019

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
 ATR: “Arroyo “Trébol”

Calidad del agua

En base al límite de potabilidad establecido en el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012) se observa que las muestras de agua superficial (Tabla III, IV, V y VI) presentan concentraciones por encima del límite en los iones cloruros, sulfatos, salinidad como NaCl y dureza total; lo cual representaría una condición insuperable con tratamiento convencional para consumo humano. Además, el 88% de las muestras supera el límite máximo de Sólidos Totales Disueltos (S.T.D) establecido por el Código Alimentario Argentino.

Con respecto a los elementos traza (Tabla VII, VIII, IX y X), las muestras de agua superficial presentan concentraciones por encima del límite en los iones Cd y Ni en los meses de Agosto y Septiembre, desapareciendo en Noviembre y Diciembre. En el mes de Noviembre, se encuentran concentraciones por encima del límite del elemento traza Pb. En los meses de Noviembre y Diciembre se encuentran concentraciones de Cu pero que no superan los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino.

En el resto de los iones y elementos traza, las concentraciones están por debajo de los límites cuantificables con el equipamiento utilizado, sin dar indicios de su presencia en las aguas estudiadas y su relación a posible potabilización.

Por su parte, la Ley Nacional 24.051 establece niveles guía para distintos elementos traza, para asegurar la calidad de aguas salobres superficiales. El límite para el Cd es 5 $\mu\text{g/L}$, valor superado por todas las muestras analizadas en los meses de Agosto y Septiembre. Se estableció un límite para el Ni de 100 $\mu\text{g/L}$, valor ampliamente superado por las muestras analizadas en los meses de Agosto y Septiembre. En el mes de Noviembre, se encontró una muestra (ALV2) que superaba el límite para Pb, de 10 $\mu\text{g/L}$ y en el mes de Diciembre, todas las muestras superaron el límite para Cu, de 50 $\mu\text{g/L}$.

Tabla XI: Relaciones de aniones y cationes para ver evolución y mezclas de agua. Agosto 2020

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

	ATR2	ATR1	AET2	AET1	ALV2	ALV1	ALM2	ALM1
$r_{Mg^{+2}/r_{Ca^{+2}}}$	1,24	1,72	1,21	1,03	0,83	1,17	1,59	1,55
r_{K^+}/r_{Na^+}	0,007	0,002	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002
$r_{Cl^-}/r_{CO_3H^-}$	1,30	2,14	0,96	1,65	3,11	5,04	6,27	5,28
$r_{SO_4^{-2}}/r_{Cl^-}$	0,29	0,39	0,51	0,66	0,45	1,27	0,20	0,40

Tabla XII: Relaciones de aniones y cationes para ver evolución y mezclas de agua. Septiembre 2020

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

	ATR2	ATR1	AET2	AET1	ALV2	ALV1	ALM2	ALM1
$r_{Mg^{+2}}/r_{Ca^{+2}}$	1,61	2,26	1,24	2,37	2,37	1,22	1,97	2,35
r_{K^+}/r_{Na^+}	0,004	0,002	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
$r_{Cl^-}/r_{CO_3H^-}$	1,35	2,28	1,38	2,40	2,76	7,16	5,47	5,67
$r_{SO_4^{-2}}/r_{Cl^-}$	0,39	0,43	0,39	0,66	1,24	1,11	0,49	1,28

Tabla XIII: Relaciones de aniones y cationes para ver evolución y mezclas de agua. Noviembre 2020

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

	ATR2	ATR1	AET2	AET1	ALV2	ALV1	ALM2	ALM1
$r_{Mg^{+2}}/r_{Ca^{+2}}$	0,70	3,07	1,12	2,75	0,59	1,54	1,33	2,07
r_{K^+}/r_{Na^+}	0,0009	0,0008	0,0009	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005	0,0013
$r_{Cl^-}/r_{CO_3H^-}$	2,59	4,74	2,65	6,20	1,28	5,13	11,52	7,81
$r_{SO_4^{-2}}/r_{Cl^-}$	1,75	1,28	2,28	0,81	5,10	2,11	1,15	2,80

Tabla XIV: Relaciones de aniones y cationes para ver evolución y mezclas de agua.
Diciembre 2020

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

	ATR2	ATR1	AET2	AET1	ALV2	ALV1	ALM2	ALM1
$r_{Mg^{+2}/r_{Ca^{+2}}}$	0,89	2,85	0,90	1,36	1,23	1,18	1,31	1,73
r_{K^+}/r_{Na^+}	0,0009	0,0008	0,0015	0,0008	0,0009	0,0008	0,0023	0,0013
$r_{Cl^-}/r_{CO_3H^-}$	1,93	3,37	1,76	4,97	1,14	4,14	4,52	8,71
$r_{SO_4^{2-}}/r_{Cl^-}$	1,62	1,34	2,38	1,28	5,16	2,59	1,62	3,63

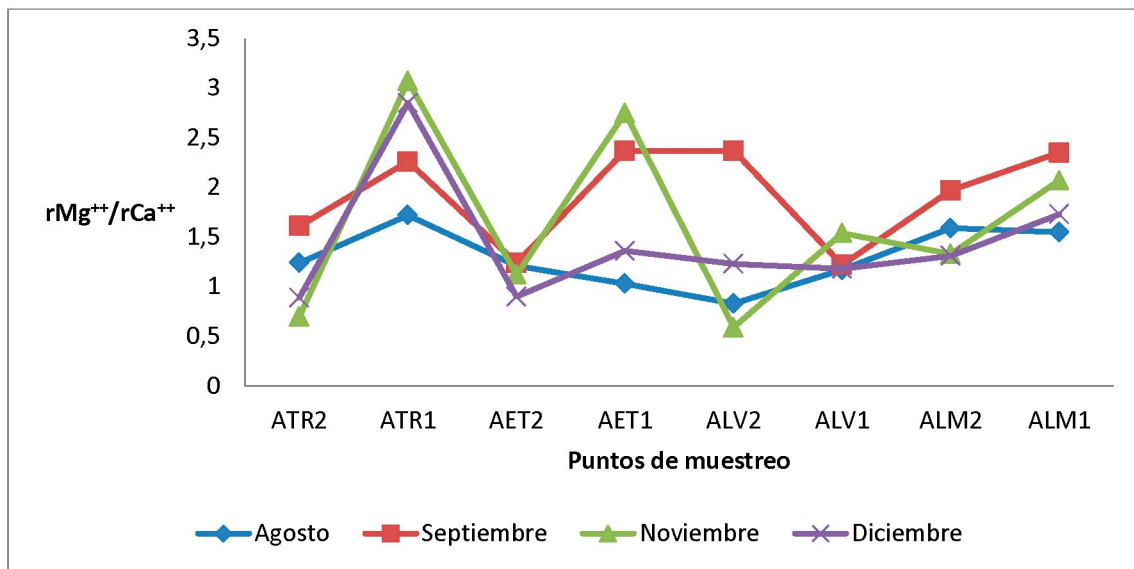


Figura 35: Índice hidrogeoquímico rMg^{++}/rCa^{++}

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

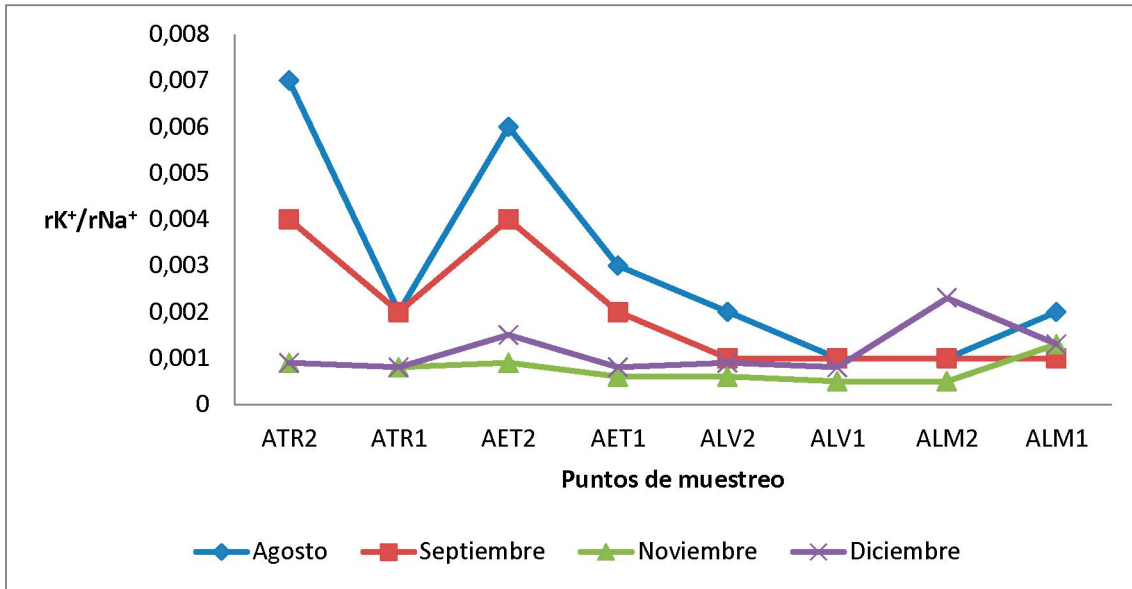


Figura 36: Índice hidrogeoquímico rK^+/rNa^+

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

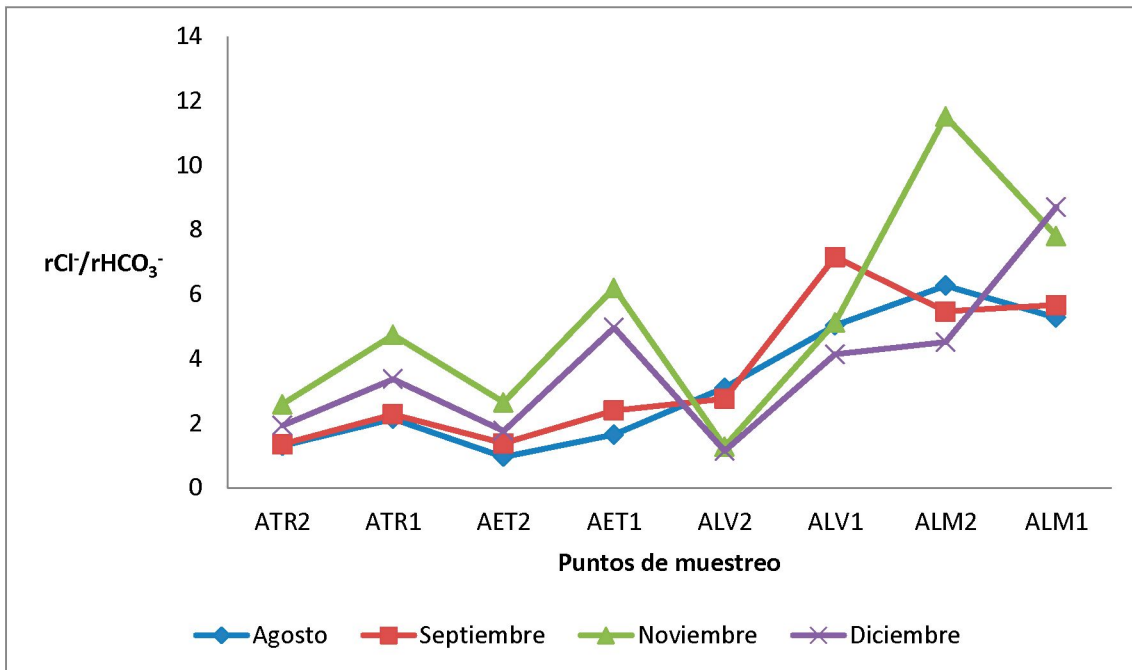


Figura 37: Índice hidrogeoquímico $rCl^-/rHCO_3^-$

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

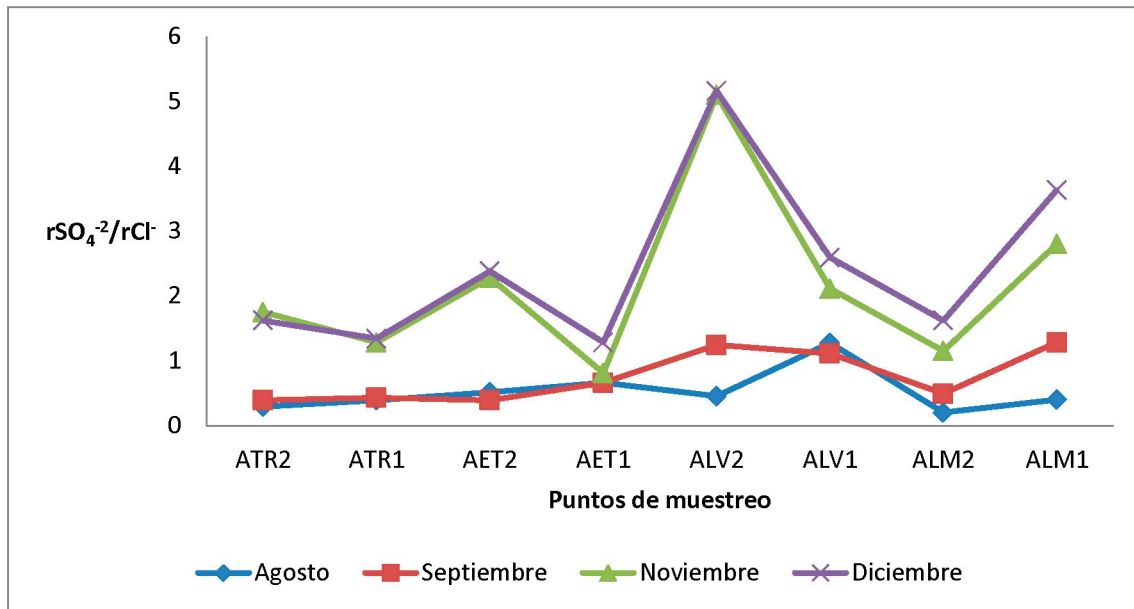


Figura 38: Índice hidrogeoquímico rSO_4^{2-}/rCl^-

NB: AET: Arroyo “El Tordillo”, ALM: “Arroyo “La Mata”, ALV: “Arroyo Las Vertientes”,
ATR: “Arroyo “Trébol”

Diagrama de Gibbs

En el diagrama de Gibbs es graficada la concentración de los sólidos disueltos totales (eje y) en función de la relación:

$$\frac{Na^+ + K^+}{Na^+ + K^+ + Ca^{+2}} \text{ O } \frac{Cl^-}{Cl^- + HCO_3^-}$$

Se caracteriza por poseer tres zonas asociadas a los procesos de evaporación, interacción agua-roca y precipitación atmosférica.

Este diagrama es más aplicado a las aguas superficiales que subterráneas, de acuerdo a Langmuir (1979 citando a Gibbs, 1970), la química de aguas superficiales está determinada por tres factores: lluvia (en el dominio de Precipitación), reacciones de intemperismo (dominio de Roca) y el dominio de Evaporación-cristalización.

Se caracterizaron las muestras de los arroyos a través del cálculo y representación gráfica de la composición media relativa en meq/L, de esta manera permite sugerir cuáles son los procesos que dominan en cada uno de ellos (río, lago, mar u océano) ya sean las precipitaciones atmosféricas, la composición de las rocas dominantes en la cuenca o el proceso de evaporación-cristalización. Estos mecanismos quedan circunscriptos dentro del clásico diagrama en forma de boomerang.

En los gráficos 39 y 40 se han representado las muestras de la cuenca del Arroyo La Mata en el diagrama de Gibbs. Como se observa en la figura, las muestras tomadas en la cuenca alta, media y baja quedan representadas en el campo que corresponde a aguas cuya señal química deriva

principalmente por la evaporación-cristalización. Este mecanismo es fundamental en las zonas áridas y/o cálidas donde la evaporación supera la precipitación atmosférica y la composición del agua tiende a la composición del agua marina.

Estos cuerpos de agua se ubican en la zona superior derecha del boomerang de Gibbs formando una serie continua de procesos entre la composición química de los cuerpos de agua dominados por el proceso de meteorización hasta llegar a la composición química del agua de mar.

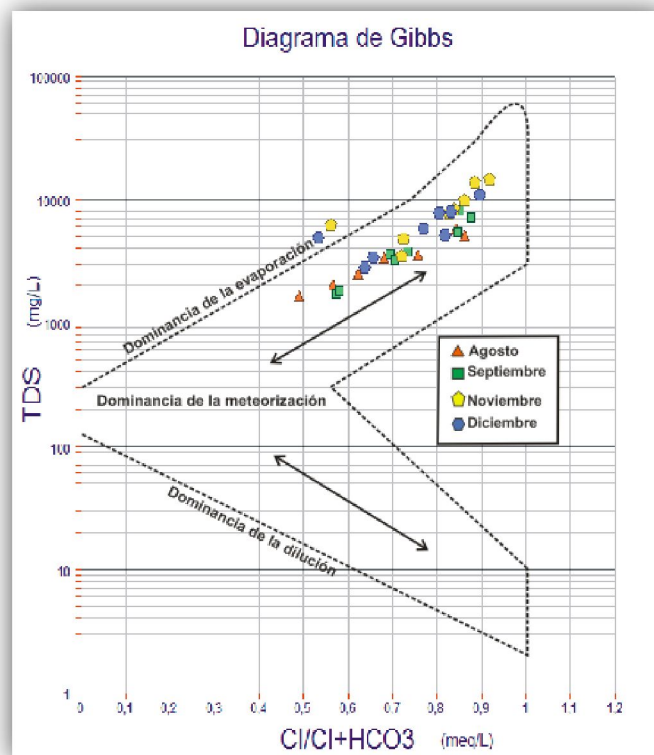


Figura 39: Diagrama de Gibbs para aniones

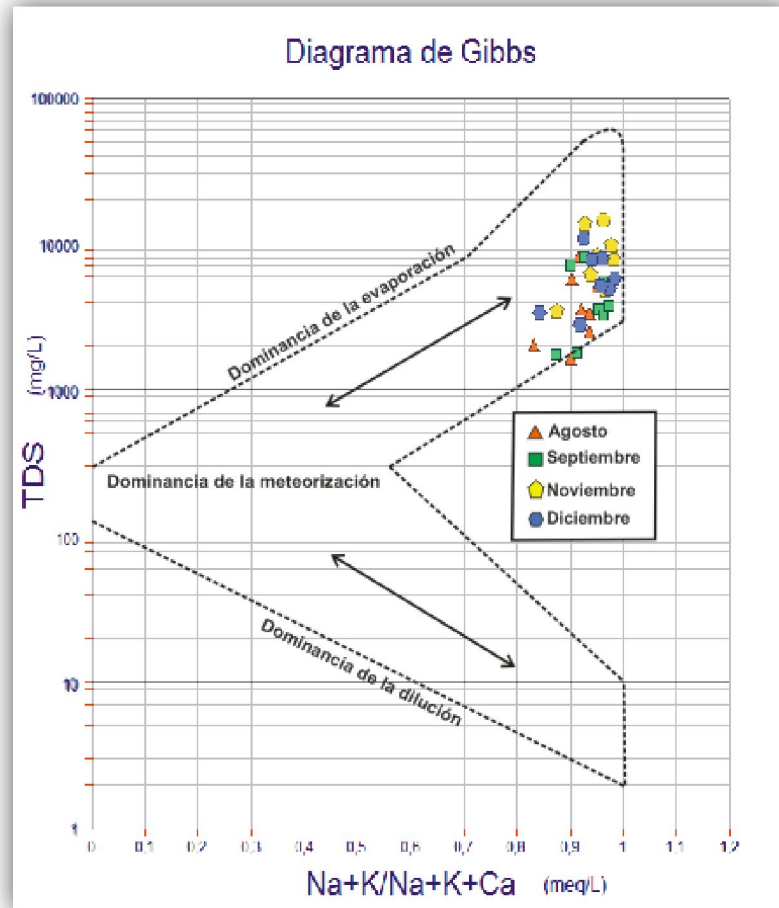


Figura 40: Diagrama de Gibbs para cationes

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este trabajo hacen un aporte nuevo al conocimiento de la hidroquímica de una cuenca con cauces intermitentes en una zona árida. La cantidad de estudios realizados en estas aguas con énfasis en la hidroquímica con variabilidad espacio-temporal, es escasa a nivel mundial y nacional, y no se concatena con la abundancia y gran distribución geográfica que poseen las aguas esporádicas (Williams, 1985; Boulton y Suter, 1990).

Es importante resaltar que sirven como ampliación y nuevos aportes a otros trabajos de investigación anterior, desarrollados en un sector al oeste de la ciudad de Comodoro Rivadavia. En el trabajo de Pérez *et al.* (2014), se analizó el arroyo La Quinta (B° Malvinas), y una canalización adyacente al Barrio Bella Vista Sur, donde se destaca la semejanza en valores de cloruros, sulfatos, STD y relaciones iónicas con los de la investigación realizada en el arroyo La Mata. Los autores, al complementar con el análisis de la composición isotópica, destaca que los arroyos podrían tener aporte de aguas subterráneas, agua de lluvia/nieve y/o aporte de aguas de purga producidos por la industria petrolera.

Los valores obtenidos de metales traza, permiten rechazar parcialmente la premisa que la cuenca del Arroyo La Mata es impactada negativamente en la calidad de sus aguas por actividad antrópica (Tejedo, 2004; Pérez *et al.*, 2014). Se han observado concentraciones uniformes de metales pesados o elementos traza en los distintos puntos de muestreo, sin detectar puntos que no estén dentro del rango de valores, y que pudieran estar indicando una contaminación localizada. Además, es interesante destacar que el Arroyo Las Vertientes registra presencia de elementos traza y no tiene las actividades antrópicas que sí hay en los otros tributarios, El Trébol y El Tordillo.

La información generada en este trabajo, puede extrapolarse a lo largo de las otras seis cuencas existentes en el ejido urbano de Comodoro Rivadavia, debido a la similitud de características de los cauces, el clima, la litología y deterioro de las condiciones ambientales registradas en el A° Belgrano y A° La Mata (Raimondo, 2010). Los resultados también se pueden aplicar en cuencas hidrográficas que estén localizadas en regiones semiáridas/áridas y que presenten impacto en la calidad de las aguas.

Estudios realizados en la zona de la Pampa Húmeda muestran concentraciones de iones mayoritarios y de elementos traza diferentes a las obtenidas en el área de estudio, esto se debe a que los factores que afectan la química de estas aguas (clima, litología, tipo de actividad antrópica) son distintos. El clima lluvioso que impera en el centro-este del país genera mayor dilución y menor evapotranspiración, en consecuencia los cauces tienen menor concentración de sólidos totales disueltos. La litología del basamento aflorante en la zona pampeana (rocas ígneas y metamórficas) y la presencia de materiales loésicos en la cobertura sedimentaria imprime una señal química distintiva a las aguas que no se registra en esta zona, como el aporte de bicarbonatos, potasio, sodio, calcio y contaminantes naturales típicos presentes en la llanura pampeana tales como flúor y arsénico. El fuerte uso de agroquímicos (fertilizantes) en las actividades agrícolas-ganaderas potencia la llegada de nitratos a las aguas, afectando la calidad de las mismas (Pasquini *et al.*, 2004, Casares *et al.*, 2014, Santucci *et al.*, 2018, Álvarez *et al.*, 2018, Formica *et al.*, 2015).

Varios antecedentes de cuencas ubicadas en zonas áridas como el río Jordan (Howari *et al.*, 2002), río Pilcomayo (Casares, 2012) y río Pecos (Yuan, 2007) muestran concentraciones de elementos mayoritarios que coinciden con las obtenidas para la cuenca estudiada. Sin embargo, en estos trabajos internacionales, la actividad antrópica no es mencionada o es un factor subordinado.

Es importante mencionar que hay estudios a nivel nacional de la caracterización del agua en áreas afectadas por actividades mineras y petroleras (Cané *et al.*, 2018, Tiberi *et al.*, 2015), pero en la Patagonia Argentina los estudios sobre calidad de aguas superficiales son escasos.

Este trabajo supone un punto de partida para futuras investigaciones que prosigan el monitoreo de aguas superficiales en puntos de control definidos en la cuenca, siendo además de vital importancia para una planificación a futuro en el crecimiento urbano así como la gestión del recurso hídrico.

Se acepta la hipótesis que los parámetros geoquímicos de las aguas de esta cuenca experimentarían cambios según la época del año en el que se recolectan las muestras ya que la disponibilidad de elementos traza y Sólidos Totales Disueltos (S.T.D) cambia en el período Agosto-Diciembre. Esta observación se complementa con los trabajos de Salvarredy Arangunen *et al.* (2008) y Craw *et al.* (2003), donde hay un comportamiento estacional de los elementos traza, siendo transportados preferencialmente durante la época húmeda, debido a una mayor activación de la meteorización y al proceso de lavado de los productos meteóricos que ocurre *in-situ* sin transporte durante la época seca.

Un aspecto que surgió al realizar la investigación, y amerita mencionarlo, fue la normativa empleada para analizar la calidad físico-química de las aguas. Se tomaron el Código Alimentario Argentino y los niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática, aguas salobres superficiales de la Ley Nacional N° 24051/91, Decreto 831/93, anexo II Tabla 4, debido a que los valores límites son más exigentes para cursos de aguas en relación a contaminantes ambientales y composición de mayoritarios. Dado que el agua es un recurso escaso en la zona estudiada, se valoraron los resultados obtenidos con el CAA, estableciendo límites que permitan una primera aproximación del impacto de las aguas de la cuenca del Arroyo La Mata, y dependiendo de los mismos se podría planificar un tratamiento convencional, constituyendo de esta manera una fuente alternativa para consumo humano.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Tras la evaluación de los resultados obtenidos de este estudio se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- Los métodos analíticos empleados y la distribución de la red de muestreo resultaron adecuados para determinar el contenido de elementos mayoritarios y elementos traza a nivel de cuenca.

- Al comparar los diagramas de clasificación de aguas, se destaca que la clasificación iónica corresponde a aguas tipo cloruradas y/o sulfatadas sódicas y a partir de la cantidad de sólidos totales disueltos (STD), las aguas se clasifican como salobres.
- Los análisis de los iones mayoritarios del agua reflejan las condiciones climáticas imperantes y una leve influencia de contaminación marina en los sitios cercanos al mar.
- El análisis en conjunto de los valores de los Sólidos Totales Disueltos (S.T.D), los diagramas de Gibbs y la evolución de las relaciones iónicas nos permitieron inferir que el proceso hidrogeoquímico que predomina en las aguas de la cuenca del Arroyo La Mata es la evapotranspiración.
- Durante el análisis de elementos traza se encontraron valores elevados de Ni y Cd en todas las mediciones, afectando la calidad de las aguas. Las concentraciones de estos elementos superan los límites establecidos por el Código Alimentario Argentino y los niveles guía de calidad de agua para protección de vida acuática, aguas salobres superficiales de la Ley Nacional N° 24051/91, Decreto 831/93, anexo II Tabla 4.
- Se evidencian diferencias estacionales en las concentraciones de Ni y Cd y de los elementos mayoritarios, estrechamente vinculado con las variaciones estacionales del ciclo hidrológico.
- El análisis de la evolución geoquímica espacial y temporal de los elementos traza permite deducir que el origen de los mismos no es por el impacto antrópico que afecta a la cuenca, ya que el rango de concentraciones es uniforme entre sitios sin actividad industrial y sitios que si la tienen.

Recomendaciones

- A partir de este trabajo se sugiere la necesidad de un análisis exhaustivo de las aguas de la cuenca Arroyo La Mata que incluya los elementos traza. Sería de vital importancia para la planificación a futuro en el crecimiento urbano, así como la gestión del recurso hídrico, ya que el Arroyo La Mata recorre un núcleo poblacional llamado Barrio Arenales y futuros proyectos de zonificación urbana que podrían estar afectados por la calidad de las aguas circundantes.
- Este trabajo genera un punto de partida para futuras investigaciones de mayor complejidad, por lo tanto, se recomienda un registro físico-químico completo incluyendo cursos superficiales y aguas freáticas para lograr un mayor entendimiento del origen y los procesos que suceden en la cuenca del Arroyo La Mata.

- Para trabajos de mayor amplitud y duración, se debería incluir el análisis de elementos traza en sedimentos para detectar el origen del Ni y Cd, y proporcionar información acerca de las zonas críticas del sistema fluvial y su impacto en las aguas de la cuenca. Además, aportaría al entendimiento del impacto de metales pesados en la flora y fauna marina en la desembocadura del Arroyo La Mata
- Se abre la factibilidad de evaluar a futuro la instalación de una planta depuradora/potabilizadora de agua que pueda ser alimentada de las aguas de esta cuenca, pudiendo ser una fuente de agua alternativa y más económica que la desalinización del agua de mar, para un múltiple uso en el ejido urbano de Comodoro Rivadavia. Los valores de caudales de esta cuenca quedan sujetos a futuros trabajos de hidrología, ya que no existen antecedentes de caudales de los arroyos de la zona y los valores mencionados en el trabajo de Paredes *et al.* (2017) fueron medidos en condiciones de meteorológicas extraordinarias, por lo tanto estos valores son únicamente representativos de dichas condiciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Alli, C. E., Cantera, C. G., Villalba, L. B., Afonso dos Santos, M., Scasso, R. A. y Trinelli, M.A., 2016. Determinación de metales pesados y arsénico en muestras de agua del río Reconquista mediante Espectroscopía de Absorción Atómica por horno de grafito. – Publicación científico tecnológica digital (SNS) , 50-58
- Alonso, J., 2015. Evaluación de la calidad de las aguas de los arroyos Ca'i Puente y Sati de Coronel Bogado con macroinvertebrados como bioindicadores. Revista sobre Estudios e Investigaciones del Saber Académico. 9(9), 7-12
- Alvarez, J., Martínez, A. M., Ábalo, P. O., Weis, C. F. y Fernández, S. N., 2018. Hidroquímica y materia orgánica del agua superficial de la cuenca alta del río Sauce Grande. Bahía Blanca: Revista Estudios Ambientales Volumen 6 N°2 22-45
- Andreis, R.R, Mazzoni, M.M y Spalletti, L.A., 1975. Estudio estratigráfico y paleoambiental de las sedimentitas terciarias entre Pico Salamanca y Bahía Bustamante, provincia del Chubut, República Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 30 (1): 85-103. Buenos Aires.
- Andreis, R.R., 1977. Geología del área de Cañadón Hondo, departamento Escalante, provincia del Chubut, República Argentina. Obra del Centenario del Museo de La Plata, 4 (Geología): 77-102. La Plata
- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, 2012. Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17 Edición, Asociación de Salud Pública (USA). Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid.
- Barreda, V., 1989. Palinología estratigráfica de las sedimentitas terciarias del Patagoniano en los alrededores de Comodoro Rivadavia, Chubut y Santa Cruz. Universidad de Buenos Aires, Tesis doctoral inédita: 1-362. Buenos Aires.

- Barreda, V., 1996. Bioestratigrafía de polen y esporas de la Formación Chenque, Oligoceno Tardío?-Mioceno de las provincias de Chubut y Santa Cruz, Patagonia, Argentina. *Ameghiniana*, 33 (1): 35-36. Buenos Aires.
- Behrendt, H., 1997. Detection of anthropogenic trends in time series loads using Windows of discharge and long-term means. Report of the ICES/OSPAR workshop on the identification of statistical methods for temporal trends, ICES 25-26.21997, ICES CM 1997/Env: 11, Ref. D+E. Anexo 5, 20-29.
- Bellosi, E.S., 1998. Depósitos progradantes de la Formación Santa Cruz, Mioceno de la Cuenca San Jorge. 7^a Reunión Argentina de Sedimentología: 110-112. Salta.
- Borzi, G., Villalba, E., Tanjal, C., Santucci, L., & Carol, E., 2018. Análisis preliminar de elementos traza en el agua superficial y subterránea de la cuenca del Río Samborombón. En R. F. García (Ed.), *El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras: Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen I.* (págs. 111-116). Salta: Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- Boulton, A.J y Suter, P.J., 1990. Ecology of Temporary Streams- An Australian Perspective. In Decker, P. D. & W. D. Williams (Eds.), *Limnology in Australia.* Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne: 313–327
- Cabrera, A. y Blarasin, M., 2000. Hidrogeoquímica y análisis multivariado en el acuífero freático de una cuenca de llanura al Sur de Córdoba, Argentina. *Actas Congreso Mundial Integrado de aguas subterráneas.* Fortaleza. Brasil.
- Cané, A., Silva, A., Nader, G., Folguera, L., Cicerone, D., Davite, G., & Benítez, L. , 2018. Estudio hidroquímico en aguas superficiales y subterráneas en el sitio Los Gigantes, Córdoba, Argentina. En R. F. García (Ed.), *El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras: Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen II,* 203-210. Salta: Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- Capacoila Coila, J., 2017. Evaluación de la concentración de metales pesados en las aguas superficiales del río Coata. Puno: Repositorio Institucional Universidad Nacional del Altiplano de Puno.
- Capó, M., 2002. Principios de ecotoxicología: diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. Editorial McGraw-Hill. 314 p.
- Carbone, M.E., García Martínez, B.; Marcovecchio, J. E.; Piccolo, M. C.; Perillo, G. M. E., 2013. Impacto antrópico en la calidad del agua superficial de la cuenca media del arroyo Claromecó, Argentina; Universidad de La Rioja; Cuadernos de Investigación Geográfica; 39; 2; 6; 391-404.
- Casares, M.V., 2012. Biodisponibilidad y toxicidad de metales pesados en aguas naturales con características físico-químicas extremas. Bases para su monitoreo y remediación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Castrillo, E., Grizinik, M. y Amoroso, A. 1984. Contribución al conocimiento hidrogeológico de Comodoro Rivadavia, Chubut. *Actas IX Congreso Geológico Argentino*, 6:393-406. Buenos Aires.
- Césari, O, Simeoni, A y Beros, C., 1986. Geomorfología del sur del Chubut y norte de Santa Cruz. *Revista Universidad Abierta, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco*, 1: 18-36. Comodoro Rivadavia.

- Césari, O. y Simeoni, A., 1994. Planicies fluvioglaciales terrazadas y bajos eólicos de Patagonia Central, Argentina. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie*. 1/2: 155-163. Stuttgart.
- Cione, A. L y Expósito, E., 1978. Chondrichthyes (pisces) del Patagonian S.L de Astra, Golfo de San Jorge, provincia de Chubut, Argentina. Su significación paleoclimática y paleobiogeográfica. 2° Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía y 1° Congreso Latinoamericano de Paleontología, 2: 275-290. Buenos Aires.
- Código Alimentario Argentino, 2012. Artículos: 982 al 1079 – Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas. – Actualizado al 10/2012.
- Craw, D., Falconer, D. y Youngson, J.H., 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. *Chemical Geology*, 199(1-2): 71-82.
- Cruz, C., Gil, J.; Gómez, S. y Rajal, V., 2008. Diagnóstico de la Calidad Microbiológica del Agua Superficial en una Zona Semi-Rural de la Provincia de Salta. *Diagnosis of the Superficial Water Microbiological Quality in a Semi Rural Zone in Salta Province*, 3 (1), 145-163.
- Dekov, V.M., Araujo, F.; Van Grieken, R. y Subramanian, V., 1998. Chemical Composition of sediments and suspended matter from the Cauvery and Brahmaputra rivers (India). *The Science of the Total Environment* 212, 89-105.
- Dimas, M.; Garza, M. y Treviño, D., 2015. Índice de la calidad del agua y metales pesados del cauce Aguas Blancas del municipio de Acapulco , Guerrero, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, vol.1, 113-118.
- The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry y Focus for Analytical Chemistry in Europe, 2019. Establecimiento y Empleo de la Incertidumbre Objetivo en la Medición Química. Primera edición Española. Estableciendo la Incertidumbre de Medición Objetivo 2019
- Fernández, J.C., Ruiz, F. y Galán, E., 1997. Clay mineral and heavy metal distributions in the lower estuary of Huelva and adjacent Atlantic shelf, SW Spain. *The Science of the Total Environment* 198, 181-200.
- Feruglio, E., 1949. Descripción Geológica de la Patagonia. Dirección General de Yacimientos Petrolíferos Fiscales, 2: 1-349. Buenos Aires.
- Formica, S. M., Sacchi, G. A. y Campodonico, V. A., 2015. Modelado de calidad de agua en ríos de montaña con impacto antrópico. Caso de estudio: Sierra Chica de Córdoba, Argentina. Distrito Federal, México: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 31 (4), 327-341.
- Forster, U. y Prosi, F., 1979. Heavy metal water ecosystem. In: *Biological Aspects of freshwater pollution*. En: Ravera, O. (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 129-161.
- Förstner, U. y Wittmann, G.T.W., 1981. Heavy metal pollution in the aquatic environment. 2° Edición Spring- Verlag.Berlin.Heidelberg New York, pp 486
- Förstner, U., Ahlf, W.; Calmano, W. y Kersten, M. 1990. Sediment criteria development. En: Heling D, Rothe P, Förstner, U., y Stoffers P (Eds), *Sediments and Environmental Geochemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 311-338.

- Förstner, U., Ahlf, W. y Calmano, W., 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. *Water Science Technology* 28(8-9), 307-316.
- Galeano Molinas, M. G., 2018. Determinación de calidad de agua del Arroyo Guasú mediante parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y macroinvertebrados. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo, Paraguay.
- Geesey, G.G., Borstad, L y Chapman, P.M., 1984. Influence of flow related events on concentration and phase distribution of metals in the lower Fraser River and a small tributary stream in British Columbia, Canada. *Water Resources* 18 (2), 233-238.
- Gibbs, R., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170, 1088-1090.
- Gómez Álvarez, A., Villalba Atondo, A., Acosta Ruíz, G., Castañeda Olivares, M., y Kamp, D., 2004. Metales pesados en el agua superficial del río San Pedro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 5-12.
- González Alonso, S., Hernández, J. E., Valcárcel Rivera, Y., Hernández Barrera, V., y Míg, G., 2010. Contaminación del agua en fuentes cercanas a campos petrolíferos de Bolivia. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 235-43.
- Griznik, M. y Sonntag, C., 1994. Sobre algunas edades de aguas subterráneas del sistema acuífero multiunitario del sureste del Chubut, Argentina. *Naturalia patagónica, Ciencias de la Tierra* 2:91-92.
- Griznik, M. y Hirtz, N., 1996. Remedición del subsuelo contaminado con cromo en el sector de arroyo La Mata. Comodoro Rivadavia. Chubut. *Actas Asociación Geológica Aplicada a la Ingeniería*, 10, 135-143. Buenos Aires.
- Hem, J.D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 3° Edición. United States Geological Survey Water-Supply Paper 2254. pp 263.
- Hirtz, N., Griznik, M. y Préz, H., 1996. Estudio geológico y de suelos del área del basural de la ciudad de Comodoro Rivadavia. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Facultad de Ciencias Naturales, Departamento de Geología Aplicada, Comodoro Rivadavia.
- Hirtz, N., Griznik, M. y Blachaki, A., 2000a. Evaluación geohidrológica aplicada al desarrollo urbano de la ciudad de Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina. 1° World Congress on Groundwater. Brazilian Groundwater Association
- Howari, F.M. y Banat, K.M., 2002. Hydrochemical Characteristics of Jordan and Yarmouk River Waters: Effect of natural and human activities. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 50 (1), 50-64.
- Juárez, E.L., 2014. Análisis hidrogeoquímico de la Cuenca del Río Grande Comitán. Tesis Profesional de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Levin, M., Panarello, H. O.; Albero, M. C.; Castrillo, E., Griznik, M. y Amoroso, A., 1988. Groundwater Recharge and Subsurface flow in the Comodoro Rivadavia Area, Chubut province, Argentina. Isotopic and Hydrochemical Study. Groundwater recharge and subsurface flow at Comodoro Rivadavia and west area. Chubut, Argentina. Isotopic and geochemical study. En: Simmers, I. (Ed.). *Estimation of Natural Groundwater*

- Recharge North Atlantic Treaty Organization Advanced Study Institutes Series Volume 222. D. Reidel Publish. Co. Dordrecht, Holland, 377-393.
- Marshal, L.G y Pascual, R., 1978. Una escala temporal radiométrica preliminar de las Edades-mamífero del Cenozoico Medio y tardío sudamericano. *Obra del Centenario del Museo de La Plata*, 5:11-28. La Plata.
 - Marshal, L.G., Cifelli, R.L; Drake, R.E. y Curtis, G.H., 1986. Vertebrate Paleontology, Geology and Geochronology of the Tapera de López and Scarrit Pocket, Chubut Province, Argentina. *Journal of Paleontology*, 60: 920-951. Tulsa
 - Martos Sánchez, F., Navarro Martínez, F., Gallego, J. G., Sánchez Molina, L. y Vallejos Izquierdo, Á., 2016. Evolución hidroquímica de las aguas superficiales en los tramos alto y medio del río Andarax (Almería). *Geogaceta*, 69, 35-38.
 - *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*; US. Environmental Protection Agency, 1983. Office of Research and Development. Environmental Monitoring and Support Laboratory. ORD Publication Offices of Center for Environmental Research Information: Cincinnati, OH, 1983; EPA-600/4-79-020.
 - Meybeck, M. y Helmer, R. 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Global and Planetary Change Section*, 75: 283–309.
 - Moalla, S.M, Awadallah, R.M; Rashed, M.N y Soltan, M.E., 1998. Distribution and chemical fractionation of some heavy metals in bottom sediments of Lake Nasser. *Hydrobiologia* 364, 31-40.
 - Moskovchenko, D.V., Babushkin, A.G. y Yurtaev, A.A., 2020. The impact of the Russian oil industry on surface water quality (a case study of the Agan River catchment, West Siberia). *Environmental Earth Sciences*, 79 (14): 1-21.
 - Murray, K.S., 1996. Statistical comparisons of heavy metal concentrations in River sediments. *Environmental Geology* 27, 54-58.
 - Murray, R., Spigel, L. y J. Stephens, 2001. *Estadística*. Editorial Mc Graw Hill, Cuarta edición, 95-101.
 - Nelson, C.H. y Lamothe, P.J., 1993. Heavy metals anomalies in the Tinto and Odiel river and estuary system, Spain. *Estuaries* 16, 496-511.
 - Nurnberg, H.W., 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta*, 164, p. 1-21.
 - Orozco, C., Perez, A.; Gonzalez, M.N.; Rodríguez, F.J. y Alfayate, J.M. 2003. *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Madrid, España. Editorial Paraningo. 682p.
 - Paredes, J.M, Ocampo, S.M, Foix, N., Olazábal, S.X, Fernández, M.A, Montes, A, Castro, I; Maza, W, Allard, J.O., Rodríguez, S., San Martín, C, Simeoni, A, Mendos, G, Quagliano, J.A, Turra, J.M, Maino, J, Sánchez, F y Valle, M.N., 2017. Sistemas fluviales efímeros e inundaciones repentinas de la ciudad de Comodoro Rivadavia: causas, procesos, mitigaciones. *Informe Técnico Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud. UNPSJB*, p. 1-44. Comodoro Rivadavia.
 - Paredes, J.M., 2019. Comodoro Rivadavia y la catástrofe de 2017: visiones múltiples para una ciudad en riesgo. Editorial Universitaria de la Patagonia, 307 p., Comodoro Rivadavia.

- Pasquini, A. I., Lecomte, K. L., y Depetris, P. J., 2004. Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: II. El río Los Reartes, Sierra de Comechingones, provincia de Córdoba. Córdoba: Revista de la Asociación Geológica Argentina, 59 (1), 129-140.
- Peluso, F., Castelain, J. G., Othax, N., y Rodríguez, L., 2011. Riesgo sanitario por sustancias tóxicas en aguas superficiales de Tres Arroyos, Argentina. Buenos Aires: Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana, 45 (2), 311-321.
- Pérez, A.A, Fajardo M.A, Strobl, A. M.; Pérez L.B.; Piñeiro A. y López C. M., 2005. Contenido de plomo, cromo y cadmio en moluscos comestibles del Golfo San Jorge (Argentina). Acta Toxicológica Argentina 13 (1):20-25.
- Pérez, B., Dapeña, C, Ríos, S. M., Nillni, A. y Rubilar J., 2014. Contribución al estudio de una zona salinizada ubicada al oeste de Comodoro Rivadavia. En J. E. Marcovecchio. Procesos geoquímicos de la superficie argentina. Bahía Blanca: Editorial de la UNS (EDIUNS), 2014. 37-49.
- Pesci, R. y Pesci, P., 2010. Fundación CEPA. Master Plan Urbanización “Aeroclub Comodoro Rivadavia”. Link:<http://aldofachodede.com/master-plan-urbanizacion-aeroclub-comodoro-rivadavia/>
- Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses: American Geophysical Union Transactions, 25, 914-923.
- Purves, D., 1985. Trace element contamination of the environment. Elsevier, Amsterdam, pp 260.
- Raimondo A., 2010. Propuesta para una definición de la franja costera, usos y actividades en la costa de Comodoro Rivadavia. Chubut. Patagonia Argentina. Revista electrónica del Instituto de Investigaciones Geográficas de la Patagonia, 9 (1).
- Rodríguez, C. I., Gaspari, F., Cifuentes, M. R., Quiroga, M. Á., Landa, R., De Galarreta, A. R., y Kruse, E. E., 2018. Evaluación hidroquímica e hidrodinámica en la cuenca alta del arroyo Napaleofú, Tandil, Buenos Aires. En R. F. García, El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras: Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen I, 117-124). Salta: Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- Rosas Rodríguez, H., 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca de Llobregat. Tesis Doctoral, UPC, Departament d' Enginyeria Minera i Recursos Naturals, ISBN 8469956558. Disponible en: <<http://hdl.handle.net/2117/94296>>
- Rosemberg, L. M. e Yzaguirre A. F., 1997. Curso de evaluación estadística de los resultados de una prueba de aptitud, eficacia ínter laboratorio, SGS del Perú.
- Rovira, J.V., 1993. Estudio de la contaminación por metales pesados del Río Jarama. Tesis Doctoral. Madrid, pp 360.
- Salvarredy-Aranguren, M.M., Probst, A., Roulet, M, Isaure, M.-P., 2008. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. Applied Geochemistry, Elsevier, 23 (5), pp. 1299-1324.
- Santucci, L., Carol, E., Borzi, G., Galliari, J., y Delgado, M. I., 2018. Caracterización hidroquímica de elementos mayoritarios y trazas en el sector de la Selva Marginal de la Reserva Natural Punta Lara. En R. F. García, El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras:

- Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen I., págs. 177-183. Salta: Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
- Sciutto, J.C, Césari, O y Escribano, V., 2000. Hoja Geológica 4566-III, Comodoro Rivadavia, Provincia del Chubut. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 244, 53 pp, Buenos Aires.
 - Sciutto, J.C, Césari, O e Iantanos, N., 2008. Hoja Geológica 4569-IV, Escalante, provincia del Chubut. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 351, 76 p. Buenos Aires.
 - Sepúlveda, L., Lecomte, K., Temporetti, P., Pasquini, A. y Echegoyen, C., 2015. Análisis preliminar de la cuenca del río Manso, Río Negro, Argentina. En R. F. García, El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras: Química, Calidad y Contaminación del Agua. Volumen II, 235-242. Salta: Editorial de la Universidad Nacional de Salta.
 - Simpson, G.G., 1940. Review of the mammal-bearing Tertiary of South America: American Philosophical Society Proceedings, 83:649-709.
 - Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. y Crouch, S.R., 2005. Fundamentos de Química Analítica. Ed. Thomson-Paraninfo. España. p.92-97.
 - Spiegel, M.R y Stephens, L.J., 2001. Estadística, Editorial Mc Graw Hill, Tercera edición.
 - Tejedo, A., 2004. Carta de Peligrosidad Geológica 4569-IV, Escalante. Provincia de Chubut. Dirección de Geología Ambiental y Aplicada. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino. Subsecretaría de Minería de la Región.
 - Tiberi, P. E., Marderwald, G. y Díaz B. G., 2015. Hidroquímica de la cuenca del Río Gallegos (Patagonia Austral, Argentina). V Jornadas y II Congreso Argentino de Ecología de Paisajes. Azul, Buenos Aires, Argentina. 1-3.
 - Velázquez Machuca, M. A., Pimentel Equihua, J. L. y Escobar, M. O., 2010. Variaciones longitudinales y temporales en la hidroquímica del río Duero. *Agrociencia* 44, 599-609
 - Vink, R., Behrendt, H. y Salomons, W., 1999. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology* 39(12), 215-223.
 - Williams, W.D., 1985. Biotic adaptations in temporary lentic waters, with special reference to those in semi-arid and arid regions. *Hydrobiologia*, 125: 85-110.
 - Yuan, F. y Miyamoto, S., 2005. Dominant processes controlling water chemistry of the Pecos River in American southwest. *Geophysical Research Letters* 32 (17), 1–4
 - Yuan, F., Miyamoto, S. y Anand, S., 2007. Changes in major element hydrochemistry of the Pecos River in the American Southwest since 1935. *Applied Geochemistry*, 22 (8), 1798–1813.