

INFLUENCIA DE LOS SUELOS EN LA COMPOSICIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RÍOS DE MONTAÑA

LÓPEZ, C.¹ Y LUQUEZ, M.²

1: NANOTEC (Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología)
Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional
Código Postal.: 5016
clau1_lopez@yahoo.com.ar

2: Departamento de Ingeniería Química
Facultad Regional Córdoba – Universidad Tecnológica Nacional
Código Postal: 5016
marcos.f.luquez@gmail.com

Resumen. *Las diferencias litológicas en las cuencas de montaña permiten explorar los procesos de meteorización y la influencia de la geología en la calidad del agua de sus ríos y arroyos. Se estudiaron propiedades fisicoquímicas en ríos de montañas que presentan diferentes litologías y geomorfologías. Se tomaron muestras en los arroyos Los Hornillos y El Medio que discurren en las Sierras Grandes, y el río Salsipuedes en las Sierras Chicas. Las aguas de los arroyos de las Sierras Grandes son diluidas respecto a las del río Salsipuedes y los valores de conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos son al menos dos veces menores a los medidos en el Salsipuedes. Desde el punto de vista geoquímico las aguas de las Sierras Grandes son bicarbonatadas –sin catión dominante; mientras que el río Salsipuedes son del tipo bicarbonatada - cálcica. Los iones mayoritarios en los arroyos de las Sierras Grandes provendrían de procesos de meteorización con influencia de las precipitaciones, mientras que la meteorización sería la fuente de iones en el río Salsipuedes. Estos resultados mostrarían la influencia directa de la litología e indirecta de las rocas dominantes sobre los iones presentes en las aguas superficiales.*

Palabras clave: Iones Mayoritarios, Propiedades Fisicoquímicas, Geomorfología.

1. INTRODUCCIÓN

Los factores naturales y en algunas ocasiones las actividades antrópicas determinan la regulación de la composición química de las aguas naturales. La litología, topografía, el clima, la vegetación, los solutos que pueden aportar las precipitaciones y/o nevadas son algunos de los factores naturales que establecen las propiedades fisicoquímicas de las aguas. Las actividades antrópicas que aportan solutos a las aguas superficiales y/o subterráneas son los efluentes industriales y domésticos, las actividades agrícolas - ganaderas y escorrentías superficiales de áreas urbanas y rurales, [1, 2, 3]. Para cuencas poco o nada alteradas por actividades antrópicas la meteorización química es un factor importante y determinante de la hidroquímica de las aguas, como también lo son las reacciones químicas de minerales de silicato y carbonatos como hidrólisis, disociación, disolución, oxidación – reducción, que dan

como resultado iones y arcillas [4]. Los estudios en las variaciones espacio – temporal de las propiedades de los ríos y arroyos cobran importancia pues podrían explicar el funcionamiento hidrológico de cuencas [5, 6].

En este trabajo se examinan tres cauces de aguas superficiales de montaña; río Salsipuedes (río SSP) en las Sierras Chicas, Arroyo El Medio (EM) y Los Hornillos (LH) en las Sierras Grandes de Córdoba y se intenta explicar los valores de conductividad eléctrica (CE) y de los sólidos disueltos totales (SDT) medidos en función de la geomorfología presente y de los procesos geoquímicos que controlan la presencia de solutos en los distintos cauces en función del tipo de suelo sobre el que discurren las aguas. Los valores encontrados de iones mayoritarios, CE y SDT se comparan entre si y se contrastan con resultados encontrados en estudios previos en otras cuencas de montaña de las sierras de Córdoba próximas a las zonas de estudio, [7,8].

2. ÁREA DE ESTUDIO

Los cursos de agua superficiales estudiados se ubican en dos zonas geomorfológicas distintas. La primera sobre el flanco occidental de las Sierras Grandes - Sierras de Comechingones (latitud 31° 55' S, longitud 64° 59' O), comprende dos cuencas que corresponden a los arroyos LH y EM. Ambas, presentan características físicas (hidrología y geomorfología) y fisiográficas (clima, suelos, litología y estructura) equivalentes, (Fig. 1). En las Sierras Grandes los ríos y arroyos del área de estudio discurren sobre cuencas graníticas prácticamente monolíticas; con una litología predominante de gneiss y esquistos mojonados y leucogranitoides muscovíticos (Cortés, sin publicar). Con una temperatura media anual de 16°C [9] la zona presenta precipitaciones medias anuales de 500 mm [8], con dos períodos generalmente diferenciados; el húmedo de octubre a abril y el seco de mayo a setiembre con nevadas ocasionales.

La cuenca del río Salsipuedes, segunda área de estudio, se ubica en el faldeo oriental de las Sierras Chicas entre los paralelos 31°10' y 31°05'S y los meridianos 64°20' y 64°14'O, (Fig.1). Geológicamente la región se caracteriza por un basamento plutónico-metamórfico, integrado principalmente por esquistos y gneises. Las metamorfitas más abundantes son gneises tonalíticos biotíticos de grado medio a facies de anfibolita. Con menor desarrollo superficial e intercalado en las litologías anteriores, se reconocen cuerpos de granitoides, mármoles, esquistos y anfibolitas. Se encuentran sedimentos loésicos con carbonato de calcio diseminado (Formación General Paz), [10]. Las características climáticas más sobresalientes de la región son la irregular distribución anual de las precipitaciones y la ausencia de verano térmico. La precipitación media anual (1960-2013) es de 944 mm. La estación húmeda se extiende de noviembre a abril y concentra más del 80 % de las lluvias anuales; para el período de la toma de muestras el promedio acumulado anual fue de 710 mm.

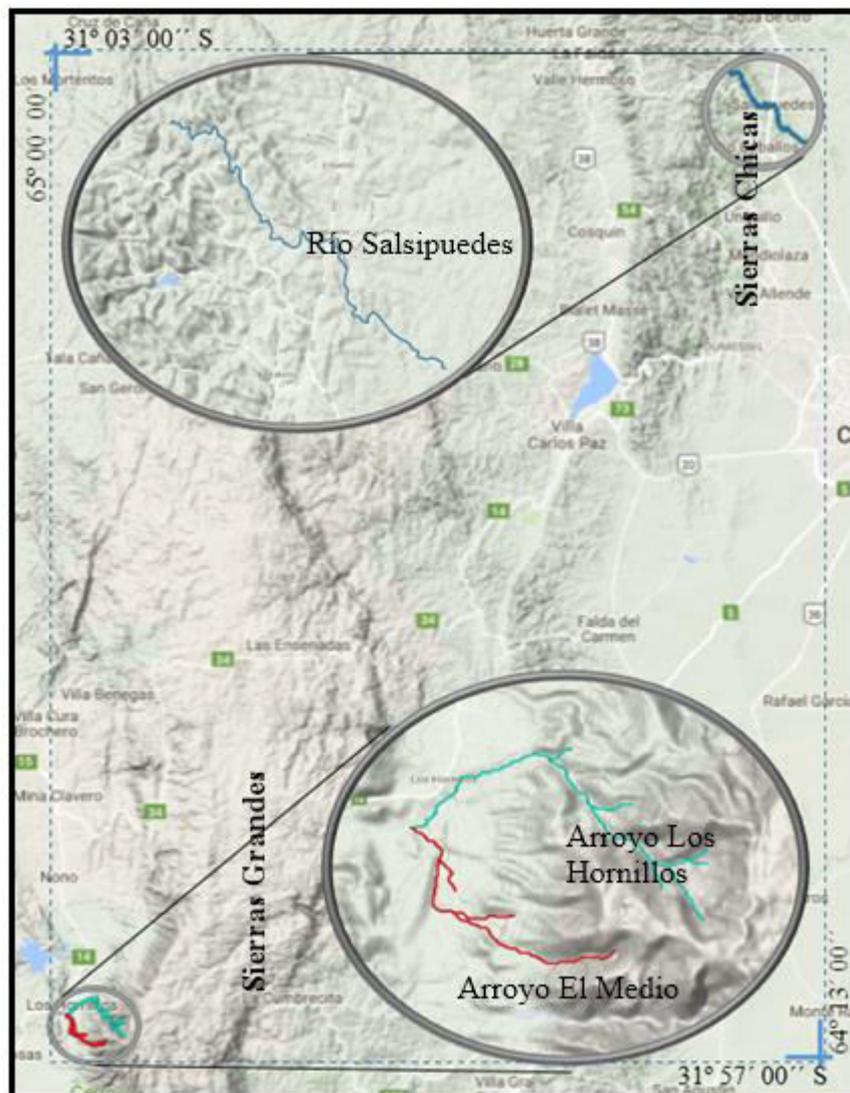


Fig. 1: En esta figura se muestran los dos arroyos ubicados en la ladera occidental Sierras Grandes y el río Salsipuedes sobre el flanco oriental de las Sierras Chicas

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para este estudio se tomaron 22 muestras de agua en los EM y LH distribuidas en los períodos secos y húmedos entre los años 2014-2016. Las estaciones de muestreo se ubicaron en la cuenca alta, media y baja del LH y alta y baja del EM. En el río SSP, se trabajó con 5 estaciones de muestreo, aguas arriba de la localidad de Salsipuedes, a su paso por la misma y aguas abajo. En este caso las muestras se recolectaron de manera más esporádica; se extrajeron cinco muestras en octubre de 2009, una en diciembre 2009, una en abril 2010 y 2 en octubre 2011.

3.1. Toma de muestras y métodos analíticos de campo y laboratorio

Las determinaciones de rutina en campaña sobre muestras de agua sin filtrar consistieron en la medición de pH, temperatura, conductividad eléctrica (CE), sólidos totales disueltos (STD). Los parámetros pH, y temperatura se midieron con un peachímetro digital portable 826 pH mobile (Metrohm Co.). Las muestras para analizar en el laboratorio se filtraron con filtros de acetato de celulosa de tamaño de poro 22 μm (Millipore Inc.), se almacenaron en botellas de polietileno de 100 mL. y se transportaron refrigeradas a 4°C. En el laboratorio del Centro de Investigación Química y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental (CIQA) de la Facultad Regional Córdoba, UTN se analizaron los siguientes parámetros fisicoquímicos: cloruro, sulfato, fluoruro, bicarbonato, nitrato, nitrito, amonio, sodio, potasio, calcio, magnesio, dureza total, y SDT (sólidos disueltos totales).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Hidroquímica de las aguas analizadas

Las propiedades fisicoquímicas incluyendo los iones disueltos mayoritarios presentan baja variabilidad para los LH y EM, mientras que en el río SSP se observa una ligera variación aguas abajo, (Tabla 1). De acuerdo a su composición iónica mayoritaria, las aguas superficiales de los LH y EM son del tipo bicarbonatadas sin primacía de un catión determinado; en tanto en el río SSP los iones predominantes permiten clasificar sus aguas en bicarbonatadas cálcicas (Fig. 2).

Las concentraciones de aniones mayoritarios en los tres cursos de agua estudiados presentan el siguiente orden: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; pero se resalta que en el río SSP la concentración del anión $\text{HCO}_3^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, constituyendo aproximadamente el 98% de los aniones presentes. Respecto a los cationes, en el río SSP se aprecia que $\text{Ca}^{+2} \gg \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$, representando Ca^{+2} y Na^+ el 62.3 y 24.2 % respectivamente del total de cationes. En cuanto a las concentraciones de cationes en LH y en el EM generalmente se encuentra el siguiente orden $\text{Ca}^{+2} \geq \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} = \text{K}^+$.

Datos fisicoquímicos del río Salsipuedes, arroyo Los Hornillos y arroyo El Medio										
Puntos de Muestreo	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	STD	Conductividad (µS/cm)
EMA										
	9,09	12,8	3,6	15,37	3	0,87	70,82	1,97	96,2	147,4
	8,02	11,11	3,33	14,93	3,08	0,92	70,683	3,04	97	152,54
	8,21	7,967	4,24	13,103	3,298	0,803	70,547	2,027	128	150,82
	8,2	9,55	3,41	15,08	3,23	0,74	70,41	2,22	95,4	149,1
	7,84	10,07	3,37	15,98	3,41	1,09	74,2	2,3	134	157,7
	8,24	8,93	3,32	13,95	3,35	1,03	70,22	2,44	118	148,9
EMB										
	8,3	13,13	4,51	16,57	3,51	1,03	70,752	2,7	96,6	153,4
	8,045	14,17	3,34	14,017	3,74	0,862	70,615	2,534	118	151,68
	8,15	8,437	4,129	13,948	3,048	0,889	70,478	2,056	94	149,96
	8	9,83	3,3	15,14	3,26	0,76	70,41	2,27	112	150,5
	8,09	10,68	3,46	16,31	3,58	1,16	78,96	2,44	94	160,8
	8,14	9,15	3,24	13,99	3,39	1,1	70,22	2,49	110	152,2
LHA										
	8,04	6,97	1,67	5,33	0,96	0,71	36,8	1,75	46	57,7
	7,815	8,51	1,57	6,89	1,24	0,61	36,27	2,05	39	75,3
	7,81	6,606	1,875	6,292	1,565	0,909	35,73	1,74	28	76,6
	7,75	6,55	1,15	6,68	1,33	0,43	35,2	1,59	52	77,8
	7,88	6,65	1,37	6,82	1,41	0,87	37,02	1,33	62	80,1
	8,03	5,97	1,25	5,19	1,13	0,41	30,09	1,17	45,2	68,2
LHM										
	7,75	8,007	1,637	6,73	1,15	1,005	36,62	1,7	43,7	74,5
	7,625	7,3	1,49	6,37	1,2	0,77	36,09	2,31	50	75,7
	7,83	6,048	2,26	6,459	1,115	0,82	35,56	2,229	53	77
	7,68	6,32	1,09	6,38	1,28	0,41	40,23	1,46	54	79,2
	7,57	6,94	1,39	7,16	1,43	0,98	37,01	1,33	56	81
	7,99	5,85	1,2	5,02	1,11	0,43	27,59	1,17	38,2	62,6
LHB										
	7,64	6,79	1,6	7,27	1,46	0,79	35,91	1,82	54	76,2
	7,87	6,584	1,9	6,626	1,484	0,73	35,38	1,575	78	77,4
	7,68	6,88	1,29	6,74	1,38	0,44	35,2	1,41	32	76
	7,6	6,92	1,58	7,57	1,55	0,94	39,48	1,27	54	84,8
	8,04	5,71	1,13	4,81	1,1	0,49	30,09	1,25	50	65,1
SSP										
	7,87	12,65	1,56	58,39	8,35	6,39	191,95	5,33	252	411
	7,82	12,88	1,58	54,42	7,98	6,75	187,03	4,6	252	382
	8,14	13,23	2,01	49,87	7,84	6,21	172,26	3,84	194	377
	7,48	14,31	3,5	63,59	9,73	7,45	211,63	8,58	266	453
	8,05	16,79	3,49	78,27	12,15	7,13	251,01	12,55	322	599
	7,8	14,51	1,75	52,36	10,25	3,63	182,4	4,21	242	338
	8,01	21,23	2,86	73,68	11,41	6,44	207,74	7,11	322	450
	8,05	36,65	4,73	94,37	15,62	19,44	306,03	13,07	457	640

Tabla 1: Principales características fisicoquímica de las aguas de los arroyos EM, LH y el río SSP.

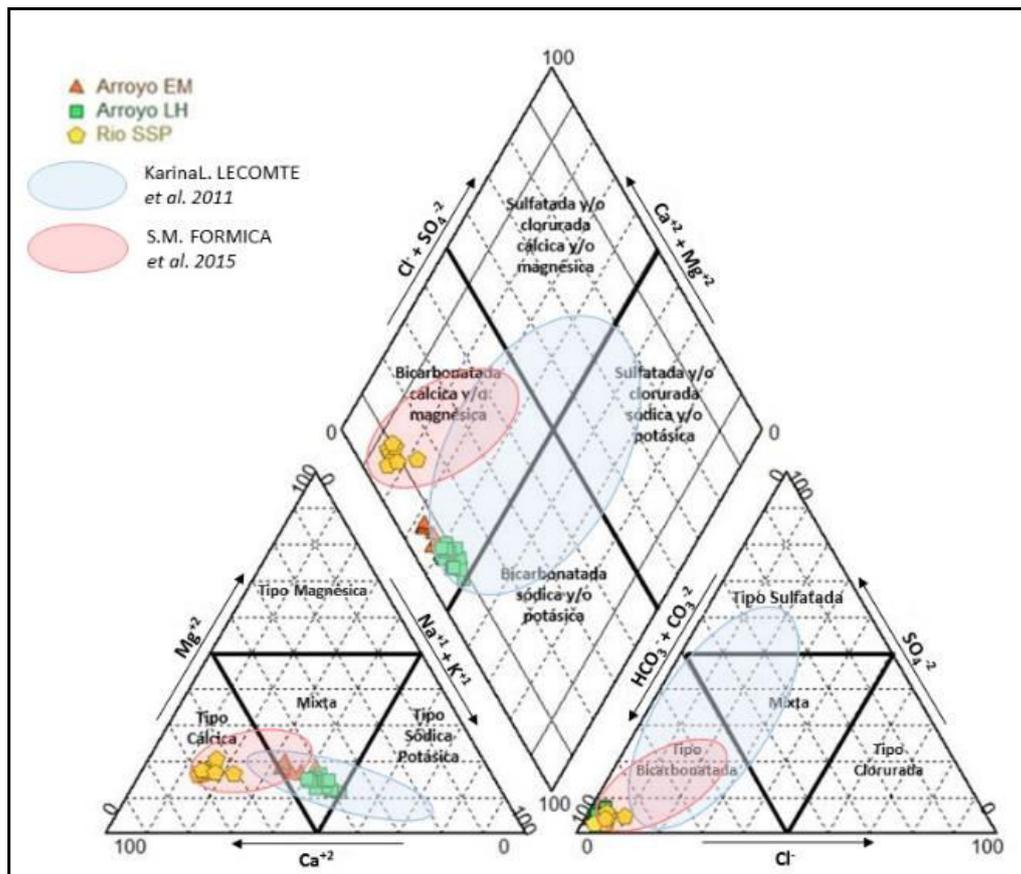


Fig.2: Diagrama de Piper mostrando la hidroquímica de las aguas analizadas

Los valores de pH medidos en todas las campañas indican aguas muy alcalinas en el arroyo EM con un valor promedio de 8.19 y alcalinas en LH (promedio 7.82) y en el río SSP (media: 7,95). En general, las aguas de ríos no contaminados presentan rangos de pH que varían entre 6.5 a 8.5. El pH alcalino de los arroyos de las Sierras Grandes podrían explicarse como una combinación de diferentes procesos, en las regiones montañosas de las Sierras Grandes los pH en el rango ácido se asocian a las precipitaciones mientras que los pH alcalinos se encuentran determinados por los procesos de meteorización mineral [7], en que los ríos reciben no sólo el agua de lluvia sino aportes de escorrentías y del agua subterránea almacenada en fracturas durante largos períodos de tiempo que favorece la disolución/ hidrólisis de los minerales [8] Estos pH alcalinos también suelen reflejar reacciones de fotosíntesis y respiración que consumen protones y aumentan considerablemente la alcalinidad.

Las CE medidas muestran amplias diferencias según el curso de agua analizado, pasando de aguas muy diluidas a diluidas en los arroyos EM y LH y aguas con CE medias en el río SSP. En LH, la CE varía entre 57,7 μ S/cm y 84.8 μ S/cm; para EM el rango varía entre 147.4 y 152.5 μ S/cm mientras que el río SSP presenta un valor mínimo de 338 μ S/cm y un máximo de 640 μ S/cm. Los bajos valores de CE encontrados en EM y LH concuerdan con el hecho de que estos arroyos discurren sobre rocas ígneas o metamórficas poco meteorizadas de las

Sierras Grandes, mientras que en la vertiente oriental de las Sierras Chicas, donde se desarrolla la cuenca del río Salsipuedes, la roca aflorante corresponde principalmente a un complejo metamórfico, que se presenta profundamente meteorizado [10].

Los SDT muestran un comportamiento análogo a las CE; para LH el valor mínimo es de 28 mg/L con un máximo de 78 mg/L, el arroyo el EM presenta un rango que varía entre 94 y 134 mg/l respectivamente, mientras que en el río SSP las concentraciones encontradas fueron entre 194 a 457mg/L. Estos valores hallados coinciden con los encontrados en otros ríos del mundo (500 mg/L) que no se encuentran afectados por contaminación antrópica [8]. La variación en la concentración de los SDT podría encontrar su explicación en las pendientes de las cuencas. Las pendientes medias de LH y EM son de 39,62%, y 47,58% respectivamente, y en el río SSP se encuentran medias entre 10 y 30% en la cuenca alta, disminuyendo de forma abrupta en las llanuras de inundación y en los valles planos (10% al 2%). Comparando los arroyos LH y EM, se aprecia que aun cuando la pendiente general de LH es menor que EM, en ésta última se produce un cambio muy pronunciado en la cuenca media de LH, dando lugar a la acumulación de regolitos y acumulación de flujos (Cortés, sin publicar). Allí el tiempo de contacto agua-sedimento es mayor, posibilitando la meteorización de minerales y la incorporación de solutos al sistema. Este fenómeno se ve más acentuado en el río Salsipuedes que presenta pendientes menores y sus aguas discurren sobre depósitos de arena, sedimentos loésicos y regolitos [11]. Según Wohl (2000) [12], en general los ríos que fluyen sobre rocas sedimentarias o sedimentos muestran valores de CE y SDT dos veces mayores que los ríos que discurren sobre rocas ígneas o metamórficas y esta situación se aprecia claramente en los valores medidos en cada una de las tres cuencas.

Los valores medidos y analizados de los distintos parámetros en este estudio coinciden con los encontrados en otros trabajos que se llevaron a cabo en distintos ríos de montaña de la provincia de Córdoba en parajes cercanos a nuestras áreas de estudio y de características similares, [7,8,13].

4.2. Procesos hidrológicos que controlan la presencia de solutos

En el año 1970 Gibbs, [14] propuso un modelo general que describe la química de los iones mayoritarios en el agua como resultado de los tres procesos hidrológicos principales: meteorización de rocas, evaporación y fuentes atmosféricas. En la Fig. 3 se muestra que las aguas del río SSP se ven influenciadas por procesos de meteorización, mientras que los iones presentes en los arroyos LH y EM provendrían de procesos de meteorización con alguna influencia de las precipitaciones. Estos resultados son similares a los encontrados por S.M. Fórmica 2015, para los ríos Ceballos y Salsipuedes de las sierras chicas.

La meteorización de carbonatos, silicatos y evaporitas aportan Ca^{+2} y Mg^{+2} , mientras que los iones Na^{+} y K^{+} provienen de evaporitas y silicatos. La meteorización de carbonatos y silicatos aporta HCO_3^{-} , mientras que los iones Cl^{-} y SO_4^{-2} provienen de la desintegración de evaporitas [7].

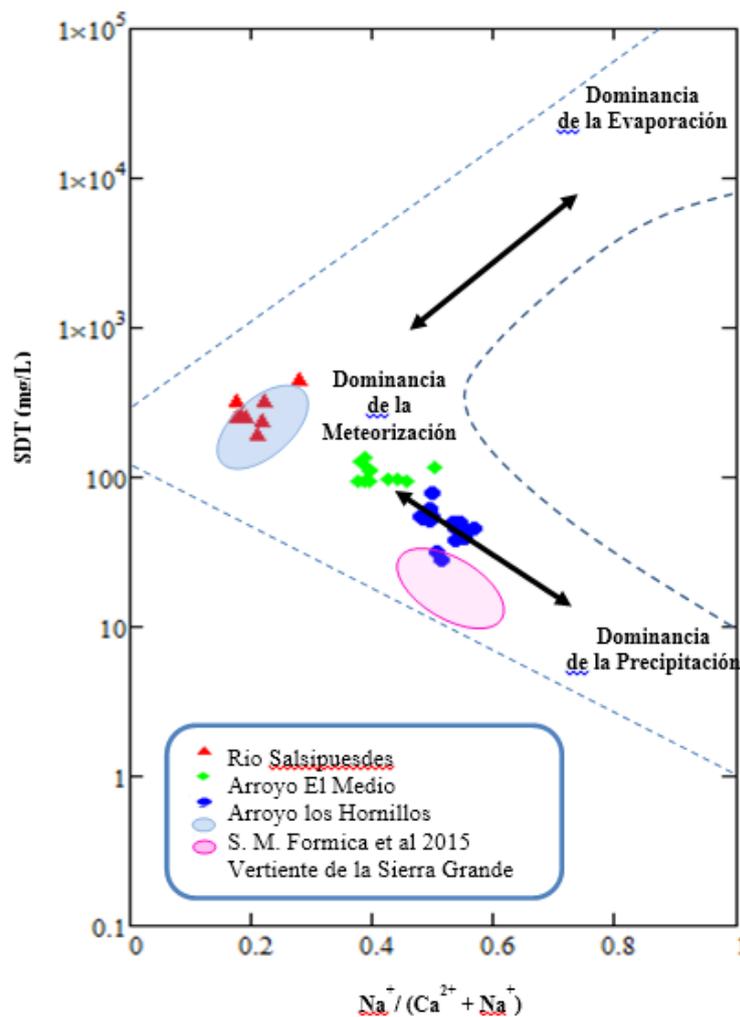


Fig. 3: Diagrama de Gibbs que muestra los procesos hidrológicos dominantes en los cauces estudiados

La Fig. 4 muestra la relación de entre los iones Ca^{+2} y HCO_3^- para los tres cursos de agua estudiados. [7], en un estudio ejecutado en ríos de la zona de las Sierras Grandes, determinó que existe una alta relación entre los bicarbonatos y cationes alcalinos sugiriendo que las fuentes de solutos provendrían de la meteorización de silicatos ((plagioclasa (oligoclasa y andesina), feldespato y mica,)) y la disolución de carbonatos.

Se aprecia que los puntos correspondientes al río SSP coinciden con la recta teórica de la disolución de carbonato de calcio, cobrando sentido ya que en la zona donde discurre el río SSP se encuentra sobre materiales sedimentarios del tipo de la calcita; mientras tanto los puntos correspondientes a LH podrían asociarse a la meteorización de oligoclasas, pero no se puede afirmar nada respecto a EM. Los iones mayoritarios de este arroyo deberían cumplir con la recta de disolución de la muscovita pero no se encontró una relación de iones que fuera significativa, [8,15].

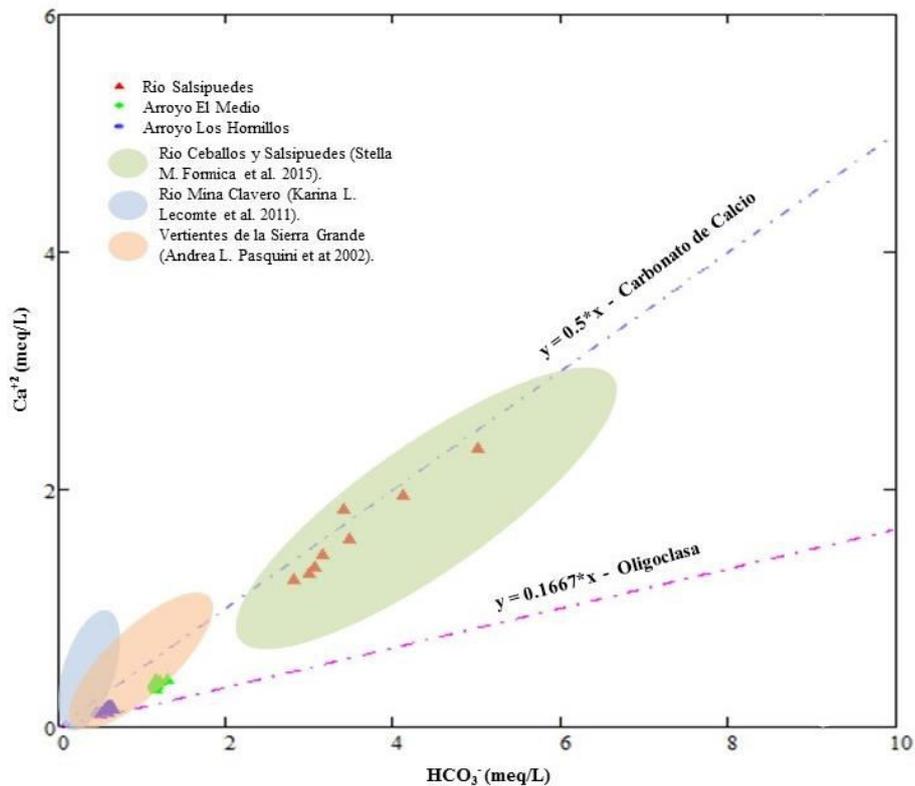


Fig. 4: Relación de iones que muestran el origen de calcio y bicarbonato en las aguas superficiales estudiadas

5. CONCLUSIONES

Los resultados que se encontraron en este estudio se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Las aguas de los ríos y/o arroyos de las Sierras Grandes son más diluidas que las aguas que discurren en las Sierras Chicas, en concordancia con el hecho de que las aguas de las superficiales de la Sierras Grandes fluyen sobre rocas poco meteorizadas, mientras que el río Salsipuedes discurre sobre un complejo metamórfico profundamente meteorizado.
- Los resultados encontrados indicarían que los iones mayoritarios disueltos en los cursos de agua estudiados tienen como fuente natural la meteorización química de los aluminosilicatos de las rocas del basamento con alguna influencia de las precipitaciones, principalmente en LH y EM y la disolución del CaCO_3 presente en mármoles y sedimentos loésico en el río SSP.
- La presencia de los solutos presentes en los ríos de montaña, entre otros factores está determinada por la litología e indirectamente por las rocas dominantes (geomorfología), las cuales se ven afectadas por el tiempo de residencia del agua en la cuenca y el tiempo de interacción agua- roca y/o sedimento.
- Se sugiere continuar trabajando con un modelo fisicoquímico utilizando el programa AQUACHEM y su interfase PHREEQC 2.15 con el objeto de identificar mejor las

reacciones de disolución y precipitación que controlan la presencia de los iones mayoritarios en los arroyos LH y particularmente con el EM.

REFERENCIAS

- [1] Negrel, P, Roy S, Petelet – Giraud, E, Millot R, Brenot A., Long term fluxes of dissolved and suspended matter in the Ebro River basin (Spain). *Journal of Hydrology*. Vol. 342, pp: 249-260, (2007).
- [2] Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., Nonpoint pollution of surface waters with phosphorous and nitrogen. *Ecology Applied*. Vol. 8 (3), pp: 559 -568, (1998).
- [4] Bucker, A; Crespo, P; Frede , HG; Vache, K; Cisneros F; Breuer, L., Identifying controls on water chemistry of tropical cloud forest catchments: combining descriptive approaches and multivariate analysis. *Aquatic Geochemistry*. Vol.16, pp: 127-1498, (2010).
- [5] Welsch D.L., Krol C.N., McDonnell, J.J., Burns, D.A., Topographic controls on the chemistry of surface storm flow. *Hydrologic Process*. Vol.15, pp: 1925-1938, (2001).
- [6] Ovalle, A.R.C., Silva, C.F., Rezende, C.E., Gatts, C.E.N., Suzuki, M.S., Figueiredo, R.O., Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, south-eastern Brazil. *Journal of Hydrology*. Vol 481, pp: 191- 203, (2013).
- [7] Lecomte, K. L., García, M. G., Fórmica, S.M., Depetris, P. J., Influence of geomorphological variables on mountains stream water chemistry (Sierras Pampeanas, Córdoba, Argentina), *Geomorphology*. Vol 110, pp, 195 -202, (2009).
- [8] Lecomte, K. L., García, M. G., Fórmica, S.M., Depetris, P. J., Hidroquímica de ríos de montaña (Sierras de Córdoba, Argentina): Elementos Mayoritarios Disueltos. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*. Vol 18 (1), pp, 43 -62, (2011).
- [9] Capitanelli, R.G. *Geografía Básica de Córdoba*. Córdoba, Argentina. Ed. Boldt: 213-296. (1979).
- [10] Gordillo, C.E., Lencinas, A.N., Sierras Pampeanas de Córdoba y San Luis. II Simposio de Geología. Volumen Y. Academia Nacional de Ciencias, (1979).
- [11] Gargman R.M., Herrero, S.A., Pasquini, A.I., Procesos de meteorización química en una cuenca semiárida de montaña, Río Salsipuedes, Córdoba. *Revista de la Asociación Argentina de Geología Argentina*, Vol. 53 (4), pp: 517-525, (1999).
- [12] Wohl, E., *Mountain Rivers*. Water Resources Monograph 14. American Geophysical Union. Washington, D.C. pp:320, (2000).
- [13] Formica, S.M., Sacchi, G.A., Campodónico, V.A., Pasquini, A.I., Ciocalle, M. A., Modelado de calidad de agua en ríos de montaña con impacto antrópico. Un caso de estudio: Sierra Chica de Córdoba, Argentina. *Revista Internacional de contaminación Ambiental*, Vol. 31(4), pp: 327-341, (2015).
- [14] Gibbs, R.J., Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*. Vol. 170, pp:1088-1090, (1970).
- [15] Pasquini, A.I., Grosso, L., Mangeau, A. , Depetris, P.J., Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: I. Vertientes y arroyos del Batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Revista asociación Geológica Argentina*, Vol. 57, pp: 437-444,

(2002).