

Silicio y flúor en la llanura pampeana argentina

Johanna D Chirkes^{1,2}, Olga S Heredia¹, Alicia Fernández Cirelli²

¹Facultad de Agronomía – Universidad de Buenos Aires, ²Instituto de Investigaciones en producción animal (INPA-UBA-CONICET)

Email: chirkes@agro.uba.ar

RESUMEN: Las principales fuentes de sílice disuelta en las aguas son la meteorización del cuarzo, de la sílice amorfa y de los aluminosilicatos minerales. Por otro lado, los fluoruros se liberan en el medio ambiente de manera natural a través de la meteorización y disolución de minerales, las emisiones de volcanes y los aerosoles marinos. También se liberan a través de la elaboración de minerales de fosfato, la producción y uso de fertilizantes fosfatados, la fabricación de vidrio, ladrillos y cerámica. Como objetivo se planteó caracterizar las aguas superficiales y subterráneas de la llanura pampeana argentina en los elementos silicio y flúor ya que del primero hay muy poca información y se desconoce la relación con el flúor. Se tomaron muestras de 38 sitios en total de los cuales son de agua superficial, agua de bomba manual, molino, y freáticos en distintas localidades de la llanura pampeana. Para todas las muestras se analizaron silicio (Si) (colorimetría), flúor (F) y pH (potenciometría) y conductividad eléctrica (CE) (conductimetría). En las aguas superficiales el rango de variación para Si fue de 6.15 a 31.5 mg/L, para las subterráneas fue de 19.2 a 46.22 mg/L. En F los valores variaron entre 0.11 a 0.72 mg/L en aguas superficiales y en las subterráneas fue de 0.1 a 3.26 mg/L. En las muestras subterráneas hubo correlación positiva y significativa entre el sílice y la CE lo que indicaría un aporte del silicio a la salinidad del agua y existió una tendencia negativa entre el Si y el pH. En las muestras superficiales se encontró una correlación significativa y negativa entre el flúor y la CE, existiendo una tendencia negativa entre el sílice y el pH (al igual que en las muestras subsuperficiales) mientras que la tendencia es positiva entre el flúor y el pH. En todas las muestras, el pH resultó alcalino o ligeramente alcalino. En la mayoría de las muestras superficiales la CE superó los 3,5 dS/m y en la mayoría de las subterráneas la CE no superó los 2 dS/m. Del total de las muestras de aguas subterráneas, el 88% tiene deficiencias de flúor para consumo humano, el 4 % tiene valores admisibles y el 8% tiene. Respecto del silicio tienen un alto contenido de este elemento.

INTRODUCCIÓN

En aguas naturales así como en la solución del suelo el silicio (Si) está en solución como ácido silícico (H_4SiO_4) con concentraciones normales que van desde 0,1 a 0,6 mM (Liang et al., 2007). Las principales fuentes de sílice disuelta en las aguas son la meteorización del cuarzo, de la sílice amorfa y de los aluminosilicatos minerales.

A pesar que el cuarzo es un constituyente mayoritario en las rocas, no controla la concentración de Si en solución debido a que su cinética de disolución es muy lenta. El cuarzo es soluble a altas temperaturas y a pH mayores de 9, siendo la principal especie presente por debajo de este pH, el ácido silícico no disociado (Miretzky et al. 2001). Stumm y Wollast (1990) también encontraron que alrededor del 45% del total de la carga disuelta de silicio de los ríos del planeta, proviene de la meteorización de minerales silicatos.

Grandes cantidades de ácido silícico, derivados de la meteorización de minerales primarios silicatados continentales, son incluidas en el ciclo de la vegetación terrestre a través de la incorporación del silicio presente en la solución del suelo, los preconcentran y finalmente precipitan de forma sílice amorfa hidratada (llamados fitolitos) (Engström et al., 2010). Después de la muerte de la planta o durante la caída de hojas de otoño en bosques, la sílice es devuelta al suelo.

Debido a la abundancia del Si en la corteza terrestre, estos compuestos son los componentes mayoritarios del material en suspensión derivado de los procesos de meteorización. Por lo tanto, la concentración de Si en solución depende del tipo de agua, de la geomorfología de la zona, del clima, y está controlada por los procesos de meteorización, utilización biológica y reciclado (Miretzky, 2001).

El estudio realizado por Martínez y Osterrieth (1999) en aguas subterráneas del acuífero Pampeano del sudeste bonaerense determinó que posee altas concentraciones de sílice. Un análisis efectuado sobre más de 530 muestras mostró un predominio (en un 80%) de aguas con concentraciones entre 50 y 70 mg/l. Miretzky et al. (2001) encontraron en aguas subterráneas valores similares de concentraciones de sílice disuelta, en promedio 62,2 ppm. Estos altos valores indican la activa degradación de minerales silicatados o la disolución de sílice amorfa presente en vidrio volcánico o sílice biogénica. En contraste, la concentración de sílice disuelta en el arroyo es de alrededor de 10 ppm y en la laguna menos de 5 ppm.

El agua, al ingresar a la zona no saturada, se carga de iones y esto determina su composición. Hay elementos reactivos, que se moverán lentamente a través del suelo como el fósforo (Heredia y Fernández Cirelli, 2007) cuyo movimiento está afectado por procesos de sorción y desorción. Otros en cambio, no reactivos como los nitratos y cloruros, se moverán en función a su solubilidad y recarga de agua al acuífero.

Respecto del flúor (F), la presencia del mismo de origen geológico en agua subterráneas está controlado principalmente por cuatro factores: i) la fuente primaria; ii) los procesos de movilización y retención en la interfase sólido- agua; iii) el transporte en la solución; y vi) la concentración en aguas subterráneas bajo condiciones áridas o semiáridas (Nicolli, 2012). La alta salinidad con la presencia de concentraciones excesivas de F en agua de riego impone una fuerte limitación en la producción agrícola en la región. La alta salinidad en aguas acompañado de altas concentraciones de aniones potencialmente tóxicos pueden poner en riesgo el consumo animal y podrían afectar la calidad de la carne y la leche. (Nicolli, 2012). Este ión es un micronutriente acumulable en humanos, plantas y animales, el que desde el punto de vista de la nutrición humana es un oligoelemento esencial para la formación de huesos y dientes. Sin embargo en concentraciones excesivas la intoxicación crónica por fluoruros resulta un problema de la salud mundial y es una cuestión endémica en áreas donde las concentraciones en agua de consumo superan el límite establecido en 1,5 mg/L por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 1995). En Argentina, la mayor parte de la llanura Chaco-Pampeana presenta zonaciones con F elevado en las aguas subterráneas. En las

cuencas aluviales, los tenores de flúor en el recurso hídrico dependen de la litología en las zonas saturadas y no saturadas del acuífero, de la porosidad de los materiales, de la velocidad de la corriente y la concentración de iones hidrógeno, sodio y calcio. La posibilidad de elevadas concentraciones de F se incrementa en aguas alcalinas y a temperatura más elevada (Espósito, 2009).

Como objetivo se planteó caracterizar las aguas superficiales y subterráneas de la llanura pampeana argentina mediante los parámetros silicio y flúor ya que del primero hay muy poca información y se desconoce su relación con el flúor.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras de agua de 38 sitios de los cuales 13 fueron de agua superficial, 11 de agua de bomba, 9 de molino, y 5 de freáticos en distintas localidades de la llanura pampeana (en la provincia de Córdoba, Manfredi y Capilla del Monte en Santa Fé, Las Rosas, en La Pampa, Intendente Alvear, en Buenos Aires, 25 de Mayo, Trenque Lauquen, Pergamino, Ferré, Balcarce, Las Armas y Santa Lucía) (Figura 1). Para todas las muestras se analizaron silicio soluble que se cuantificó con las metodologías de Govett (1961) (procedimiento amarillo del ácido silicomolibdico) y de Weaver et. al. (1968) (procedimiento azul del ácido silicomolibdico), flúor y pH (potenciometría) y conductividad eléctrica (CE) (conductimetría) (Sparks, 1996). Todas las muestras corresponden al acuífero pampeano en la provincia de Buenos Aires y Santa Fe. Mientras que en la de Córdoba y Entre Ríos son el Obispo Trejo y el Hernandarias. Estas últimas fueron excluidas del análisis estadístico por pertenecer a otras formaciones acuíferas como así también las muestras de La Pampa.

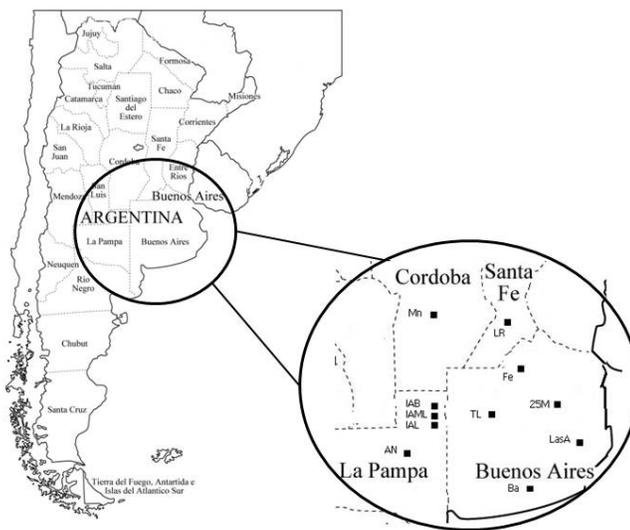


Figura 1. Se observa la zona de muestreo. Los puntos representan las principales zonas muestreadas.

En la figura 2, puede observarse la metodología de toma de muestra superficial.



Figura 2. Muestreo de agua superficial.

Se realizaron análisis de correlación (Pearson) (Di Rienzo, 2010 Infostat).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las tablas 1 y 2 se observan los valores mínimos, medio y máximos de las muestras subterráneas y superficiales. En las aguas superficiales el rango de variación para el silicio fue de 6.15 a 31.5 mg/L y para las subterráneas fue de 19.0 a 46.6 mg/L. Para el flúor los valores variaron entre 0.11 a 0.72 mg/L en aguas superficiales y en las subterráneas fue de 0.1 a 3.26 mg/L. En general puede decirse que las aguas subterráneas se encuentran más enriquecidas en estos elementos que las superficiales, esto posiblemente se deba a que la zona no saturada (ZNS) este aportándole estos elementos al agua mientras se mueve a través del perfil.

Tabla 1. Valores mínimos medios y máximos de muestras de agua subterráneas

Subterráneas	Mín.	Medio	Máximo
Si (ppm)	19.2	29.75	46.22
pH	6.78	7.59	9.02
CE (dS/m)	0.31	1.28	4.77
Flúor (ppm)	0.15	0.60	3.26

Tabla 2. Valores mínimos medios y máximos de muestras de agua superficiales

Superficiales	Mín.	Medio	Máximo
Si (ppm)	6.15	17.78	31.48
pH	6.24	7.79	8.8
CE (dS/m)	0.32	3.23	4.86
Flúor (ppm)	0.11	0.44	0.66

En las tablas 3 y 4 se observan los coeficientes de correlación entre las distintas variables, tomando en cuentas los valores que están por debajo de la diagonal 1.

Tabla 3. Correlaciones entre las variables de las aguas subterráneas (n: 25)

	Si ppm	pH	CE dS/m	Flúor (ppm)
Si ppm	1,00	0,15	0,02	0,30
pH	-0,30	1,00	0,78	0,86
CE dS/m	0,47	-0,06	1,00	0,73
Flúor (ppm)	-0,22	-0,04	-0,07	1,00

Leyenda: en negrita *p<0.1, **p< 0.05

En las muestras subterráneas hubo correlación positiva y significativa entre el sílice y la CE lo que indicaría un aporte del silicio a la salinidad del agua. Existió una tendencia negativa entre el Si y el pH.

Tabla 4. Correlaciones entre las variables de las aguas superficiales (n: 13)

	Si ppm	pH	CE dS/m	Flúor (ppm)
Si ppm	1,00	0,07	0,51	0,30
pH	-0,52	1,00	0,59	0,09
CE dS/m	-0,20	-0,17	1,00	0,00
Flúor (ppm)	-0,31	0,49	-0,77	1,00

Leyenda: en negrita *p<0.1, ** p< 0.05

En las muestras superficiales se encontró una correlación significativa y negativa entre el flúor y la CE, existiendo una tendencia negativa entre el sílice y el pH (al igual que en las muestras subsuperficiales) mientras que la tendencia es positiva entre el flúor y el pH. Esto es contrario a lo que sucede en suelos, ya que en los mismos al aumentar el pH aumenta el contenido de Si (Korndörfer et. al., 2004 y Lindsay, 1979).

En términos generales se puede observar que el comportamiento químico de las aguas subterráneas difiere de las superficiales, esto podría deberse a que el movimiento del agua dentro de la ZNS cambia su comportamiento pudiendo producirse solubilizaciones o precipitaciones de componentes que influyen en el mismo. Estos datos son

preliminares, se sigue el estudio del resto de los componentes del agua por lo que en el corto plazo se podrá determinar que procesos modifican la composición del agua subterránea.

En todas las muestras, el pH resultó alcalino o ligeramente alcalino. En la mayoría de las muestras superficiales la CE superó los 3,5 dS/m y en la mayoría de las subterráneas la CE no superó los 2 dS/m, por lo que las superficiales están más mineralizadas.

Del total de las muestras de aguas subterráneas, el 88% tiene deficiencias de flúor para consumo humano (valores inferiores a 0.8 mg/L, CAA), el 4 % tiene valores admisibles (0.8-1.5 mg/L) y el 8% tiene exceso (> 2 mg/L). Respecto del consumo animal las muestras con valores mayores a 2mg/L son peligrosas no encontrándose en las muestras analizadas valores que produzcan desgaste de dientes (mayores a 5mg/L) (Sainato, 2006).

Desde el punto de vista ambiental y basándonos en los valores encontrados por Martínez y Osterrieth (1999) los valores de Si de las muestras analizadas serían elevados. No existe información precisa en ningún trabajo científico que clasifique los valores de silicio en agua en bajo, medio y alto. Fernández Cirelli ha trabajado en este tema durante varios años, pero no existe una clasificación estipulada para valores de silicio en agua.

CONCLUSIONES

En las muestras subterráneas hubo correlación positiva y significativa entre el sílice y la CE lo que indicaría un aporte del silicio a la salinidad del agua y existió una tendencia negativa entre el Si y el pH.

En las muestras superficiales se encontró una correlación significativa y negativa entre el flúor y la CE, existiendo una tendencia negativa entre el sílice y el pH (al igual que en las muestras subsuperficiales) mientras que la tendencia es positiva entre el flúor y el pH. Esto es contrario a lo que sucede en suelos, ya que en los mismos al aumentar el pH aumenta el contenido de Si.

Del total de las muestras de aguas subterráneas, el 88% tiene deficiencias de flúor para consumo humano (valores inferiores a 0.8 mg/L, CAA), el 4 % tiene valores admisibles (0.8-1.5 mg/L) y el 8% tiene exceso (> 2 mg/L).

BIBLIOGRAFÍA

ANMAT. Código Alimentario Argentino (CAA). Capítulo XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada.

Di Rienzo J.A., Casanoves F., Balzarini M.G., Gonzalez L., Tablada M., Robledo C.W. InfoStat versión 2010. Grupo InfoStat,

FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.

- Engström E., I. Rodushkin, J. Ingri, D.C. Baxter, F. Ecke, H. Österlund, B. Öhlander. 2010. Temporal isotopic variations of dissolved silicon in a pristine boreal river. *Chemical Geology* 271 : 142–152.
- Espósito M., Blanco M del C, Sequeira M., Paolini J.D., y Amiotti N. 2009. Flúor en aguas freáticas : variabilidad espacio-temporal y zonas de riesgo en la cuenca del arroyo El Divisorio, Argentina. III Taller sobre Arsénico en Aguas del VI Congreso Argentino de Hidrogeología. Santa Rosa, La Pampa
- Heredia O. S. & A. Fernández Cirelli. 2007. Environmental risks of increasing phosphorus addition in relation to soil sorption capacity. *Geoderma* 137: 426-431.
- Heredia O. S. & A. Fernández Cirelli. 2008. Groundwater chemical pollution risk: assessment through a soil attenuation index. *Environ Geol* 53:1345–1351
- Korndörfer G. H., Pereira H. S y Nolla A. 2004. Análise de silício: solo, planta e fertilizante. Grupo de pesquisa “Silício na agricultura” Boletim técnico nº 3. 23pp.
- Liang Y, Wanchun Sun, Yong-Guan Zhu, Peter Christie. 2007 Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: A review. *Environmental Pollution* 147 422-428.
- Lindsay W. L. 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley-Interscience Publication. 449pp.
- Martínez D. & M Osterrieth. 1999. Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilia. *Hidrología subterránea*. Tineo, A. Serie de Correlación Geológica 13: 241-250
- Miretzky P. 2001. Procesos geoquímicos en la Cuenca baja del río Salado, provincia de Buenos Aires. Tesis doctoral (FECN-UBA) 283 pp.
- Miretzky P., V. Conzonno, A. Fernández Cirelli. 2001. Geochemical processes controlling silica concentrations in groundwaters of the Salado River drainage basin, Argentina. *Journal of Geochemical Exploration* 73 155-166.
- Nicolli Hugo B, Jochen Bundschuh, María del C. Blanco, Ofelia C. Tujchneider Héctor O. Panarello, Cristina Dapeña, Jorge E. Rusansky. 2012. Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. *Science of the Total Environment* 429: 36–56.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). 1995. Guías para la calidad de agua potable. 2da Edición. Vol 1. Recomendaciones. Ginebra. 43-45 p.
- Sainato, C; Galindo, G y Heredia O. Agua subterránea, exploración y utilización agropecuaria. 1era edición. Ed: Facultad Agronomía. 2006. 136 pp.
- Sparks. D.L. 1996. Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods, 677 p.
- Stumm, W. y R. Wollast . 1990. Coordination chemistry of the weathering. *Rev. Geophysics* 28:53-69.