Ecología Austral 15:59-71. Junio 2005
Asociación Argentina de Ecología

Características físico-químicas, capacidad buffer y establecimiento de la linea base ambiental del Río Grande, San Luis, Argentina

MARCELA A GARBAGNATI, PATRICIA S GONZÁLEZ, ROSA I ANTÓN & MIGUEL A MALLEA ✉

Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional de San Luis, San Luis. Argentina

RESUMEN. Los objetivos del trabajo fueron la caracterización físico-química, el estudio de la capacidad buffer y el establecimiento de la línea base ambiental del Río Grande, San Luis, Argentina. Los parámetros físico-químicos se obtuvieron en tres zonas de muestreo (RG1, RG2 y RG3) durante los años 1997, 1998 y 1999. Los valores encontrados para los diferentes parámetros analizados (indicando valores del rango para cada caso) fueron: conductividad 213.14 – 158.48 uS/cm; dureza 115.51 – 103. 65 mg/L $CaCO_3$; alcalinidad total 131.61 – 82.28 mg/L $CaCO_3$; pH de 7.78 – 7.67; Na 26.46 – 16.08 mg/L; Ca 36.62 - 31.91 mg/L; Mg 5.83 - 5.80 mg/L; HCO_3^- 151.47 – 94.70 mg/L; $SO_4^=$ 14.41- 12.83 mg/L; Cl^- 29.87 – 27.59 mg/L; NO_3^- 0.43 – 0.27 mg/L; PO_4^{3-} 25.65 – 10.31 µg/L; DQO 3.58 – 4.05 mg/L O_2. El agua presentó una excelente calidad para diversos usos, como recreación, vida acuática y bebida humana; con los valores de los parámetros analizados no sobrepasando, en ningún caso, los recomendados por los organismos internacionales (EPA 2002). Los parámetros analizados no presentaron diferencias significativas con respecto a las épocas de muestreo (de lluvia y de sequía), pero sí en los valores de conductividad y DQO ($P < 0.05$). El agua, de acuerdo a los iones mayoritarios, se clasifica como bicarbonatada cálcica. El principal responsable del equilibrio ácido base es el HCO_3^-. Se calcularon los valores de índice buffer para distintos valores de pH. La baja concentración de bicarbonato evidencia la escasa capacidad buffer del sistema que implica una elevada vulnerabilidad intrínseca. Esta caracterización físico-química se considera como la 'condición ambiental base del sistema', debido a la escasa influencia antropogénica y a la constancia de las concentraciones obtenidas en los parámetros analizados.

[Palabras clave: calidad de agua, índice buffer]

ABSTRACT. Physicochemical characteristics, buffer capacity and determination of the environmental base line of the River Grande, San Luis, Argentina: The purposes of the study were to determinate the physicochemical characteristics of the River Grande (Province of San Luis, Argentina), study its buffer capacity and establish the environmental base line. Physicochemical parameters were obtained in three sample areas (RG1, RG2 and RG3) during 1997, 1998 and 1999. The values found for the different parameters were (rate values for each case are indicated): conductivity 213. 14 – 158. 47 uS/cm; hardness 115.51 – 103.65 mg/L $CaCO_3$; total alkalinity 131.61 – 82.28 mg/L $CaCO_3$; pH of 7.78 – 7.67; Na 26.46 – 16.08 mg/L; Ca 36.62 – 31.91 mg/L; Mg 5.83 – 5.80 mg/L; HCO_3^- 151.47 – 94.70 mg/L; $SO_4^=$ 14.41 – 12.83 mg/L; Cl^- 29.87 – 27.59 mg/L; NO_3^- 0.43 – 0.27 mg/L; PO_4^{3-} 25.65 – 10.31 ppb; DQO 358 – 4.05 mg/L O_2. Results suggest that the analyzed water is adequate for various uses, such as recreational, aquatic life and human consumption; the values of the analyzed parameters did not exceed, in any case, the values recommended by international entities. The different analyzed parameters did not show significant differences in relation to sample seasons (rainy and dry) but to conductivity and DQO ($P < 0.05$). According to its main

✉ Fac. de Química, Bioquímica y Farmacia. Univ. Nacional de San Luis. Chacabuco y Pedernera. 5700 San Luis. Argentina. TE 02652425385.
mmallea@unsl.edu.ar

Recibido: 14 de octubre de 2003; Fin de arbitraje: 10 de diciembre de 2003; Revisión recibida: 12 de abril de 2004; Segunda revisión recibida: 14 de junio de 2004; Aceptado: 28 de julio de 2004

ions, the water can be classified as containing calcium bicarbonate, being HCO_3^- the main responsible for the base acid equilibrium. The values of buffer index for different pH values were calculated. The low bicarbonate concentration shows the limited buffer capacity of the system which in turn involves a high intrinsic vulnerability. This physicochemical characterization is considered as the 'base environmental condition of the system' due to the limited anthropogenic influence and the constant concentrations obtained in the analyzed parameters.

[Keywords: water quality, buffer index]

INTRODUCCIÓN

El establecimiento de la calidad química del agua se basa en su comparación con indicadores comunes de acuerdo con los requerimientos de uso de dicha agua. Sin embargo, cuando se trata de gestionar un acuífero de forma sostenible, es necesario tener en cuenta la tendencia en la evolución de la calidad del agua y, en caso necesario, tomar medidas para frenar dicha tendencia e incluso invertirla. Para ello es necesario tener la referencia de la calidad inicial o natural, que constituye el objetivo a alcanzar. Asimismo, cuando se desea realizar un monitoreo de aguas superficiales o subterráneas es necesario definir el 'punto de partida' contra el cual se compararán los valores de los diferentes parámetros que serán controlados o seguidos durante el monitoreo, y esto impone en primer término contar con al menos una zona en la cual el sistema en estudio se presente con la calidad natural o en su estado natural prístino tal que sirva para el establecimiento de la línea base. De la misma forma, ante un acuífero contaminado las medidas a adoptar tendrán como objetivo el recuperar dicha calidad de referencia o calidad de base. Así pues, el establecer la línea de base o de referencia de la calidad natural del agua, es un elemento estratégico fundamental para la gestión sostenible del recurso (CEC, Commission of European Communities, com. pública).

Una de las principales dificultades con la que se encuentran los investigadores, sobre todo los de países altamente desarrollados, es la imposibilidad de contar con este tipo de zonas. Este punto podría ser subsanado si se dispone de la suficiente información histórica, que permita el establecimiento de esta línea base y, a partir de esta información, diseñar acciones tendientes a corregir las causas de la creciente contaminación de los distintos sistemas. Como en la República Argentina, y sobre todo en la provincia de San Luis, existen todavía zonas en las cuales no se visualiza una modificación marcada debida a la acción antropogénica, y atendiendo a la importancia del establecimiento de la denominada 'condición ambiental base', este grupo de investigación ha priorizado la realización de estudios de caracterización de sistemas hídricos en los que pueda determinarse la calidad natural como objetivo fundamental.

El conocimiento del punto de partida permitirá el diseño de redes de monitoreo, realizando una vigilancia de la calidad del agua, de manera tal de colaborar con el uso sostenible del recurso. Si bien no hemos encontrado referencias bibliográficas que informen como proceder para establecer esta 'línea base' o 'fondo químico', existe información en la cual se menciona que este tipo de estudios se basa en la distribución estadística de indicadores comunes, tanto de elementos mayoritarios como minoritarios (UNESCO, com. pública). Es importante recalcar que la línea base no incorpora la medición de las descargas industriales porque la ubicación de las estaciones esta establecida con el objetivo de medir la calidad de las aguas y sedimentos naturales. El seguimiento de los contaminantes emitidos por las actividades humanas especificas y la localización de focos de contaminación se puede hacer mediante monitoreos puntuales en sitios estratégicos, especialmente en los puntos de descargas industriales y domiciliares.

Para determinar la calidad del agua se deben estudiar las características físico-químicas de la misma. El agua superficial está influenciada por la composición de los terrenos que atraviesa, de la misma forma que las características químicas de las aguas subterráneas están muy influenciadas por el sistema de flujo y por la litología del acuífero. El agua en su transito

por diferentes zonas sufre una serie de procesos modificadores de su química (intercambio iónico con arcillas que aumentan su contenido en sodio y reducen el de calcio y/o magnesio, hidrólisis de silicatos con precipitación de SiO_2 y neoformación de arcillas, precipitación de carbonatos que disminuyen el contenido en calcio y magnesio, mezcla de aguas de distintos tipos, afluentes, reducción de sulfatos, etc.), que se traducen en general en modificaciones del pH, del contenido de alcalinotérreos, de SiO_2 y de los sólidos totales disueltos (Moreno de Guerra & López Vera 1979).

Las partículas en suspensión o la turbidez en el agua son producto de la contaminación que se puede definir como la presencia en un medio gaseoso, liquido o sólido de cuerpos extraños a la naturaleza del mismo, siendo su presencia inadecuada o perjudicial para el fin a que va destinado. El origen de esta contaminación es muy variado, y de forma muy breve podemos clasificarlo como: aérea (atmósfera), acuática (hidrosfera), terrestre (edafósfera) y de los seres vivos (biosfera).

Una de los parámetros importantes a estudiar, debido a las interacciones con varios procesos que ocurren en un medio acuoso, es la alcalinidad, que según Rodríguez–Mellado & Marin Galvin (1999), es la capacidad neutralizante de un sistema acuoso en el caso de que el punto final de la valoración ácido-base coincidiese con el punto de equivalencia del anhídrido carbónico. Dado que la alcalinidad de aguas superficiales está determinada generalmente por el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, ésta se toma como un indicador de dichas especies iónicas. No obstante, algunas sales de ácidos débiles como boratos, silicatos, nitratos y fosfatos pueden también contribuir a la alcalinidad cuando están presentes. El bicarbonato constituye la forma química de mayor contribución a la alcalinidad. Dicha especie iónica es particularmente importante cuando hay gran actividad fotosintética de algas o cuando hay descargas industriales en un cuerpo de agua. La alcalinidad no sólo representa el principal sistema amortiguador del agua dulce, sino que también desempeña un rol principal en la productividad de cuerpos de agua naturales, sirviendo como una fuente de reserva para la fotosíntesis. Históricamente, la alcalinidad ha sido utilizada como un indicador de la productividad de lagos y ríos caudalosos, donde niveles de alcalinidad altos indicarían una productividad alta y viceversa (Margalef 1993). Dicha correlación se debe, en parte, a que la disponibilidad del carbono es mayor a mayor alcalinidad, y también al hecho de que las rocas sedimentarias que contienen carbonatos a menudo contienen también concentraciones relativamente altas de nitrógeno y fósforo (en comparación con el granito, otras rocas ígneas y regiones donde el lecho rocoso ha sido desgastado y lavado, los cuales generalmente contienen bajas concentraciones de estos dos nutrientes limitantes y del $CaCO_3$).

La alcalinidad tiene interacciones importantes con los procesos de fotosíntesis y respiración celular; en realidad estos procesos en un medio acuoso se hallan esencialmente dominados por el uso y producción de dióxido de carbono. De acuerdo a Rodríguez–Mellado & Marin Galvin a un pH comprendido entre 6.5 y 8.5 la inclusión de fósforo y nitrógeno en la ecuación general para la fotosíntesis y la respiración (Fórmula de Redfield) tiene una escasa influencia sobre el valor de pH, ya que el dióxido de carbono regirá de forma dominante el efecto ácido-base. Si el bicarbonato es la especie mayoritaria, el consumo de anhídrido carbónico implicaría un aumento de pH, y sería independiente de que el carbono consumido por el fitoplancton se encontrase como dióxido, carbonato o bicarbonato. Lo que indudablemente ocurre es que la magnitud de la variación estaría influida por la fuente de nitrógeno disponible; tanto es así que cuando la fuente de nitrógeno es nitrato, la alcalinidad del agua aumentará a razón de 0.16 equivalentes por mol de carbonato fijado, y cuando la fuente de nitrógeno es amonio, la alcalinidad del agua disminuirá a razón de 1.14 equivalentes por mol de carbonato fijado. Es decir, que si la actividad fotosintética consume nitratos implicaría un mayor aumento de alcalinidad que si se realizara consumiendo amoniaco. Para el caso de los otros procesos microbiológicos, como son la reducción de sulfatos, la fijación de nitrógeno atmosférico, la nitrificación y desnitrificación y la metanogénesis, también tienen influencia sobre el equilibrio ácido- base, tanto es así que la alcalinidad se incrementará a razón de dos equivalentes por mol de sulfato reducido; de 0.13 equivalentes por mol de

nitrógeno fijado y de un equivalente por mol de nitrato reducido; o bien habría una disminución de la alcalinidad en razón de dos equivalentes por mol de amonio oxidado. Los carbonatos y bicarbonatos presentes en el agua dulce se originan generalmente del desgaste y disolución de rocas en la cuenca que contienen carbonatos tales como la piedra caliza. A pesar de que la piedra caliza no es muy soluble en agua pura, su disolución es promovida por la presencia de CO_2 disuelto en el agua (CO_2 atmosférico o CO_2 generado en sedimentos ricos en materia orgánica). El CO_2 reacciona con el agua para generar pequeñas cantidades de ácido carbónico, el cual disuelve entonces las rocas de carbonato en la cuenca, lo que a su vez contribuye a la alcalinidad del agua. Ríos y lagos ubicados en regiones donde abundan las calizas presentan una alcalinidad alta, al igual que una capacidad amortiguadora elevada. En regiones donde el lecho rocoso está compuesto mayormente de granito y otras rocas ígneas pobres en carbonatos, generalmente encontramos lagos y corrientes con una alcalinidad baja y una pobre capacidad amortiguadora. Dichos cuerpos de agua son a menudo más susceptibles o presentarían una vulnerabilidad específica elevada al impacto de la lluvia ácida. Otras zonas donde encontramos lagos y corrientes con baja alcalinidad son los que se encuentran en áreas que reciben una precipitación abundante. En dichas áreas, la mayoría de los carbonatos expuestos y disponibles son disueltos y o lavados a lo largo del tiempo.

La capacidad amortiguadora de un sistema es factible de medirse mediante el cálculo del índice buffer (β) (Butler 1964), el cual matemáticamente esta definido por la siguiente expresión: $\beta = \pm (\delta C / \delta pH)$; donde C es la molaridad de ácido o base fuerte necesaria para producir una modificación del pH en una unidad. Indudablemente, el sistema carbonato bicarbonato es quien regula el pH de tal forma que pequeñas variaciones en la concentración de carbonato/bicarbonato no afectan el valor del mismo. A la capacidad buffer que relaciona el pH y la alcalinidad, se puede asociar a la vulnerabilidad intrínseca que posee esta agua con referencia a los cambios de pH; además se puede relacionar con la vulnerabilidad específica, toda vez que se calcule la cantidad de ácido o base necesaria para romper ese equilibrio y afectar de alguna forma los demás parámetros comprometidos en la calidad físico-química del agua. Esta cantidad de ácido o base puede asemejarse a la cantidad o volumen de un vuelco sobre el cauce natural de un efluente industrial o cloacal. La capacidad reguladora para ácido carbónico, diprótico, tiene la siguiente expresión:

$$\beta = 2.303\,[H^+] + K_w/[H^+] + [\,C\,K_{a1}\,[H^+]\,/\,(K_{a1} + [H^+])^2\,] + [\,C\,K_{a2}\,[H^+]\,/(K_{a2} + [H^+])^2]$$

donde **C** es la concentración analítica (HCO_3^-; $CO_3^=$; H_2CO_3) y Ka_1, Ka_2 las constantes de protólisis del ácido carbónico.

En cuanto al concepto de vulnerabilidad, son muchos los autores que utilizan el término, sobre todo en estudios de aguas subterráneas. Vrba & Zaporozec (1994) definen a la vulnerabilidad como una propiedad intrínseca del sistema de agua subterránea que depende de la sensibilidad del mismo a los impactos humanos y/o naturales. Custodio (1995) menciona que la vulnerabilidad a la polución expresa la incapacidad del sistema para absorber las alteraciones, tanto naturales como artificiales. Estos autores incluyen en estas definiciones tanto al sistema subterráneo como a los contaminantes y dentro de estos a los artificiales y naturales. Según Foster & Hirata (1991), la vulnerabilidad del acuífero a la contaminación representa su sensibilidad para ser adversamente afectado por una carga contaminante impuesta, haciéndose referencia a una contaminación de origen artificial solamente. Carbonell (1993) define la vulnerabilidad a la contaminación, como la tendencia de los contaminantes a localizarse en el sistema de agua subterránea luego de ser introducidos por encima del acuífero más somero. En este caso el autor considera solamente la acción de los contaminantes. EPA (1991) hace referencia a la vulnerabilidad subterránea respecto a un plaguicida como la facilidad con que un contaminante aplicado en la superficie puede alcanzar al acuífero en función de las prácticas agrícolas empleadas, las características del plaguicida y la susceptibilidad hidrogeológica. Esta definición incorpora, además de las condiciones del medio, las propiedades del contaminante y las prácticas de cultivo. Es importante mencionar que el otro concepto asociado a la vulnerabilidad es el de riesgo a la contamina-

ción, aunque este también genera diferencias en su definición, tanto es así que algunos autores definen al riesgo como el peligro que presentan algunos cursos de agua de sufrir deterioro en su calidad, por la existencia real o potencial de sustancias contaminantes en su entorno (Foster 1987). Otros, lo asimilan a la vulnerabilidad específica, que se refiere al peligro de contaminación del agua respecto a un contaminante o familia de contaminantes de características y comportamientos similares (nitratos, hidrocarburos livianos o pesados, plaguicidas, materia orgánica, fenoles, metales, etc.) (Vrba & Zaporozec 1994). La vulnerabilidad intrínseca tiene mayor utilidad en los trabajos de planificación de uso del territorio y del agua, particularmente en lo que respecta a la preservación de la calidad del recurso, en los sitios donde no está afectado ni se realizan prácticas como fertilización, aplicación de plaguicidas, riego, cría concentrada de ganado, ni actividades domésticas, urbanas, o industriales, que por su intensidad pudieren afectarlo. El concepto de vulnerabilidad específica incluye parcialmente el concepto de riesgo, toda vez que se refiere al peligro de deterioro en relación a sustancias contaminantes específicas.

A más de 30 años de la introducción del término vulnerabilidad a la contaminación, aún se discute la definición y el alcance del mismo. En este sentido, la mayoría de los autores considera a la vulnerabilidad como una propiedad cualitativa que indica el grado de protección natural de un sistema respecto a la contaminación y, en general, termina calificándola como baja, media, o alta, a veces con el agregado de muy alta y muy baja. La definición anterior hace referencia a lo que también se conoce como vulnerabilidad intrínseca, que es aquella derivada de las características propias del sistema, sin considerar la acción de los contaminantes. Cuando además de las características físicas e hidrológicas del medio, se toma en cuenta la incidencia de sustancias contaminantes, la vulnerabilidad se denomina específica.

La finalidad de nuestros estudios en esta temática es lograr diseñar un sistema de monitoreo del agua superficial de la provincia que permita realizar una vigilancia adecuada de la calidad. Si se dispone de una red que para el monitoreo necesite pocos y estratégicos puntos de muestreo y que se deban medir pocos parámetros para realizar el control, se logrará que sea sostenible en el tiempo ya que, la mayor dificultad, sobre todo en provincias o regiones de la Argentina como San Luis, es la disponibilidad de recursos económicos.

La EPIH (Empresa Provincial de Infraestructura Hídrica de la Provincia de San Luis) nos permitió conocer datos aislados inéditos sobre muestreos puntuales del agua superficial de la provincia. En estos análisis, el anión mayoritario es el bicarbonato, sobre todo en el agua de las vertientes y ríos de montaña. Esto parece lógico debido a que la recarga de la totalidad de los acuíferos de la provincia es por medio del agua de lluvia, la cual, luego de evaporarse en parte, transcurre por dos vías, una por infiltración y la otra corriendo por cauces transitorios o permanentes. Esta información referida al anión bicarbonato es confirmada en este trabajo.

En función del objetivo planteado, es necesario encontrar una zona con poca influencia antropogénica, para lo cual se seleccionó la naciente del Río Grande. En este cauce, y en virtud de la información obtenida, se plantean las siguientes hipótesis: 1) cualquier variación en la concentración de bicarbonatos provocará indudablemente variaciones en la conductividad y en la alcalinidad, ¿Qué tipo de correlación existirá entre ellas? ¿Cómo se pueden explicar esas variaciones?; 2) el pH es una variable directamente relacionada a la concentración de bicarbonato del medio. Al variar la concentración de bicarbonato, debería también mostrar fluctuaciones este parámetro, y la magnitud de estas variaciones permitirían monitorear el sistema en base a mediciones de pH; 3) se espera que la capacidad buffer del sistema sea elevada y que la vulnerabilidad intrínseca se pueda relacionar con la capacidad buffer, la conductividad y la alcalinidad del sistema.

Ubicación y descripción de la zona de estudio

San Luis se encuentra ubicada en la zona centro-oeste de la República Argentina, es netamente mediterránea con un clima semiárido templado predominante, con lluvias de tipo estival teniendo lugar en su totalidad en el

período de octubre-marzo, con un promedio anual de 500 - 600 mm (Ceci & Coronado 1981). La región escogida para este estudio se encuentra en las Sierras Centrales de San Luis y, por sus características geomorfológicas, sus cuencas son endorreicas. El sistema elegido para este estudio es el Río Grande, que nace en las proximidades de La Carolina (66º2´S; 32º50´O), a 1620 m.s.n.m, y que presenta una densa red de drenaje constituida por una serie de afluentes de distinta magnitud, algunos de los cuales son de curso temporal (Figura 1). Este río es el principal afluente del Río Quinto, cuya cuenca es la que reviste mayor importan-

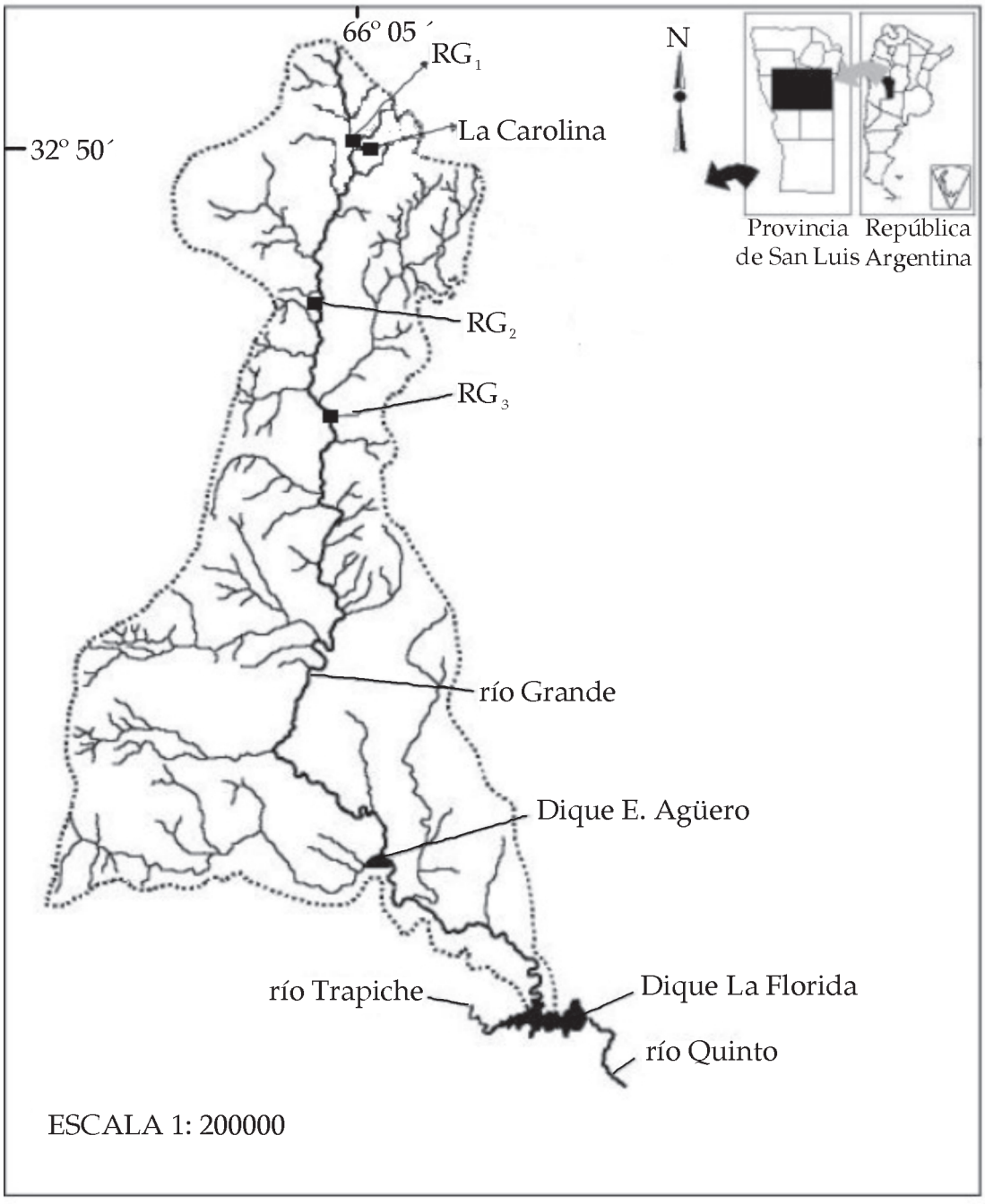

Figura 1. Mapa de la zona de estudio.

Figure 1. Map of the study site.

cia para la provincia debido a que las dos principales poblaciones, San Luis y Villa Mercedes (aprox. 300 000 habitantes), se abastecen de ésta para la provisión de agua potable y otros usos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se eligieron tres puntos de estudio sobre el Río Grande, el primero (RG1) ubicado en la zona de Carolina, el segundo (RG2) y tercero (RG3) situados a aproximadamente diez y 17 km del primero. Se tomaron muestras durante 3 años (1997, 1998 y 1999) con una periodicidad bimestral. Se utilizaron botellas de 2 L plásticas para la recolección y el transporte de muestras de agua. En esta muestras se realizaron las determinaciones de turbidez, pH, conductividad, alcalinidad, cloruros, nitratos, fosfatos, sulfatos, calcio, magnesio, sodio y potasio. Para la determinación de DQO se utilizaron botellas de vidrio color caramelo. La totalidad de las muestras se transportaron dentro de las 2 horas siguientes de la extracción y se conservaron a ± 5°C hasta su procesamiento. Para los análisis físico-químicos, se utilizaron las metodologías de Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA et al. 1992). Las mediciones del caudal (m^3/seg) se determinaron midiendo la velocidad del agua y el área transversal en el punto de muestreo. Los valores de profundidad promedio fueron de 25-30 cm. Se realizaron determinaciones in situ del pH y de la conductividad usando sensores portátiles OAKTON RS 232 y pH-Metro ORION-290A.

Los datos obtenidos, tanto de los constituyentes químicos como de las propiedades físicas, se ordenaron en tablas y se compararon con los valores sugeridos por organismos internacionales (Van Der Leeden 1991; EPA 2002).

RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los datos de los parámetros químicos estudiados para cada uno de los puntos en particular. Los valores obtenidos de la totalidad de las muestras se agruparon en dos grupos coincidiendo con las dos estaciones en las que se divide el año. Denominamos como 'estival', al periodo com-

Tabla 1. Resultados obtenidos en los tres puntos de muestreo (RG1, RG2 y RG3), durante 1997, 1998 y 1999.

Table 1. Results obtained in the three sample areas (RG1, RG2 and RG3) during 1997, 1998 and 1999.

	RG-1 (n = 18)		RG-2 (n = 18)		RG-3 (n = 18)	
	Media	DS	Media	DS	Media	DS
PH	7.784	0.699	7.667	0.600	7.685	0.646
Conductividad (uS/cm)	213.144	22.394	166.05	26.526	158.478	23.073
Alcalinidad (mg/L $CaCO_3$)	131.609	13.874	88.537	7.036	82.278	7.775
Turbidez (NTU)	1.833	2.75	4.72	13.44	2.56	5.33
Dureza (mg/L $CaCO_3$)	115.51	3.14	104.57	3.67	103.65	2.51
Calcio (mg/L)	36.62	0.80	32.24	0.68	31.91	0.44
Magnesio (mg/L)	5.83	0.47	5.83	0.72	5.80	0.49
Sodio (mg/L)	26.46	1.10	17.09	1.63	16.08	1.35
Potasio (mg/L)	2.52	0.69	2.22	0.71	2.40	0.74
Bicarbonato (mg/L HCO_3^-)	151.47	15.97	101.93	8.10	94.70	8.95
Sulfato (mg/L $SO_4^=$)	12.83	1.11	14.41	2.21	12.22	1.82
Cloruro (mg/L Cl^-)	29.87	2.64	29.86	3.28	27.59	2.21
DQO (mg/L O_2)	3.58	5.11	3.37	4.05	3.50	4.67
Nitrato (mg/L NO_3^-)	0.27	0.28	0.37	0.43	0.31	0.35
Fósforo Total (µg/L PO_4^{3-})	10.31	12.47	18.34	25.65	11.53	14.52

prendido entre los meses de octubre a marzo (época de lluvias); y como de 'sequía', al comprendido entre los meses de abril a septiembre. Para comparar la influencia de las estaciones sobre los parámetros estudiados, se realizaron análisis de la varianza (ANOVA) aplicada a: alcalinidad, calcio, cloruros, conductividad, DQO, dureza, fósforo, nitratos, potasio, sodio, magnesio y pH. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2. Tambien se estudió la influencia de las zonas de estudio en los parámetros pH, conductividad y alcalinidad; en la Tabla 3 se presentan los valores promedios utilizados para la comparación y los resultados pueden observarse en la figura 2. El valor promedio del caudal en las distintas estaciones, sin considerar las crecidas es de 0.35 ± 0.05 m^3/seg.

A fin de poner a prueba la primera hipótesis, se estudiaron las variables conductividad, alcalinidad y pH mediante gráficos de correlación (Figura 2), y se encuentra que existe una correlación positiva entre conductividad y alcalinidad en relación al pH.

Para realizar la comprobación de la tercera hipótesis, se realizaron pruebas estadísticas (Tabla 3) en las que se puede apreciar que tanto conductividad como alcalinidad presentan diferencias apreciables entre las tres zonas muestreadas, pero el pH no muestra diferencias significativas. Cuando se aplica una prueba 't' a la población de datos para cada zona, se corrobora que no existen diferencias significativas entre los valores de pH, de acuerdo a los valores obtenidos en la comparación entre RG1 pH vs RG2 pH; $P = 0.506$; probabilidad ajustada Dunn-Sidak (D-S) = 0.880; Probabilidad ajustada Bonferroni (B) = 1.000; RG1 pH vs RG3 pH; $P = 0.443$; D-S = 0.828; B = 1.000; RG2 pH vs RG3 pH; $P = 0.889$, D-S = 0.999, B = 1.000. Pero cuando la misma prueba se aplicó a los datos de conductividad y alcalinidad se concluyó que existen diferencias significativas: RG1 vs RG2 Cond. $P = 0.000$;

Tabla 2. Datos estadísticos obtenidos de los parámetros analizados en las diferentes zonas.
Table 2. Statistical values obtained from the analyzed parameters on the different zones.

	RG1			RG2			RG3		
	Sequía (DS)	Estival (DS)	P	Sequía (DS)	Estival (DS)	P	Sequía (DS)	Estival (DS)	P
Alcalinidad (n = 9)	123.937 (21.346)	118.075 (15.764)	0.513	88.316 (15.819)	78.350 (13.755)	0.173	85.178 (8.601)	78.143 (8.133)	0.117
Cloruros (n = 9)	22.200 (7.919)	24.625 (10.364)	0.594	21.670 (7.946)	24.175 (9.444)	0.559	19.456 (6.037)	23.943 (9.321)	0.295
Calcio (n = 9)	32.092 (6.776)	26.600 (8.261)	0.153	22.480 (5.255)	19.000 (6.389)	0.236	22.844 (5.151)	17.600 (4.357)	0.045
Conductividad (n = 9)	1.400 (26.813)	99.700 (16.516)	0.052	180.580 (28.362)	149.263 (12.986)	0.008	177.878 (11.107)	141.771 (9.907)	0.000
D.Q.O. (n = 9)	1.138 (0.370)	11.637 (4.043)	0.000	1.131 (0.515)	9.338 (3.912)	0.001	1.017 (0.294)	7.000 (5.395)	0.026
Dureza Total (n = 9)	07.960 (23.066)	93.875 (33.956)	0.336	82.506 (21.648)	66.750 (24.772)	0.178	81.569 (18.095)	65.429 (17.775)	0.097
Fósforo Total (n = 9)	3.908 (1.617)	3.426 (0.659)	0.407	22.352 (29.779)	5.937 (3.052)	0.117	6.340 (4.485)	9.171 (3.527)	0.179
Magnesio (n = 9)	6.738 (2.055)	6.652 (3.276)	0.949	6.392 (3.337)	4.678 (2.172)	0.208	5.943 (1.471)	5.207 (2.266)	0.473
Nitrato (n = 9)	0.340 (0.350)	0.175 (0.139)	0.198	0.520 (0.507)	0.163 (0.130)	0.057	0.444 (0.416)	0.157 (0.053)	0.073
pH (n = 9)	7.766 (0.742)	7.806 (0.691)	0.907	7.632 (0.582)	7.710 (0.659)	0.797	7.747 (0.795)	7.629 (0.571)	0.735
Potasio (n = 9)	2.564 (1.625)	2.537 (0.771)	0.964	2.137 (1.267)	2.498 (0.917)	0.495	2.189 (0.464)	2.614 (0.915)	0.237
Sodio (n = 9)	6.970 (1.111)	7.050 (2.898)	0.943	6.670 (1.073)	6.294 (3.214)	0.759	16.406 (1.647)	15.750 (0.953)	0.321

Alcalinidad $P = 0.000$; RG1 vs RG3 Conductividad, $P = 0.000$; Alcalinidad $P = 0.000$; RG2 vs RG3 – Conductividad $P = 0.057$; Alcalinidad $P = 0.002$.

DISCUSIÓN

Los valores obtenidos para los diferentes parámetros físicos químicos indican que se trata en general de aguas de baja salinidad con una conductividad de entre 213.14 y 158.48 uS/cm; valores de pH con una leve alcalinización (7.78 a 7.66), y una dureza que va desde 115.51 a 103.65 mg/L $CaCO_3$. El comportamiento iónico muestra un predominio de las aguas de tipo bicarbonatado. La concentración en bicarbonatos oscila entre 151.47 y 94.70 mg/L, los cloruros están entre tenores de 29.87 y 27.59 mg/L, y el anión sulfato es el menos abundante dentro de los mayoritarios, con tenores de 14.41 a 12.22 mg/L. Entre los cationes, es dominante el calcio (alcalino-térreos) con una abundancia que va desde 36.62 a 31.91 mg/L, el magnesio está en concentraciones de 5 a 5.80 mg/L, los tenores de sodio oscilan entre 26.46 y 16.08 mg/L, siendo muy bajas las concentraciones de potasio (2.22 a 2.40 mg/L). De acuerdo a Shchoukarev (Catalán Lafuente 1981) el agua se clasifica como bicarbonatada cálcica. El anión que mayor concentración presenta es el bicarbonato y el catión más abundante es el calcio. En general, desde el punto de vista de los componentes mayoritarios y oligoelementos habituales, el agua de la zona es de buena calidad para protección de vida acuática, consumo y riego (EPA 2002). Se trata de aguas con baja salinidad, cierta tendencia a la dureza y muy poco contenido en sulfatos. Los datos analíticos son expuestos en la Tabla 1.

Del estudio estadístico (Tabla 2), se puede inferir que no se observan diferencias significativas entre las dos épocas (sequía y estival) ($P < 0.05$) en los parámetros de alcalinidad, cloruros, dureza, fósforo total, magnesio, nitrato, pH, potasio y sodio. Se observan diferencias en conductividad y DQO. Los valores más elevados de conductividad encontrados son en la época de sequía y en el caso de DQO corresponden a la época estival o de lluvias, que coincide con la primavera y el verano en esta zona.

El ión mayoritario es bicarbonato, coincidiendo con los datos obtenidos de la EPIH y no existen diferencias significativas entre los valores de este parámetro cuando se comparan los datos encontrados para las dos estaciones del año.

Atendiendo a que no existen variaciones significativas en los valores de bicarbonato y pH, y que la zona estudiada no presenta ningún tipo de actividad antropogénica, es lícito pensar que el sistema es capaz de contrarrestar las variaciones debidas a causas naturales (aumento de actividad fotosintética y de respiración celular en la época estival o de lluvias).

Debido a que existen variaciones significativas en la conductividad, estas podrían deberse a fluctuaciones en las concentraciones relativas de la totalidad de los iones, que en la sumatoria de sus efectos a través del tiempo muestran o evidencian cambios en la conductividad pero cada uno de ellos, estudiados por separado, no muestran variaciones significativas.

Para comprobar la segunda hipótesis, debido a que no se registraron diferencias significativas en los valores de pH, no se puede utilizar solamente este parámetro para realizar monitoreos del agua; siendo necesario entonces realizar mediciones de al menos, pH, conductividad y alcalinidad.

Como el pH no muestra diferencias significativas, existe una capacidad buffer suficiente en el sistema como para el control de las distintas variaciones. Pero, debido a que la concentración efectiva de bicarbonato en el sistema es baja, éste mantendrá sus condiciones naturales siempre y cuando no se realicen agresiones (agregado de ácidos, de efluentes, o de lluvia ácida) en concentraciones suficientes como para destruir la capacidad buffer del sistema. Se calcularon los valores de β para diferentes valores de pH, considerando $C = 2.9\ 10^{-3}$ M (valor promedio de alcalinidad de la zona en estudio). El perfil de dicha curva se puede apreciar en la Figura 3, en la cual se han superpuesto los valores calculados (línea punteada) y los valores teóricos (línea entera) del sistema en estudio. De acuerdo a Margalef (1993), los valores de pH de las aguas epicontinentales están comprendidos, en su gran mayoría, entre 6.5 y 8.5. En la gráfica puede apre-

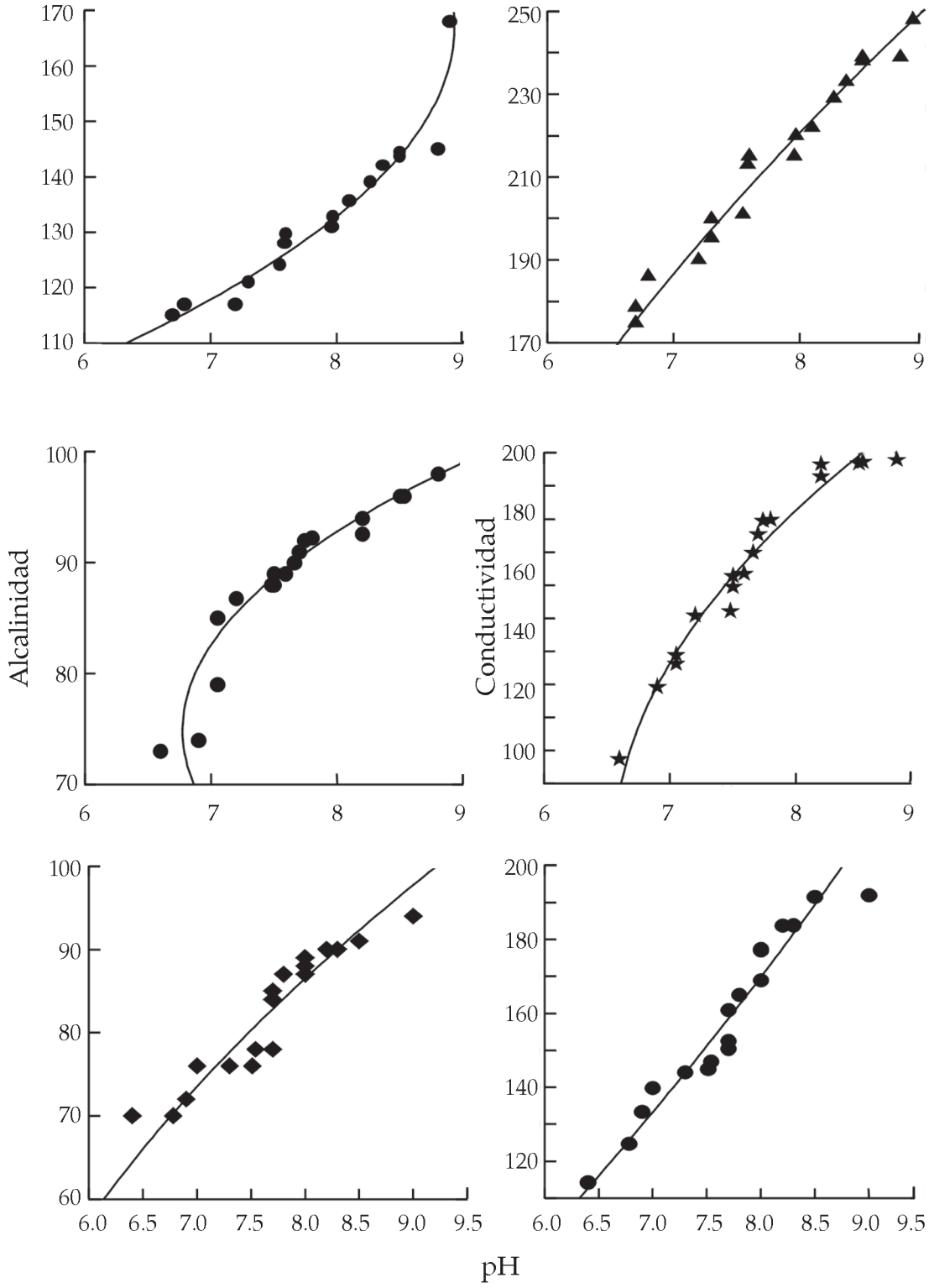

Figura 2. Correlación entre alcalinidad, conductividad y pH para las diferentes zonas (RG1, RG2 y RG3).
Figure 2. Correlation between alkalinity, conductivity and pH for the different zones (RG1, RG2 and RG3).

Tabla 3: Análisis comparativo de los valores de conductividad (uS/cm); alcalinidad (mg/L $CaCO_3$) y pH de los puntos RG1, RG2 y RG3.

Table 3: Comparative analysis of the values of conductivity (uS/cm); alcalinity (mg/L CaCO3) and pH of RG1, RG2 and RG3.

	Media	95% CI	E%	DS	CV
RG-1					
pH	7.784	8.131 - 7.436	0.165	0.699	0.09
Alcalinidad	131.609	138.51 - 124.71	3.27	13.874	0.105
Conductividad	213.144	224.28 - 202.01	5.278	22.394	0.105
RG-2					
pH	7.667	7.965 - 7.368	0.141	0.6	0.078
Alcalinidad	88.537	92.04 - 85.04	1.658	7.036	0.079
Conductividad	166.05	179.24- 152.86	6.252	26.526	0.16
RG-3					
pH	7.685	8.006 - 7.364	0.152	0.646	0.084
Alcalinidad	82.278	86.14 - 78.411	1.833	7.775	0.094
Conductividad	158.478	169.95 - 147.00	5.438	23.073	0.146

ciarse que corresponden a una zona entre un valor índice buffer máximo (pH 6.5), en la cual existen concentraciones equivalentes de ácido carbónico y bicarbonato, y un valor de índice mínimo (pH 8.3) en la cual la única especie presente es bicarbonato. En la zona estudiada, los valores de pH promedios oscilan entre 7.3 y 8.1 aproximadamente, con lo cual se puede concluir que la capacidad buffer del sistema es mínima, es decir que la vulnerabilidad intrínseca del sistema es elevada.

Luego de muestreos periódicos durante 3 años consecutivos, se pudo corroborar que el sistema es capaz de mantener su condición base evidenciando la no existencia de variaciones significativas en los parámetros analizados, salvo en la conductividad. Los parámetros en estudio pueden utilizarse para monitorear este sistema a través de la construcción de cartas de control. En la Figura 4 se presenta, a modo de ejemplo, una carta de control para el parámetro conductividad en la que se han

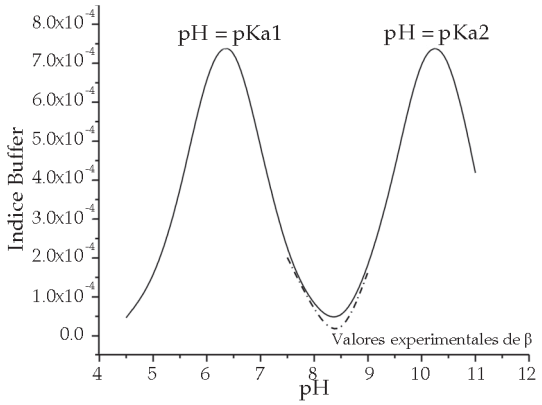

Figura 3. Capacidad Buffer, sistema Ácido Carbónico C = 2.9 x 10^{-3} M.

Figure 3. Buffer capacity, Carbonic Acid system C = 2.9 x 10^{-3} M.

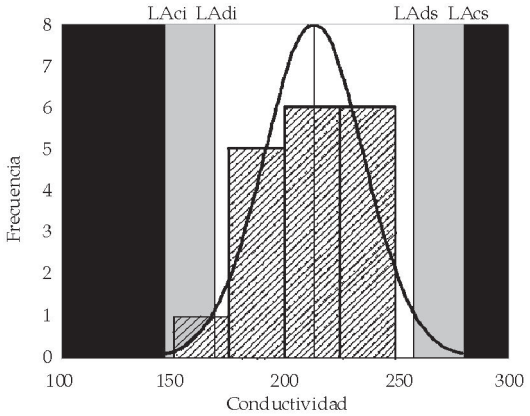

Figura 4. Carta de control para conductividad, años 1997, 1998 y 1999.

Figure 4. Conductivity control chart for the years 1997, 1998 and 1999.

definido los límites de advertencia (± 2S) y de acción (± 3S). Para su correcta utilización, se deberá observar cuando un valor experimental (muestreo aleatorio) cae dentro del área comprendida entre los límites de advertencia y de acción, y se deberá adoptar una actitud alerta. Esta actitud será realizar un muestreo con mayor frecuencia o buscando causales en el entorno. Si el valor encontrado supera cualquiera de los límites de acción se deberán tomar de inmediato medidas correctivas. La variabilidad en el tiempo de las características físicas y químicas de un sistema, que muestran los gráficos de control, puede deberse a causas naturales o pueden originarse en acciones antropogénicas. Por lo tanto, es de primordial importancia efectuar simultáneamente con la adquisición de datos de acuerdo a un plan de monitoreo definido, una estrecha vigilancia de la zona en estudio para detectar tal tipo de causales.

En el periodo en el que se ejecutó este trabajo, y hasta el presente, no se ha observado influencia antropogénica significativa, por lo que las fluctuaciones que se ponen en evidencia en los gráficos de control se pueden considerar como totalmente naturales reflejando lo que se denomina como 'la condición ambiental base del curso de agua estudiado'.

Los valores de los distintos parámetros evaluados y su comportamiento a través del tiempo muestran un agua de excelente calidad, que se ajusta a los parámetros estipulados por los distintos organismos internacionales para distintos usos.

En las actuales condiciones de la zona bajo estudio, la capacidad buffer del sistema carbonato/bicarbonato/ácido carbónico es suficiente para mantener los valores de pH en un rango muy estrecho, a pesar de las variaciones naturales.

Los bajos valores encontrados del índice buffer (figura 3) y concentración del anión hidrógeno carbonato determinan un sistema hídrico con una vulnerabilidad intrínseca elevada, pudiendo sufrir variaciones o cambios de pH en respuesta a diferentes alteraciones. Estos cambios de pH pueden ocasionar desequilibrios físico-químicos-biológicos del sistema estudiado.

La información obtenida es útil para establecer la condición ambiental base del sistema hídrico de la zona de estudio. Así también, esta información permite disponer de una base de datos confiables para desarrollar una gestión ambiental adecuada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Secretaria de Ciencia y Técnica y al Laboratorio de Química Analítica Ambiental, de la Universidad Nacional de San Luis, por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

APHA; AWWA & WPCF. 1992. *Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y residuales*. Ediciones Diaz de Santos S.A. España.

BUTLER, JN. 1964. *Ionic Equilibrium: a mathematical approach*. Addison-Wesley. Publishing Company, INC. Reading, Massachusetts, Palo Alto y London.

CARBONELL, A. 1993. Groundwater vulnerability assessment: predicting relative contamination potential under conditions of uncertainty. National Research Council. *National Academy Press*:1-204. Washington DC.

CATALÁN LAFUENTE, J. 1981. *Química del Agua*. Talleres Gráficos Alonso S. A. Fuenlabrada, Madrid.

CECI, JH & CC CRUZ CORONADO. 1981. Geología de la Provincia de San Luis: Recursos Hídricos Subterráneos. Pp. 301-322 en: *VIII Congreso Geológico Argentino*. San Luis.

CUSTODIO, E. 1995. Consideraciones sobre el concepto de vulnerabilidad de los acuíferos a la polución. Pp. 99-122 en: *II Seminario Hispano-Argentino sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea*. San Miguel de Tucumán.

EPA. 1991. National Water Quality Criteria, A review of methods for assessing the sensitivity of aquifers to pesticide contamination. *Preliminary document*:1-21. Washington DC.

EPA. 2002. *Clean Water Act (CWA) Section 304(a) Office of Water*. Office of Science and Technology (4304T). National Recommended Water Quality Criteria. Washington DC.

FOSTER, S. 1987. Fundamental concepts in aquifer vulnerability, pollution, risk and protection strategy. *Hydrog. Research. Proceed. and Information* **38**:69-86.

FOSTER, S & R HIRATA. 1991. Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Una metodología basada en datos existentes. *CEPIS*:1-81. Lima.

MARGALEF, R. 1993. *Limnología. Teoría de los ecosistemas ecológicos*. Publicaciones Universitarias de Barcelona. Barcelona.

MORENO DE GUERRA, F & F LÓPEZ VERA. 1979. Análisis de flúor y silicio de las aguas subterráneas del Terciario Detrítico de Madrid. Pp.691-702 en *Hidrogeología y Recursos Hídricos*. *Tomo IV*. Madrid, España.

PONSATI, JM. 1983. *Origen de las partículas*. Instituto Universitario de Farmacia Industrial. Madrid.

RODRÍGUEZ-MELLADO, JM & R MARÍN-GALVÍN. 1999. *Físico-Química de aguas*. Díaz de Santos. Madrid.

VAN DER LEEDEN, F; F TROISE & D TODD. 1991. *The Water Encyclopedia*. 2° Edition. Lewis Publishers. Michigan, USA.

VRBA, J & A ZAPOROZEC. 1994. Pp. 1-131 in: *Guidebook on mapping groundwater vulnerability. Vol. 16*. Verlag Heinz Heise. Hannover