



# Hidrodinámica, hidroquímica y ocurrencia del uranio en los Acuíferos Ituzaingó y Salto Chico, Provincia de Entre Ríos

**Adrián Silva Busso<sup>1,2</sup> y Gabriela Rouiller<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Grupo de Hidrogeología, Dpto. de Geología, FCEN, UBA, Ciudad de Buenos Aires, Argentina silvabusso@yahoo.com.ar

<sup>2</sup>Grupo de Investigación Geoambiental (GIGAM), Universidad Tecnológica Nacional, Regional Concordia, Concordia, Entre Ríos, Argentina silvabusso@yahoo.com.ar

<sup>3</sup>Gerencia de Comisión Nacional de Energía Atómica. (CNEA), CABA, Argentina. rouiller@cnea.gov.ar

**Editor:** Diego A. Kietzmann

Recibido: 15 de mayo de 2022

Aceptado: 3 de agosto de 2022

## RESUMEN

Los Acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay constituyen las unidades hidrogeológicas más importantes en la región Chacoparanaense por estar entre los más productivos, mostrar buena calidad del agua subterránea y abastecer al agro, la industria y el consumo humano. A partir del análisis hidrodinámico se definió una red de flujo subterráneo, la divisoria acuífera y se establecieron que las cargas hidráulicas que no superan los 60 msnm permitiendo así proponer posibles procesos de recarga fluviales con flujos subterráneos más extensos y profundos aumentando el tiempo de contacto agua - roca con consecuencias en la salinidad. Gran parte de la región acuífera posee aguas con salinidades menores a 2000 mg/L, incluso las áreas al poniente donde se hallan los Acuíferos Salto Chico y Ubajay raramente superan los 1000 mg/L. Predominan las facies bicarbonatadas sódicas, siguiendo la facies bicarbonatada cálcicas casi en paridad con las cloruradas y/o sulfatadas sódicas. Los nitratos desde una perspectiva regional presentan un valor promedio cercano a 10 mg/L, el arsénico (0.1 - 0.2 mg/L) y el hierro (0.2 - 0.4 mg/L), baja concentración solo presente puntualmente. Se ha detectado uranio como traza, con distribución regional y valores promedio de 25 µg/L, con un mínimo 3 µg/L y un máximo de 101 µg/L, pudiendo considerarse casi una especie minoritaria. El uranio se correlaciona positiva y significativamente con otras variables: TDS (0.62),  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.61) y el  $\text{Na}^+$  (0.64) coinciden en su distribución regional centro-norte del territorio entrerriano en una clara asociación de procesos hidrodinámicos e hidroquímicos.

**Palabras clave:** Hidroquímica, Hidrodinámica, uranio, Acuíferos, Entre Ríos.

## ABSTRACT

*Hydrodynamics, hydrochemistry and occurrence of uranium in the Ituzaingó and Salto Chico Aquifers, Entre Ríos Province.*

Ituzaingó, Salto Chico and Ubajay Aquifers are the most important hydrogeological units in the Chacoparanaense region because they are among the most productive, provide high quality fresh water and supply agriculture, industry and human consumption. From the hydrodynamic analysis at piezometric level, a network of groundwater flow was defined —the groundwater divide—. The hydraulic head does not exceed 60 masl; therefore, potential fluvial recharge processes may be proposed with more extensive and deeper groundwater flows. This would increase the water-rock contact time, which would impact on salinity. A large extension of the Aquifer region has groundwater showing a salinity level lower than 2000 mg/L, even in the western areas, where the Salto Chico and Ubajay Aquifers rarely exceed 1000 mg/L. There sodium bicarbonate facies predominate; followed by the calcium bicarbonate facies, which are almost at the same level as the sodium chloride-sulfate ones. From a regional perspective, the average value of nitrates is close to 10 mg/L; there is a low concentration of arsenic (0.1 - 0.2 mg/L) and iron (0.2 - 0.4 mg/L), which are only present punctually. Uranium has been detected as a trace, showing a regional distribution and average values of 25 µg/L (3 µg/L minimum and 101 µg/L maximum),

so it can be considered almost a minority species. The positive and significant correlations of uranium with other components are TDS (0.62),  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.61) and  $\text{Na}^+$  (0.64). They coincide in their regional distribution —center-north of the province of Entre Ríos— in a clear association of hydrodynamic and hydrochemical processes.

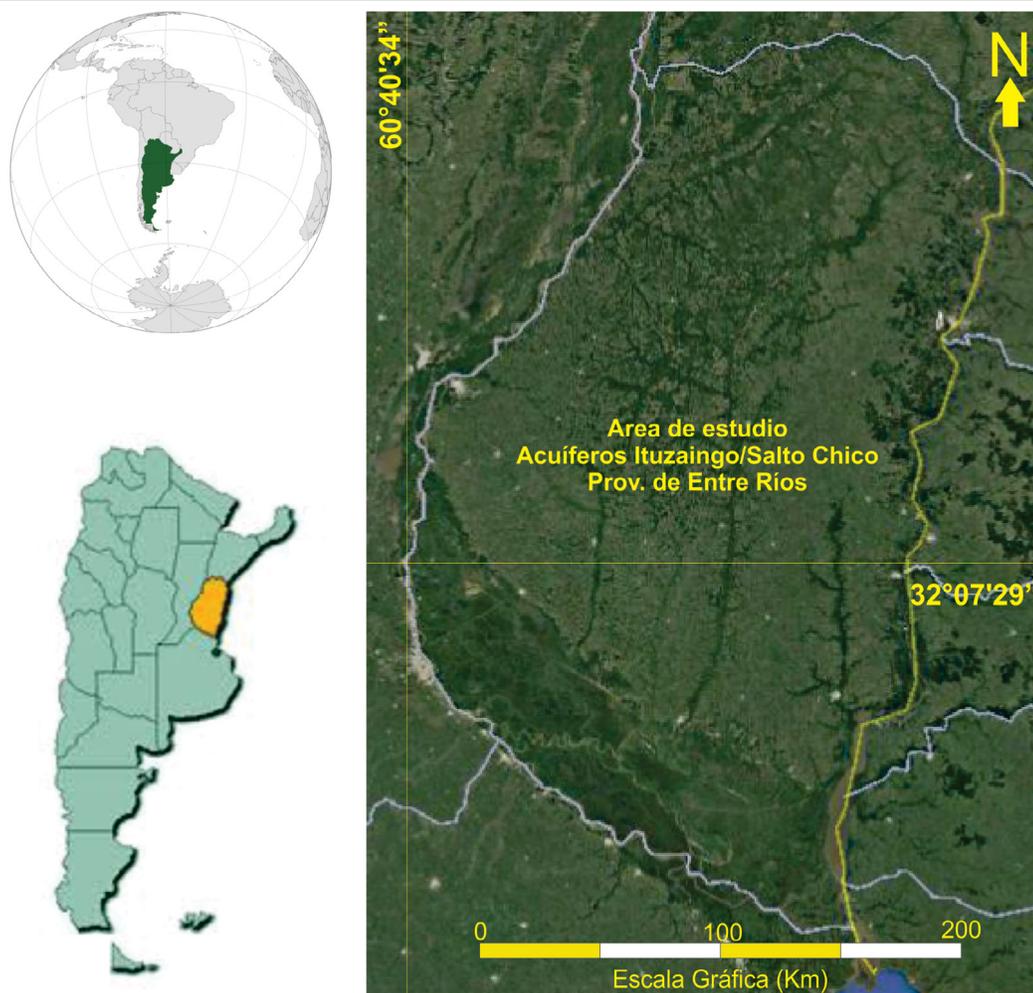
**Palabras clave:** Hydrodynamic, Hydrochemistry, uranium, Aquifers, Entre Ríos.

## INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por finalidad determinar la hidrodinámica e hidroquímica y su relación con el particular hallazgo de uranio (especie minoritaria) que permiten proponer correlaciones entre los aspectos hidrogeológicos de los Acuíferos Ituzaingó y Salto Chico (de edad Plio-pleistocena) y el Acuífero Ubajay (Holoceno) en la provincia de Entre Ríos. Los trabajos más importantes sobre hidroquímica en la provincia se pueden dividir en dos grupos: los realizados en el Sistema Acuífero Termal (Guaraní) y los realizados en los Acuíferos Ituzaingó y Salto Chico. Existen datos de hidroquímica en otras unidades acuíferas de la provincia incluido en estudios locales, pero la densidad de muestreo es muy pobre para realizar una interpretación regionalizada (Santi et al. 1995, Rossi 2012, Silva Busso et al. 2015). Los estudios hidroquímicos del Sistema Acuífero Termal (Guaraní) realizados sucesivamente por Silva Busso (1999), Tujchneider et al. (2007) y Marzano et al. (2010) quedan fuera del alcance de este estudio, aunque cabe mencionar que en dicho acuífero existen datos hidroquímicos e isotópicos de 45 especies iónicas (aunque extrañamente, no incluyen el uranio). Para el Acuífero Ituzaingó - Salto Chico se dispone los trabajos de Bertolini et al. (1989) y Tujchneider et al. (1994) que, si bien analizan especies mayoritarias, tampoco incluyen al uranio en sus determinaciones. De esta forma, el hallazgo de uranio en concentraciones traza y minoritarias en las aguas de los acuíferos plio-pleistocenos de la provincia de Entre Ríos es resultado de este estudio y constituye internacionalmente un ejemplo conspicuo, pero no bien estudiado, además de un aspecto remarcable del quimismo de las aguas subterráneas de la comarca. El uranio existe naturalmente en diversos minerales de rocas y sedimentos y resulta relativamente conspicuo encontrarlo a lo largo zonas andinas y en buena parte del centro del país. Las concentraciones de uranio en aguas suelen estar en concentraciones de traza (Galindo et al. 1999, Galindo et al. 2007, Nicolli et al. 2013), pero cuando este alcanza concentraciones minoritarias (del orden de 0.01 mg/L) desencadena debates y discusiones ambientales en el seno de la investigación hidrogeológica con mucho impacto en los medios de comunicación y en la sociedad. Esto es porque existe aún cierto grado de confusión, tanto en ámbitos académicos como de divulgación,

sobre la complejidad del proceso por el cual el uranio natural puede estar presente en los acuíferos. Estos hallazgos determinan que exista una lógica preocupación sobre la salud de la población o las limitaciones que pueden afectar el uso del recurso. Al respecto y según la Organización Mundial de la Salud (WHO) no se ha detectado ningún efecto dañino debido a radiación porque el uranio natural ( $^{238}\text{U}$ ) posee muy baja actividad. Sin embargo, se pueden dar efectos toxicológicos a partir de su inhalación o ingesta afectando órganos internos y el tejido óseo a semejanza de otros metales pesados (WHO 2011). La vegetación también absorbe uranio a través de los procesos radiculares almacenándolo progresivamente. Los cereales cultivables (trigo, avena, lino, etc.) pueden bio-acumular elevadas concentraciones de uranio (ATSDR 2013). Estos aspectos toxicológicos ponen al uranio en la lista de especies hidroquímicas no deseables afectando el uso previsto del recurso subterráneo. No obstante, las concentraciones mayores de 100  $\mu\text{g/L}$  son menos frecuentes y, generalmente se encuentran en aguas de minas o en aguas subterráneas de acuíferos que contienen mineralización de uranio.

Es imposible dejar de mencionar que la WHO (2011) sugiere un límite de 15  $\mu\text{g/l}$ , mientras que la US EPA (2009) fija un valor máximo de 30  $\mu\text{g/l}$  y en Canadá se fijó un límite máximo de 20  $\mu\text{g/l}$  de uranio. En Argentina el límite de uranio, para agua de bebida, se fijó en 100  $\mu\text{g/l}$ ; para protección de vida acuática se estableció en 20  $\mu\text{g/l}$ ; y para irrigación se fijó en 10  $\mu\text{g/l}$  (Decreto Reglamentario 831/93 de la Ley General de Residuos Peligrosos 24051/91). Discutir estos aspectos excedería este trabajo, pero la cita y la situación legal imperante dejan en claro que debemos destinar desde la investigación un grado de atención más detallado a la hidrogeoquímica del uranio y su movilidad en los acuíferos dado que es claro que no estamos fundamentando la legislación en el conocimiento. Lo mencionado previamente justifica plenamente un estudio de esta naturaleza, aunque aquí se parte desde un enfoque hidrogeológico e hidroquímico con la premisa de que el uranio es natural, producto de procesos físico-químicos aún no comprendidos en su interacción, pero cuya resultante es la ocurrencia en las aguas subterráneas de los acuíferos objeto de estudio. De acuerdo a Gamba (2002) la concentración de uranio está en función de numerosas variables, entre las que predominan la roca tipo del acuífero, la velocidad de oxida-



**Figura 1.** Zona de estudio de los acuíferos Ituzzaingó, Salto Chico y Ubajay.

ción y de lixiviación de las zonas mineralizadas, rocas, suelos y materiales enriquecidos en uranio como así también las facies hidroquímicas. En tal sentido, este trabajo aportaría información hidroquímica a la discusión sobre la relativa certeza de la presencia del uranio en el agua subterránea con miras a establecer una base sólida para posteriores estudios que determinen su línea de base, la hidrogeoquímica, su origen parental y proveniencia litológica.

## AREA DE ESTUDIO

Este estudio comprende la totalidad de la provincia de Entre Ríos (Fig. 1), una región de llanura con clima subtropical húmedo y una amplitud térmica que no excede los 13°C, donde el alto grado de humedad del aire reduce su oscilación diaria.

Las precipitaciones anuales disminuyen en forma gradual de NE a SO variando entre los 1300 y 1000 mm (Aldonza 2016). De octubre a abril es la época de mayores precipitaciones (73% del total anual). No obstante, en los meses de

verano es dable esperar situaciones de déficit hídrico para los distintos tipos de suelo de la región (Rojas y Saluso 1987).

## ANTECEDENTES

### Geología

Sobreimpuesto a diferentes unidades de edad cretácica y del Neógeno del subsuelo de la provincia (Silva Busso y Amato 2017), aparece en el registro del complejo conjunto sedimentario de origen fluvial con edad desde el Plio-Pleistoceno hasta el Holoceno. La más conspicua es la denominada Formación Ituzzaingó (De Alba 1953) definida en Corrientes y luego incluida dentro de la estratigrafía centro-occidental entrerriana (De Alba y Serra 1959). Según Amato (1998) la granulometría dominante de los depósitos fluviales de arena fina, pero abarcando los rangos que van desde arena muy fina a arena gruesa. En la región oriental de Entre Ríos, Rimoldi (1963) y Gentili y Rimoldi (1979) describieron facies gravosas a las que denominaron Formación Salto Chico. Esta unidad sedimentaria también de origen fluvial, es cuasi-con-

temporánea y correlacionable con la Formación Ituzaingó. La Formación Salto Chico es una unidad fluvial que conforma una secuencia de gravas clastosostén con una matriz arcillo limosa de colores diversos como pardo rojizo, gris blanquecino, castaño claro y otros tonos similares. En Silva Busso y Amato (2017) y Silva Busso et al. (2011) se definen los aspectos estratigráficos y estructurales además de la extensión regional de la Formaciones Ituzaingó y Salto Chico señalando sus afloramientos, zonas de ausencia en el registro, cambios laterales y correlaciones posibles en el resto del país y de la cuenca. Tal vez la unidad cuaternaria más extensa, importante y característica del centro y poniente entrerriano sea la Formación Hernandarias, definida por Reig (1956). En resumen, para este estudio se la puede caracterizar como arcilla limosa con finas láminas de arena intercaladas en el perfil donde se observan niveles yesíferos y concreciones calcáreas (Reig 1956). No obstante, puede haber variaciones regionales significativas haciéndola incluso más arcillosa. Dada su litología constituye un acuicludo que limita la recarga neta (Silva Busso et al. 2021) haciendo prácticamente nula al menos en la región oriental de la provincia. Sin embargo, en el naciente entrerriano es la Formación Ubajay la unidad aflorante más conspicua. Definida por Gentili y Rimoldi (1979) y luego por Iriondo (1980) como Formación El Palmar. La han descrito como arenas finas a medianas, mal seleccionadas con frecuentes intercalaciones de gravas, limos y arcillas. Interpretada como de origen fluvial y de edad Holocena. Otras unidades de relevancia en el oeste de la provincia lo constituyen la Formación Alvear (Aceñolaza 2007) y en el sudoeste sobreimpuesta a esta última se halla la Formación Tezanos Pintos (Iriondo 1980) de origen eólico y más reciente que la Formación Hernandarias. Las más recientes unidades en el complejo sistema deltaico Paraneano son atribuibles a la Formación Talavera (Bertolini 1995). Aunque el registro litológico del subsuelo estudiado en Amato y Silva Busso (2009) sería de origen estuárico marino correlacionables con la Formación Atalaya y la Formación Playa Honda.

### Hidrogeología e Hidrodinámica

En Silva Busso y Amato (2017) se han caracterizado la hidrogeología e hidráulica de los acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay. Estas unidades geológicas contienen los acuíferos regionales más importantes de la provincia como se ha expresado en los trabajos de Auge y Santi (2002) y Auge et al. (2005), siendo las síntesis regionales más recientes la de Santi (2016) y Silva Busso y Amato (2017). Estos depósitos fluviales del plio-pleistoceno-holoceno contienen a los mencionados acuíferos y se extienden en el subsuelo de casi toda la provincia de Entre Ríos, pero, presentan varia-

ciones regionales de facies. La diferencia fundamental entre ambos es de tipo litológica, en resumen: facies arenosas en el Ac. Ituzaingó y facies gravosas en el Ac. Salto Chico. Por tratarse de datos geológicos del subsuelo de un área de llanura con escasos afloramientos aún no se ha determinado el tipo de contacto entre ambos depósitos, por lo que se lo suele interpretar como una variación lateral de facies dentro de un complejo sistema pilo-pleistoceno fluvial (Silva Busso y Amato 2017). Las unidades mencionadas poseen facies litológicas que cambian de mayor a menor energía de NE -SO hasta acuñar lateralmente con los afloramientos del Neógeno que funcionan como relictos de erosión local. Allí desaparece del registro geológico y aparecen en contacto con el Neógeno las denominadas Formación Alvear y Formación Tezanos Pintos. En el este, sobre el río Uruguay, son controladas por la combinación de lineamientos estructurales y la mayor competencia frente a la erosión de las unidades cretácicas. También se evidencia cambios de norte a sur mostrándose más someros en la cuenca del río Feliciano (al norte) con una clara profundización y aumento de su potencia hacia el sur siguiendo el eje de la cuenca del río Gualaguay (Silva Busso y Amato 2017). Es lógico suponer, y de hecho así lo demuestran Silva Busso y Amato (2017), que los cambios de litofacies condicionan las transmisividades, tipo de recarga, el almacenamiento y otros parámetros físicos de estos acuíferos explicando las variaciones de sus características hidráulicas e hidrodinámicas, pero aún no se ha demostrado si esto condiciona la hidroquímica o como intervienen los factores litológicos e hidrodinámicos. Este último estudio no aborda la hidroquímica, pero señala que estos procesos tendrán influencia sobre las facies hidroquímicas. Existe un antecedente de mapa piezométrico propuesto en Santi et al. (2001) y Santi (2016) que se confeccionó con datos de 1980-82 para el noroeste, del 2000 para el centro de la provincia (datos que difieren entre 20 y de 40 años), sin aclarar las fechas en otras regiones resultando en un producto asincrónico. Según Santi et al. (2011) el total de fuentes censadas fue de 998 con una densidad de censo de un pozo cada 60 km<sup>2</sup>, pero debe tenerse en cuenta nuevamente que este mapa involucra a todo el conjunto acuífero Terciario-Cuaternario sin diferenciación. Sobre el Acuífero Ubajay existe muy poca información antecedente o un mapa piezométrico regional que permita entender su hidrodinámica. Este acuífero es la principal fuente de abastecimiento de agua en una franja de 15 km al oeste desde el margen entrerriano del río Uruguay y entre Gualaguaychú y Mocerretá en sentido norte-sur. Según Masú et al. (2011) y luego en Silva Busso Amato (2017) tiene características de un acuífero de baja permeabilidad o eventualmente de acuitado, pero son observaciones sobre estudios muy locales. Sin embargo, en

Silva Busso et al. (2021) se demuestra que, a pesar de lo mencionado, logran recargarse verticalmente con valores de recarga neta del orden del 6% de las precipitaciones.

## Hidroquímica

Estos acuíferos resultan ser los más explotados de la región y han sido estudiados con diferente grado de detalle y objetivo por diversos autores (Tuchneider y Filli 1988, Fili et al. 1993, Bertolini 1995, Auge y Santi 2002, Auge et al. 2005, Silva Busso y Amato 2013, Santi 2016 y Silva Busso y Amato 2017). El primer trabajo regional sobre hidroquímica es de Bertolini et al. (1989), que sobre la base de un muestreo de 52 localidades presenta una caracterización regional. El muestreo analiza las ocho especies mayoritarias e incluye nitratos, boro, flúor y hierro bivalente como minoritarios. Si bien dicho autor no asevera que se trate exclusivamente de los acuíferos Itzaingó/Salto Chico, las muestras se tomaron de captaciones de abastecimiento que en gran parte de la provincia explotan dichos acuíferos, pero esto no está garantido desde su muestreo. Bertolini et al. (1989) se presenta un mapa que señala el incremento de la concentración salina (en rigor residuo seco) la zona centro-occidental de la provincia y particularmente, al oeste del Río Gualeguay donde las cotas topográficas de la divisoria de aguas son más altas. Realiza también otro mapa donde presenta la distribución de las facies hidroquímicas. Se observa en el que regionalmente predominaría el tipo bicarbonatado sódico, seguido por el bicarbonatado cálcico en el sur de la provincia. Las facies sulfatadas sódicas al oeste del río Gualeguay (en la zona topográficamente más elevada) y en la cuenca del río Feliciano. Finalmente, en forma más localizada las facies clorurado sódica en la zona oriental sobre la margen del río Uruguay. Bertolini et al. (1989) menciona la falta de densidad de muestras, una piezometría regional y la validación geológica como limitantes interpretativas y aspectos a considerar en otros estudios. Posteriormente, Tuchneider et al. (1994), analizan la hidroquímica solo en el noroeste de la provincia cubriendo aproximadamente un tercio de su territorio. En este caso los autores analizan los acuíferos Paraná e Itzaingó (pero no lo discriminan), utilizando técnicas de clasificación y de análisis multivariado de los datos hidroquímicos. Contaron con 154 análisis mayoritarios y solo 19 de minoritarios y/o traza que incluyó arsénico, cobalto, cromo, cobre, hierro total, manganeso, níquel, plomo y zinc. En el trabajo de Tuchneider, et al. (1994) se incluye un análisis isotópico sobre 18 muestras de  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  y Tritio en los mismos pozos donde se realizaron los minoritarios. El análisis mayoritario ofrece coincidencia con Bertolini et al. (1989), dado que también detectan en la misma zona dos familias de aguas, bicarbonatadas sódicas y sulfatadas sódicas.

El análisis de clúster también define dos grupos asimilables a las familias de aguas mencionadas. Los autores (op. cit.) concluyen que estas técnicas no arrojan resultados que permitan establecer una relación entre aguas meteóricas y aguas profundas. Los isotopos naturales determinan que las aguas son de más de 30 años y señalan que el  $\delta D$  y  $\delta O^{18}$  indican diferentes condiciones ambientales de infiltración.

Se menciona la influencia de minerales de la Formación Hernandarias (suprayacente) y “contaminaciones locales” para explicar las facies sulfatadas. En Santi (2016) se describe un muestreo hidroquímico regional presentando mapas de isoncentración de las especies iónicas analizadas, clasificaciones hidroquímicas y distribución de las facies hidroquímicas.

El trabajo de Auge y Santi (2002) en la zona de producción arroceras (área no claramente definida, pero que corresponde aproximadamente al centro este de la provincia) contiene aguas dulces descritas como bicarbonatadas sódicas y raramente salinidades elevadas, en coincidencia con lo mencionado por los autores previos.

Existe un estudio de Santi (2016), con un total de puntos muestreados de 242 (visible en su mapa) y que define una densidad de censo de un pozo de una muestra cada 300 km<sup>2</sup>. Santi (2016) no señala la fecha de los muestreos, pero sobre la base de publicaciones previas en Santi et al. (2011); Auge y Santi (2005) y Santi et al. (2004) una parte del muestreo parece haberse realizado en la primera década del siglo XXI. No se menciona la base de datos de Bertolini et al. (1989) por lo que entendemos que no los incluye. El residuo seco tiene valores de gran dispersión entre 66 – 5200 mg/L. En los mapas que se presentan en este estudio puede observarse la distribución del residuo seco y la clasificación hidroquímica. No obstante, presenta las salinidades más elevadas (nuevamente tomadas como residuo seco) en la zona centro norte de la provincia, al oeste del río Gualeguay y coincidiendo con las zonas altimétricamente más elevadas. Las facies hidroquímicas dominantes vuelven a ser las bicarbonatadas sódicas, siendo las facies cloruro sulfatadas sódicas las siguientes en extensión y coincidentes con las zonas de mayor salinidad antes mencionadas. Las facies bicarbonatadas cálcicas se observan en la zona sur de la provincia y las sulfato cloruradas en una zona centro-oriental, más restringida en el margen del río Uruguay. Esta distribución de facies también muestra cierto grado de semejanza con Bertolini et al., (1989) e incluso con Tuchneider et al. (1994).

Es importante destacar que los estudios de Santi (2016) y Auge y Santi (2002), a diferencia de Bertolini et al. (1989), no discrimina las unidades acuíferas, es decir, estos resultados corresponden a un conjunto de captaciones en acuíferos

“Terciarios y Cuaternarios” como el autor los denomina. Por lo tanto, los resultados que se presentaron son de todo el conjunto de acuíferos explotables (Ubajay, Ituzaingó, Salto Chico, Paraná, y tal vez otros).

## Hidroquímica del uranio

Existen diferentes estudios, a nivel mundial y en Argentina, sobre las concentraciones de uranio analizadas en aguas subterráneas. Muchos de estos estudios surgen como consecuencia de resultar el uranio un elemento capaz de alcanzar concentraciones de especie minoritaria (en Argentina comparable con el arsénico, flúor, vanadio, boro, selenio, entre otros). Reviste interés el estudio de Navarro et al. (2011) realizado en Cataluña (España) donde las aguas subterráneas de las cordilleras costeras catalanas las aguas que fluyen a través de rocas graníticas tienen concentraciones naturales más altas de uranio, aunque muy raramente superen los 20 µg/l. Las muestras de aguas subterráneas fueron obtenidas en los acuíferos que se asocian a estas terrazas, de edad pliocena a cuaternarios, cuya zona de aporte clástico sería la litología y de la sierra mencionada. Navarro et al. (2011) menciona que las mayores concentraciones se han registrado en muestras de agua de manantiales del Macizo Montseny - Guillerics y superan los 140 µg/l. Aunque también en pozos de abastecimiento se registraron concentraciones de hasta 37.7 µg/l y en la Cordillera Litoral se alcanzan los 20 µg/l. También determinaron elementos traza indicando que en las muestras con altos contenidos de uranio también se han encontrado valores altos de flúor y molibdeno, en particular si la muestra resulta de pozos profundos excavados en las rocas graníticas. Se estima que la movilización del uranio se produce por el transporte del ion uranilo ( $(\text{UO}_2)^{2+}$ ) y sus complejos, sobre todo los de carácter carbonatado (Navarro et al. 2011). Otro estudio realizado en Portugal (Ribeiro Neiva et al. 2015) analiza la variabilidad hidroquímica espacial y temporal de las aguas superficiales y subterráneas, aunque sin aportar detalles litológicos. Se encontraron valores de uranio en aguas superficiales de hasta 83 µg/l y un máximo de 116 µg/l en aguas subterráneas.

En Italia se efectuaron estudios de uranio de sus aguas minerales (Cicchella et al. 2010) detectándose valores de concentración anómala con máximos de 31 µg/l en las aguas minerales de Cerdeña. En este caso se atribuye esta anomalía a la lixiviación de uranio a partir de rocas graníticas. En el norte de Italia (sin más detalle geográfico) son frecuentes concentraciones de hasta 11 µg/l probablemente vinculados a la meteorización de esquisto grafitico que se caracteriza por una abundancia de minerales de uranio, dando lugar a concentraciones del mismo en el agua subterránea. En las

aguas minerales de Lombardía (Italia) provenientes de rocas metamórficas se han medido valores de alrededor de 6 - 7 µg/l (Cicchella et al. 2010).

El estudio realizado por Cinti et al. (2015) se hallaron concentraciones de uranio de las aguas que circulan en las rocas volcánicas entre 0.01 y 85 µg/L, aunque solo el 2% superaron 30 µg/L. Dichos autores determinaron que las concentraciones inferiores se midieron en el acuífero sedimentario y las mayores en el acuífero termal. La litología local se reveló como el principal factor que afectaba al contenido de U en los acuíferos poco profundos, debido a las altas concentraciones se hallaron en las formaciones volcánicas.

En toda Alemania se midieron concentraciones entre  $5.10^{-4}$  a 16.0 µg/l con una mediana 0.17 µg/l. No obstante, las concentraciones de uranio superiores a los 2 µg/l fueron encontradas en Hesse, Turingia, Renania del Norte-Westfalia, Sajonia, Sur de Sajonia-Anhalt y en Baden-Württemberg, sólo una muestra excedió el valor guía de 15 µg/l se interpretó que se debe a la geología, pero no se aportan detalles (Birke et al. 2010). En Kosovo, Serbia se las concentraciones de uranio en aguas subterráneas alcanzaron valores de hasta 166 µg/l (Berisha y Goessler 2013) sin aportar mayores detalles hidrogeológicos.

En Suiza se realizaron estudios en los todos los cantones de dicho país (Stalder et al. 2012). Los valores de uranio variaron considerablemente, desde aquellos que se encontraron por debajo del límite de detección a valores de casi 100 µg/l. Los lugares donde las concentraciones de uranio fueron más elevadas se encuentran principalmente vinculados a las regiones alpinas en asociación con la roca de la que proviene la recarga. Esto determinó un vínculo hidrogeoquímico con litologías muy diversas que incluyó areniscas, conglomerados, esquistos, gneis y granito de forma que Stalder et al. (2012) concluyen que estas altas concentraciones están muy probablemente relacionadas con las interacciones y tiempos de contacto agua - roca. Aquí nuevamente se enfrenta la dificultad de que es difícil de especificar una relación litológica directa debido al hecho de que el agua fluye por diversas litologías y no necesariamente en la misma roca en que se recarga el agua. Además, estudiaron y analizaron la presencia de otros elementos minoritarios y trazas no encontrando correlación con el uranio (Stalder et al. 2012).

Smedley et al. (2006) en su estudio de línea de base ambiental en el oeste de Inglaterra encuentra una concentración de uranio entre 0.02 a 48 µg/l; aunque solo el 2% de las muestras tuvieron concentraciones por encima del valor de referencia de la WHO (2011) y el 73% tenían concentraciones menores a 1 µg/l. La concentración más alta (48 µg/l) fue encontrada específicamente en el agua subterránea del acuífero

ro contenido en la arenisca roja de Herefordshire. Los autores dan una explicación hidrodinámica indicando que está probablemente relacionado con los procesos naturales de tiempo y reacción agua - roca en esa unidad acuífera.

La península escandinava arroja resultados comparables. En Finlandia (Frengstad et al. 2010) se han medido concentraciones máximas de 29  $\mu\text{g/l}$  considerado allí, un valor típico de agua de pozo de la roca ígnea. Se determinaron valores similares en Suecia cercanos a 32.4  $\mu\text{g/l}$  donde el 20% de los pozos perforados allí supera el valor de referencia actual de 15  $\mu\text{g/l}$  (Ek et al. 2007). En Noruega el 18% de las captaciones de agua subterránea en roca ígnea arrojó valores por encima de los 20  $\mu\text{g/l}$  (Ek et al. 2007).

Charalambous et al. (2013) en Chipre analiza niveles de uranio en agua subterránea entre 0.1-40  $\mu\text{g/l}$  siendo las concentraciones más altas asociadas con formaciones de roca sedimentaria (con importante contenido de líticos volcánicos); e indican que en general, en las aguas subterráneas la concentración de uranio aumenta al disminuir el pH. Esto lo atribuyen al hecho de que es mayor la disolución de los minerales permitiendo al uranio solubilizarse más fácilmente. Se observa también una correlación directa entre la concentración del uranio y la salinidad de las aguas subterráneas.

En Ulaanbaatar, Mongolia, Nriagu et al. (2012) determinaron concentraciones de uranio en las aguas subterráneas variando de 0.01  $\mu\text{g/l}$  a 57  $\mu\text{g/l}$  con un valor medio de 4.6  $\mu\text{g/l}$ . Las mayores concentraciones de uranio se encontraron en Bayangol (18.6  $\mu\text{g/l}$ ) y Bagakhangai (11.3  $\mu\text{g/l}$ ), siendo los niveles más bajos los medidos en Sukhbaatar (2.4  $\mu\text{g/l}$ ) y Chingeltei (1.6  $\mu\text{g/l}$ ) y se indica que el uranio deriva naturalmente de la lixiviación de rocas locales.

Un estudio realizado en India midió la concentración de uranio en muestras de agua subterránea recogidas en el distrito de Bathinda en Punja. El uranio tuvo variaciones entre 1.65 y 74.98  $\mu\text{g/l}$ . Además, se analizaron algunos metales pesados con el fin de observar si existía alguna correlación entre la concentración de uranio y estos metales pesados; y pudo comprobarse una débil correlación positiva entre la concentración de uranio y plomo, cadmio y cobre (Kumar et al. 2003).

En China se realizó un estudio sobre la ocurrencia, comportamiento y distribución del uranio en las aguas subterráneas poco profundas en la cuenca del Datong al norte del país (Wu et al. 2014). Las concentraciones de uranio se encontraban en el rango de 0,02 a 288  $\mu\text{g/l}$ ; de ellas un 17% tenían concentraciones menores a 1  $\mu\text{g/l}$ , el 39% presentaron concentraciones de uranio mayores a 15  $\mu\text{g/l}$ , un 24% tenían concentraciones mayores 30  $\mu\text{g/l}$  y un 5 % tenían concentraciones de más de 100  $\mu\text{g/l}$ . Estas últimas que poseen niveles

anormalmente altos de uranio se encuentran en las llanuras aluviales del oeste de la región de estudio. El estudio da cuenta que el Eh, la facilidad de formar complejos y adsorción son los principales procesos que controlan el enriquecimiento de uranio en el agua subterránea (Wu et al. 2014).

En aguas subterráneas de la Argentina son escasos los estudios y dispares los datos que se poseen sobre la existencia y distribución de uranio (a excepción de sitios mineros); o incluso otros elementos trazas. El trabajo de Bomben y Palacios (2001) presenta los resultados obtenidos de la medición de las concentraciones de uranio en aguas potables y minerales embotelladas de la Argentina. Si bien fueron analizadas 345 muestras de agua potable provenientes de todas las provincias recolectadas de las redes de distribución domiciliaria, pozos privados y aguas envasadas la dispersión de datos en función de la extensión territorial es muy grande. Además, no se mencionan aspectos geológicos o hidrogeológicos, ni siquiera la proveniencia del recurso analizado. El rango de valores de concentración de uranio medido en todo el país fue de 0.03 a 50  $\mu\text{g/L}$ ; discriminado la provincia de Entre Ríos con valores concentración entre 0.3 y 24  $\mu\text{g/L}$ . Pero solo puede ser considerado como un orden de magnitud aproximativo y en parte, valido para los estudios de salud pública. La ARN (2005) como parte de sus planes de monitoreo ha medido la concentración de uranio en distintas aguas exclusivamente subterráneas en diferentes puntos de la llanura Chacopampeana. Son datos tomados en 1998 y 2004 inconvenientemente muy dispersos en espacio y tiempo, escasos en densidad y, además, se desconoce los acuíferos muestreados en cada sitio. El valor de esta información es referencial y al menos establece un cierto orden de magnitud presentando valores mínimos de 14  $\mu\text{g/L}$  y máximos de 92  $\mu\text{g/L}$ , con una mediana de 34.4  $\mu\text{g/L}$ .

En Galindo et al. (1999) se efectúa un estudio de elementos traza en las aguas subterráneas someras en la cuenca del río Salado, Buenos Aires encontrando uranio en una muestra siendo de 26.55  $\mu\text{g/L}$ , aunque, indican, no se encontró correlación altamente significativa con otros elementos analizados.

Galindo et al. (2007) en la zona de Villa Mercedes, San Luis da una explicación referente al origen y procedencia de los elementos traza en general, entre los cuales incluyen al uranio, pero no da detalles de su concentración en las aguas. Proponen un modelo conceptual donde las aguas superficiales y subterráneas se recargan en la sierra de San Luis, y en su recorrido a la descarga, atravesando litologías muy diversas donde el agua transforma su quimismo (Galindo et al. 2007). Pero no ha detalle alguno de concentraciones o vínculo litológico un poco más preciso.

Determinaciones efectuadas en sucesivos monitoreos lle-

vados adelante por la CNEA entre el 2006-2009 para aguas del río Pichileufú (Río Negro) y afluentes del mismo que discurren completamente sobre rocas de composición granítica, han determinado valores de uranio promedio muy bajos de 0.2 µg/L (Rouiller 2013).

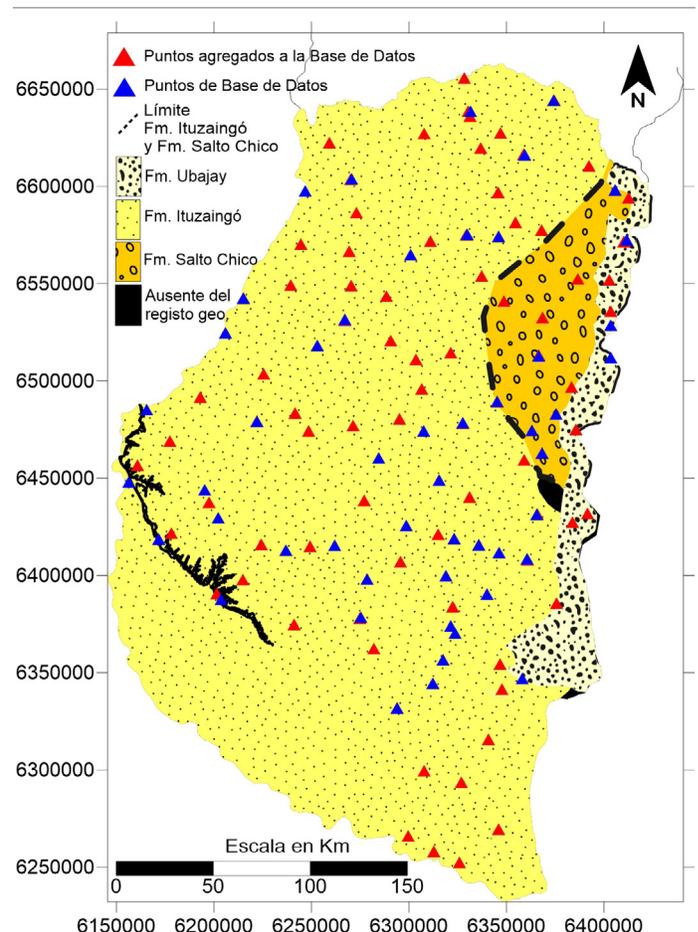
Es tal vez el estudio de Nicolli et al. (2013) el más abarcativo a nivel regional sobre la distribución de uranio (que incluyó también otras especies minoritarias) en los acuíferos del país. Las concentraciones de uranio estarían asociadas con vanadio, molibdeno y arsénico en aguas subterráneas de la Llanura Chaco-Pampeana. Los resultados presentados comprenden las cuencas del río Salí y de Burruyacú (Tucumán), la llanura centro-norte de Santa Fe, las llanuras sudorientales de Córdoba, norte de La Pampa y sudeste de Buenos Aires. En la cuenca del río Salí los datos son de acuíferos someros con máximos de concentración de U 125 µg/L y una mediana de 14.2 µg/L. Aunque los autores detallan la geología mencionan que las muestras provienen de los acuíferos someros en los sedimentos loésicos, de esto se desprende que, considerando las zonas de estudio mencionadas, se trataría de acuíferos someros en los Sedimentos Pampeanos sin discriminación estratigráfica. No se detalla densidad de muestreos, ni ubicación específica de las muestras y considerando lo extensa de las regiones mencionadas los datos serían aún preliminares. No obstante, si son significativos por tratarse del primer dato regional sobre el uranio en el agua subterránea. El área norte de la Prov. de La Pampa presenta concentraciones de uranio mínimas de 6.2 µg/L y máximas de 250 µg/L; la Llanura sudoriental de la Prov. de Córdoba muestra valores entre un mínimo de 15 µg/L y máximas de 166 µg/L; la llanura centro norte de la Prov. de Santa Fe muestra valores entre un mínimo de 0.08 µg/L y máximas de 80 µg/L y una mediana de 25.5 µg/L y finalmente se menciona la no detección de uranio en la zona Sur de la Prov. de Buenos Aires (Nicolli et al. 2013). Los mencionados autores concluyen que estas concentraciones están relacionadas con disolución de vidrio volcánico de sedimentos loésicos y posterior lixiviación en el acuífero (Nicolli et al. 2013).

El estudio realizado por Díaz (2001), en el contexto de un peritaje judicial, realiza un muestreo de las aguas subterráneas de captaciones en la cuenca media del río Matanza (el área cubre parcialmente los partidos de Ezeiza, Esteban Echeverría y La Matanza). No se tomó detalle del origen de las aguas, por lo cual puede ser muestras del Acuífero Pampeano y Puelches sin posibilidad de discriminación así que deben considerarse representativas de la Sección Epiparana. No obstante, estos datos por primera vez involucran un acuífero de los depósitos fluviales del Plio-pleistoceno, el Ac. Puelches. Los valores registrados fueron un mínimo de

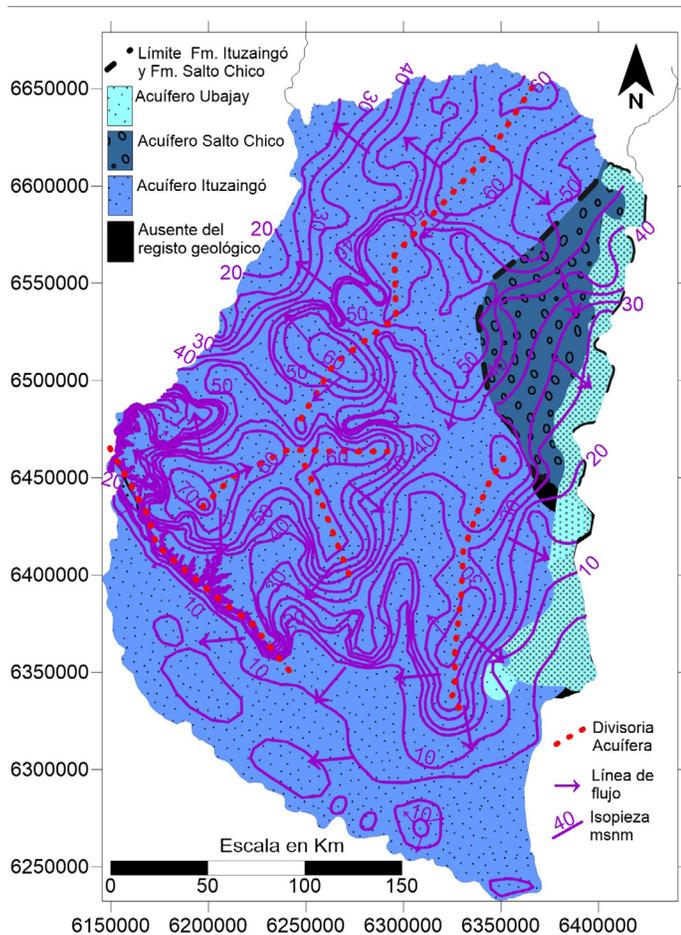
0.05 µg/L un máximo de 34.5 µg/L y una media de 14.2 µg/L. Como síntesis, esta recopilación permitirá definir si estamos frente a concentraciones anómalas de uranio o no; y entender comparativamente los posibles procesos hidrogeoquímicos involucrados en la presencia y movilidad del mismo en las aguas subterráneas del subsuelo entrerriano.

## METODOLOGIA

Sobre la base de las experiencias previas encontradas en la bibliografía revisada se implementó una metodología con el objeto de mejorar algunos aspectos, que, si bien circunscriben el objeto de estudio, también hace más específicas las interpretaciones. Un aspecto ha sido la extensión territorial en relación con el conocimiento hidrogeológico, la distribución, densidad y representatividad del muestreo. Un aspecto clave en esto es centrarse en acuíferos específicos y claramente reconocibles en el registro hidrogeológico. Se optó por realizar el estudio en la Prov. de Entre Ríos, más específicamente en aquellas zonas donde las Formaciones Ituzaingó y Sal-



**Figura 2.** Puntos de muestreo totales y base de datos en Provincia de Entre Ríos.



**Figura 3.** Mapa piezométrico de los Acuíferos Ituzaiingó, Salto Chico y Ubajay.

to Chico aparecen en el registro del subsuelo (Silva Busso y Amato 2017) o bien afloran como la Formación Ubajay. Además, son claramente identificables y explotables como únicos acuíferos productivos en el sitio de muestreo. De forma que se acotó el área de estudio a una zona con límites hidrogeológicos claros y específicos.

Se planificaron las campañas de campo que involucraron un inventario de captaciones y toma de muestras para análisis de especies mayoritarias, minoritarias y uranio (como traza). El universo de las muestras está contenido dentro de la provincia de Entre Ríos, si bien los depósitos fluviales del plio-pleistoceno no están representados en el subsuelo de todo el territorio (Silva Busso y Amato 2017) el muestreo involucra casi la totalidad del territorio provincial. Previo al censo y la toma de las muestras con el objeto de facilitar la representatividad de la información se diagramó una grilla superpuesta al territorio donde se buscan los diferentes sitios de muestreo que son objeto de interés, incluyendo los sitios de muestreo probables. En cada cuadrante de la grilla se han llegado a contar hasta 3 sitios de interés para la toma de la muestra, se ha seleccionado solo uno de ellos, considerando un criterio

geológico e hidrogeológico de representatividad. Según Martínez et al. (2005) la muestra debe tener carácter aleatorio, es decir, cualquier elemento de la población ha de tener la misma probabilidad de ser seleccionado, y su selección no debe condicionar la selección de los siguientes elementos. Si bien esto es lógico dentro del análisis de una población homogénea, en el caso particular de la selección de los pozos de las aguas subterráneas han primado algunas variables como la geología del subsuelo, el acuífero muestreado y la construcción adecuada del pozo que permite datos específicos y una toma representativa la muestra.

El número total de puntos apto para ser censados y muestreados fue de 90, que, dada la superficie de la provincia, aproxima la resolución muestral a una cada 800 km<sup>2</sup> aproximadamente. No obstante, por razones logísticas y de acceso el “delta entrerriano” posee mayor dispersión y la resolución en el resto de la provincia alcanzaría entonces una densidad de puntos de muestreo resolución de una cada 700 Km<sup>2</sup>. Si bien no es una densidad de muestreo detallada, si resulta más densa y específica que las mencionadas en la bibliografía (op.cit) y permite una primera aproximación regional sobre la hidroquímica y distribución del uranio.

Además, los estudios en red de puntos contribuyen a clarificar los procesos hidrogeológicos, a conocer la evolución espacio-temporal de la química de las aguas, y al conocimiento de los procesos que tienen lugar en el interior del sistema hidrogeológico (Martínez et al. 2005). El muestreo pretende determinar si las propiedades a analizar correspondan a las que posee el agua in situ; para ello debe validarse cada punto de muestreo. La primera validación es hidrogeológica, atendiendo a datos antecedentes sobre la geología atravesada, la hidrogeología y el diseño de la captación. Este aspecto de validación también incluye la accesibilidad a la toma de niveles estáticos, dinámicos y medición de caudales. El resultado fue que las captaciones de abastecimiento de agua para la población fueron casi las únicas que satisficieron esta validación. Una vez validado es menester que la muestra tomada corresponda a agua del acuífero (no a la almacenada en el interior del pozo o en cisternas). En razón de esto, Custodio y Lamas (1983) indican que la toma debe realizarse en pozos con bomba instalada puede hacerse a través de ésta siendo preciso esperar el tiempo suficiente para que el agua extraída represente al acuífero.

En el caso particular del uranio y otros elementos traza muestreados se tomó especial precaución en que las muestras de agua extraídas no contengan partículas en suspensión que podrían retener en las arcillas especies iónicas de uranio u otros, afectando los resultados analíticos. Para evitarlo se recurrió a extraer la muestra y filtrándola in situ antes

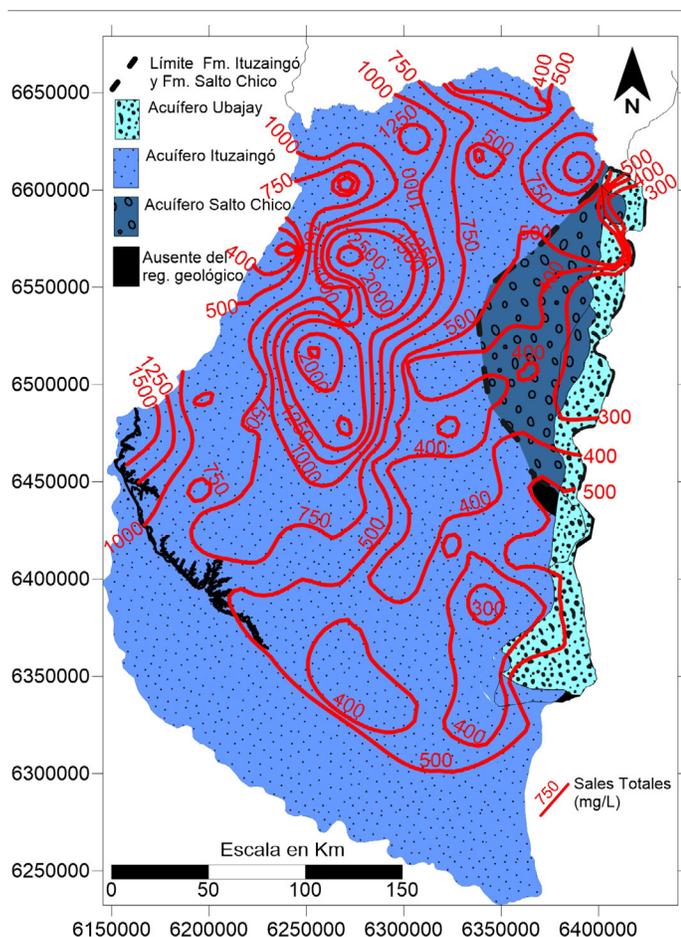


Figura 4. Mapa de salinidad total de los Acuíferos Ituzaingó y Salto Chico.

de envasarla usando un filtro de 0.45 micrones de tamaño de poro. Conjuntamente y mediante el uso de la celda de flujo, se midió in situ conductividad, pH, Eh y temperatura complementando la información con la medición de niveles y geoposicionamiento con navegadores convencionales. Luego se siguieron las recomendaciones de Martínez et al. (2005), que son de usanza frecuente en estos casos, referidas a la precaución de uso de frascos previamente lavado en laboratorio, optándose por envases plásticos de 1 litro para mayoritarios, 500 cm<sup>3</sup> para minoritarios metálicos y aciduladas con conservante (HNO<sub>3</sub> 0,1N) en la proporción adecuada. Una vez recogidas

las muestras se codificaron, rotularon y se refrigeraron para enviarse al laboratorio para su posterior análisis. Estos aspectos deben cuidarse especialmente para que los cambios de temperatura y las pérdidas de gases no influyan sobre variaciones en el pH, en el contenido en gases y en la disolución y precipitación de algunas sales (Martínez et al. 2005). Las muestras fueron enviadas al Laboratorio de Geoquímica Regional de Cuyo, CNEA y analizadas con equipos de cromatografía iónica (aniones), absorción atómica (cationes) y espectrofotometría de masas para uranio u otras trazas, siguiendo las técnicas del Standard Methods para cada caso. El envío incluyó muestras de testeo o blancos de control, cuyo contenido fue de agua tridestilada con el objeto de detectar posibles contaminaciones, resultando las mismas negativas en el contenido de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas. Tres de ellas fueron duplicadas y derivadas al Laboratorio de la CNEA en Buenos Aires, arrojando resultados similares. De cada punto de censo se elaboró una detallada ficha de clasificación e identificación de los puntos que incluye datos recolectados localmente (diseños, profundidades, etc.) dejando la posibilidad futura de repetir el muestreo en los mismos sitios. Entre las diversas técnicas de representación gráfica de la hidroquímica y los múltiples los diagramas desarrollados para tal fin se ha optado por el diagrama de Piper (1944) por considerarlo suficientemente descriptivo para este estudio. Además, se ha recurrido al programa INAQUAS (Moreno Merino y De La Losa Román 2008) para la representación e interpretación de los datos y facies hidroquímicas.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Censo de captaciones y aspectos hidrodinámicos

La ausencia de sistematicidad en la información hidrodinámica, su dispersión temporal y espacial, así como la baja densidad de muestreo fueron motivos determinantes para realizar una nueva campaña de censo de pozos y muestreo de aguas entre los años 2015 - 2016. La ubicación de los puntos

Cuadro 1. Caracterización estadística de los datos medios en boca de pozo.

	Conductividad (µS/cm)	TDS (mg/L)	pH	Eh (mV)	Temperatura (°C)
Promedio	1292.8	877.2	7.4	199	21.0
SD	850.9	572.6	0.4	75	3.2
Máximo	3940.0	2640.0	8.2	482	23.9
Mínimo	264.0	176.0	5.8	-57	14.6

**Cuadro 2.** Caracterización hidroquímica de especies mayoritarias del Acuífero Ituzaingó.

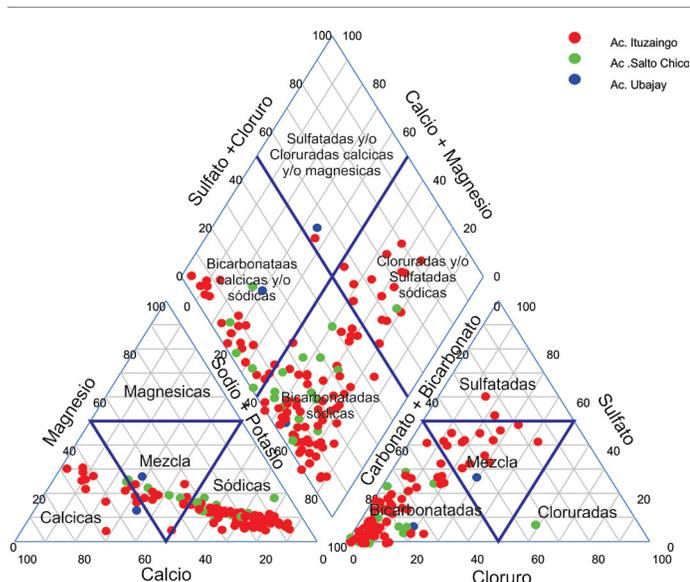
ESPECIES IÓNICAS	MÍNIMO	MÁXIMO	PROMEDIO	SD	MEDIANA
Cl (mg/L)	3	640	52.6	90.4	19.0
SO <sub>4</sub> (mg/L)	0.0	1050	120.5	206.4	20.0
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	240	780	432.9	107.4	420.0
CO <sub>3</sub> (mg/L)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na (mg/L)	2.3	729.1	164.5	137.1	127.5
Mg (mg/L)	2.4	50	12.6	7.5	10.0
Ca (mg/L)	15	180	58.2	36.7	48.0
K (mg/L)	0.0	27.3	4.8	4.1	3.9
pH	6.8	8.7	7.8	0.4	7.8
Conductividad (µS/cm)	299	3884	992	675	756.3
TDS (mg/L)	206	2680	685	466	520.1

de muestro y los puntos de la base de datos se representan en la figura 2. En boca de pozo se midieron: niveles estáticos, salinidad, pH, Eh y temperatura. El objetivo de estas mediciones fue aumentar la representatividad de la información hidrodinámica, realizar un mapa piezométrico y de salinidades de los acuíferos de estudio. Simultáneamente se realizó la toma de muestra de agua en captaciones a los Acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay agregando más sitios nuevos que complementaran la base de datos existente (Bertolini et al. 1989). Se puso atención en la red de muestreo Santi (2016) intentan-

do no duplicar información innecesariamente para aumentar la representatividad. Algunas muestras se tomaron en sitios coincidentes para verificar que el quimismo de las aguas y su clasificación permanecían similares. Los puntos (visibles en la figura 2) están superpuestos al mapa de distribución en subsuelo de los depósitos fluviales plio-pleistocenos (Formaciones Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay) de Silva Busso y Amato (2017) que contienen los acuíferos de interés en este trabajo. El censo, muestreo y cartografía presentada corresponde al conjunto de los acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y

**Cuadro 3.** Caracterización hidroquímica de especies mayoritarias

ACUÍFERO SALTO CHICO	MÍNIMO	MÁXIMO	PROMEDIO	SD	MEDIANA
Cl (mg/L)	1	100	20,5	24,7	10.0
SO <sub>4</sub> (mg/L)	0	200	28,1	51,5	10.0
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	72	600	318,9	148,0	310.0
CO <sub>3</sub> (mg/L)	0	0	0,0	0,0	0.0
Na (mg/L)	20,7	240	84,3	55,6	70.0
Mg (mg/L)	2,4	30	9,7	5,7	10.0
Ca (mg/L)	5	100	36,0	20,0	34.0
K (mg/L)	0	26	3,3	5,6	2.0
pH	6,3	8,2	7,2	0,5	7.3
Conductividad (µS/cm)	245	1413	572	248	546.5
TDS (mg/L)	169	975	394	171	377.1



**Figura 5.** Gráfico de facies hidroquímicas del Acuífero Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay.

Ubajay (Silva Busso y Amato 2017). Cada punto de censo y muestreo fue ubicado con navegador GPS y georreferenciado el modelo digital de terreno de equidistancia métrica de la provincia de Entre Ríos de Machado et al. (2017) de forma que pudo obtenerse la cota de cada punto y calcular su piezometría.

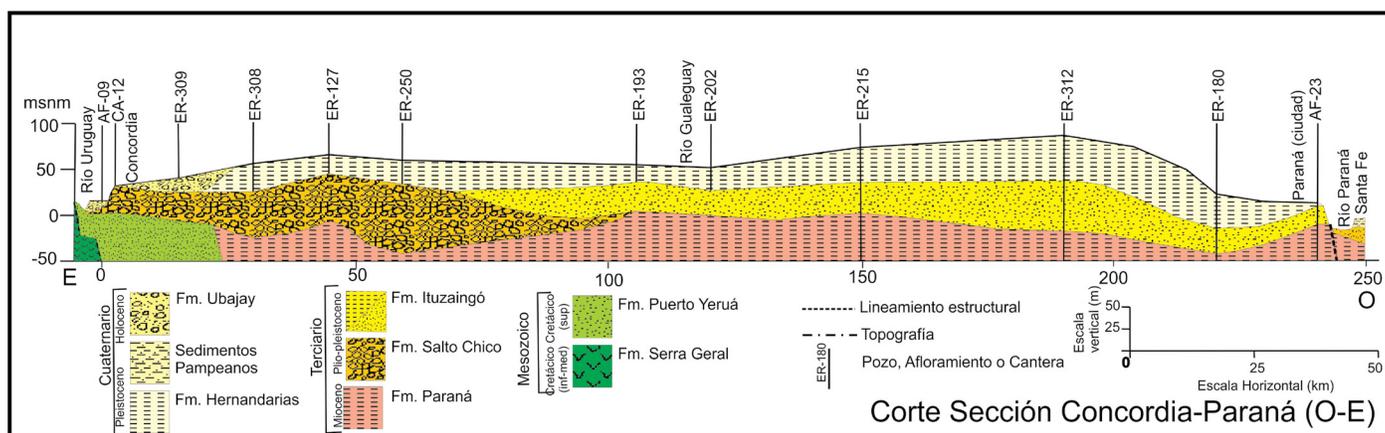
El mapa piezométrico se presenta en la figura 3 y corresponde a la piezometría de los acuíferos mencionados en conjunto.

La densidad de datos tomada en este trabajo no permite considerar a este mapa con mayor representatividad que una escala de 1:1000000, a pesar de ser una escala de poco detalle permite sacar algunas conclusiones sobre la hidrodinámica de estas unidades. En principio se observa un flujo subterráneo de características radiales con áreas bien definidas y que tiende a descargar en los principales ríos de la provincia.

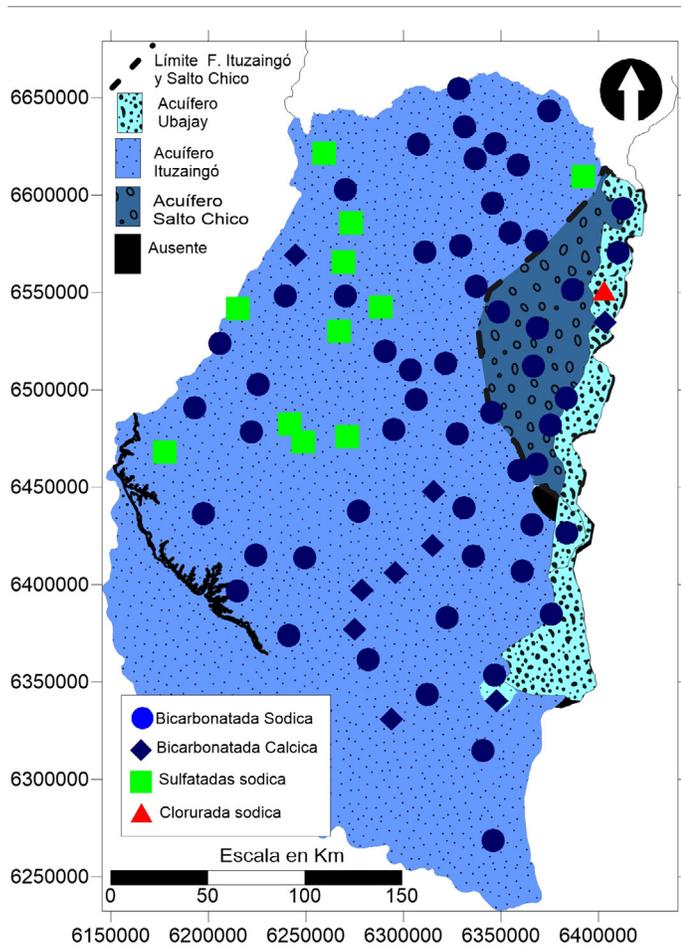
No obstante, a excepción del sudeste, la altura piezométrica máxima medida en la provincia no supera los 60 metros sobre nivel del mar (msnm) y según la cartografía estructural propuesta en Silva Busso y Amato (2017) esta zona además tiene el mayor espesor de la Formación Hernandarias. Del mapa piezométrico (figura 3) se desprende que el espesor de la zona no saturada es mayor en dichas regiones, ya que las cargas hidráulicas no superan los 60 msnm en zonas donde la topografía está a más de 40 m por encima de este valor. Esta zona de alturas piezométricas más altas determina las divisorias hidrogeológicas separando regionalmente diferentes condiciones hidrodinámicas.

De acuerdo con el modelo de recarga propuesto en Silva Busso et al. (2021) en esta zona la recarga vertical no es el mecanismo dominante y la misma provendría de los arroyos interiores en contacto (por erosión) con las Formaciones Ituzaingó y Salto Chico. Esto explicaría por que las cotas piezométricas, máximas son de 60 msnm, siendo esta la cota máxima posible de recarga desde los arroyos. De ser así, existe una gran región donde no se supera este potencial hidráulico limitando la recarga acuífera a esas cotas topográficas como máximas.

El Acuífero Ituzaingó se haya cubierto mayormente por la Formación Hernandarias siendo esta, poco permeable y reduciendo a cantidades exiguas la recarga vertical (Silva Busso et al. 2021). Siendo así, solo los afloramientos de la Formación Ituzaingó en los cauces de los actuales ríos podrían permitir la recarga determinando que predominen flujos de recorrido alóctono. Pero por encima de esta cota la erosión en los cauces no alcanza los depósitos plio-pleistocenos, discurren sobre la Formación Hernandarias y los arroyos se hacen temporarios. Por otro lado, en Silva Busso y Amato (2017), se afirma que el acuífero Salto Chico tendría recarga neta vertical efectiva en las zonas donde se sobreimpone la



**Figura 6.** Sección y relación estratigráfica de las Formación Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay continentes de los acuíferos correspondientes (tomado de Silva Busso y Amato 2017).



**Figura 7.** Distribución de facies hidroquímicas del Acuífero Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay.

Formación Ubajay y sería una recarga neta alóctona donde se sobrepone la Formación Hernandarias dada la imposibilidad de tránsito vertical del agua.

Esta recarga neta fluvial está alejada de las divisorias de aguas y los flujos subterráneos son de circulación más larga y profunda cambiando el sentido de circulación hacia la divisoria. Esto ocurriría con poca diferencia de carga hidráulica de manera que se reduce el gradiente hidráulico, aumenta el tiempo de contacto agua roca y como consecuencia aumentaría la salinidad de las aguas. No son procesos independientes y debemos pensar en ellos como procesos de recarga relacionados y simultáneos. Este modelo teórico de recarga coincidiría con las observaciones que Tuchneider et al. (1994) hacen sobre la profundización de la piezometría donde el espesor de la Formación Hernandarias es mayor, consecuente de su bajo contenido de humedad poral y baja permeabilidad. Esto último tiene consecuencias y correlato en la distribución de salinidades de los acuíferos. Para analizar la tendencia regional del incremento salino se realizó el mapa de distribución de sales totales (TDS) de la figura 4.

Este mapa (Fig. 4) muestra las isocurvas de concentración las sales totales disueltas (mg/L) en los acuíferos mencionados. Los datos hidroquímicos de los parámetros medidos en campo (boca de pozo) se resumen en como promedios y pueden verse en la Cuadro 1.

En promedio las salinidades corresponden a aguas dulces a ligeramente salobres, aunque estos extremos corresponden a zonas específicas de la región. Las aguas del Acuífero Ituzaingó alcanzan a ser salobres, pero las aguas del Acuífero Salto Chico suelen ser dulces y no se ha medido valores salinos. El Acuífero Ubajay también posee aguas dulces y en algunos casos de muy baja salinidad (por debajo de los 250 mg/L). Claramente se observa en el mapa de la figura 5 aguas dulces en casi toda la región centro-oriental y gran parte de la zona centro-sudoccidental de la provincia. Un rasgo notorio es el aumento de la concentración salina hacia las zonas topográficamente más altas en la divisoria de aguas del río Gualeguay con el río Feliciano, el Nagoya y los demás afluentes de vertiente hacia el poniente entrerriano. Una distribución similar de salinidad se observa en el mapa de isoresiduo seco de Santi (2016), a pesar de no ser geológicamente específico en su muestreo y análisis. También muestra correlato con el mapa de residuo seco (figura 2) de Bertolini et al. (1989) señalando la misma tendencia explicando las anomalías salinas del mismo mapa si se las interpreta como consecuencia de flujos alóctonos. El pH promedio está ligeramente por encima de la neutralidad determinan que la especie aniónica estable sean los bicarbonatos. Son aguas oxidantes en su mayoría, solo algunas muestras en la región del delta han sido reductoras. Las temperaturas deben interpretarse como un promedio que refleja un valor anualizado, ya que no se muestreo atendiendo cambios estacionales, son valores similares a las medias anuales del aire lo que evidencia conexión con aguas meteóricas (Silva Busso et al. 2021).

### Hidroquímica de los componentes mayoritarios

Un aspecto importante en el estudio del agua subterránea es la clasificación de los datos hidroquímicos para obtener una visualización simple, completa y facilitar las interpretaciones. Se ha realizado una caracterización hidroquímica separadamente para cada acuífero (Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay) y se propone, con fines comparativos, una composición hidroquímica representativa que promedia la composición de las especies iónicas de cada acuífero y su dispersión. La figura 5 muestra la distribución de las facies hidroquímicas correspondientes al muestreo analizado en los acuíferos Ituzaingó y Salto Chico y Ubajay cuyas características se describen a continuación.

**Cuadro 4.** Matriz de Correlación (coeficiente de Pearson) para las muestras de los Acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay en negrita se señalan las correlaciones significativas.

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	TDS	pH	Fe	As	U
Na	1.00	0.23	<b>0.62</b>	0.53	<b>0.82</b>	<b>0.92</b>	0.52	-0.09	<b>0.94</b>	0.29	0.14	0.20	<b>0.64</b>
K		1.00	0.14	0.22	0.29	0.23	0.03	-0.04	0.26	-0.04	0.07	0.23	0.13
Ca			1.00	0.81	<b>0.69</b>	<b>0.81</b>	0.20	-0.01	<b>0.76</b>	0.21	-0.17	0.00	0.50
Mg				1.00	0.71	0.70	0.11	-0.02	<b>0.67</b>	0.13	-0.46	-0.06	0.24
Cl					1.00	<b>0.85</b>	0.13	-0.08	<b>0.86</b>	0.11	0.10	0.07	0.32
SO <sub>4</sub>						1.00	0.25	-0.09	<b>0.95</b>	0.21	-0.29	0.12	<b>0.61</b>
HCO <sub>3</sub>							1.00	-0.08	0.42	0.41	<b>0.92</b>	0.14	0.44
NO <sub>3</sub>								1.00	-0.05	-0.14	-0.35	-0.17	-0.06
TDS									1.00	0.18	0.11	0.14	<b>0.62</b>
pH										1.00	-0.38	0.40	0.43
Fe											1.00	<b>1.00</b>	0.02
As												1.00	0.25
U													1.00

**Acuífero Ituzaingó:** Se ha interpretado un total de 98 muestras de agua observándose la clasificación en la figura 6. Existe un claro predominio de las facies hidroquímicas bicarbonatadas sódicas (65 muestras, 66%), siguiendo las facies bicarbonatada cálcicas y/o sódicas (19 muestras el 19%); casi en paridad (13 muestras, el 13%) clasifican como clorurada y/o sulfatada sódica y finalmente sólo una muestra (1%) en la facie de sulfatada y/o cloruradas cálcico o magnésicas. Como se observa en la Cuadro 2 los valores promedio no resultan del todo útiles para caracterizar esta unidad acuífera.

Los resultados (cuadro 2) presentan gran dispersión con valores mínimos y máximos muy distanciados. Esta unidad acuífera posee una gran extensión y a pesar de su homogeneidad litológica las condiciones de recarga, la hidroestratigrafía, los tiempos de contacto agua-roca, los diferentes flujos subterráneos, entre otros factores, son muy variables y explican dicha dispersión.

**Acuífero Salto Chico:** Se ha interpretado un total de 21 muestras de agua presentadas en la clasificación de la figura 6. Existe un claro predominio de las facies bicarbonatadas sódicas (16 muestras, un 76%), siguiendo las facies bicarbonatadas cálcicas y/o sódicas (4 muestras, un 19%); y finalmente sólo una muestra (0.05%) clasifica como clorurada y/o sulfatada sódica. Como se observa en la Cuadro 3 los valores promedio resultan más útiles para caracterizar esta unidad acuífera respecto al Acuífero Ituzaingó.

Los resultados presentan dispersión, aunque con valores mínimos y máximos menos distanciados que en el caso del Ac. Ituzaingó. Esta unidad acuífera posee una extensión regional significativa pero menor y más localizada en el centro-noroeste oriental de la provincia (ver figura 2). Al igual que la unidad anterior Salto Chico muestra homogeneidad desde el punto de vista litológico, incluso más que la Formación Ituzaingó. No obstante, la hidroquímica muestra influencia de diferentes condiciones de recarga, tiempos de contacto agua-roca y flujos subterráneos, entre otros factores, que también explicarían la dispersión observada.

**Acuífero Ubajay:** Como se observa en la figura 2 de este acuífero se tienen pocos puntos de muestreo en su área de ocurrencia y por ende pocas muestras. No obstante, se observan 3 tipos de facies hidroquímica. La bicarbonatada sódica, la bicarbonatada cálcica y/o sódica, y una muestra representan las aguas del tipo sulfatadas y/o cloruradas cálcicas o magnésicas. Una interpretación hidroquímica adecuada requeriría mayor densidad de muestreo e información hidrogeológica.

Resulta de lo expuesto que los acuíferos Ituzaingó y Salto Chico poseen facies hidroquímicas similares y principalmente bicarbonatadas sódicas (65% - 76% respectivamente), luego en menor proporción resultan bicarbonatada cálcicas y/o sódicas (20% - 19% respectivamente) siendo las cloruro y/o sulfatada sódica de muy poca ocurrencia (13% - 4% respec-

tivamente) y más frecuentes en el Ac. Itzaingó. Las dos primeras facies son poco diferenciadas y suman en total entre el 85% - 96% de la composición hidroquímica de los Acuíferos Itzaingó y Salto Chico respectivamente. Esta pobre diferenciación puede indicar aguas de recarga local en diferentes flujos de circulación a profundidades diferentes condicionado por la arquitectura sedimentaria de estas unidades que suelen involucrar dos ciclos fluviales, contacto directo en el perfil vertical o cambios laterales de litofacies (Silva Busso y Amato 2017) como puede verse en la figura 6, que muestra un corte de sección en dirección entre las ciudades de Concordia-Paraná prácticamente de rumbo Este-Oeste en la zona central de la provincia.

Estas facies fueron también reconocidas por Bertolini et al. (1989) pero no fueron específicamente relacionadas a las unidades acuíferas mencionadas, como si resulta evidente en este estudio. En Santi (2016) la clasificación hidroquímica arroja un 54% de aguas bicarbonatadas sódicas, un 26% de bicarbonatadas cálcico magnésicas, un 18% de cloruradas sulfatadas sódicas y finalmente un 2% de sulfatadas cloruradas cálcico magnésicas. El caso estudiado involucra acuíferos terciarios y cuaternarios explotables lo que puede explicar el corrimiento hacia aguas más cloruro sulfatadas. La respuesta a esta diferencia se explica en Silva Busso et al. (2015) donde se caracterizan las aguas de los Acuíferos Paraná, explotables en el sudeste de la provincia donde afloran sus depósitos o se hayan cubiertos por la Formación Alvear, lo que determina salinidades comprendidas entre 1700-2300 mg/L y aguas de tipo sulfatado sódico. Al incluir en Santi (2016) estos acuíferos se manifiesta el corrimiento hacia la composición más sulfatada, menos frecuente en Itzaingó/Salto Chico. La distribución areal de las facies hidroquímicas es otro aspecto importante para considerar en este análisis y la misma se representa en la figura 7.

La facies bicarbonatada sódica está presente en casi toda la comarca entrerriana. Las facies bicarbonatadas cálcicas parecen concentrarse en la cuenca baja del río Gualeguay (con algunas excepciones en localidades cercanas al río Paraná y Uruguay). Las facies sulfatadas se ubican principalmente en la divisoria de aguas occidental del río Gualeguay y la cuenca baja del río Feliciano. Finalmente, las cloruradas sódicas son muy específicas en un solo sitio costero al río Uruguay. Esta distribución es similar a la observada por Bertolini et al. (1989) y aquí se observa la misma tendencia, pero con más detalle por ser mayor el número de muestras. Resulta relevante que la distribución se asemeje a la de Santi (2016), ya que esta última involucra otros acuíferos como el Acuífero Paraná, sin descartar otros (Tezanos Pintos y/o Alvear). De hecho, el aumento de facies sulfatadas se manifiesta en la zona sudeste

de la provincia donde se explota el Acuífero Paraná (Silva Busso et al. 2015) dada la ausencia en el registro de la Formación Itzaingó. En síntesis, las distribuciones propuestas previamente (Bertolini et al. 1989, Silva Busso et al. 2015 y Santi 2016) son concordantes y consecuentes con la distribución producto del muestreo de los Acuíferos Itzaingó, Salto Chico y Ubajay en este trabajo y también pueden explicarse sus anomalías a pesar de las características dispares de cada muestreo.

### **Hidroquímica de los componentes minoritarios arsénico, hierro, nitratos**

Este estudio ha realizado el análisis de nitratos (NO<sub>3</sub>), arsénico (As) total y hierro (Fe) total porque podrían constituir especies iónicas no deseables y limitar los principales usos del recurso en la región, el consumo humano y el consumo agropecuario. Se analizarán estos datos sin discriminar por acuífero porque la densidad de información es menor que los mayoritarios. En el caso particular del arsénico se han mencionado posibles asociaciones con el uranio (Nicolli et al. 2013). En Santi (2016) los nitratos se encuentran con 14 mg/L de promedio y un máximo de 250 mg/L solo en la zona periurbana de Villaguay, esto último caso vinculado a la actividad antrópica y contaminación por falta de saneamiento. El muestreo realizado no contempló ciudades grandes dado que en ellas esta especie iónica tiene mucha influencia antrópica debido a la falta de saneamiento cloacal local y solo representa una anomalía. El muestreo se concentró en la campaña o ciudades pequeñas y se hallaron valores promedio de 9.8 mg/L, una mediana de 5.0 mg/L, un mínimo de 1.0 mg/L y un máximo de 60.0 mg/L. Dado que el límite de potabilidad es de 45mg/L solo en tres sitios se excedió ligeramente este valor siendo estos Villa Zorroaquin (50.0 mg/L), Gdor. Mansilla (58.0 mg/L) y Chañar cruce Ruta Prov. 22 (60.0 mg/L). Estos valores coinciden con pequeños núcleos urbanos con déficit de saneamiento, lo que incrementa las concentraciones locales de nitratos (lo mismo que en ciudades más grandes). La presencia de nitrato en concentraciones elevadas es localizada y de origen antrópico. No obstante, el promedio regional presenta un valor cercano a 10 mg/L que suele aceptarse como típico en áreas agrícola-ganaderas la región pampeana.

Santi (2016) ha detectado arsénico con valores máximos de concentración de hasta 0.2 mg/L y promedio de 0.1 mg/L en una región que, en gran parte, se encuentra en la zona de la divisoria de agua noroccidental del río Gualeguay. En el muestreo realizado se ha detectado en casi todas las localidades y toma valores promedio de 0.0136 mg/L, una mediana de 0.007 mg/L, un mínimo 0.00004 mg/L y un máximo de 0.113 mg/L. Solo se supera el límite de potabilidad vigente

del Código Alimentario Argentino (ANMAT, 2021) de 0.05mg/L en tres localidades, Colonia Santa Luisa (0.053 m/l), San José de Feliciano (0.056mg/L) y Ea. La Correntina, ubicada 20 km al norte de San José de Feliciano por Ruta Prov. 28 (0.113 mg/L). Las dos primeras están dentro del margen de desviación estándar de los resultados del muestreo, pero el último por su contrastante concentración la consideramos un dato anómalo del muestreo. Si bien desde una perspectiva regional la concentración de arsénico no compromete el uso del recurso, a excepción de sitios puntuales, es destacable que su presencia sea determinada en las aguas de la Formaciones Ituzaingó y Santo Chico, ya que las aguas de la Formación Puelches (unidad correlacionable hacia el oeste) no suelen tener concentraciones de arsénico detectables dado que el origen hidrogeoquímico del arsénico se asocia a los Sedimentos Pampeanos (Nicolli et al. 1979). En Entre Ríos los depósitos de loess, correlacionables con los Sedimentos Pampeanos, son arealmente más restringidos y relacionados principalmente a la Formación Tezanos Pintos en el sudeste de la provincia (Bertolini, 1995). Resulta prematuro especular sobre su ocurrencia en los depósitos del plio-pleistoceno fluvial en la provincia dado que, a diferencia de los Sedimentos Pampeanos, no se dispone de estudios geoquímicos de estas unidades.

El hierro fue mencionado por Gariboglio y Smith (1993) como un elemento relacionado con la existencia de bacterias ferruginosas causando problemas de incrustación en cañerías. Incluso han señalado sitios en un mapa a pequeña escala que, aparentemente, los ubica en las localidades de Ibicuy y Federal, aunque no lo especifican claramente. En estudios posteriores Auge et al. 2005 y Santi 2016) se mencionan concentraciones de hierro con un valor máximo de 1.6 mg/L en la zona central y divisoria de aguas superficial del río Gualeguay y en las zonas de cultivo arrocero. Esta “zona arrocera” no se limita claramente en la cartografía y resulta difusa, o al menos variable de circunscribir dado que puede cambiar a lo largo del tiempo en función de los beneficios agrícolas del cultivo. No obstante, Auge et al. (2005) menciona que comprendería la región centro oriental de la divisoria de aguas del río Gualeguay. Este estudio ha detectado hierro solo en cuatro localidades. Tres de ellas con valores que no comprometen el uso del recurso entre 0.2 -0.4 mg/L y muy dispersos en la geografía entrerriana. Uno sitio en el Paraje Las Tacuaras (30 km al norte de La Paz por Ruta Nacional 12), los otros dos en Charrúas y Gral. Campos. Estos últimos probablemente dentro de lo que Auge y Santi (2002) denominan “zona arrocera”.

No obstante, no son valores que comprometan el uso del recurso y perjudiquen las infraestructuras de captación. La localidad de Villa Paranacito es el cuarto lugar donde se ha

hallado hierro con una concentración de 9.3 mg/L lo que en este escenario resultaría una concentración anómala en este parámetro. Esta localidad se encuentra en la zona de “Delta entrerriano” región donde coincidentemente Gariboglio y Smith (1993) también detectan valores elevados de hierro (Ibicuy). Sin embargo, Silva Busso y Amato (2009) no hallan concentraciones este elemento dentro de sus límites de detección (0.01 mg/L) durante los muestreos de los años secos 2007 y 2008. El muestreo realizado aquí corresponde a años más húmedos posteriores a la inundación del 2015 donde si se detecta el mismo y en concentraciones anómalas. Resulta evidente que la dinámica del hierro, es un ambiente hidrogeológico particular como es el Delta del Paraná, requiere de mayor estudio y muestreo para arribar a interpretaciones adecuadas. Como síntesis se presume que el arsénico y el hierro son de origen natural vinculado con la litología y el equilibrio agua roca y el nitrato podría serlo en la campiña, pero fácilmente es modificado por la urbanización o actividades antrópicas.

### Análisis de relaciones y correlaciones de las especies iónicas

Con el propósito de buscar posibles relaciones hidroquímicas se realizó una matriz de correlación lineal determinando sus coeficientes y analizando sus posibles relaciones. La función de la misma es determinar que especies iónicas comparten una correlación hidroquímica significativa de forma de poder realizar análisis e interpretaciones entre las mismas. Además, el resultado de este tipo de análisis permite que la confección de los mapas de isoconcentración sea más fiables y representativas territorialmente. Esto debido a que, este análisis, demuestra la correlación hidroquímica y la posibilidad de analizar diferentes especies iónicas entre sí. Dado que las muestras son representativas de la hidroquímica de

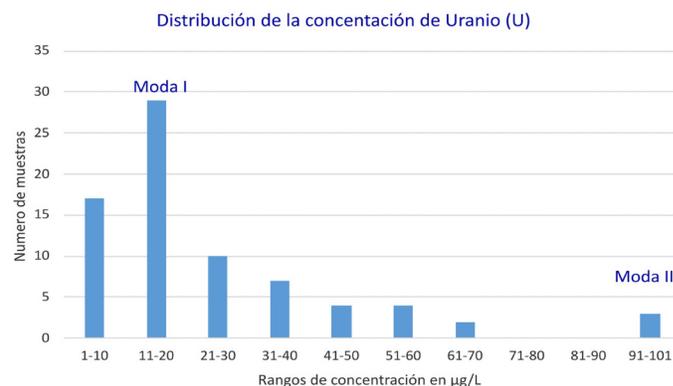
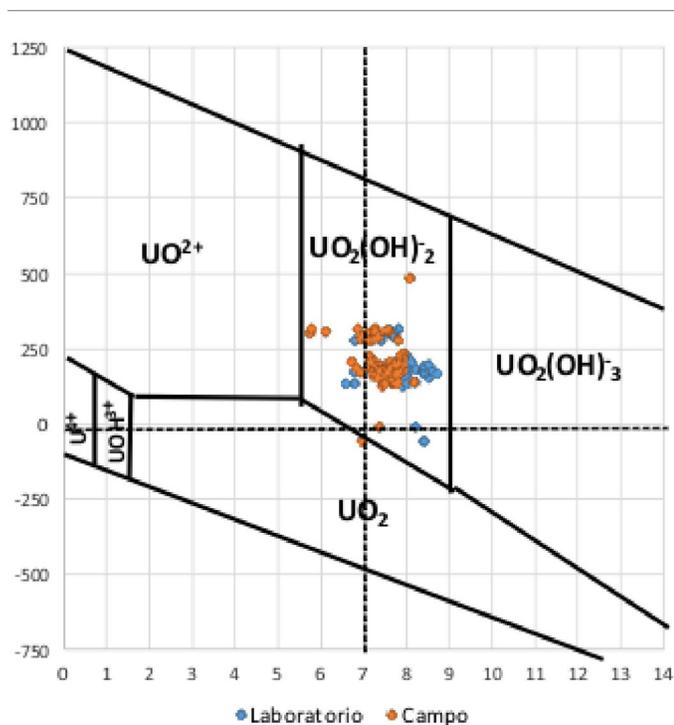


Figura 8. Distribución estadística de la concentración de U en las captaciones censadas.



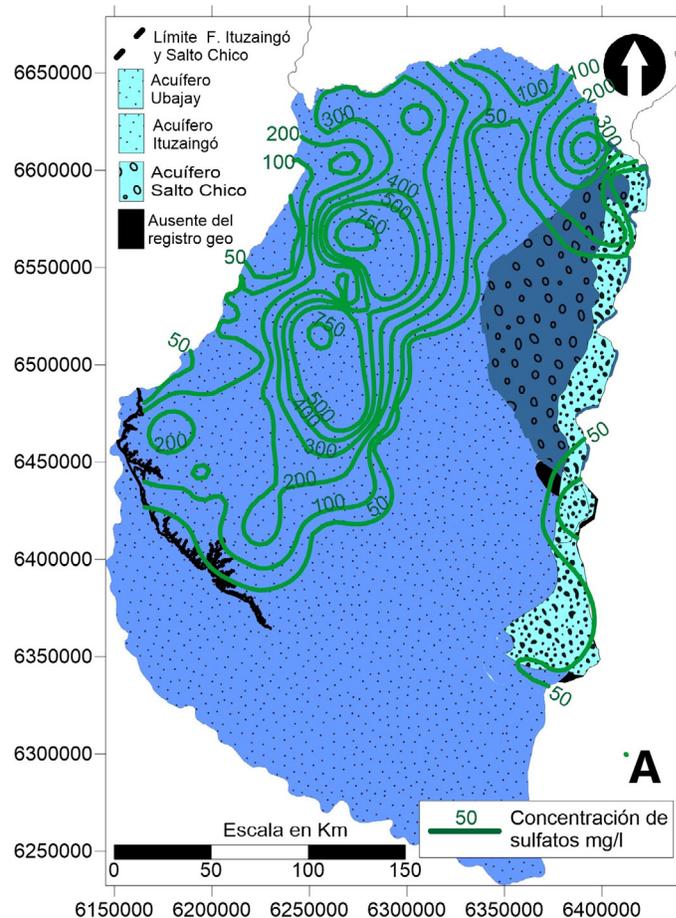
**Figura 9.** Campo de estabilidad de las diferentes especies iónicas de uranio en función del pH vs. Eh y ubicación del muestreo de uranio realizado.

los acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay el análisis de correlación está en relación a estas unidades acuíferas. Existen en la bibliografía argentina diversos estudios estadísticos que vinculan especies iónicas de las aguas subterráneas entre sí. Entre los primeros se destaca el realizado en el Acuífero Pampeano de las Llanuras sudorientales de la provincia de Córdoba se han encontrado índices de correlación de  $r=0.78$  entre  $\text{HCO}_3^-$  y As atribuyéndose al vidrio volcánico de los Sedimentos Pampeanos. Incluso se verifican relaciones entre F- y  $\text{HCO}_3^-$  del orden de  $r=0.56$  (Nicolli et al. 1985). Estas características se verifican también en el Acuífero Pampeano, más al sur, en la región central de la Provincia de La Pampa (Castex-Monte Nuevas) con índices de similar valor y correlaciones entre F, As y  $\text{HCO}_3^-$  de 0.7 (Santa Cruz et al. 1998). En el Sistema Acuífero Termal de Entre Ríos se han encontrado correlaciones significativas entre F y As con un valor de  $r=0.83$ , Silva Busso (1999). Se ha usado para encontrar correlaciones significativas en el agua subterránea entre: As y F, As y V, V y F en agua subterránea relacionada con la descarga del Lago Chasicó, Bs.As. (Puntoriero et al. 2015). Se ha usado estos métodos para un extenso análisis de las concentraciones de F y otros elementos, en aguas subterráneas del sur de la llanura pampeana correlacionando el F-, As, B y V en las aguas subterráneas (Espósito et al. 2013). Como se observa en la mayoría de los trabajos mencionados los análisis de correlación lineal indicaron que altos niveles de

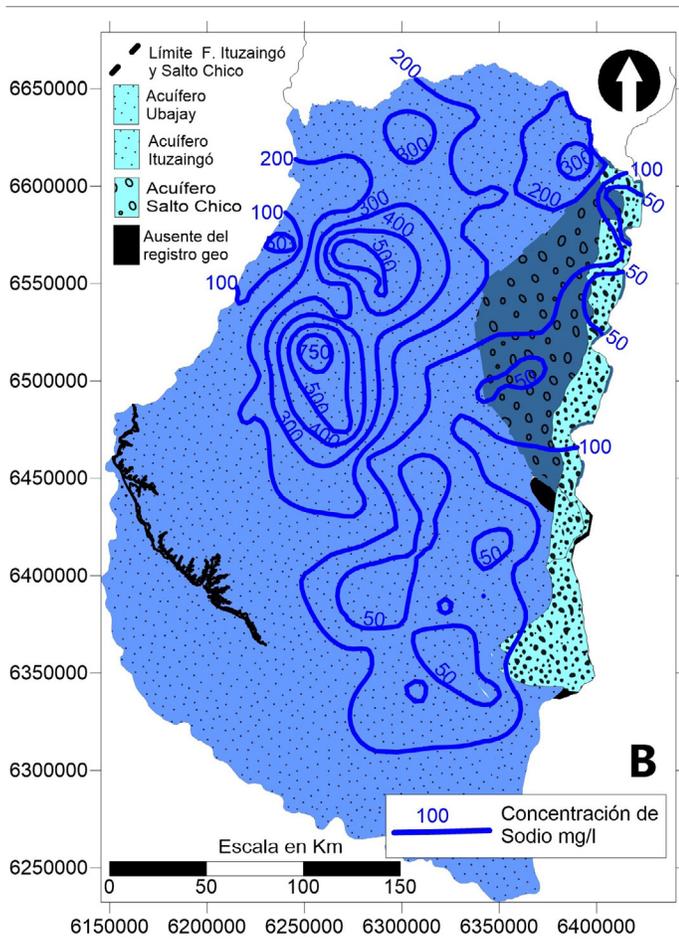
F se corresponden con concentraciones elevadas de As y los otros oligoelementos. Todos estos estudios muestran correlaciones entre especies mayoritarias y minoritarias y/o trazas que pueden explicarse considerando procesos hidrogeoquímicos comunes entre sí.

Aquí se realizó un análisis de correlación de Pearson que comprende las especies iónicas de todas las muestras. La correlación entre especies iónicas resultantes del muestreo de agua realizado se presenta en el cuadro 4. Considerando un factor de correlación ( $r$ ) significativo, con signo positivo o negativo, entre 1 a 0.60 sugerido por Nicolli et al. (1985) y comparando las correlaciones con los minoritarios y el uranio en particular.

Se observan correlaciones positivas entre el sodio con el calcio y cloruros y sulfatos, entendiendo esta correlación relacionada con la recarga y el intercambio catiónico ocurrido durante la misma. En particular la correlación de calcio con sulfatos podría indicar disolución de yeso. El arsénico no presenta correlaciones significativas con ninguna especie iónica, a excepción del hierro cuyo valor es de 1. Son cuatro muestras en las que se observa esta correlación. El hierro parece compartir una elevada correlación positiva con los bicarbona-



**Figura 10.** Mapa de isoconcentración de sulfato (mg/L).



**Figura 11.** Mapa de isoconcentración de sodio (mg/L).

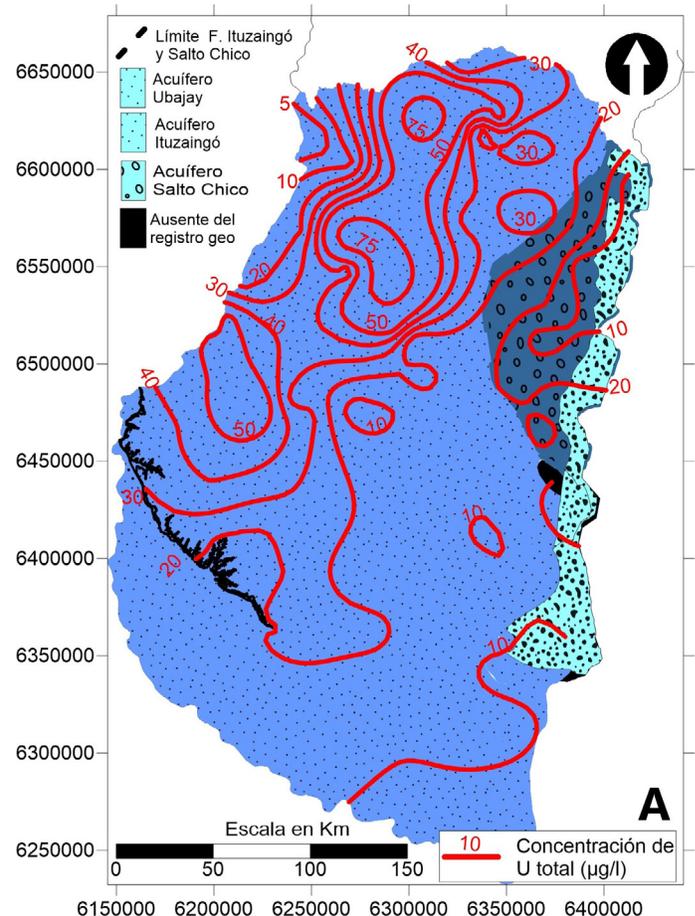
tos, a priori no conocemos una explicación sobre esta asociación, debería estudiarse si el hierro puede resultar incorporado durante los procesos de recarga vertical junto con los bicarbonatos. El nitrato es la única especie iónica de correlación negativa con todos los demás con valores muy bajos. Como se mencionó, los nitratos pueden no estar vinculados al equilibrio agua roca y ser de origen biológico y sobre todo antrópico lo explica una correlación diferente de las demás especies iónicas que si responden al equilibrio agua - roca.

El uranio es común en rocas ígneas alcalinas y pegmatitas alcanzando hasta 100 ppm. Los minerales más comunes que poseen U como traza son el Circón, Titanita y Apatita (Bonotto 2009). De Alba (1943 y 1959) menciona como posible origen y aporte litológico para la Formación Ituzaiingó el basamento Brasileño, origen probable que debe estudiarse específicamente.

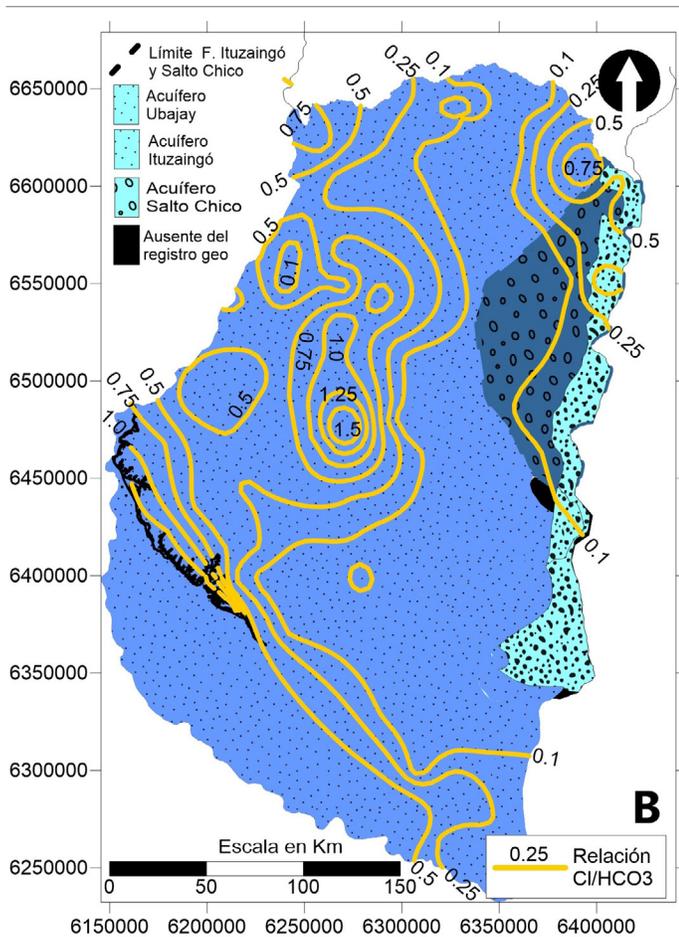
Las correlaciones significativas y positivas con el uranio son el TDS (0.62), los  $SO_4$  (0.61) y el Na (0.64). A priori, la salinidad total (TDS) puede correlacionarse en alguna medida con la evolución hidroquímica de las aguas y el mayor tiempo de contacto agua roca que también aumentaría la concentración de uranio. La determinación de ese índice de correlación

permite inferir como posible origen geoquímico las propias formaciones geológicas mencionadas. Esto permite inferir que los mecanismos de la recarga y la circulación de flujo subterráneo del acuífero también influyen en esta relación porque aumentan los tiempos de contacto agua-roca. Las correlaciones con el Na y los  $SO_4$  son de más compleja interpretación debido a que no existen estudios hidrogeoquímicos específicos al respecto. Si bien la correlación puede considerarse significativa la diversidad en el origen y génesis de estas especies iónicas dificulta la interpretación, sobre todo en el caso del  $SO_4$ . Nuevamente, sería posible asignarle un origen litológico incluso como predominante sobre otros posibles orígenes. Esto último se infiere a raíz de la correlación significativa del Na y  $SO_4$  con el TDS, igual que el uranio.

El cálculo de las relaciones de concentración entre especies iónicas es de frecuente uso en estudios hidrogeoquímicos (Custodio Llamas 1983) y pueden guardar relación con la litología que atraviesan u otros factores modificadores. Los resultados de estas relaciones y su análisis comparativo nos permitirán obtener una primera aproximación a la naturaleza hidrogeoquímica de las aguas. Las relaciones escogidas para este estudio son el Índice icb ( $(Cl-(Na+K))/Cl$ ) (Schöeller



**Figura 12.** Mapa de isoconcentración de uranio total (µg/L)



**Figura 13.** Relación de  $Cl/HCO_3$  (adimensional)

1962); la relación  $Mg/Ca$ ;  $K/Na$ ;  $Cl/HCO_3$ ;  $SO_4/Cl$  y Índice de yeso  $(SO_4 \cdot Ca)^{0.5}$ . En principio el índice *ibc* (Shöeller, 1962) indica la capacidad de intercambio y adsorción de las arcillas de  $Ca$  por  $Na$  y  $K$ . Los valores negativos obtenidos entre  $-0.08$  y  $-87.65$  indican un elevado intercambio iónico en todas las muestras analizadas. Esto es frecuente en la región pampeana y justifica el predominio de las aguas sódicas por sobre otras facies hidroquímicas (Silva Busso y Calvo 2011). La relación  $Mg/Ca$  suele estar frecuentemente entre  $0.3$  y  $1.5$ , valores cercanos a  $1$  indican contacto con litologías dolomíticas y valores superiores indicarían relación con silicatos magnésicos típicos de basaltos o gabros (Custodio y Llamas 1983). Si se considera que no ha habido precipitación de bicarbonatos, los valores obtenidos entre  $0.04$  -  $2.37$  de esta relación pueden atribuirse a aguas continentales que pueden tener influencia de la alteración de componentes líticos de origen basáltico contenido en los sedimentos, sobre todo, considerando que la Formación Serra Geral está ampliamente presente en la Cuenca Chacoparanense. Ninguna fue cercana a  $1$ , por lo que la dolomita queda descartada. De esto se desprende que debe considerarse al uranio como relacionado con aguas y litologías continentales. Los cocientes  $K/Na$  apoyan la inter-

pretación anterior dado que son una relación muy específica, ya que, valores entre  $0.02$  -  $0.025$  indican aguas marinas. Los valores obtenidos están entre  $0.01$  -  $0.32$  y no incluyen el rango mencionado por lo que se trata de aguas dulces, continentales y sin mezcla marina (actual o fósil). La relación  $Cl/HCO_3$  varía frecuentemente entre  $0.1$  y  $5$ , para aguas continentales y valores entre  $20$  -  $70$  indican aguas de origen marino o mezcla a consecuencia de cuñas de intrusión salina (Custodio y Llamas 1983). Los valores obtenidos se encuentran entre  $0.05$  -  $2.8$  y si se considera que no ha habido precipitación de bicarbonatos los valores de esta relación pueden atribuirse a aguas continentales sin mezcla con aguas de origen marino o connatas de elevada salinidad.

El cociente  $SO_4/Cl$  es otra relación importante en este análisis y tiende a ser constante cuando no hay oxidación de sulfuros a bajas salinidades (Custodio 1974). La cuestión es que se considera relativamente constante, al menos, con los  $pH$  alcalinos y el  $ORP$  oxidantes medidos en las todas las muestras el sulfato es aquí una especie estable. En las muestras analizadas se observan valores entre  $0.02$  -  $17.75$  indudablemente no puede considerarse que la relación se mantiene constante, por lo que se descarta oxidación de sulfuros. No obstante, el resultado obtenido establecería diferentes condiciones hidrogeoquímicas para la ocurrencia de sulfato en diferentes sitios y muestras considerando que los mismos suelen tener un comportamiento particular en relación a otras especies iónicas debido a su tendencia a formar complejos o intervenir y ser producto de la actividad biológica. El índice de yeso, que da una medida de la saturación de este mineral en las aguas subterráneas, sería saturado cuando supera el valor de  $2$ . Se obtuvieron valores de  $0.1$  -  $18.1$  lo que muestra condiciones variables de saturación y subsaturación. Las muestras en estado de saturación comprenden el  $25\%$  del muestreo todas en aguas cuya salinidad supera los  $1000$   $mg/L$  de sales totales. El restante  $75\%$  son muestras subsaturadas en salinidades menores a  $1000$   $mg/L$ . Es claro que este análisis requiere de una interpretación hidrogeoquímica más detallada que escapa a este estudio, pero al menos puede concluirse a priori que, en general, los sulfatos poseen relación iónica de origen continental. En las muestras más salinas los sulfatos están probablemente vinculados a la disolución de niveles evaporíticos de yeso y no parece relacionarse directamente con la oxidación de sulfuros. No obstante, una amplia región en el centro oeste de la provincia que involucra la cuenca del río Feliciano, la cuenca alta del río Gualeguay, que poseen las salinidades e índices de saturación de yeso más elevados requieren un análisis más detallado. En síntesis, las correlaciones hidroquímicas y el análisis de las relaciones iónicas, aunque no son concluyentes, indicarían

que es plausible considerar una relación entre mineralogía y/o hidroquímica que relacione al uranio hallado con el sodio, los sulfato y el aumento de la salinidad.

### Análisis de la ocurrencia y distribución del uranio

La presencia de uranio (total) en las aguas de los acuíferos estudiados aquí resulta en un hallazgo poco conspicuo y de interés particular, ya que se lo detecta en todas las muestras en concentraciones relativamente elevadas según el criterio de la WHO (2011). El muestreo realizado ha detectado el uranio en todas las localidades censadas y toma valores promedio de 25 µg/L, aunque la dispersión es alta (SD: 21µg/L). La mediana calculada es de 17.5 µg/L, la medida mínima de concentración es de 3 µg/L y la máxima de 101µg/L. En principio, está claro que si bien el valor promedio y la mediana son significativas y comparables con las concentraciones mencionadas en la bibliografía existente (op.cit.). Por otro lado, si bien existen valores bajos los valores altos alcanzan el límite de potabilidad del Código Alimentario Argentino (ANMAT, 2021). Un sencillo análisis estadístico de distribución de resultados (figura 8) muestra una tendencia a una distribución ligeramente bimodal.

La primera moda estaría ente los 11-20 µg/L, pero la segunda más subordinada aparecería en la última clase entre 91-100 µg/L. La primera población (Moda I) comprende la mayor parte de las captaciones censadas y se observa en los acuíferos Ituzaingó y Salto Chico y Ubajay con aguas de salinidad inferior a 1000 mg/L y en zonas de tránsito/recarga dado que son aguas bicarbonatadas sódicas o calco-sódicas. La segunda población (Moda II) se manifiesta solo en el Acuífero Ituzaingó en la región entre San Víctor, Sauce de Luna y Yeso Oeste. Estas tienen en común la cercanía geográfica, la mayor salinidad de sus aguas (2000 mg/L o más), facies clorurado sulfatadas sódicas y su ubicación en una divisoria de aguas subterráneas del Acuífero Ituzaingó (ver figura 3). Las muestras evidencian una tendencia asimétrica de la moda I hacia más bajas concentraciones de uranio y la moda II aparece muy aislada con concentraciones muy elevadas. Esto permite especular sobre un cierto grado de control hidrodinámico que provoca diferentes tiempos de contacto agua y los sedimentos elevando la concentración de uranio, pero no excluye otros factores, como por ejemplo el litológico. La ausencia en la bibliografía de estudios geoquímicos de los sedimentos de los acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay limita este tipo de interpretación que, por el momento, resulta en una hipótesis para futuros análisis.

Considerando esto último resulta importante analizar las especies estables y móviles en la fracción acuosa de los

acuíferos. La uraninita o pechblenda ( $UO_2$ ), donde el  $U^{4+}$  es la forma estable, es el mineral con mayor concentración de uranio en la naturaleza (Bonotto 2009). Las aguas que circulan en depósitos sedimentarios suelen estar en contacto con minerales de uranio que son más estables y resistentes a la alteración que, por ejemplo, aquellos minerales de uranio presentes en rocas volcánicas (Cinti et al. 2015). No obstante, el enriquecimiento de uranio en el agua a partir de la alteración de litologías volcánicas se ve limitado debido a la relativamente baja movilidad de las especies iónicas estables de uranio e insolubles. En los sedimentos, la lixiviación suele verse favorecida dado que las especies son más solubles. Esto es porque el ión  $U^{4+}$  se oxida fácilmente y pasa a  $U^{6+}$ , que se combina con oxígeno y forma complejos solubles con radicales como carbonato, sulfato, fluoruro, fosfato y vanadato. Las aguas cercanas a la superficie, que suelen ser oxidantes, lixivian iones  $U^{4+}$  de los silicatos y los transporta en solución como iones  $U^{6+}$ . Este ion se reduce fácilmente, y precipita en ambiente reductor y presencia de materia orgánica (Bonotto 2009). Por otro lado, como ocurre con otras especies iónicas, las concentraciones de uranio y sus especies estables en las aguas están determinadas por el Eh y pH de las mismas. Nuevamente, y según Cinti et al. (2015), las condiciones oxidantes que caracterizan las aguas frías (no termales) favorecen la formación de especies U solubles. Por otro lado, las aguas termales profundas frecuentemente en condiciones reductoras están dominadas por especies relativamente insolubles. Las condiciones de Eh y pH controlan las concentraciones de uranio en las aguas debido a la gran diferencia de solubilidad entre las especies  $U^{4+}$  y  $U^{6+}$ . De aquí resulta que en aguas termales y reductoras disminuyen fuertemente la movilidad del uranio y tienden a la precipitación. Por contraste, en aguas más frías (no termales) y oxidantes es más eficientemente lixiviado a través de la oxidación favoreciendo la movilidad del uranio (Cinti et al. 2015). Para facilitar el análisis se presenta el diagrama Eh vs. pH (Figura 9) que representa los campos de estabilidad de las especies iónicas de uranio en función de estos parámetros. El objetivo es analizar las condiciones de pH y Eh de la zona estudiada usando los resultados de las lecturas de campo y laboratorio.

En principio ambos conjuntos de datos presentan muy poca dispersión entre sí, por lo que se emplearan los datos de campo que son tomados in situ. El resultado es una muy concentrada ubicación en el campo de estabilidad del  $UO_2(OH)_2$  para estos acuíferos en rocas sedimentarias y con aguas relativamente frías o al menos “no termales” y oxidantes, especie iónica soluble y relativamente móvil con respecto a las otras (con el  $U^{6+}$ ). Estos resultados son similares a propuestos por Cinti et al. (2015) quienes además proponen que la movili-

dad del uranio se vería favorecida a través de la formación de compuestos de coordinación con el bicarbonato. Autores como Grandstaff (1976) encontraron que la disolución de los compuestos de uranio es proporcional a la concentración total de bicarbonato, dicho autor lo explica a partir de un proceso génesis de compuestos de coordinación pues al aumentar la concentración de bicarbonato aumenta la posibilidad de complejar el uranio en la superficie del sólido, lo que hace que se libere más rápidamente siendo más móvil. En los datos analizados en este estudio no se observa correlación significativa entre la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  y U ( $r = 0.44$ ), como podría esperarse. Por otro lado, si se encuentra una correlación algo más significativa del U con los  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = 0.66$ ).

El problema es que estos complejos de uranio con sulfatos prevalecen a valores de pH inferiores a 3 (Smedley et al. 2006) y las aguas subterráneas muestreadas son en conjunto ligeramente alcalinas. La correlación del Na y U ( $r = 0.642$ ) no aparece mencionada o estudiada específicamente en la bibliografía, aunque aquí aparezca con similar valor al del sulfato. En este sentido el elevado intercambio iónico antes mencionado puede jugar algún papel dado que las especies móviles de uranio, como el anión  $\text{UO}_2(\text{OH})_2^-$ , pueden ser concentrados en litologías finas, como las arcillas, pudiendo participar del proceso de intercambio (Bonotto 2009). Existen diversos minerales que se definen como sulfato de uranio o sulfato de uranilo y suelen encontrarse en depósitos o rocas sedimentarias asociados a otros minerales como la Uranopilita, Zippeíta sódica, Zippeíta níquelica, Zippeíta mangánica, Johannita, Uranofano, Schröckingerita, e incluso Yeso (Anthony et al. 2022), aunque estas no se han mencionado presentes o no se han identificado aún en estos sedimentos. Esto último podría explicar la correlación, pero este análisis sería prematuro dado que requiere de información litológica, mineralógica y geoquímica más detallada de los sedimentos de las unidades acuíferas y que actualmente no se posee.

Una correlación o la falta de ella no siempre determinan la existencia o no de una relación entre elementos. Puede recurrirse a otras metodologías inductivas de asociación como hacer un abordaje desde la cartografía hidroquímica que puede resultar en un importante auxiliar interpretativo. La figura 10 y 11 presenta respectivamente los mapas de isoconcentración de sulfatos (mg/L) y de sodio (mg/L) en las aguas de los acuíferos aquí estudiados. Las áreas de concentración más elevadas de sulfatos y sodio son coincidentes y se encuentran en la región centro-norte del territorio entrerriano. Esta región comprende la divisoria de aguas del río Gualeguay con el arroyo Feliciano al norte y el río Nagoya al sudoeste y es donde la topografía adquiere las cotas más elevadas.

En la figura 12 presenta la distribución de la concentración

de uranio ( $\mu\text{g/L}$ ) que muestra una distribución geográfica de sus valores más elevados similar a las anteriores especies iónicas.

Es decir, las áreas donde las aguas del acuífero son más sulfatadas y sódicas resultan también en una mayor concentración de uranio. Incluso, en similitud con la distribución de sulfatos particularmente, el uranio presenta otra zona con concentraciones significativas entre el arroyo Nogoyá y el río Paraná. Al este del río Gualeguay los valores de concentración de todas las especies mencionadas se reducen progresivamente a concentraciones de baja salinidad. En principio, si consideramos como significativo los valores por encima de  $15 \mu\text{g/L}$  como propone la WHO (2011) solo las áreas del Acuífero Ituzaingó superarían la distribución del uranio, del centro al este de la comarca entrerriana. La figura 13 es un mapa de isovalores de la relación  $\text{Cl}/\text{HCO}_3^-$  (adimensional) ya mencionada previamente y que también aportan información sobre la relación recarga/descarga. La misma aumenta en dirección de la descarga del flujo subterráneo atribuyéndose la variación al progresivo enriquecimiento en cloruros a expensas de los bicarbonatos (Custodio y Llamas 1983).

Esta relación resulta en un indicador de las áreas de recarga y circulación del flujo subterráneo y cartografiar este parámetro colabora con la interpretación de la ocurrencia del uranio. Los mecanismos de recarga en los acuíferos entrerrianos aún no están adecuadamente estudiados, pero, del trabajo de Silva Busso et al. (2021) se concluyó que la Formación Ubajay permite la recarga vertical mientras que la Formación Hernandarias no lo permite. Por esta razón se propone otro mecanismo de recarga probablemente relacionado con los arroyos entrerrianos en la medida en que estos puedan alcanzar por erosión a los depósitos de las Formaciones Ituzaingó y Salto Chico. Bajo estas consideraciones podemos entender porque los valores más altos de esta relación que indican zona de descarga o al menos más lejana a la recarga aparecen en la región centro-oeste de la provincia. Esta distribución de la relación  $\text{Cl}/\text{HCO}_3^-$  coincide con las zonas más elevadas de concentración de sulfato, sodio y uranio. Esto último tiene también un correlato hidrodinámico. Si observamos el mapa piezométrico de la figura 3 coincide con la divisoria de aguas subterráneas, con la zona donde los niveles estáticos están más profundos y donde el gradiente hidráulico es más pequeño (el agua se mueve más lenta). Este aspecto es una clara asociación hidrodinámica e hidroquímica de carácter regional. Estas no son las únicas asociaciones observables desde la cartografía. Si observamos el mapa salinidad total de la figura 4 resulta que la zona con mayor concentración uranio coincide con la de mayor salinidad y coinciden también en la distribución regional siendo más notoria esta coinciden-

cia por encima de 1000 mg/L de sales totales. Se observa una mayor salinidad y concentración de uranio en el Acuífero Ituzaingó que en Acuífero Salto Chico y aun menor en el Acuífero Ubajay, geológicamente más reciente. Estas zonas son también las que poseen aguas con facies bicarbonatada sódica y sulfatada sódica como se observa en el mapa de la figura 7. En síntesis, hidroquímicamente hay correspondencia entre zonas más salinas, aumento de sulfatos y sodio con el incremento de la concentración de uranio.

## CONCLUSIONES

Por tratarse de un estudio de características regionales la conclusión es, en la práctica, un modelo conceptual hidrodinámico e hidroquímico de los Acuíferos Ituzaingó, Salto Chico y Ubajay en esta región. A partir del análisis piezométrico se observa un flujo subterráneo de características radiales con áreas de recarga definidas que tiende a descargar en los principales ríos de la provincia. Desde una perspectiva regional la red de flujo aparece bien integrada con divisorias de aguas de los acuíferos bien definidas. En estas divisorias de aguas la altura piezométrica no supera los 60 msnm abarcando una gran región donde la recarga no supera ese potencial hidráulico y dejando espacio a una potente zona no saturada. La recarga vertical no es aquí el proceso dominante y podría producirse desde los arroyos en cambios estacionales de las relaciones de carga hidráulica con el acuífero. Esto daría lugar a la existencia flujos de recarga fluvial está más alejada de las divisorias de aguas siendo los flujos subterráneos de circulación más extensos, y profundos cambiando el sentido de circulación hacia la divisoria reduciendo el gradiente hidráulico. Este carácter alóctono que tendría la recarga aumentaría los tiempos de contacto agua - sedimento hacia las zonas de cota más elevada y en coincidencia se observa un notorio aumento de la concentración salina. La salinidad de las aguas solo supera los 2000 mg/L en el Acuífero Ituzaingó en la zona de la divisoria de aguas entre los ríos Gualeguay y Nogoyá. Además, son aguas de tendencia ligeramente alcalina y oxidante en su mayoría, con un claro predominio de las facies bicarbonatadas sódicas, siguiendo las facies bicarbonatadas cálcicas y/o sódicas casi en paridad con las facies cloruradas y/o sulfatadas sódicas. Los nitratos presentan un valor promedio que suele aceptarse como típico en áreas agrícola-ganaderas de la región pampeana (a excepción de los centros urbanos). La concentración de arsénico no compromete el uso del recurso, a excepción de sitios puntuales, aunque es destacable que su presencia en las aguas de estos acuíferos. El hierro también resulto una especie

iónica de ocurrencia localizada y sin expresión regional. Se ha detectado el uranio como traza en todas las localidades censadas y toma valores promedio de 25  $\mu\text{g/L}$ , entre 3  $\mu\text{g/L}$  y 101  $\mu\text{g/L}$ , pudiendo considerarse una especie minoritaria. El campo de estabilidad es para la especie iónica  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  especie soluble y relativamente móvil con respecto a las otras y característica de acuíferos en rocas sedimentarias y con aguas relativamente frías y oxidantes. Las correlaciones positivas y significativas del uranio con otras componentes son el TDS (0.621), los sulfatos (0.613) y el sodio (0.642) se encuentran en la región centro-norte del territorio entrerriano, nuevamente en la divisoria de aguas del río Gualeguay con el arroyo Feliciano al norte y el río Nagoya al sudoeste. La distribución de la concentración de uranio ( $\mu\text{g/L}$ ) es mayor en el Acuífero Ituzaingó que en Salto Chico y Ubajay y muestra una distribución geográfica de con valores más elevados similar a las anteriores. El aumento de la relación  $\text{Cl}/\text{HCO}_3$  también coincide con las zonas más elevadas de concentración se sulfato, sodio y uranio. Todo esto permite concluir en una clara asociación hidrodinámica e hidroquímica de carácter regional con asociaciones hidroquímicas y factores hidrodinámicos claramente visibles. Existe la posibilidad de un aporte de uranio desde los componentes líticos de las formaciones mencionadas en este estudio, pero también parece concentrarse a consecuencia de factores hidrodinámicos relacionados con el tipo de recarga, la probable participación de otras unidades geológicas durante estos procesos y los tiempos de contacto agua- roca. Estos factores convergen en aumentar la concentración del uranio, salinidad, sulfatos y sodio hacia la divisoria de aguas subterráneas donde destaca la divisoria del río Gualeguay con el arroyo Feliciano al norte y el río Nagoya al sudoeste. Comprender en conjunto la interacción y mecanismos que condicionan estos factores permitirá comprender al hidroquímica de las especies mayoritarias, trazas y en particular del uranio en estos acuíferos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Prof. Ing. Patricio Machado (†) por su colaboración en la cartografía, y el Lic. Néstor Bárbaro (†) ex-Gerente Ambiental de la CNEA al laboratorio de análisis de la Regional Cuyo de CNEA, a las Cooperativas de agua potable de la provincia de Entre Ríos y a las personas y vecinos de la provincia que colaboraron en la toma de muestras de agua subterránea. Al Dr. Luis Moreno Merino (IGME-CSIC, España) por su lectura crítica y aporte.

## REFERENCIAS

- Aceñolaza, F. 2007. Geología y Recursos Geológicos de la Mesopotamia Argentina, INSUGEO Serie de Correlación Geológica, Tucumán 22: 1-149.
- Administración Regulatoria Nuclear (ARN). 2005. Medición y Evaluación del Agua Potable en Ezeiza. Anexo II. Monitoreo Ambiental de la ARN, 247 p. Buenos Aires.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2013. Reseña Toxicológica del uranio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública. 12 p.
- Aldonza, J. 2016. Regionalización de lluvias máximas diarias en la Provincia de Entre Ríos, Centro de Estudios y Tecnología del Agua, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Universidad Nacional de Córdoba (Inédito), 104 p., Córdoba.
- Amato S. y Silva Busso A. 2009. Estratigrafía Cuaternaria del Subsuelo de la Cuenca Inferior del Río Paraná. Revista de la Asociación Geológica Argentina 64 (4): 594-602.
- Amato, S. 1998. La Formación Puelches; desarrollo areal y relaciones estratigráficas en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (Inédito), 98 p., La Plata.
- ANMAT 2021. Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica. Código Alimentario Argentino, Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas (Ley Nac. 18284, Dec. 2126/71, Artículos: 982 al 1079 rev. 08/2021). Capítulo XII. 1-10 p.
- Anthony J., Bideaux R., Bladh K. y Nichols M. 2022. Manual de Mineralogía, Sociedad Mineralógica de América, Chantilly, VA 20151-1110.
- Auge M. y Santi A., 2002. Disponibilidad de Agua Subterránea para Producción Arroceras de la Provincia de Entre Ríos, CFI (Consejo Federal de Inversiones) y Dirección Provincial de Hidráulica de Entre Ríos, Buenos Aires, Argentina (Inédito), 55 p., Buenos Aires.
- Auge, M., Sánchez, C. y Santi, M. 2005. Hidrogeología de la región arroceras de Entre Ríos. 4° Congreso Hidrogeológico Argentino, Actas 1:1-9, Río Cuarto.
- Berisha, F. y Goessler, W. 2013. Uranium in Kosovo's drinking water. Chemosphere 93: 2165-2170.
- Bertolini, J. 1995. Mapa Geológico de la Provincia de Entre Ríos, República Argentina, 1:500000. Secretaría de Minería, SEGEMAR. 1 p., Buenos Aires.
- Bertolini, J., Tomas, M. y Lell, R. 1989. Inventario del Recurso Aguas Subterráneas en la Provincia de Entre Ríos. Dirección de Minería y Recursos Hídricos, SECyT - MEOyP y S Prov. de Entre Ríos (Inédito), 89 p., Entre Ríos.
- Birke, M., Rauch, U., Lorenz, H. y Kringel, R. 2010. Distribution of uranium in German bottled and tap water. Journal of Geochemical Exploration. 107: 272-282.
- Bomben, A. y Palacios, M. 2001. Uranio natural y <sup>226</sup>Ra en aguas potables y minerales embotelladas de Argentina. 5th Regional Congress on Radiation Protection and Safety, Actas: 2-7, Recife.
- Bonotto D. 2009. Geoquímica Do uranio Aplicada A Aguas Minerais, Editorial UNESP, 154 p., San Pablo.
- Charalambous C., Aletrari, M., Piera, P., Nicolaidou-Kanari, P., Efstathiou, M., Pashalidis, L. 2013. Uranium levels in Cypriot groundwater samples determined by ICP-MS and spectroscopy. Journal of Environmental Radioactivity 116: 187-192.
- Cicchella, D., Albanese, S., De Vivo B., Dinelli, E., Giaccio, L., Lima, A. y Valera, P. 2010. Trace elements and ions in Italian bottled mineral waters: Identification of anomalous values and human health related effects. Journal of Geochemical Exploration. 107: 336-349.
- Cinti D, Ponciab P., Brusca L., Tassid, F., Quattrocchia F. y Vasellid O. 2015. Spatial distribution of arsenic, uranium and vanadium in the volcanic-sedimentary aquifers of the Vicano-Cimino Volcanic District. Journal of Geochemical Exploration 152: 123-133.
- Custodio E. y Llamas M. 1983. Hidrología Subterránea. Editorial Omega, Segunda Edición, Tomos I y II, 2350p, Barcelona.
- Custodio, E. 1974. La contaminación de acuíferos subterráneos: aspectos generales. Rev. Agua 85: 32-74.
- De Alba, E. 1953. Geología del Alto Paraná, en relación con los trabajos de derrocamiento entre Ituzingó y Posadas. Asociación Geológica Argentina Revista 8(3): 129-161.
- De Alba, E. y Serra N. 1959. Aprovechamiento del Río Uruguay en la zona de Salto Grande. Informe sobre las condiciones y características geológicas. Dirección Nacional de Geología y Minería Anales 11, 45 p., Buenos Aires.
- Díaz, Fm. 2001. Informe Pericial N° 6. Causa Judicial N° 5452, Juzgado Federal de Primera Instancia en lo Criminal y Correccional N° 1 de Lomas de Zamora (Inédito), 325 p., Buenos Aires.
- Ek, B., Thunholm, B., Östergren, I., Falk, R. y Mjones, L. 2007. Naturling radioaktivitet, uran och andra metaller i dricksvatten. Geological Survey of Sweden, SGU Report 13: 1-21, Stockholm.
- Espósito, M., Sequeira M., Paoloni J., Blanco M. y Amiotti N. 2013. Concentraciones de Flúor y Otros Elementos, en Aguas del Sur de la Llanura Pampeana, Argentina. Agua Subterránea Recurso Estratégico Tomo II. Editorial de la Universidad de La Plata EDULP, 339 p., La Plata.
- Filí, M., Tujchneider, O., Pérez M. y Paris M. 1993. Investigaciones Geohidrológicas de la Provincia de Entre Ríos, Temas Actuales Sobre Agua Subterráneas. Actas I, 299-315 Mar del Plata.
- Frengstad, B., Lax, K., Tarvainen, T., Jaeger, O., Wigum, B. 2010. The chemistry of bottled mineral and spring waters from Norway, Sweden, Finland and Iceland. Journal of Geochemical Exploration 107: 350-361.
- Galindo, G., Pachoud, M., Hellmers, M. Herrero, M., Fernández Turiel, J., Gimeno, D. 2007. Elementos trazas en agua, en una zona rural de Villa Mercedes, San Luis, Argentina. V Congreso Argentino de Hidrogeología. Actas: 99-106, Paraná.

- Galindo, G., Herrero, M., Flores, M. y Fernández Turiel, J. 1999. Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del Río Salado, Provincia de Buenos Aires, CONICET. *Correlación Geológica* 13: 251-264.
- Gamba, M. 2002. Comportamiento del uranio en el ambiente superficial o supergénico. *Geoquímica del uranio, ciclo geoquímico y química del uranio en solución*. CNEA – UPESN – UAG (Inédito), 32 p., Buenos Aires.
- Gariboglio, M. y Smith, S. 1993. Corrosión e incrustación microbiológica en sistemas de captación y conducción de agua. Aspectos teóricos y aplicados. Consejo Federal de Inversiones (CFI). 99 p., Buenos Aires, Argentina.
- Gentili, C. y Rimoldi, H. 1979. Mesopotamia. *Academia Nacional de Ciencias, Segundo Simposio Geología Regional Argentina* 1: 185-223.
- Grandstaff, D. 1976. A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Economic Geology* 8: 1493-1506.
- Iriondo, M. 1980. El cuaternario de Entre Ríos, *Revista. Asociación Científica. Natural del Litoral* 11: 125-141.
- Kumar, M., Kumar, A., Singh, S., Mahajan, R. y Walia, T. 2003. Uranium content measurement in drinking water samples using track etch technique. *Radiation Measurements* 36: 479-481.
- Machado P., Silva Busso A., Chury M., Salarí, A. y Ojeda, C. 2017. Determinación de Parámetros Hidrogeomorfológicos de la Cuenca del Arroyo Palmar Aplicando Técnicas de Teledetección. VI Congreso Bianual PROIMCA y IV Congreso Bianual PRODECA, Actas en CD 23, 8 p. Bahía Blanca.
- Manzano, M, Custodio, E y Nieto, P. 2003. El Fondo natural de la calidad del agua subterránea. I Seminario Hispanoamericano Hidrología Subterránea. Actas: 607-617. Rosario.
- Martínez Alfaro, P., Martínez Santos, P. y Castaño, S. 2005. *Fundamentos de Hidrogeología*. Ediciones Mundi-Prensa, 272 p., Madrid.
- Masú, J., Silva Busso, A. y Amato, S., 2011. Aspectos Geológicos del Acuífero Salto Chico en la Cuenca del Arroyo El Palmar, Provincia de Entre Ríos, República Argentina. 7° Congreso Argentino de Hidrogeología, Actas en CD: 145-152p., Salta.
- Moreno Merino, L. y De La Losa Román, A. 2008. INAQUAS, Utilidad para la Interpretación de Análisis Químicos de Aguas Subterráneas. Manual de Uso, V1.9. Instituto Geológico y Minero de España, 90 p., Madrid.
- Navarro, A., Font, X., Viladevall, M. 2011. Estudio de la concentración de uranio en las aguas subterráneas de las cordilleras costeras catalanas. *Tecnología del Agua* 31: 29-39.
- Nicolli, H., Rusansky, J., Blanco, M., Tujchneider, O, García, J., Falcón, C. y Amiotti, N. 2013. Coocurrencia de uranio, vanadio y molibdeno en acuíferos chaco-pampeanos (Argentina). VIII Congreso Argentino de Hidrogeología. Tomo II: 86-93, La Plata.
- Nriagu, J., Nam, D., Ayanwola, T., Dinh, H., Erdenechimeg, E., Ochir, Ch., Bolormaa, T. 2012. High levels of uranium in groundwater of Ulaanbaatar, Mongolia. *Science of the Total Environment* 414: 722-726.
- Piper, A. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 25(6): 914-928.
- Reig, O. 1956. Sobre la posición sistemática de "Zygolestes paranensis" Amegh. y de "Zygolestes entrerrianus" Amegh. *Revista Holmbergia* 5 (12-13): 209-226.
- Ribeiro Neiva, A., de Carvalho, P., Antunes, I., dos Santos, A. y da Silva Cabral-Pinto, M. 2015. Variabilidad espacial y temporal de las aguas superficiales y subterráneas antes y después de la remediación de un área de mina de uranio portuguesa. *Geoquímica* 75 (3): 345-356.
- Rimoldi, H. 1963. Aprovechamiento del Río Uruguay en la zona de Salto Grande. Estudio geológico-geotécnico para la presa de compensación proyectada en el Paso Hervidero. *Primeras Jornadas Geológicas Argentina Anales* 2: 287-310, Buenos Aires.
- Rojas A. y Saluso J. 1987. Informe climático de la provincia de Entre Ríos. *Publicación Técnica N° 14, INTA, Estación Experimental Agropecuaria Paraná*: 20 p.
- Rossi A. 2012. Aspectos de la contaminación con nitratos en el agua subterránea de la Ciudad de Concordia, Entre Ríos. Trabajo Final Especialista en Ingeniería Ambiental UTN-Regional Concordia, (Inédito). 165 p., Concordia.
- Rouiller, G. 2013. Datos analíticos del monitoreo del Río Pichileufú y afluentes. CNEA, Gerencia Gestión Ambiental. (Inédito) 18 p., Buenos Aires.
- Santa Cruz, J. y Silva Busso, A. 1999. Escenario hidrogeológico general de los principales acuíferos de la Llanura Pampeana y Mesopotamia Septentrional Argentina. II Congreso Argentino de Hidrogeología. Actas, Tomo I, Pág. 461-471, Santa Fe.
- Santi, M. y Bianchi, G. 2011. Mapa Hidrogeológico. Síntesis de la Provincia. Entre Ríos. Alcance I y II. Dirección de Hidráulica de Entre Ríos (DHER) y Consejo Federal de Inversiones (CFI). Buenos Aires. (Inédito), 1 p., Entre Ríos.
- Santi, M., Casa, H., Lell, L. y Martínez, J. 1995. Estudio de Aguas Subterráneas. CFI y Dirección Provincial de Hidráulica de Entre Ríos. (Inédito), 543 p., Buenos Aires.
- Santi, M. 2016. Síntesis hidrogeológica de las Formaciones acuíferas terciarias y cuaternarias. Provincia de Entre Ríos. Dirección de Hidráulica de Entre Ríos. (Inédito), 70 p., Entre Ríos.
- Santi, M. y Bianchi, G., 2004. Estudio de Aguas Subterráneas en la Región Sudeste de la Provincia de Entre Ríos. CFI y Dirección Provincial de Hidráulica de Entre Ríos, Buenos Aires, Argentina (Inédito), 248 p., Buenos Aires.
- Santi, M., 2002. Estudio de Aguas Subterráneas en el Sudoeste de la Provincia de Entre Ríos. Consejo Federal de Inversiones (Inédito), 95 p., Buenos Aires.
- Schöeller, H. 1962. *Les Eaux Susouterraines*, Editorial Mason, 642 p., París.
- Silva Busso, A. y Amato, S. 2013. Posibilidades de Explotación y Demanda Hídrica sobre el Acuífero Ubajay en el Sector Oriental de la

- Provincia de Entre Ríos, 24° Congreso Nacional del Agua. CONAGUA Actas en CD 42-56, San Juan.
- Silva Busso, A. y Calvo, D. 2011. Relaciones entre tipos de suelos e hidroquímica del acuífero freático en el sudeste de la Provincia de Buenos Aires. VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Simposio Iberoamericano sobre temas actuales en Hidrogeología. Actas: 361-368, Salta.
- Silva Busso, A. y Amato, S. 2009. Variaciones Paleoambientales e Hidroquímica del Acuífero Puelches en Área del "Delta del Río Paraná" VI Congreso Hidrogeológico y V Simposio Iberoamericano sobre temas actuales en Hidrogeología, Actas en CD N°114: 26-30, Santa Rosa.
- Silva Busso, A., Amato S. y Rouiller, G. 2015. Características del Acuífero Paraná en la Región sudoccidental de la Provincia de Entre Ríos. Congreso Nacional del Agua XXV CONAGUA, Actas en CD 119-129. Paraná.
- Silva Busso, A., Machado, P. y Cosentino, J. 2011. Propuesta de Control de las Estructuras del Subsuelo sobre la Geología Terciario-Cuaternaria y su Relación con la Geomorfología Fluvial en la Provincia de Entre Ríos. Convenio YPF-UTN Facultad Regional Concordia (Inédito), 235p. Concordia.
- Silva Busso, A., Moreno Merino, L., Chury, M. 2021. Evaluación de la recarga en los acuíferos de las formaciones Salto Chico, Hernandarias y Ubajay. Arrollo Palmar, Entre Ríos, Argentina. Boletín Geológico Minero de España 132 (3): 253-271.
- Silva Busso, A. 1999. Contribución al conocimiento geológico e hidrogeológico del Sistema Acuífero Termal de la Cuenca Chacoparanense oriental argentina. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Tesis de doctorado FCEN-UBA (Inédita), 422 p., Buenos Aires.
- Silva Busso, A. y Amato, S. 2017. Depósitos fluviales del Plio-pleistoceno-holoceno de la Provincia de Entre Ríos y sus Implicancias Hidrogeológicas, Revista de la Asociación Geológica Argentina 74 (3): 338-356.
- Silva Busso, A.; Santa Cruz, J. y Álvarez Díaz, I. 1998. Particularidades Hidroquímicas de los Acuíferos de la Formación Pampeana en el Área de Castex, Monte Nieves, La Pampa, Argentina. X Congreso Latinoamericano de Geología y VI Congreso Nacional de Geología Económica, Actas III, 348-354, Buenos Aires.
- Smedley, P., Smith, B., Abesser, C. y Lapworth, D. 2006. Uranium occurrence and behavior in British groundwater. British Geological Survey, Report CR/06/050/N, 60 p., London.
- Stalder, E., Blanc, A., Haldimann, M. y Dudler, V. 2012. Occurrence of uranium in Swiss drinking water. Chemosphere 86: 672-679.
- Tujchneider O, Paris M., Pérez M. y D'Elía, M. 2007. Las Aguas Subterráneas. Fondo Guaraní de la Ciudadanía. ¿Por qué Proteger al Sistema Acuífero Guaraní? Ed: GEF-WB – OEA., 57 p., Uruguay.
- Tujchneider, O. y Fili M. 1988. Hidrogeología de la cuenca del Arroyo Feliciano, Provincia de Entre Ríos. Asociación Geológica Argentina Revista 43(2): 163-174.
- Tujchneider, O., Fili, M., Paris, M. y D'Elia, M. 1994. Investigaciones geo-hidroquímicas e isotópicas en las aguas subterráneas de la provincia de Entre Ríos. II Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Actas 2 (IV): 693-705, Santiago de Chile.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2009. National Primary Drinking Water Regulations. U.S Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington <http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>. Acceso: 20/05/2019.
- World Health Organization (WHO), 2011. Guidelines for drinking-water quality (fourth edition) incorporating first and second addenda; Recommendations 1, 546 p. EEUU.
- Wu, Y., Wang, Y. y Xie, X. 2014. Occurrence, behavior and distribution of high levels of uranium in shallow groundwater at Datong basin, northern China. Science of the Total Environment 472: 809-817.