



Factores que determinan la química del agua en manantiales de uso humano del noroeste de Chubut

Factors that determine the chemistry of water in springs for human use in northwestern Chubut

Kusch, Rodolfo José ✉ - Pizzolon, Lino Arturo

Recibido: 20 de octubre de 2020 • Aceptado: 18 de octubre de 2021

Resumen

Se investigó la calidad del agua de 12 manantiales de uso antrópico actual o potencial en el NO del Chubut (Patagonia, Argentina), ubicados entre 400 y 1500 metros de altura snm y entre los 150 y 1200 mm de precipitación media anual. Se registraron aspectos paisajísticos, estado de preservación e impactos en la zona de emergencia; durante el período de estiaje se midió temperatura, pH, conductividad eléctrica y oxígeno disuelto in situ y se analizaron aniones y cationes mayoritarios, nutrientes y bacteriología sanitaria. El espectro de iones mayoritarios se visibilizó mediante diagramas de Piper y de Stiff. El espectro iónico predominante fue de tipo bicarbonatado cálcico, salvo dos sulfatado-cálcicos y uno, sulfatado-sódico. Los dos primeros componentes del análisis de componentes principales (ACP) asociaron las variables y ordenaron los manantiales en relación con el gradiente de precipitaciones E-O y con la altura sobre el nivel del mar. La ubicación discordante de dos de ellos se explicó por la presencia de depósitos metalíferos epitermales intruídos en la litología silícica, dominante en la región. Los nutrientes en general se encontraron en concentración baja o indetectable. Tanto por su contenido de iones mayoritarios, nutrientes como bacteriológico, en todos los casos las aguas analizadas fueron aptas para consumo humano. Sin embargo, se detectaron impactos incipientes y situaciones de riesgo por contaminación séptica, que no pueden ser soslayadas. Por su extremada complejidad, estos microambientes requieren de una aproximación multilateral, tal que no se invisibilicen y se mutilen sus funciones ecológicas y sociales.

Palabras clave: *crenología, hidroquímica, meteorización, drenaje ácido.*

Abstract

The water quality of 12 springs of current or potential anthropic use in the NW of Chubut (Patagonia, Argentina), located between 400 and 1500 meters above sea level and between 150 and 1200 mm of average annual rainfall were investigated. Landscape aspects, state of preservation and impacts in the emergency zone were recorded; During the dry period, temperature, pH, electrical conductivity and dissolved oxygen were measured in situ and major anions and cations,

Laboratorio de Ecología Acuática - Facultad de Ciencias Naturales,
UNPSJB - Universidad Nacional Patagonia, Km 4, Esquel, Chubut
✉ rodolfojosek@gmail.com

nutrients and sanitary bacteriology were analyzed. Stiff and Piper diagrams were used to visualize the main ions and types of waters found. The predominant ionic spectrum was of the calcium bicarbonate type, except in two, which were calcium sulphated and one was sodium sulphated. The first two components of the principal component analysis (PCA) associated the variables and ordered the springs in relation to the precipitation gradient E-W and altitude above sea level. The discordant location of two of them was explained by the presence of epithermal metalliferous deposits intruded into the silicic lithology, dominant in the region. The nutrients in general were found in low or undetectable concentration. Taking account, the major ions, nutrients and bacteriology, in all cases the analyzed waters were suitable for human consumption. However, incipient impacts and risk situations due to septic contamination were detected, which cannot be neglected. Due to their extreme complexity, these microenvironments require a multilateral approach, such that their various ecological and social functions do not be invisibilized or mutilated.

Keywords: *crenology, hydrochemistry, weathering, acid drainage.*

INTRODUCCIÓN

Los manantiales son ecotonos que vinculan tres ecosistemas diferentes: las aguas subterráneas, las aguas superficiales y la superficie terrestre, con propiedades fisicoquímicas y flujos de energía y materia específicos (Barquín 2007). Si bien este trabajo se enfoca sobre hidroquímica es importante notar que el estudio de los manantiales involucra múltiples dimensiones y disciplinas. Por una parte, permiten conocer las aguas subterráneas de una región por lo que su estudio forma parte de la hidrogeología (Beltrán et al. 1979). Pero, además, por su gran estabilidad térmica, de caudal y de composición química, dan lugar a una biota particular tanto en el acuífero y como en la zona de emergencia (Beltrán et al. 1979; Cantonati et al. 2006) objeto de estudio de la crenología o crenobiología (Maleck y Jasik 2011; Cantonati et al. 2012), disciplina fuertemente ligada a la crenoterapia (Fagundo et al. 2001, Castillo y Hernández 2015 y otros). Las aguas surgentes generan un microclima cuya vegetación es fuente de medicina y lugar de cura en muchos pueblos originarios del mundo. Ocupan un lugar muy especial en la cosmovisión y prácticas del Walmapu -territorio mapuche (Ñanculef Huaiquino 2016; Morales et al. 2020).

En ausencia de impactos antrópicos, la composición química de las aguas naturales proviene de los aportes atmosféricos, de la meteorización de las rocas de la corteza terrestre y de eventuales procesos de evaporación además de procesos de intercambio iónico (Gibbs 1970, Stumm y Morgan 1970). Los aportes atmosféricos en la región andina de Patagonia son insignificantes (Pedrozo et al. 1993), por lo que el tipo y la cantidad de iones mayoritarios en aguas superficiales, proviene principalmente de la meteorización de las rocas dominantes (Pedrozo et al. 1993, Drago y Quirós 1995); la evaporación cobra importancia hacia la Patagonia extra-andina (Scappini y Orfila 1981, Chimer et al. 2011; Epele et al. 2018). Consideraciones similares valen para la hidroquímica de manantiales (Cantonati y Ortler 1998).

El conocimiento de los procesos que controlan la dinámica espacial y temporal de la química de las aguas surgentes es importante para la creación de medidas efectivas para su protección (Merk et al. 2020). El agua de un manantial está expuesta a diversos riesgos de contaminación en sus áreas de recarga y/o tránsito (Auge 2004), sea por la actividad industrial, la explotación minera. La infiltración desde de áreas ganaderas o agrícolas con uso de fertilizantes, incrementa el contenido de N y P. El crecimiento urbano sobre áreas de tránsito del acuífero constituye

un factor de riesgo a tener en cuenta; la percolación de nutrientes desde fuentes difusas y puntuales afecta la calidad del agua del acuífero (Fernández y Taset 2006, Auge et al. 2010, Auge 2020).

Las aguas surgentes se pueden clasificar en reocrenos, helocrenos y limnocrenos (Steinman 1915) según originen un arroyo, un humedal (mallín) o una laguna, respectivamente, aunque existan una amplia diversidad de formas intermedias (Cantonati et al. 2006). Por su importancia forrajera los mallines de Patagonia han sido profusamente estudiados (Chimer et al. 2011; Mazzoni y Rabasa 2013, Epele et al. 2018 por mencionar algunos). En cambio, existen muy pocos trabajos sobre manantiales, excepto algunos estudios puntuales, referidos principalmente a surgentes termales (Monasterio et al. 2017, Villalba et al. 2020), o como parte de estudios particulares de aguas subterráneas, generalmente no publicados. En el Noroeste de Chubut se han realizado muestreos ocasionales (Pizzolon 2003, datos no publicados).

Este trabajo se ocupa en particular de reocrenos, o wufko, en mapuzungún, lengua originaria de la región y se realizó con el propósito de caracterizar la composición química (iones principales, nutrientes) y bacteriológica de doce manantiales permanentes con aprovechamiento humano actual o potencial en el noroeste de Chubut. Los resultados obtenidos se analizaron en relación con las precipitaciones y la altura sobre el nivel del mar, considerada como indicadora de la distancia al área de recarga y del tiempo de contacto del agua con la roca portadora. En particular se utilizaron los iones principales para inferir la litología y procesos de meteorización predominantes en el acuífero y los nutrientes como indicadores de eventuales procesos de eutrofización antrópica (Van der Weijden y Pacheco 2007, Belkhiry et al. 2011), teniendo en cuenta que algunas variables pueden estar influidas por ambos tipos de procesos.

ÁREA DE ESTUDIO

Los doce manantiales están ubicados entre la región andina y la extrandina del noroeste de Chubut, entre 42°43'48" y 43°33'21" S y entre 70°50'7" y 71°29'31" O (Figura 1), en un gradiente altimétrico que va de 400 a 1500 m snm y en un gradiente de precipitaciones de 100 a 1200 mm anuales; diez de ellos están vinculados a cuencas de vertiente al Pacífico, mientras que los dos restantes a la cuenca atlántica del río Chubut.

Los Andes patagónicos, en la región, presentan cordones montañosos dispuestos de norte a sur con alturas entre los 300 a 2300 m snm. Los manantiales estudiados emergen al pie de

depósitos glaciares y/o fluviales, en áreas dominadas, en general, por rocas ígneas de naturaleza fundamentalmente andesítica, en algunos casos con signatura calcoalcalinas. Hacia el este predominan rocas más básicas como gabros y basaltos (Haller et al. 2010, Lizuáin y Viera 2010). Ocasionalmente se pueden encontrar anomalías, tal como áreas de alteración hidrotermal con depósitos metalíferos (Haller et al. 2010, Lizuáin y Viera 2010).

El clima de la región es templado frío. El área de estudio está comprendida entre las isohietas de 100 y 1200 mm (Figura 1), en uno de los gradientes pluviales más abruptos del mundo (Seibert 1976; INTA 2011), producido por el efecto de sombra pluvial que ejerce la cordillera con respecto a los vientos dominantes del Pacífico. Este gradiente determina las biozonas del bosque andino-patagónico en la cordillera y de la estepa, en la meseta, así como el ecotono intermedio (Del Valle et al. 1995).

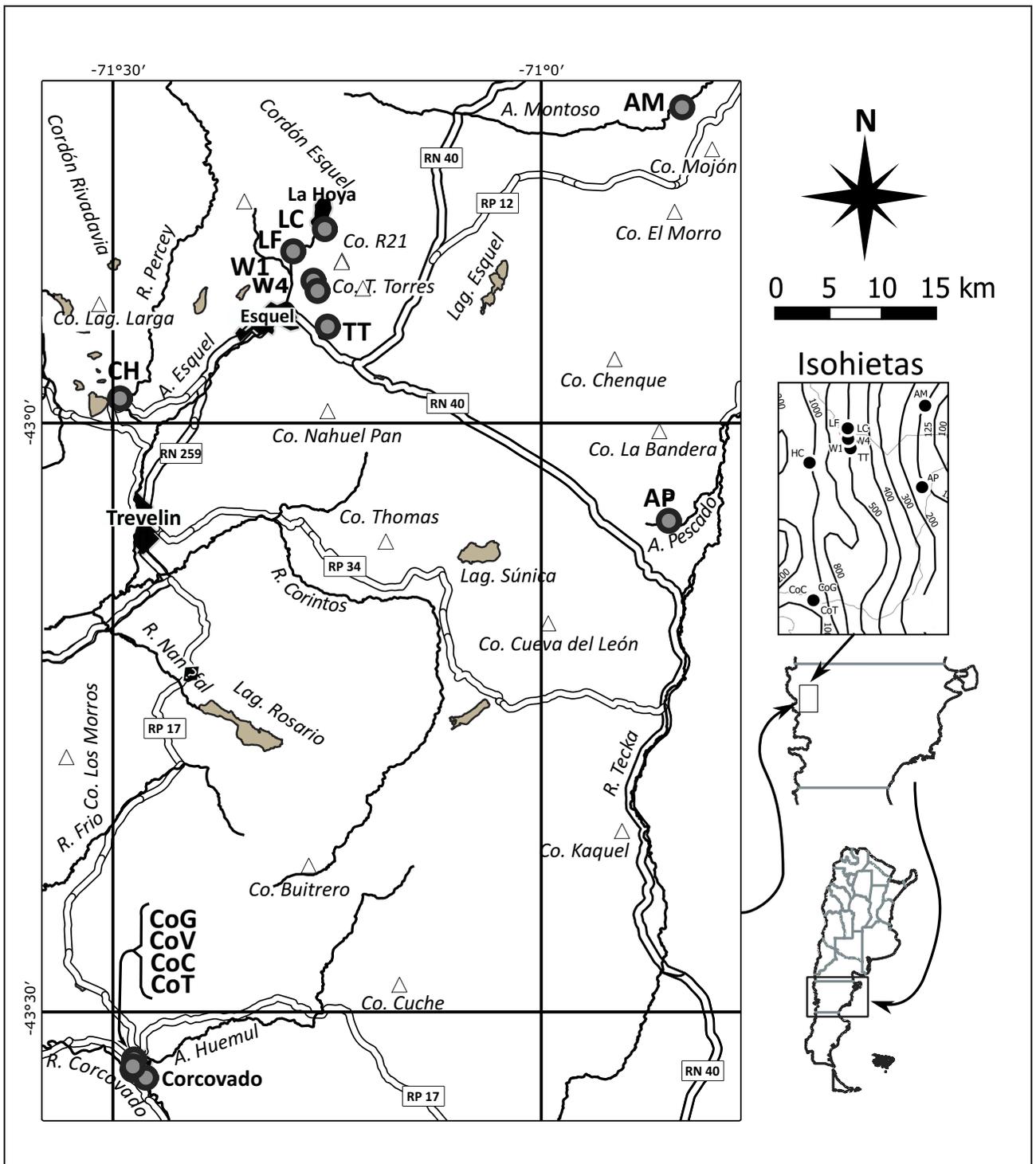


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo. Isohietas tomadas del SIPAS (2010).

Materiales y métodos

Los doce manantiales seleccionados son del tipo reocreno y fueron elegidos teniendo en cuenta la estabilidad en los caudales y el aprovechamiento humano actual o un potencial uso futuro. Todos fueron visitados en dos ocasiones, ambas en los meses más secos del año (marzo-junio de 2016 y 2017).

Registros y mediciones *in situ*

En cada manantial se describió el paisaje en el área de la surgencia; se tomó nota del uso, ganadero o consumo humano y se registró el estado de conservación, tanto del área de emergencia como de influencia, como asimismo la existencia de asentamientos humanos, o de otros factores de riesgo en el área de tránsito/influencia y la distancia de los mismos al área de emergencia.

Se midieron el pH y la temperatura (Temp) del agua en la surgencia con un pH-metro Adwa AD12; la conductividad eléctrica (CE) se midió sin compensación por temperatura, con un conductímetro WTW LF 320, con celda TetraCon. El oxígeno disuelto (OD) se fijó *in situ* en frascos de DBO (método de Winkler). Las muestras para análisis químicos se conservaron a 4°C hasta su procesamiento en laboratorio al día siguiente.

Procesamiento de muestras en laboratorio

La conductividad eléctrica, pH y la alcalinidad total, se determinaron en el lapso de 24 horas de extraída la muestra. Los análisis restantes (Tabla 1) se hicieron sobre submuestras filtradas con filtro de membrana de 0,45 micras. Las submuestras para nutrientes (nitratos, nitritos, amonio y fosfatos solubles) se conservaron en envases plásticos de 250 ml, a -18°C. Las submuestras para aniones principales (bicarbonatos, sulfato y cloro) y silicatos se conservaron en frascos de 250 ml a 4°C en oscuridad. Las submuestras para cationes mayoritarios se conservaron a 4°C en botella plástica de 100 ml, previamente enjuagada con HCl al 10 %, acidificadas con ácido nítrico ultrapuro Merck a pH < 2 y se analizaron en conjunto al final del período de muestreo.

Variables químicas analizadas en laboratorio

Las variables analizadas y métodos analíticos se informan en la Tabla 1.

Equipamiento utilizado: pHmetro ORION 720 SA, con electrodo de Ross; conductímetro WTW modelo LF 320, con celda TetraCon; espectrofotómetro Shimadzu UV-visible 160 A, con celdas de vidrio de 5 cm de paso óptico y de cuarzo de 1 cm para nitratos. Los cationes mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+) se analizaron con un equipo Agilent 7500cx (Becker, 2008) en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Gral. San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica.

Los análisis bacteriológicos se realizaron en el Departamento Zonal de Salud Ambiental de Esquel, SIPROSALUD: bacterias aerobias mesófilas (BAM) -tubos múltiples incubados a 37°C, y expresados como unidades formadoras de colonias (u.f.c./ml); bacterias coliformes totales (BCT), bacterias coliformes fecales (BCF) y *Escherichia coli* (Ec), expresados como nmp/100 ml.

El límite de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) para las técnicas espectrofotométricas se estimó multiplicando por 3 y por 10 respectivamente, el desvío estándar de los blancos (Long y Winefordner 1983). Los compuestos de nitrógeno y sulfatos se expresaron en el texto y gráficas como NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} y H_2SiO_4 pero indican N- NO_3^- , N- NO_2^- , N- NH_4^+ , S- SO_4^{2-} y Si- H_2SiO_4 , respectivamente. AT fue en todos los casos alcalinidad de HCO_3^- .

Control de datos

La confiabilidad de los resultados analíticos se verificó mediante el balance de cargas según Murray y Wade (1996) y mediante la confrontación entre la CE medida vs CE equivalente *s/Clarke et al. (2008)* utilizando el software Diagrammes (Simler 2009). El máximo desbalance iónico fue del 12 y 14 %, en CH y LC respectivamente, atribuible en parte a que algunos valores

Tabla 1. Método, límite de cuantificación (LOQ) y de detección (LOD) de las variables analizadas. [1] Tartari y Mosello (1998); [2] Norma: UNE-EN 27888 (1994); [3] A.P.H.A. (1992); [4] Wiener lab. (2000) [5] Becker (2008); *análisis en Laboratorio Área Medio Ambiente, SIPROSALUD, Chubut; **en Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental - Universidad Nacional de Gral. San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica.

	Sigla	Ref.	Método	Unidad	Rango	LOD	LOQ
pH	pH	[1]	4500 H-B.	log	1-14	±0,1	
alcalinidad total	AT	[1]	3.5 doble p.f.	meq L ⁻¹	0,03-10	0,01	
conductiv. eléct. 20°C	CE	[2]	Norma EN 27888	µS cm ⁻¹	1 - 2000	0,2	
oxígeno disuelto	OD	[1] y [3]	4500-O.C.	mg L ⁻¹	0,08-22	0,04	
N-nitrato	NO_3^-	[3]	4500-NO3.B.	µg N L ⁻¹	10-200	0,1	0,2
N-nitrito	NO_2^-	[3]	4500-NO2.B.	µg N L ⁻¹	3-200	1,1	3,6
N-amonio	NH_4^+	[1] y [4]	4500-NH3.D.	µg N L ⁻¹	5-200	9,7	32,4
fósforo react. soluble	PRS	[1];	4500 P-E	µg P L ⁻¹	1,4-1000	5,1	16,8
S-Sulfato	SO_4^{2-}	[3]	4500-SO4.E.	mg SO_4 L ⁻¹	1,2-15	7,6	25,4
cloruro	Cl ⁻	[1] y [3]	4500-Cl.E.	mg Cl L ⁻¹	1,0-10	1,8	6,1
Si-Silicato	H_2SiO_4	[1]	4500-Si.D.	mg Si L ⁻¹	0.014-10	1,6	5,4
Flúor*	F		Electrodo Ión-select.				
Cationes** principales**		[5]	ICP-MS	mg L ⁻¹			0,1
Elementos Traza**		[5]	ICP-MS	µg L ⁻¹	0,1-75	0,03	0,1

fueron inferiores al límite de cuantificación (LOQ) y aún del límite de detección (LOD).

Los datos de nitratos al UV (A.P.H.A. 4500-NO₃.B) correlacionaron en forma altamente significativa ($R^2 = 0,92$; $n = 5$) con datos previos obtenidos con el método de reducción a nitrito en columna de cadmio (A.P.H.A. 4500-NO₃.D).

Información complementaria

La cartografía se analizó utilizando el software QGIS Ver. 2.18.13 "Las Palmas" de código abierto, y tomando como base los mapas e información geográfica de OpenStreetMap, IGN (Instituto Geográfico Nacional); INTA (2011); SIG-Sistema de Información Geográfica On-line del Servicio Geológico Minero Argentino (SegemAR); SIPAS (Sistema de Información de la Patagonia Sur).

La precipitación media anual (ppa) se estimó según Jobbágy et al. (1995), en función de la distancia a una línea imaginaria que une las altas cumbres de los cordones montañosos más importantes previos a la estepa, Cdón. Esquel, Co. Nahuel Pan, Sa. Colorada, Cdón. Kaqué, incluyendo una corrección altimétrica (Tabla 2).

Tabla 2. Precipitación media anual estimada según Jobbágy et al. (1995).

Sitio	Altura s.n.m.		Precipitación media anual (en mm)	
	m	SMN/INTA	Emergencia (Modelo)	Área de influencia (Modelo)
LC	1513	579	799	799
LF	840	579	577	799
W1	711	579	534	799
W4	704	579	534	799
TT	742	579	534	799
CoC	395	1038	1303	834
CoG	397	1038	1303	834
CoT	398	1038	1303	834
COV	395	1038	1303	834
CH	582		834	834
AP	591	147	250	534
AM	729			245

Procesamiento de la información

Los valores inferiores al límite de detección fueron reemplazados por valores no cualificados igualándolos al $\frac{3}{4}$ del límite de detección de la técnica respectiva (Güler et al. 2002). El espectro iónico y tipología de las aguas analizadas se visualizó mediante diagramas de Stiff y de Piper utilizando el software Diagrammes (Simler 2009). En particular se utilizaron los nutrientes como indicadores de eventuales impactos (eutrofización) y los iones principales para inferir la litología y procesos de meteorización predominantes en el acuífero (Van der Weijden y Pacheco 2007, Belkhiry et al. 2011), considerando que alguna variables pueden estar influenciadas por tanto por procesos naturales como antrópicos. Con el objeto de reducir la variabilidad de la base de datos se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con el software Statistica (Stat Soft 2010). Las variables hidroquímicas se configuraron como variables activas y las

ambientales (precipitación anual en el área del acuífero (ppa) y altura sobre el nivel del mar (Hsnm)), como suplementarias (Güler et al. 2002, Belkhiry et al. 2011). Excepto pH, todos los datos fueron previamente log (natural)-transformados y luego estandarizados. El posible origen de las sales disueltas se analizó a partir de relaciones iónicas (Baca y Threlkeld 2000, Depetris et al. 2014) y se discutió en relación con la información litológica disponible (Camino 1999, Haller et al. 2010, Lizuain y Viera 2010). La aptitud para consumo humano se estimó según el CAA (2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los manantiales LC, LF, W1, W4 y TT se encuentran en la vertiente occidental del extremo sur del cordón Esquel (Figura 1) y contribuyen a la provisión de agua para la ciudad del mismo nombre; sea a través del sistema hídrico o de una fuente de libre acceso construida por un grupo de vecinos (LF). Todos ellos se encuentran en áreas despobladas, pero tres de ellos, W1, W4 y TT, surgen en zona de pastoreo intenso. Una situación similar ocurre con CH, ubicado al sur del cordón Rivadavia. AP aflora en el tramo medio de un extenso pedemonte, en un paleocauce originado en la laguna Súnica, al pie del cerro Thomas y da origen al arroyo Pescado que es aprovechado para la pesca deportiva. El área de emergencia de este manantial y sus zonas aledañas son utilizadas para el pastoreo. El manantial AM es utilizado para consumo familiar y surge en el tramo inferior de un extenso y angosto valle con frecuentes helocrenos interconectados. Este valle es utilizado para el pastoreo ovino. Los manantiales próximos a la localidad de Corcovado, CoG, CoV, CoC y CoT, emergen en la base del cono aluvial formado por el río Huemul en su ingreso a la llanura de inundación del río Carrenleufú. Estos manantiales se utilizan como fuente de agua para consumo humano. El pueblo está construido aguas arriba, sobre el mismo cono aluvial y los sitios de emergencia están expuestos al pastoreo.

Tipología de las aguas encontradas

La temperatura del agua fue desde 3,9 °C hasta 12,5 °C. Los valores extremos de CE se registraron en los manantiales del cordón Esquel, siendo los máximos los de W1 y W4 (503 y 623 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente) y los mínimos en LC y LF (77 y 92 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente). Los valores más bajos de pH y de saturación de OD, 5,6 y 19,1% respectivamente, se registraron en los manantiales de Corcovado (Tabla 3). Según el CAA, las aguas con menos de 100 mg L⁻¹ entre las que se encuentran LC, LF, CH, CoG, CoV, CoC y CoT con TSD entre 53 y 83 mg L⁻¹ clasifican como oligominerales y las restantes (TT, AP, AM, W1 y W4) con TSD entre 161-453 mg L⁻¹, como aguas de mineralización débil. Con respecto a los iones mayoritarios diferenciamos en primer lugar dos grupos principales, uno el de los manantiales sulfatados (uno sódico AM y dos cálcicos, W1 y W4), y otro, el de los bicarbonatados con nueve manantiales, preponderantemente cálcicos. Los cloruros se encontraron en muy baja concentración en todos los casos. El calcio fue el catión dominante en la mayoría de los manantiales, o codominante con el sodio en CoV, CoG y TT. El único sitio con dominancia neta de sodio fue AM. Según el diagrama de Piper (Figura 2), W1 y W4 clasifican como sulfatadas cálcicas, AM como sulfatada cálcico-sódica y el resto como bicarbonatadas cálcicas o cálcico-sódicas. El respectivo espectro de iones mayoritarios se visualizó espacialmente mediante diagramas de Stiff (Figura 3).

Tabla 3. Variables fisicoquímicas en doce manantiales del NO de Chubut (Feb-Jun 2017).

Sigla	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH	Temp $^{\circ}\text{C}$	OD mg L^{-1}	Sat %
LC	76,9	7,7	3,9	10,3	78,3
LF	91,9	7,1	7,6	8,0	66,9
COV	93,0	6,2	11,0	7,0	63,5
COG	94,0	6,1	11,0	2,1	19,1
CH2	102,3	7,4	10,1	8,6	76,4
COT	105,0	6,3	11,0	5,3	48,3
COC	111,0	6,5	12,1	8,8	81,8
TT	210,0	8,0	11,5	9,1	83,4
AP	232,0	7,5	11,0	8,4	76,1
AM	448,0	8,1	6,4	9,6	78,0
W1	503,0	7,7	10,4	8,1	72,5
W4	623,0	7,6	9,2	8,2	71,0

Influencia de las variables ambientales

Los dos primeros autovalores del análisis de componentes principales (ACP) explicaron el 70 % de la varianza total de la base de datos y los tres primeros, el 80 % de la misma (Tabla 4). El primer componente principal (CP1) asocia cationes mayoritarios, CE, NH_4 y SO_4 en oposición con *ppa* (Figura 4), señalando el efecto de dilución por lluvias. El CP2 asocia variables que disminuyen y se oponen con la altura sobre el nivel del mar (*Hsnm*), *Temp*, H_2SiO_4 , Cl^- , NO_3^- y NO_2^- , y las opone con OD, que se incrementa con la altura (Figura 4). El pH depende por igual de *Hsnm* como de *ppa*, mientras que *Temp* depende tanto de *Hsnm* (CP2) como con un tercer factor no identificado (CP3). PRS depende de dos factores no identificados, CP3 y CP4 (Tabla 5). La concentración de NO_3^- correlacionó con *Hsnm* pero es influenciada también por otras fuentes de variabilidad, CP3 y CP5 (Tabla 5). En cierta medida el CP2 es también un eje ligado con impactos antrópicos (carga ganadera, efluentes cloacales), cuya magnitud es mayor en los sitios bajos, más poblados, y menor en los manantiales de altura. Las seis variables más importantes en el ACP en orden decreciente fueron; CE, SO_4^{2-} , *Hsnm*, NO_3^- , Ca^{2+} y Na^+ .

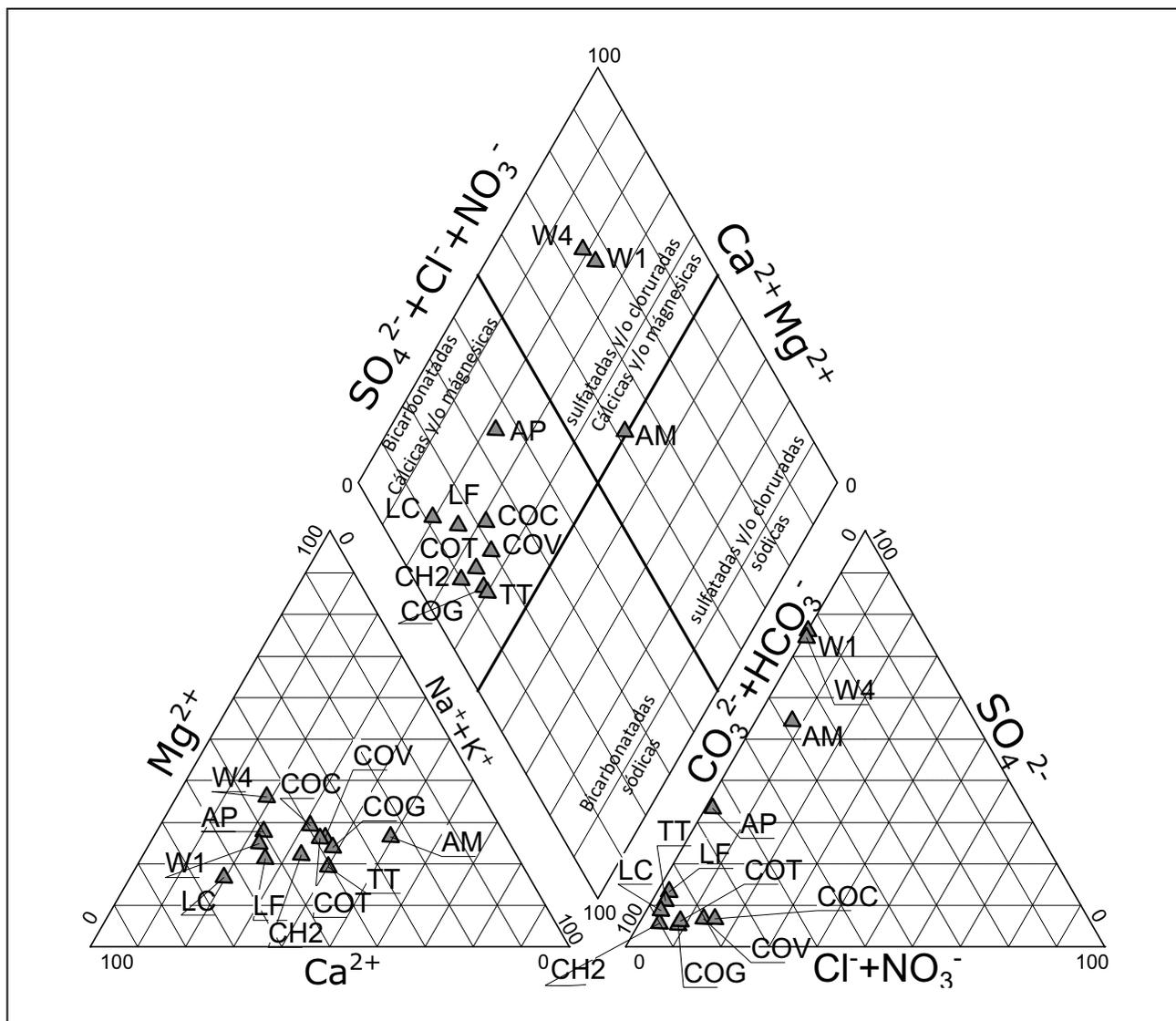


Figura 2. Diagrama de Piper y tipología de las aguas analizadas.

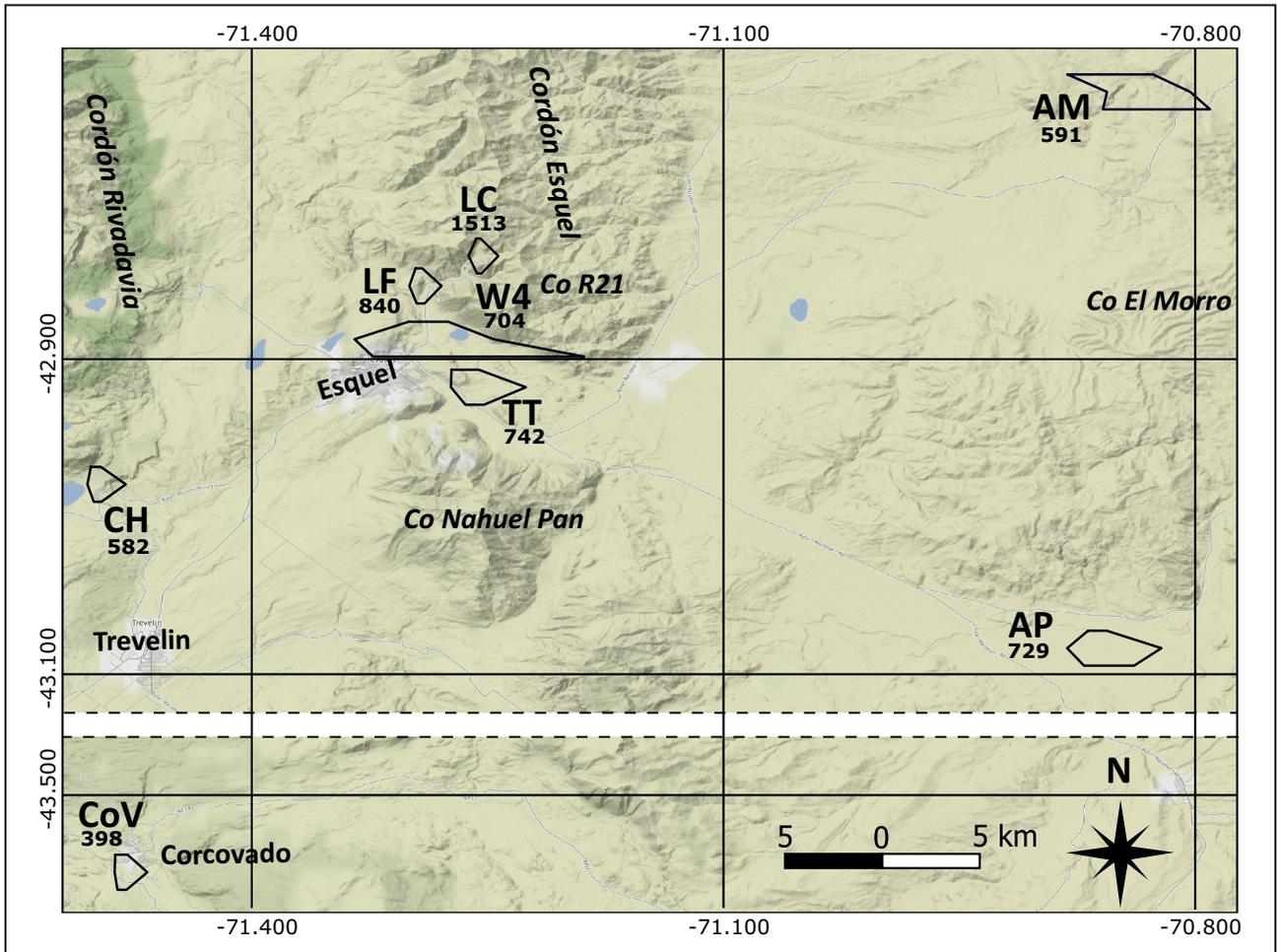


Figura 3. Diagramas de Stiff y altura snm de los manantiales estudiados.

Tabla 4. Varianza total explicada por los cinco primeros autovalores del ACP.

CP	Autovalores	% varianza	% Total var.
	Explicada	Explicada	
1	7,446	46,54	46,5
2	3,695	23,09	69,6
3	1,605	10,03	79,7
4	1,297	8,11	87,8
5	0,814	5,10	92,6

El ACP por filas organiza los manantiales estudiados en relación con el gradiente cruzado de ppa y de Hsnm (Figura 5). El eje vertical está relacionado con el impacto antrópico, generalmente mayor en los sitios más bajos y de menor pendiente y menor en los sitios de altura. Los grupos diferenciados coinciden con los del dendrograma de agrupamiento. LC, LF y CH se encuentran a mayor altura, tienen las aguas más diluidas, menor temperatura y más OD; en el cuadrante inferior se encuentran las fuentes de Corcovado, también con aguas diluidas, pero con los mínimos de OD, y valores máximos de NO_2^- , NO_3^- y H_2SiO_4 . No obstante la distancia entre las emergencias de TT y AP, se agrupan en un solo grupo debido a que las respectivas

áreas de recarga estimadas se encuentran en la misma isohieta (Figura 1). AM, por su parte, se ubica en un grupo separado ($n=1$) en la franja más seca del área estudiada, con cierto nivel de impacto antrópico como muestra el déficit de OD y NO_2^- algo elevado. Por su proximidad, W1 y W4 debieran agruparse con TT o con LF, sin embargo, se forman un grupo en el extremo más seco del CP1. Esta anomalía se explica por una particular litología y procesos de meteorización específicos en las respectivas zonas de recarga.

Origen de los iones mayoritarios

En los manantiales bicarbonatados se encontró una elevada correlación entre bicarbonato y TZ (sumatoria de cationes) ($R^2 = 0,97$; $n=9$), lo cual confirma el origen de sus iones mayoritarios en procesos de disolución/hidrólisis de las bases de las rocas con el ácido carbónico (Stumm y Morgan 1970; Depetris et al. 2014). En siete de estos (LC, LF, CH, CoC, CoG, CoT y CoV), la correlación significativa entre sílice y bicarbonato ($\text{HCO}_3^- = 0,45 \text{ SiO}_4\text{H}_2 - 10,82$; $R^2 = 0,74$; $n=7$), confirma lo esperado para regiones con predominio de rocas silíceas, como en la región estudiada (Lizuain y Viera 2010). La relación $\text{HCO}_3^- / \text{SiO}_4\text{H}_2$ se duplica en TT y AP; esta incongruencia puede atribuirse a la presencia de calcita diseminada en las rocas de origen ígneo, hecho que frecuentemente distorsiona los resultados esperados en la hidrólisis de rocas silíceas (Lecomte et al. 2011), o a otros procesos cuya dilucidación excede el propósito de este trabajo.

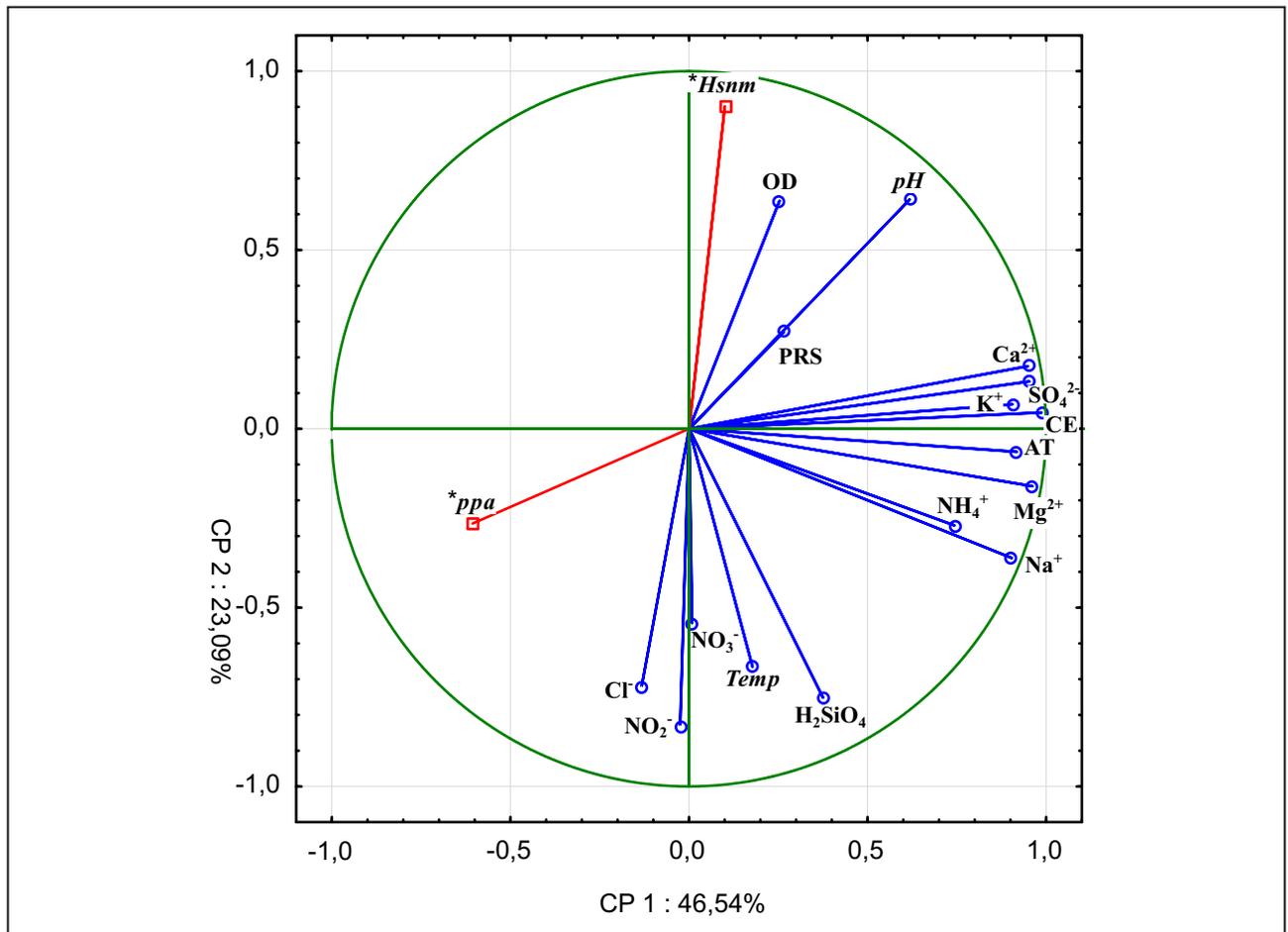


Figura 4. ACP: Proyección de las variables en el plano factorial formado por el 1er y 2do. componente principal; Hsnm y ppa: variables suplementarias.

Tabla 5. ACP: correlación entre variables y factores (* variables suplementarias).

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
OD	-0,253	-0,637	-0,020	-0,410	-0,269
Temp	-0,178	0,665	0,679	0,023	0,185
pH	-0,618	-0,641	-0,238	-0,316	-0,043
CE	-0,987	-0,046	-0,053	0,089	-0,080
SO ₄ ⁻	-0,952	-0,132	-0,096	0,226	-0,062
AT	-0,918	0,065	0,088	-0,088	0,048
Cl ⁻	0,133	0,723	-0,431	-0,467	-0,073
H ₂ SiO ₄	-0,375	0,751	-0,088	-0,450	0,205
Ca ²⁺	-0,949	-0,175	0,077	0,225	-0,086
Na ⁺	-0,904	0,361	-0,179	-0,117	0,023
Mg ²⁺	-0,961	0,160	-0,003	0,127	-0,099
K ⁺	-0,905	-0,068	0,015	-0,112	-0,144
PRS	-0,265	-0,271	0,596	-0,603	0,171
NO ₃ ⁻	-0,009	0,543	0,575	0,061	-0,589
NO ₂ ⁻	0,025	0,832	-0,386	0,020	-0,243
NH ₄ ⁺	-0,743	0,270	-0,034	0,283	0,415
*Hsnm	-0,100	-0,901	-0,367	-0,004	-0,144
*ppa	0,606	0,265	0,518	0,056	0,051

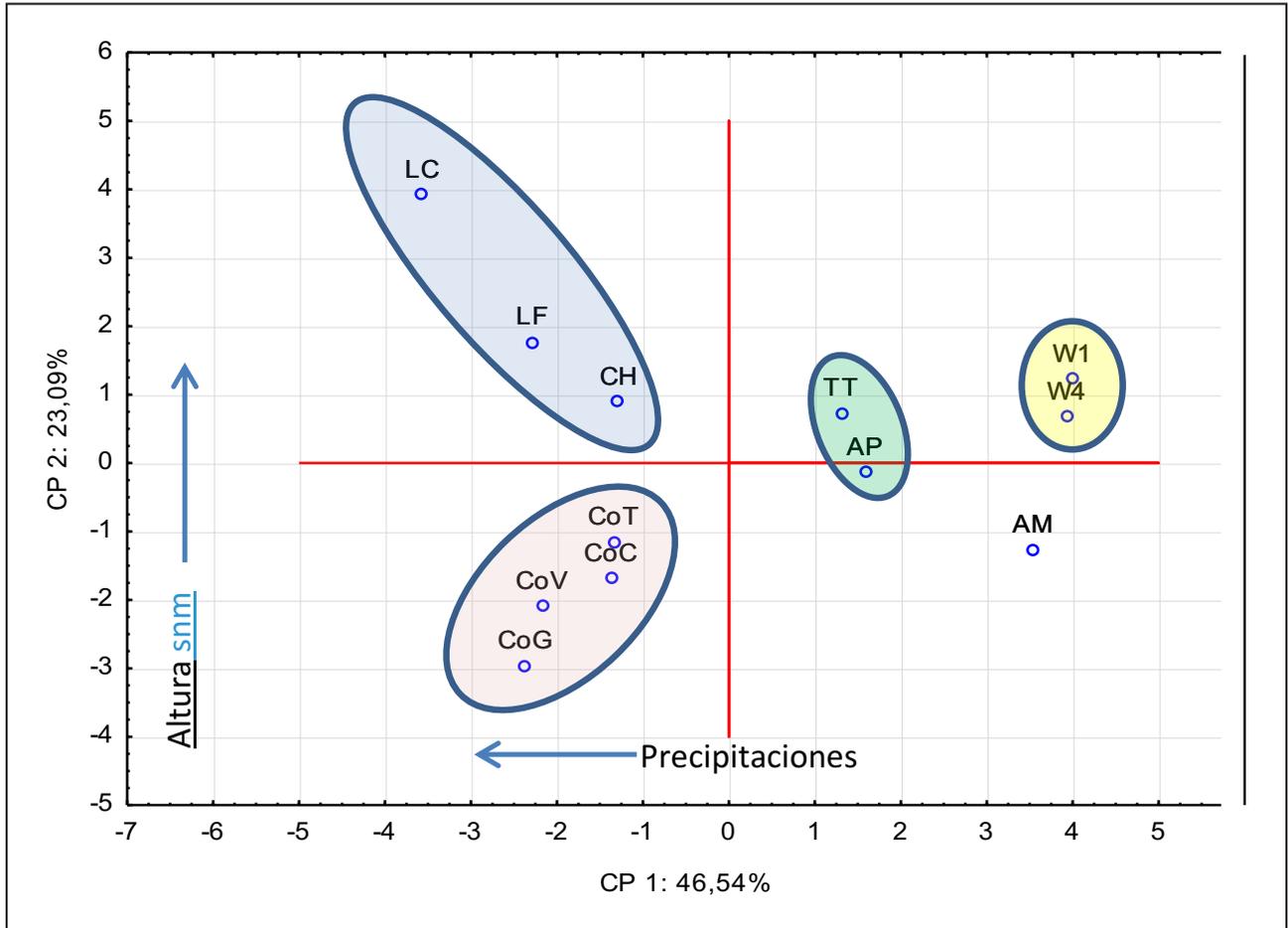


Figura 5. ACP: Proyección de las estaciones en el plano factorial formado por el 1er y 2do. componente principal.

El diagrama de dispersión $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ (Figura 6) permite visualizar los miembros finales de la hidrólisis/disolución de diferentes tipos de rocas -silicatos, carbonatos o evaporitas (Lecomte et al. 2009). Los manantiales bicarbonatados graficaron dentro del rango teórico de disolución de la andesina y de la oligoclasa (Figura 6); la andesina en particular es una plagioclasa frecuente en las rocas de la región (Lizuain y Viera 2010). Los manantiales sulfatados, en cambio, graficaron por debajo de dicho rango (Figura 6). Como se mencionó en el ACP, W1 y W4 ocuparon un lugar discordante en el gradiente de precipitaciones (Figura 5) y, por otra parte, el elevado TSD y la dominancia de sulfatos en el espectro iónico (Figura 5), son anómalos en relación con otros manantiales y aguas superficiales del cordón Esquel (Pizzolon et al. 2001; Pizzolon et al. 2017). Estas anomalías se explican por la existencia de depósitos metalíferos epitermales en el área de recarga de W4 y W1 (Vector Engineering 2002, Lizuain y Viera 2010), ubicados a escasos kilómetros de distancia y a varios cientos de metros sobre el nivel de surgencia (Figura 7). Se encontraron allí drenajes ácidos de roca con alta concentración de sulfatos (Idoyaga 2004). El predominio de sulfatos proviene de procesos de óxido-reducción de sulfuros (Marqu ez, et al. 2006, Depetris et al. 2014), abundantes en la roca de caja; en este caso la meteorización por un ácido fuerte genera los valores más elevados de TSD.

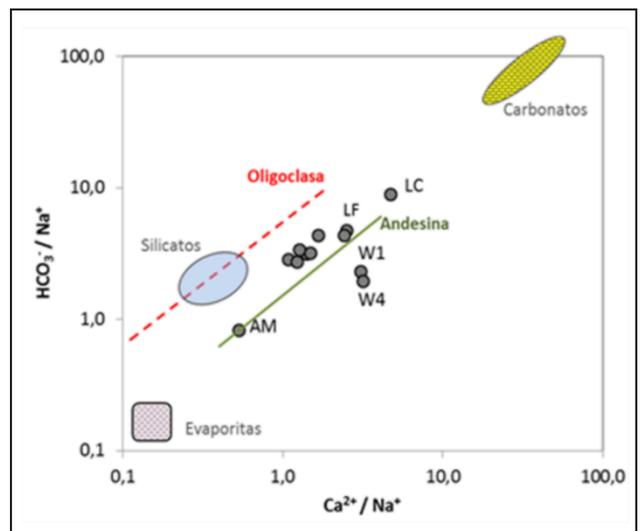


Figura 6. Diagrama $\text{CO}_3\text{H}^-/\text{Na}^+$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ modificado de Lecomte et al. (2009).

Si bien TT se encuentra más próximo a los depósitos metalíferos que W4 (Figura 7), por su baja CE y bajo SO_4^{2-} (Tabla 3) se asume que sus áreas de recarga son independientes; entre

ellas se interpone una falla regional ONO-ESE ubicada al pie del cordón Esquel, la falla Willimanco (en la Figura 7, sigue la curva de nivel de los 800 m). Por otra parte, el ACP agrupa TT con AP en el eje de las ppa (Figura 5), siendo que emergen en isohietas muy diferentes (Figura 1). AP emerge en el tramo medio de un extenso pedemonte, en un paleocauce proveniente de la laguna Suñica, un cuerpo de agua muy somero que se alimenta del Co. Thomas y Co. Cueva del León (Figura 1), en la misma la isohieta que el área de recarga de TT; de aquí la semejanza hidroquímica entre ambos manantiales.

Tal como ocurre en W1 y W4, el predominio de sulfatos en AM puede vincularse con la presencia depósitos metalíferos epitermales (oro aluvional, registro 15905, Catastro minero de Chubut). AM presentó, además, el mayor valor de sodio; la eva-

poración produce una sucesiva segregación de iones divalentes, menos solubles, con el consecuente enriquecimiento en iones más solubles, Na^+ , K^+ o Cl^- (Baca y Threkeld 2000). En esta zona la evaporación potencial es de 600 mm año^{-1} (Auge et al. 2010), mientras que las precipitaciones alcanzan a 150-200 mm generando un elevado déficit hídrico. AM emerge en la parte baja de un mallín de fondo de valle, de unos 800 metros de longitud, a lo largo del cual el agua fluye en forma alternada por la superficie/subsuperficie. Durante el día, cuando la evaporación alcanza su valor máximo, el caudal de salida es prácticamente nulo, lo que exagera las condiciones de estrés mencionadas. Estos resultados concuerdan con Scappini y Orfila (1981), sobre el aumento de la concentración de Na^+ y disminución del Ca^{2+} hacia el Este, en relación con el gradiente de precipitaciones.

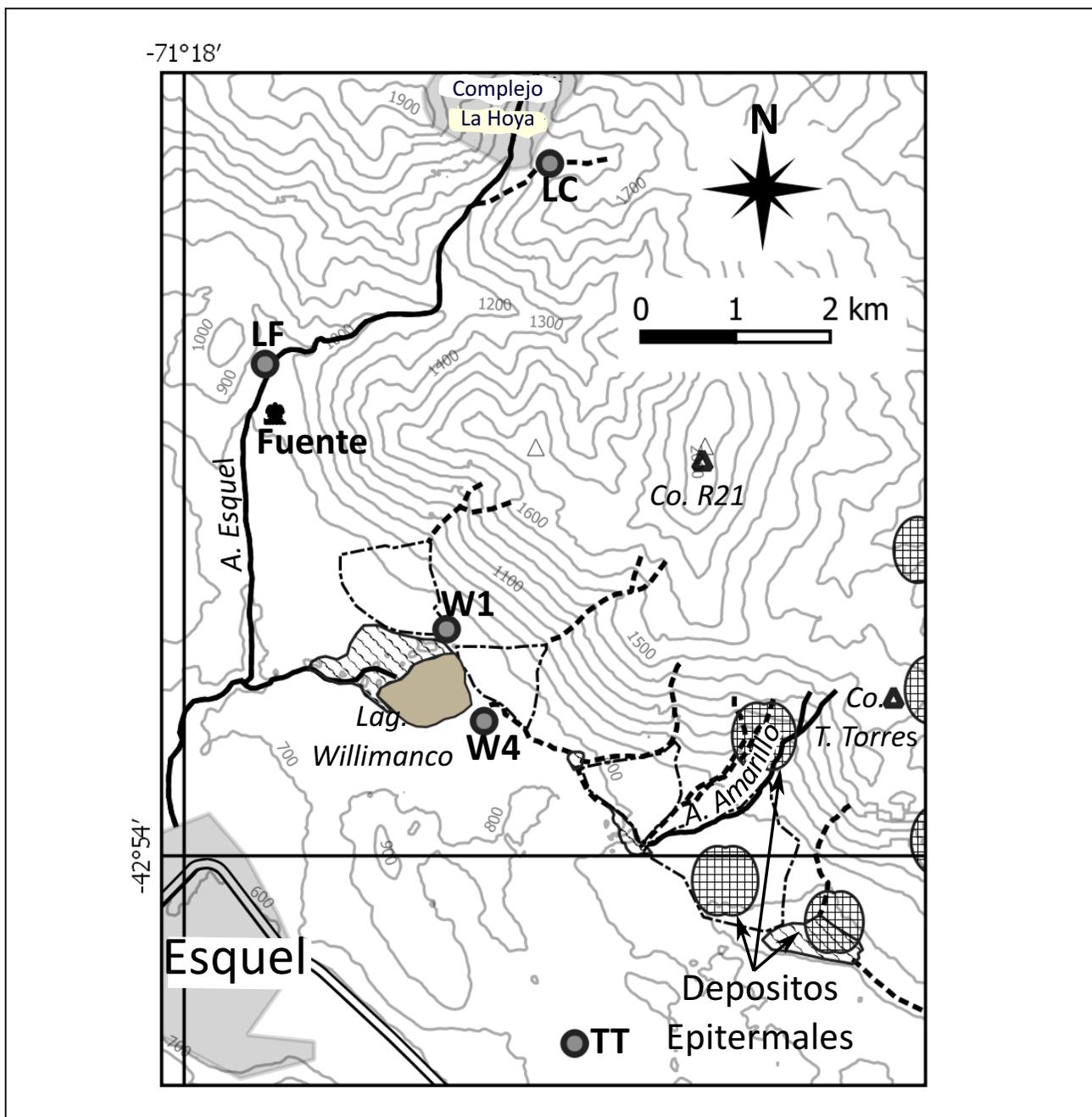


Figura 7. Manantiales y depósitos metalíferos epitermales en el extremo sur del Cordón Esquel.

Nutrientes y factores de eutrofización

Los valores de concentración de nutrientes encontrados en este trabajo fueron muy inferiores a los límites de seguridad del CAA (2019) y en ningún caso permiten hablar de contaminación propiamente dicha. El nitrógeno inorgánico se encontró principalmente en forma de nitrato (72 % en promedio; 18 % en AM y >95 % en los manantiales de Corcovado), con variación de tres órdenes de magnitud en valor absoluto (Figura 8A). El NH_4^- estuvo entre 5 y 169 ppb, y el PRS, entre 6 y 55 ppb. Nótese la variabilidad creciente en un orden de magnitud $\text{PRS} > \text{NH}_4^- > \text{NO}_3^-$. El NO_2^- en todos los casos fue inferior al límite de cuantificación (Tabla 1). El NH_4^+ aumenta hacia la

zona árida, en AP y AM, con acuíferos más superficiales; Mazzarino et al. (1998) demostraron que la nitrificación depende de la humedad del suelo, y que por lo tanto en zonas secas el nitrógeno se acumula en forma de amonio. El máximo encontrado en W1, posiblemente responda a otros factores, además del pastoreo de vacunos. La relación en peso $\text{N/P} > 12$, como nitrógeno inorgánico soluble/PRS (Figura 8C), sugiere que el fósforo es el nutriente limitante de la productividad primaria en todos los manantiales estudiados, salvo en CH, donde es limitante el nitrógeno; al respecto es indicativo allí, la presencia de nalcas, *Gunnera chilensis*, especie fijadora de nitrógeno atmosférico. Los máximos de PRS se encontraron en CH y TT (Figura 8B), sitios con carga importante de vacunos.

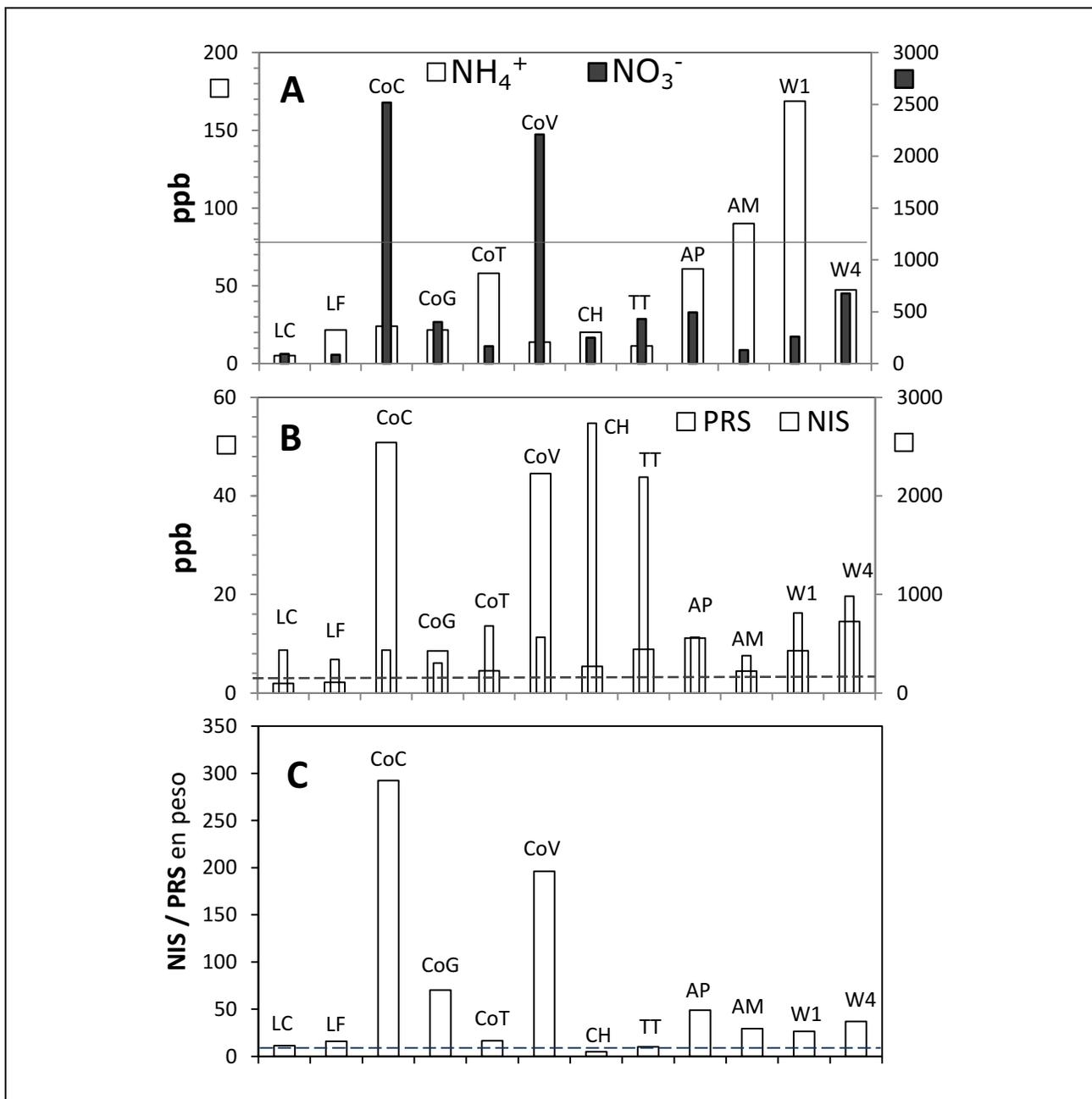


Figura 8. Nutrientes en 12 manantiales del NO de Chubut. A: NH_4^- y NO_3^- ; B: PRS y NIS (nitrógeno inorgánico soluble). Las líneas de trazos en A y B indican el LOD de las técnicas analíticas (Tab. 1); C: Relación N:P en peso: la línea transversal indica el límite de colimitación por N y P (Según Fosberg et al 1978).

Los manantiales de Corcovado emergen al pié del cono aluvial sobre el cual está construido el pueblo (Figura 9). El área urbana está conformada por 587 hogares (1820 habitantes *s/ Dirección General de Estadística y Censos, 2018*), donde solo el 37,2 % está conectado a la red cloacal, mientras el 63 % restante descarga en pozos ciegos. Esta situación genera un riesgo de contaminación muy alto, agravado por dos circunstancias que favorecen la infiltración: la escasa pendiente del cono aluvial y la alta porosidad del material que lo constituye. Los tres manantiales más cercanos al área urbana, CoG, CoV y CoC, presentaron los valores más bajos de saturación de oxígeno (Tabla 3) y los más elevados de NO_3^- y NO_2^- (Figuras 8A y 8B). Se observó además la disminución de NO_2^- y el aumento de NO_3^- a medida que los manantiales están a mayor distancia del poblado (Figura 10). La oxidación de los compuestos de nitrógeno a nitrato con consumo de oxígeno es de ocurrencia común e indican la mayor o menor distancia a la fuente contaminante (*Fernández y Taset 2006*). CoT queda excluido de la serie porque presenta los valores mínimos de ambos compuestos y es posible que el curso subterráneo que lo alimenta no esté influenciado por el área urbana (Figura 9); aunque este manantial haya presentado el valor más elevado de NH_4^+ , posiblemente vinculado al uso ganadero del área.

El análisis bacteriológico evidenció aguas aptas para consumo en todos los manantiales estudiados. Solo se detectó la presencia de bacterias aerobias mesófitas BAM en algunos de

ellos, pero con valores muy inferiores a los máximos indicados en el CAA (<500 ufc).

Por lo expuesto se concluye que no existe eutrofización antrópica en los manantiales estudiados o, en algunos casos (Corcovado), es apenas incipiente. En general, la mayoría de ellos se ubica en áreas poco menos que prístinas, en una región con baja densidad poblacional, aunque en constante crecimiento. La ganadería extensiva que prevalece en la región no parece tener impactos detectables en la calidad del agua; o, a lo sumo, solo en los acuíferos más superficiales, AM y los de Corcovado.

Respecto de los sitios de emergencia. Cabe agregar que por lo general se encuentran descuidados, con impactos por pisoteo de animales o efectos del fuego. En el caso de Corcovado existen antiguas obras/dispositivos de captación para uso público, si bien actualmente deterioradas, mantienen su funcionalidad y de hecho son utilizadas por la comunidad. AM es utilizado para consumo humano y es aprovechado por una vivienda. Su área de emergencia se encuentra protegida y posee una precaria obra de captación; sin embargo, la discontinuidad diaria en el caudal, además de una concentración iónica que podría ser el resultado de procesos de evaporación, sugieren que este manantial es alimentado por una corriente que discurre, por tramos, en forma sub-superficial y lo hace a lo largo de un valle sometido al pastoreo ovino, un detalle sanitario que debe ser tenido en cuenta.

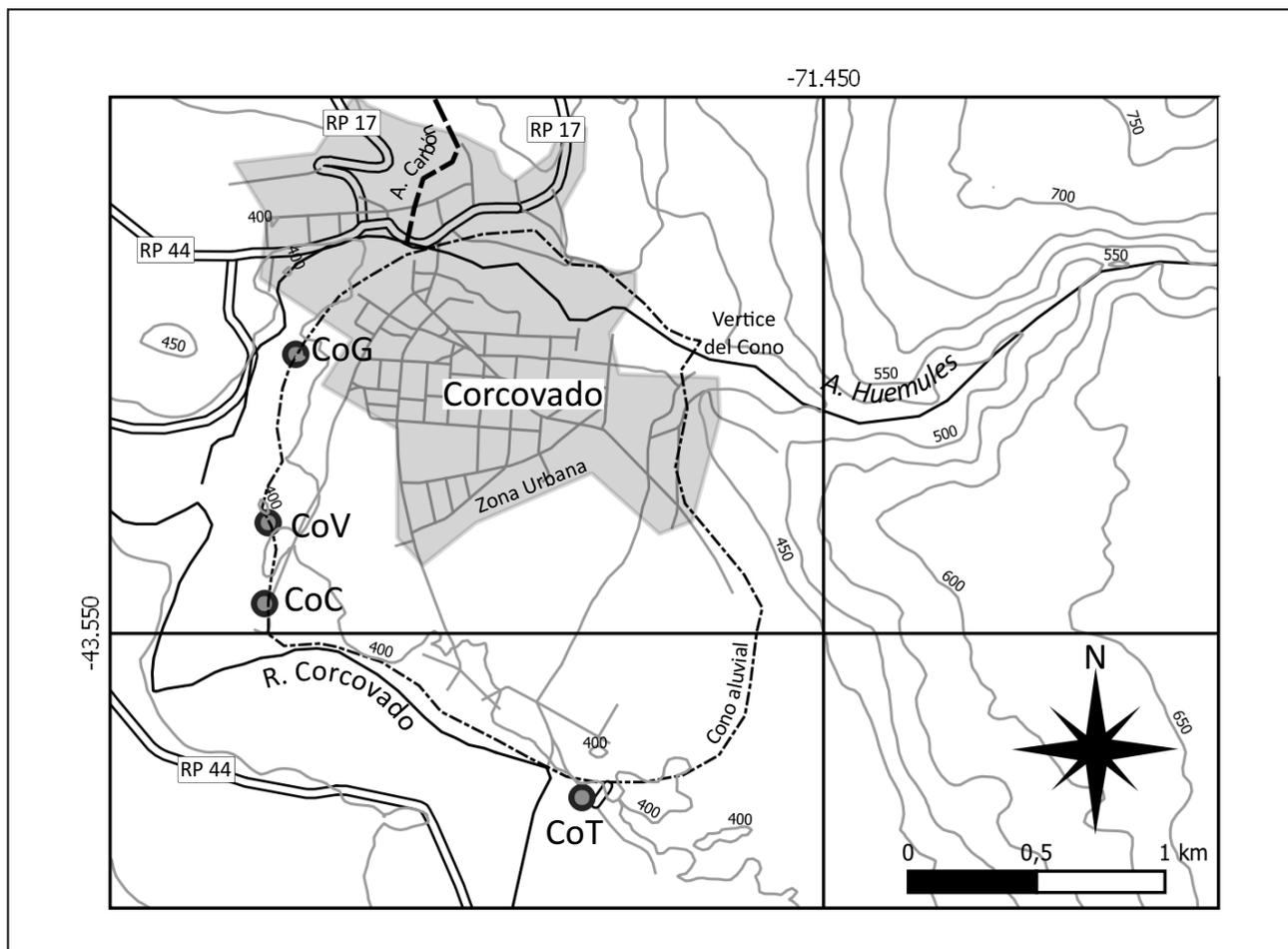


Figura 9. Ubicación de los manantiales de la localidad de Corcovado en relación con el área urbana.

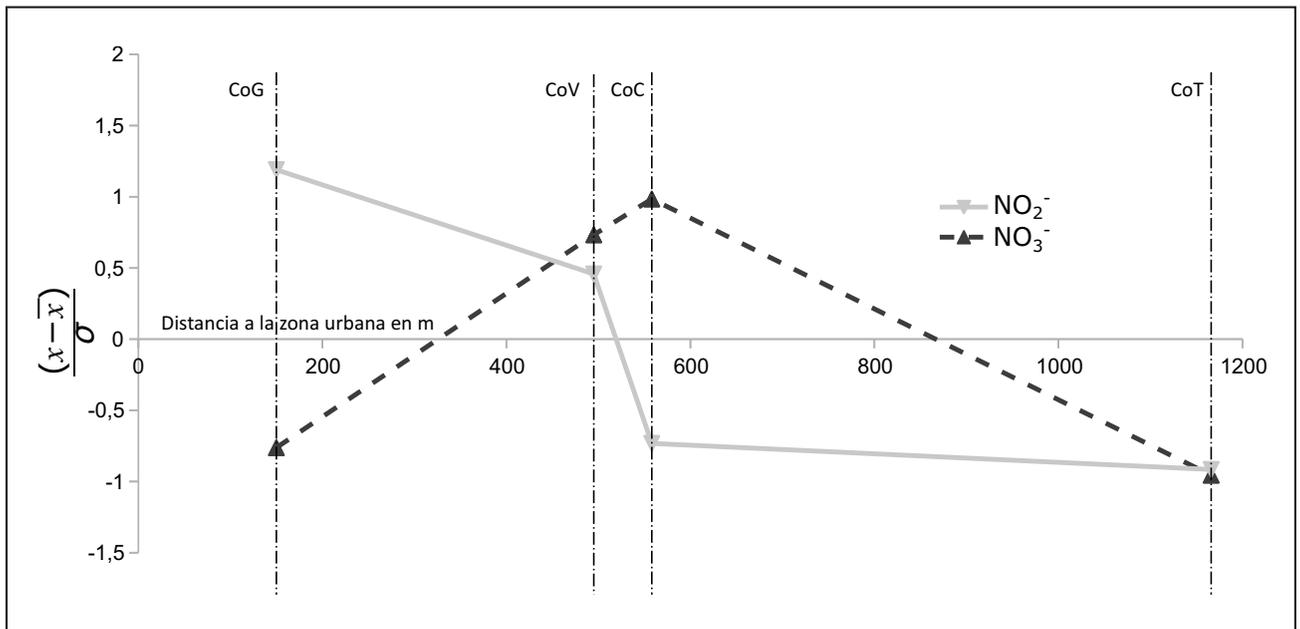


Figura 10. Gradientes de nitrito y nitrato en relación con la distancia al área urbana de Corcovado. Valores de concentración estandarizados.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos confirman para el noroeste de Chubut la importancia atribuida por otros autores al gradiente de precipitaciones Este-Oeste como determinante del TSD y de la composición iónica del agua subterránea en Patagonia. Hacia el este, como en AM, la evaporación sustituye el calcio por sodio. La altura sobre el nivel del mar juega un rol importante en tanto implica una mayor precipitación pluvio-nival, mayor cercanía del manantial al área de recarga y menor tiempo de conducción, lo que resulta en las aguas más diluidas (LC). También influye la particular litología de cada acuífero; las rocas silíceas dominantes en la región dan origen a aguas de baja salinidad y de tipo bicarbonatado cálcico, o cálcico-sódico (CoC, CoG, CoT, CoV, CH, TT, LF, LC, AP). Sin embargo, la presencia de depósitos metalíferos epitermales intruídos entre las rocas silíceas origina en algunos sectores aguas más salinas y con predominio de sulfatos (W1, W4 y AM).

Todos los manantiales investigados presentaron aguas aptas para consumo humano/animal, ya sea desde el punto de vista de los iones mayoritarios, nutrientes o bacteriológico. Los manantiales de Corcovado, los del cordón Esquel y AM están vinculados actualmente a la provisión de agua para consumo humano. Si bien la concentración de compuestos nitrogenados fue baja, los gradientes observados en Corcovado se pueden interpretar como una señal de alarma por la contaminación del acuífero desde los pozos ciegos del pueblo. Estos manantiales y AM, son los únicos que poseen algún tipo de presencia humana

permanente en sus zonas de tránsito del acuífero; en ninguno de ellos existe protección del área de influencia, que, constituida por material poroso, en el primer caso o tener poco espesor en el segundo, exponen al acuífero a riesgos de contaminación.

En particular en situaciones como las dos últimas mencionadas, la realización de un estudio del tránsito del acuífero, determinando los tiempos de conducción hasta el punto de emergencia, permitiría establecer zonas de exclusión para preservar el área de influencia, cerramientos para impedir la entrada de animales, u otras. Estas medidas no solo garantizarían la calidad del agua a futuro, sino que también protegerían una variedad de especies vegetales de interés social por sus propiedades medicinales o alimenticias que crecen amparadas en estos microambientes.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva de la Provincia del Chubut, por la beca de la Dirección de Gestión en Programas, Proyectos y Formación. Ello permitió financiar una parte de los análisis en laboratorios de terceros.

Al equipo del área programática SIPROSALUD, Esquel por los análisis bacteriológicos.

A todas las personas que facilitaron el acceso y orientaron para llegar a los diferentes manantiales.

A los revisores anónimos.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

APHA-AWWA-WPCF. (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - AMERICAN WATER WORKS ASSOC. - WATER POLLUT. CONTROL ASSOC.) 1992.

Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales.

Díaz de Santos, Madrid, 17ava. ed.

- AUGE, M., 2004.
Hidrogeología ambiental. En *Hidrogeología ambiental: I (Vols. 1–1)*. UBA.
http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/15910/Hidrogeolog%C3%ADa_ambiental_I.pdf;sequence=1&isAllowed=y
- AUGE, M. (ED.). 2020.
Contaminación del agua subterránea en Argentina. Actualización en la investigación de la contaminación del agua subterránea en Argentina.
Rev. Lat. Am. Hidrogeol. Número especial p.1-82.
- AUGE, M., WETTEN, C., BAUDINO, G., BONORINO, G., GIANNI, R., GONZÁLEZ, N., GRIZINIK, M., HERNÁNDEZ, M., RODRÍGUEZ, J., Y SISUL, A., 2010.
Hidrogeología de Argentina.
Bol. Geológico y Minero 117(1), 7-23.
- BACA, R. M., Y THRELKELD, S. T., 2000.
Inland dissolved salt chemistry: statistical evaluation of bivariate and ternary diagram models for surface and subsurface waters.
Journal of Limnology, 59(2), 156-166.
- BARQUÍN, O. J., 2007.
Patrones de biodiversidad en manantiales: implicaciones para la gestión de las aguas subterráneas.
Locustella, 4, 37-49.
- BECKER, S., 2008.
Inorganic mass spectrometry: principles and applications.
John Wiley & Sons.
- BELKHIRI, L., A. BOUDOUKHA Y L. MOUNI, 2011.
A multivariate statistical analysis of groundwater chemistry data.
Internat. Jr. Environm. Res., 5(2), 537-544.
- BELTRAN, J. F. A., COROMINAS, J., Y C. PARÍS, 1979.
El estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica.
Caso de las aguas termales, carbónicas y sulfhídricas de Cataluña. Acta geológica hispánica, 14(1), 391-394.
- CAA, 2019.
Código Alimentario Argentino. Cap. XII. Agua Potable.
Artículo 982 -(Resol. SRYGR y SAB Nro. 34/2019):
https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/caa_capitulo_xii_aguas_actualiz_2019-11.pdf
- CAMINOS, R. (ED.), 1999.
Geología argentina.
SEGEMAR, Buenos Aires.
- CANTONATI, M. Y K. ORTLER, 1998.
Using spring biota of pristine mountain areas for long-term monitoring.
IAHS PUBL, 248:379-385.
- CANTONATI, M., R. GERECKE Y E. BERTUZZI, 2006.
Springs of the Alps - sensitive ecosystems to environmental change: from biodiversity assessments to long-term studies.
Hydrobiologia 562:59–96. En: A. Lami & A. Boggiero (eds), Ecology of High Altitude Aquatic Systems in the Alps. DOI 10.1007/s10750-005-1806-9
- CANTONATI, M., L. FUREDER, R. GERECKE, I. JUTTNER Y E.J. COX, 2012.
Crenic habitats, hotspots for freshwater biodiversity conservation: toward an understanding of their ecology.
Freshwater Science 31(2):463-480. DOI: 10.1899/11-111.1
- CASTILLO, F., Y P.G. HERNÁNDEZ, 2015.
Aguas naturales, minerales y mineromedicinales.
<http://www.sld.cu/sitios/mednat/docs/aguas.pdf>
- CHIMNER, R.A, G.L. BONVISSUTO, M.V CREMONA, J.J. GAITÁN Y C.R. LÓPEZ, 2011.
Ecohydrological conditions of wetlands along a precipitation gradient in Patagonia, Argentina.
Ecología Austral 21:329-337.
- CLARKE, N., N. COOLS, J. DEROME, K. DEROME, B. DE VOS, A. FUERST, A. KOWALSKA, R. MOSELLO, G.A. TARTARI, E. ULRICH, 2008.
Quality assurance and control in laboratories.
European Union: ICP Forests Working Group on QA/QC in Laboratories.
- CURTIS, C., V.J. PASQUARELLA Y B.A. BRADLEY, 2019.
Características del paisaje de plantaciones de pino no nativas e invasiones en el sur de Chile.
Austral Ecology 44(7): 1213-1224. https://doi.org/10.1111/aec.12799.

- DEL VALLE, H., J. LABRAGA Y J. GOERGEN, 1995.
II.2. Biozonas de la región Patagónica.
En: Evaluación del estado actual de la desertificación en áreas representativas de la Patagonia. INTA-GTZ. Cap. 2: pgs. 37-55.
- DEPETRIS, P. J., A.I. PASQUINI, A. I. Y K.L. LECOMTE, 2014.
Weathering and the riverine denudation of continents.
Springer Briefs Earth System Sci., DOI: 10.1007/978-94-007-7717-0
- DIRECCIÓN GENERAL DE ESTADÍSTICA Y CENSOS, 2018.
Corcovado.
http://www.estadisticaold.chubut.gov.ar/home/index.php?option=com_content&view=article&id=224&Itemid=140
- DRAGO, E., Y R. QUIROS, 1995.
The hydrochemistry of the inland waters of Argentina: a review.
Internat. Jr. Salt Lake Res., 4(4):315-325.
- EPELE, L.A., L.M. MANZO, M.G. GRECH, P. MACCHI, A.Ñ. CLAVERIE, L. LAGOMARSINO Y M.L. MISERENDINO, 2018.
Disentangling natural and anthropogenic influences on Patagonian pond water quality.
Science Total Environm. 613-614: 866-876.
- FAGUNDO, J., A. CIMA Y P. GONZÁLEZ, 2001.
Revisión bibliográfica sobre clasificación de las aguas minerales y mineromedicinales.
Centro Nacional de Termalismo "Victor Santamarina", 27.
http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-ball/clasificacion_aguas_minerales.pdf
- FERNÁNDEZ, C. M. Y Y. M. V. TASET, 2006.
Origen de los nitratos (NO₃) y nitritos (NO₂) y su influencia en la potabilidad de las aguas subterráneas.
Minería y Geología, 22(3), 9 pp.
- Forsberg, C., S.O. Ryding, A. Claesson y G.A. Forsberg, 1978.
Water chemical analysis and/or algal assay?
Mitt. Internat. Verein. Limnol. 21:352-263.
- GIBBS, R. J., 1970.
Mechanisms controlling world water chemistry.
Science, 170(3962):1088-1090.
- Güler, C., G.D. Thyne, J.E. McCray y K.A. Turner, 2002.
Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data.
Hydrogeol. Jr 10(4), 455-474.
- HALLER, M.J., R.R. LECH, O. MARTÍNEZ, C.M. MEISTER, S. POMA Y R. VIERA, 2010.
Descripción geológica de la Hoja 4374-IV y III, Trevelin, Provincia de Chubut.
Servicio Geológico Minero Argentino, Instituto de Geología y Recursos Minerales. Boletín, 1-92.
- IDOYAGA, M. 2004.
Muestreo, análisis e interpretación de un fenómeno observado en el arroyo Descolgado (o Amarillo, o Will-A), ubicado en el proyecto Cordón Esquel, Provincia de Chubut.
Departamento de Cs. Geológicas, FCEFyN, Universidad de Buenos Aires. Informe para la Dirección General de Protección ambiental, Pcia. de Chubut. 32 pp. y 11 anexos.
- IGN. INSTITUTO GEOGRÁFICO NACIONAL.
Modelo Digital de Elevación.
<http://ign.gob.ar/node/987>
- INTA, 2011.
Cartografía de Isohietas Provincia del Chubut
http://anterior.inta.gov.ar/region/pas/sipas2/cmpl/sig/iso_map.html
- JOBBÁGY, E. G., J.M. PARUELO Y R.J. LEÓN, 1995.
Estimación del régimen de precipitación a partir de la distancia a la cordillera en el noroeste de la Patagonia.
Ecología Austral, 5(1): 47-53.
- LECOMTE, K.I., M.G. GARCÍA, S.M. FORMICA Y P. DEPETRIS, 2011.
Hidroquímica de ríos de montaña (Sierras de Córdoba, Argentina): Elementos mayoritarios disueltos.
Latin Am. Jr. Sediment. Basin Analysis: 18(1):43-62.
- LIZUAIN, A. Y R. VIERA, 2010.
Hoja Geológica 4372 I y II, Esquel, provincia del Chubut.
Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino. Boletín 369, 72 p., Buenos Aires.
- LONG, G. L., Y J. D. WINEFORDNER, 1983.
Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition.
Analytical chemistry, 55(7), 712A-724A.

- MAŁEK, S. Y M. JASIK, 2011.
Crenological studies on Pokrzywianka and Bielnianka catchments in the Świętokrzyski National Park.
Proceedings of the Biennial International Symposium, Forest and Sustainable Development, Braşov, Romania, 15-16th October 2010 2011 pp.537-542 ref.7. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20123105460>
- MARQUÉZ, M.J., C. PARISI, R.L.M. VIERA, M.I. FERNÁNDEZ, M.C. GODEAS Y L.C. MOSER, 2006.
Carta Minero-Metalogenética 4372-I y II Esquel.
- MAZZONI, E. Y J. RABASA, 2013.
Types and internal hydro-geomorphologic variability of mallines (wet-meadows) of Patagonia: Emphasis on volcanic plateaus.
Jr. South American Earth Sci. 46:170-182 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0895981111001222>
- MERK, M, N. GOEPPERT Y N. GOLDSCHIEDER, 2020.
Physicochemical and major ion data for springs in the Black Forest National Park, Germany.
Data in Brief 30-105645 <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105645>.
- MONASTERIO, A.M., F. ARMIJO, I. HURTADO Y F. MARAVER, 2017.
Análisis de las aguas minerales de la provincia del Neuquén, República Argentina.
Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd., 32(1):75-127. DOI: 10.23853/bsehm.2017.0296.
- MORALES, D., S. MOLARES, L. EPELE, A. LADIO, P. MANZO Y G. ALDAY, 2020.
An interdisciplinary approach to perception of water quality for human consumption in a Mapuche community of arid Patagonia, Argentina.
Sci. Tot. Environm. 720 - 137508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137508>
- MURRAY, K. Y P. WADE, 1996.
Checking Anion-Cation charge balance of water quality analysis: Limitations of the traditional method for non-potable waters.
Water SA 22(1):27-32.
- ÑANCULEF HUAIQUINAO, J. 2016.
El sentido y el significado del agua o Ko en el pueblo Mapuche, Presentación en power point enviada gentilmente por el autor.
OpenStreetMap: <https://www.openstreetmap.org>
- PEDROZO, F; S. CHILRUD; P. TEMPORETTI Y M. DIAZ, 1993.
Chemical composition and nutrient limitation in rivers and lakes of Northern Patagonian Andes (39.5°-42° S; 71° W) (Rep. Argentina).
Verh. Internat. Verein. Limnol., 25(1):207-214
- PIZZOLON, L., 2003.
Informe sobre monitoreo de calidad del agua en la cuenca del arroyo Willimanco.
Esquel: Cooperativa 16 de Octubre.
<https://docplayer.es/13001677-Informe-sobre-monitoreo-de-calidad-del-agua-en-la-cuenca-del-arroyo-willimanco.html>
- PIZZOLON, L. MISERENDINO Y G. ALDAY, 2001.
Evolución de la calidad del agua en la cuenca del río Percey en la década 1991-2001.
Convenio UNPat/FCN-Cooperativa 16 de Octubre, Anexo de Trabajo Nro. 2. Informe Final 67 pp.
- PIZZOLON, L., G. OMAD, M., WEIDL Y H. CLAVERIE, 2017.
Salinización incipiente en un arroyo de alta montaña (La Hoya, Chubut).
Rev. Geol. Apl. Ing. y Amb. 36:41-54. <https://www.editoriasagai.org.ar/lojs/index.php/rgaia/article/view/108/95>
- SCAPPINI, M. DEL C. Y J.D. ORFILA, 1981.
Características físico-químicas de las aguas subterráneas de la provincia de Chubut.
Revista Geofísica 16:62-71. http://bibliotecas.inah.gob.mx:8090/IPGH/REGEOF_00_0016_1982_P062.pdf
- SIG SEGEMAR (SISTEMA DE INFORMACIÓN GEOGRÁFICA ON-LINE DEL SERVICIO GEOLÓGICO MINERO ARGENTINO):
<http://sig.segemar.gov.ar/>
- SIMLER, R., 2009.
Diagrammes.
<http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm>
- SIPAS. SISTEMA DE INFORMACIÓN DE LA PATAGONIA SUR.
<http://anterior.inta.gov.ar/region/pas/sipas2/novedades/novedades.html>.
- STAT SOFT, INC. 2010.
STATISTICA for Windows.
- STEINMAN, P., 1915.
Praktikum der Süßwasserbiologie.
Die Organismen des fließenden Wassers. Sammlung naturwissenschaftlicher Praktika, Teil 1:1-184.

- STUMM, W. y J.J. MORGAN, 1970.
Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.
Wiley-Interscience.
- TARTARI, G. A. y R. MOSELLO, 1997.
Metodologie analitiche e controlli di qualità nel laboratorio chimico dell'Istituto Italiano di Idrobiologia.
Documenta I.I.I. n° 60, 160 pp.
- VAN DER WEIJDEN, C.H. y F.A.L. PACHECO, 2007.
From Hydrochemistry to Chemical Weathering: Models and Problems.
VI Congreso Ibérico de Geoquímica. <https://www.semanticscholar.org/paper/From-Hydrochemistry-to-Chemical-Weathering%3A-Models-Weijden-Pacheco/5543b5ce9529dd62f1f320308c6071f529ab04f6?p2df>
- VECTOR ENGINEERING, 2002.
Informe de Impacto Ambiental.
Proyecto Esquel. Minera El Desquite. Esquel, Prov. del Chubut.
- VILLALBA, E., C. TANJALA, G. BORZIA, G. PÁEZ y E. CAROL, 2020.
Geogenic arsenic contamination of wet-meadows associated with a geothermal system in an arid region and its relevance for drinking water.
Science Total Environm. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137571>
- WIENER LAB. 2000.
Uremia.
Prospecto 870990022/00.
http://www.wiener-lab.com.ar/VademecumDocumentos/Vademecum%20espanol/uremia_sp.pdf