

ISSN EN LÍNEA 1852-7744

VOLUMEN 34 (1) 2009



GEOACTA

Publicación de la Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas

GEOACTA

Publicación de la Asociación Argentina
de Geofísicos y Geodestas



Buenos Aires, Argentina
www.aagg.org.ar

ESTIMACION DE PROFUNDIDADES DEL COMPLEJO PLUTONICO NAVARRETE MEDIANTE PROCESAMIENTO GRAVIMETRICO

*Flavia A. Croce*¹; *Federico Lince Klingerer*²; *Mario E. Giménez*¹; *M. Patricia Martínez*¹; *Francisco Ruiz*³

¹ CONICET. Instituto Geofísico Sismológico Ing. F. Volponi. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de San Juan. E-mail: flacroce@gmail.com

² ANPCYT. Instituto Geofísico Sismológico Ing. F. Volponi. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de San Juan. E-mail: flklinger@hotmail.com

³ Instituto Geofísico Sismológico Ing. F. Volponi. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de San Juan. E-mail: fruiuz@unsj-cuim.edu.ar

RESUMEN

Se presenta el estudio gravimétrico en la región noreste del macizo de Somuncurá provincia de Río Negro con el objetivo de modelar la geometría y estimar las máximas profundidades del Complejo Plutónico Navarrete, emplazado en corteza superior. A la carta de anomalías de Bouguer se la filtró con el objeto de separar dichas anomalías en *anomalía regional* (que responde a características corticales profundas) y *anomalía residual* (la cual contiene efectos de masas locales y cercanas a la superficie). Para ello se optó por el método de prolongación ascendente de campos potenciales, ya que en un estudio cualitativo fue el más apropiado para la resolución de dicho problema en particular. El afloramiento oeste del Complejo Plutónico Navarrete muestra un valor positivo de anomalía de gravedad de +5 mGal. Por el contrario el afloramiento este de dicho granito, presenta valores negativos entre -5 y -10 mGal. A partir del espectro de frecuencia radial aplicado a la carta de anomalías residuales de Bouguer, se estimaron las máximas profundidades de los afloramientos este y oeste del complejo intrusivo Navarrete, con valores de 8 km y de 6,5 km respectivamente.

Palabras claves: Gravimetría, Somuncurá, Granitos, Estructuras, Profundidades.

ABSTRACT

A gravimetric study is presented in the northeast region of the Somuncurá massif, with the objective of analyzing the geometry and maximum depths of the Navarrete Plutonic Complex, located in the upper crust. A Bouguer anomaly map was filtered in order to separating these anomalies in *regional anomaly* (which should contain the effects of deep crustal features) and *residual anomaly* (which should contain the effects of local and near surface masses). The process used was the upward continuation method of the potential field. As a result, the west Navarrete granite formation shows a positive value of +5 mGal for gravity anomalies. On the contrary, the east Navarrete granite formation presents negative values between -5 and -10 mGal. A two dimensional power spectrum was applied to the Bouguer residual anomaly to estimate the igneous bodies' maximum depths, with 8 km depth for east Navarrete granite and 6.5 km for west Navarrete granite.

Keywords: Gravimetry, Somuncurá, Granites, Structures, Depths.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presenta el estudio gravimétrico del Complejo Plutónico Navarrete, ubicado al noreste del macizo de Somuncurá, en las cercanías de la localidad de Valcheta, provincia de Río Negro (Fig. 1). El objetivo consiste en inferir la continuidad en profundidad de diversos afloramientos de rocas graníticas de edad gondwánicas, asociadas al Complejo Plutónico Navarrete.

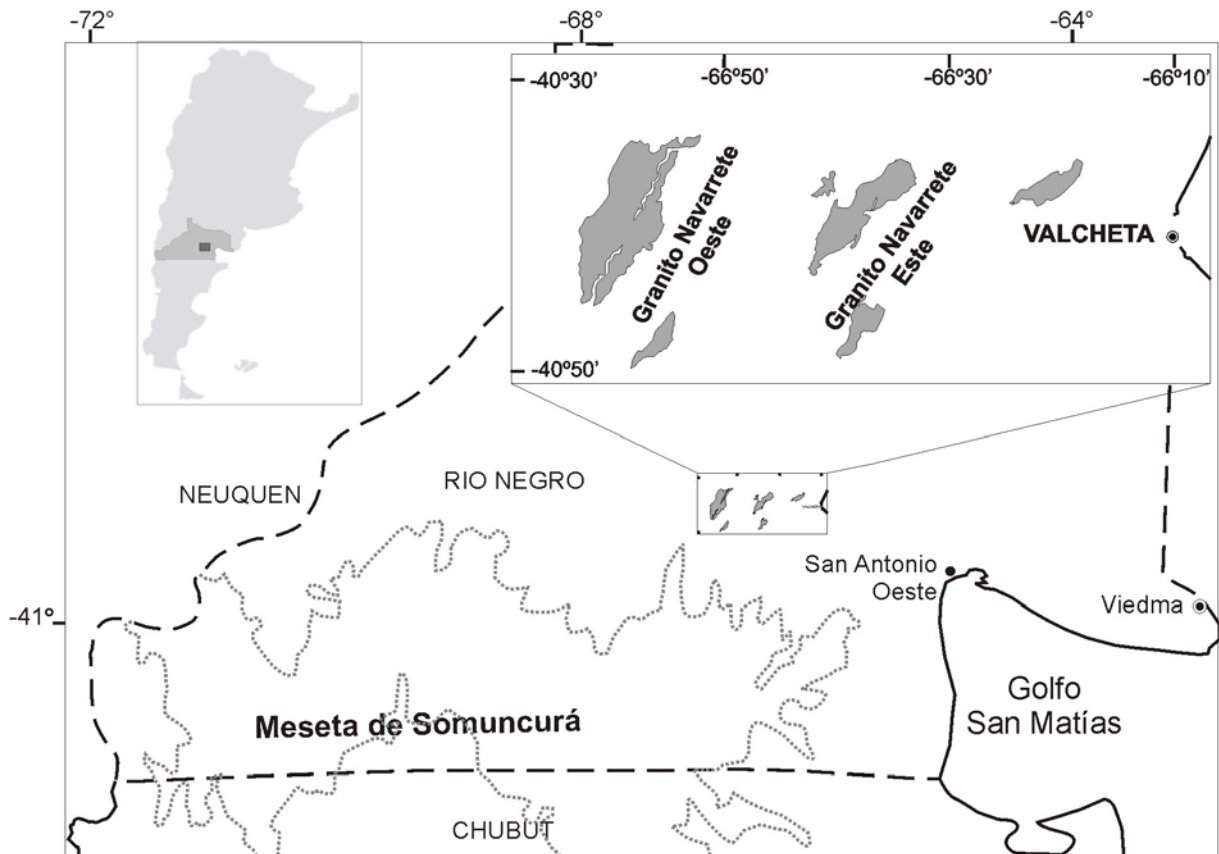


Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio.

Las rocas ígneas gondwánicas aflorantes en el área de estudio componen dos asociaciones principales, el Complejo Plutónico Navarrete y el Complejo Plutónico-Volcánico Treneta (Camino, 1983; Rapela y Llambías, 1984; Pankhurst *et al.*, 1999). Se encuentran emplazados en un basamento metamórfico de bajo grado y probablemente de edad cámbrica, la Formación Nahuel Niyeu (Pankhurst *et al.*, 2006) y el Complejo Yaminué (Camino, 1983; Basei *et al.*, 2002), asignado con dudas al Carbonífero Tardío.

La Formación Nahuel Niyeu es una secuencia metasedimentaria compuesta por metagrauvascas, lutitas pizarreñas y filitas. El Complejo Yaminué está formado principalmente por gneises y granitoides foliados. Las Vulcanitas Treneta, de edad Triásica, descansan sobre la Granodiorita Navarrete en un plano de discordancia erosiva. El Granito flores, el más joven de las unidades plutónicas, está integrado por un conjunto de cuerpos intrusivos de dimensiones moderadas a pequeñas. Sus principales componentes son granitos masivos, de color rosado pálido, pobres en minerales máficos. La fase final del proceso plutónico está representada por un conjunto de diques de pórfidos graníticos y riolíticos. Los cuerpos que componen esta unidad intruyen al basamento metamórfico, a la Granodiorita Pietro y a las Vulcanitas Treneta (Pankhurst *et al.*, 1999). La Figura 2 muestra el mapa geológico correspondiente a la zona noreste del macizo de Somuncurá, en el mismo se observa la distribución de los puntos en los que se efectuaron mediciones de gravedad y los afloramientos graníticos correspondientes al Complejo Plutónico Navarrete.

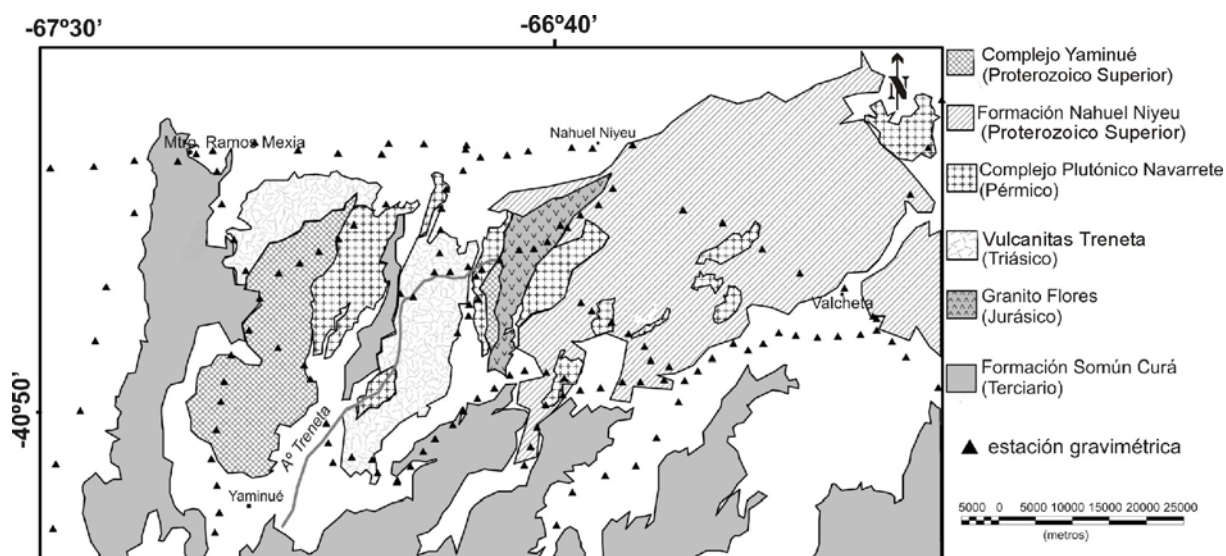


Figura 2. Mapa geológico del sector noreste del macizo de Somuncurá. Los triángulos corresponden a las estaciones gravimétricas.

METODOLOGÍA

Se relevaron 144 puntos gravimétricos en la región noreste del macizo de Somuncurá, partiendo de la localidad de Valcheta y desde allí hacia Pomona, Nahuel Niyeu, Corral Chico, Rincón de Treneta, Camino Alfaro y Chipauquil. Los valores de gravedad se obtuvieron con el gravímetro *LaCoste & Romberg*, con precisión $\pm 0,01$ mGal. Dichos valores de gravedad fueron vinculados al valor fundamental de Buenos Aires (estación Miguelete: 979690,03 mGal). Las mediciones gravimétricas fueron referidas al IGSN71 (Internacional Gravity Standardization Net 1971) (Morelli *et al.*, 1974).

En cada estación gravimétrica se determinó la altura elipsoidal referida al WGS84 (World Geodetic System 1984), utilizando dos GPS de simple frecuencia y precisión submétrica. En el campo se dispuso de un equipo base y otro móvil con un radio máximo de 20 km de separación. Ambos equipos registraron en modo diferencial.

Procesamiento de Datos Gravimétricos

Los datos de gravedad observada contienen el efecto de todas las masas emplazadas en el entorno del gravímetro (interior de la tierra, masas topográficas, etc.). Para obtener información de las estructuras de interés, en este caso en particular los cuerpos graníticos, se compara el valor de gravedad medido (g_{obs}) con el valor de gravedad teórico (γ_0) de una tierra ideal sin discontinuidades laterales de densidad. La comparación de estos valores es la anomalía de gravedad, que responderá a la distribución real de las masas en el interior de la tierra.

Para determinar la anomalía completa de Bouguer en cada estación se calcula la diferencia de gravedad entre el valor teórico y el observado reducido al nivel medio del mar, a través de las correcciones de Aire Libre ($CAL = 0,3086 h$), Bouguer ($CB = 0,1118 h$) y Topografía (hasta un radio de 167 km), siendo h la altura del punto estación en metros respecto del nivel medio del mar. La densidad media elegida de las rocas, recomendada mundialmente, es de $2,67 \text{ g/cm}^3$ (LaFehr, 1991; Hinze, 2003; Hinze *et al.*, 2005). En general, la carta de anomalía de Bouguer contiene distintos efectos gravimétricos producidos por estructuras de carácter regional, más el efecto gravimétrico debido a estructuras geológicas de carácter local comprendidas en corteza superior.

Para la corrección topográfica se aplicaron dos modelos de elevación digital regional y local del Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS), con resolución de $90\text{m} \times 90\text{m}$. El programa utilizado combina los algoritmos desarrollados por Kane (1962) y por Nagy (1966) obteniendo una grilla de corrección topográfica, la cual a través de una operación de muestreo, le asigna el valor de la corrección a cada estación gravimétrica.

Para el cálculo de la anomalía completa de Bouguer se emplearon las clásicas expresiones de gravedad (Hinze *et al.*, 2005). Estos valores de anomalía fueron grillados con un paso de grilla de 3 km. El método de grillado empleado fue el de Mínima Curvatura. Esta metodología regulariza datos geofísicos creando una grilla de valores estimados a partir de datos distribuidos en forma no uniforme

sobre el terreno. Con los valores grillados se preparó el mapa de anomalías de Bouguer correspondiente a la zona de estudio (Fig. 3).

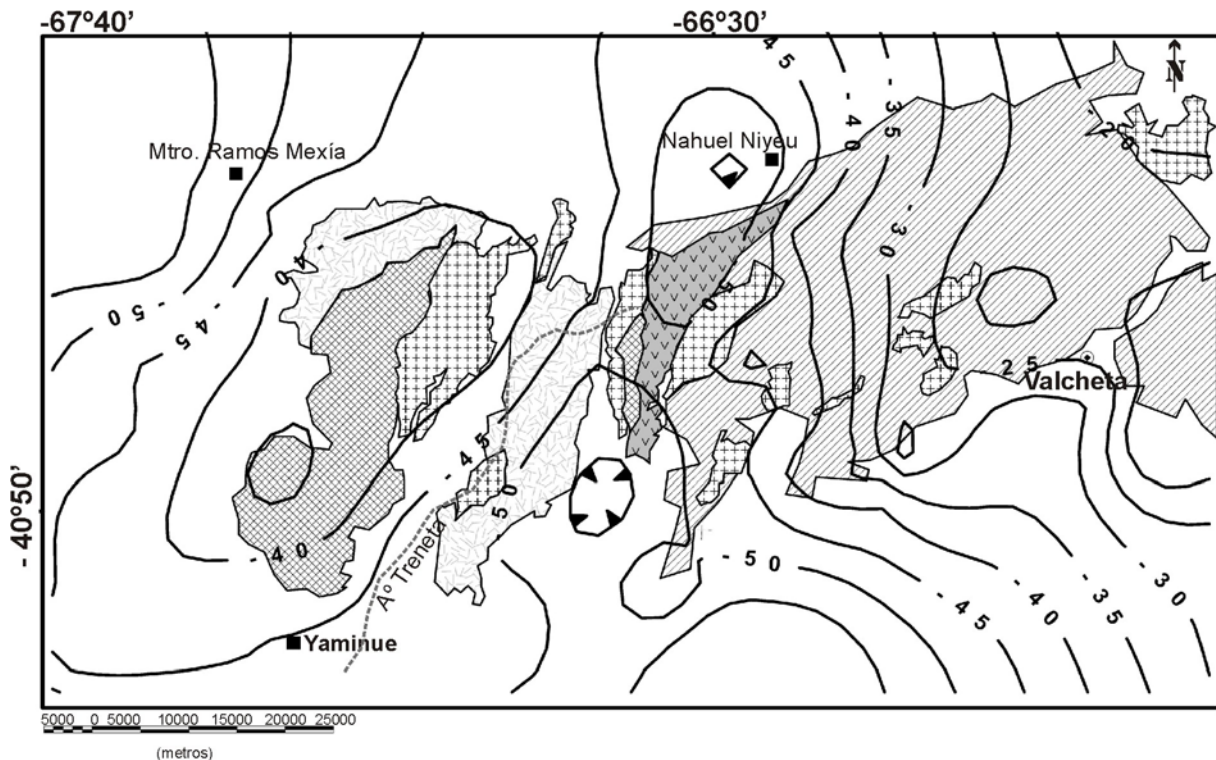


Figura 3. Carta de anomalía de Bouguer calculada en el Sistema Internacional de referencia de 1971.

Filtrado de anomalías

El filtrado de anomalías consiste en separar los efectos correspondientes a diferentes fuentes. Así el término *anomalía regional* denota los campos de gravedad observados que producen fuentes profundas, y *anomalía residual* se refiere a aquellos producidos por fuentes superficiales.

Para poder relacionar las anomalías gravimétricas a los cuerpos graníticos emplazados en corteza superior, es necesario descontarle al mapa de anomalía de Bouguer el efecto gravimétrico producido por las estructuras regionales.

Una forma de obtener el efecto gravimétrico regional es prolongar el campo potencial a una altura determinada sobre la superficie de medición. En el campo potencial prolongado se atenúan las anomalías de corta longitud de onda suavizando el efecto gravimétrico de cuerpos más superficiales, de forma tal, que sólo quede el efecto regional del campo gravitatorio. Siguiendo este método de separación de anomalías gravimétricas se hicieron prolongaciones analíticas del campo potencial a diferentes alturas: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 km obteniendo mapas de anomalía de Bouguer regionales.

Del análisis cualitativo de estos mapas se optó por el mapa que resultó de prolongar el campo potencial a 40 km de altura (Fig. 4). En este se observa que las isoanómalas crecen negativamente hacia el macizo de Somuncurá, la precordillera patagónica y la cordillera septentrional patagónica. Los máximos negativos reflejan el efecto gravimétrico de la raíz andina. Hacia el este las isoanómalas decrecen negativamente alcanzando el valor de cero en la cuenca del Colorado. Este decrecimiento es coherente con el efecto positivo que produce una corteza más densa como la oceánica.

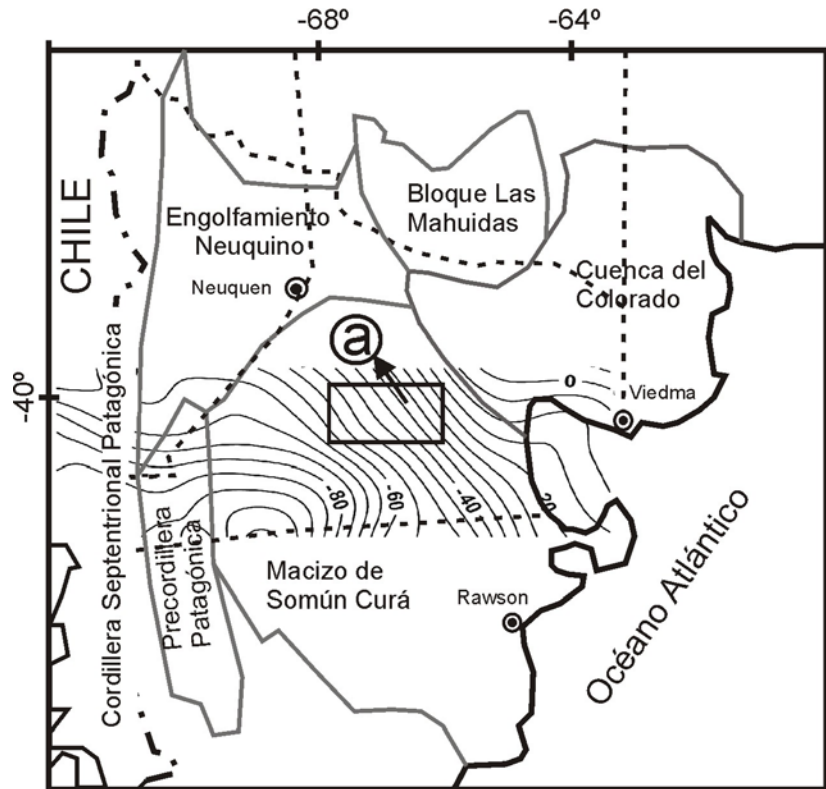


Figura 4: Carta de anomalía regional de Bouguer obtenida por prolongación ascendente del campo potencial a 40 km. Las isoanómalas se extienden mas allá del límite del área de estudio (a), para eliminar el efecto de borde.

El efecto regional se descontó del mapa de anomalía de Bouguer, obteniendo la anomalía residual de Bouguer correspondiente a los efectos de corta a mediana longitud de onda ya que los cuerpos intrusivos a analizar se sitúan en la corteza superior (Fig. 5).

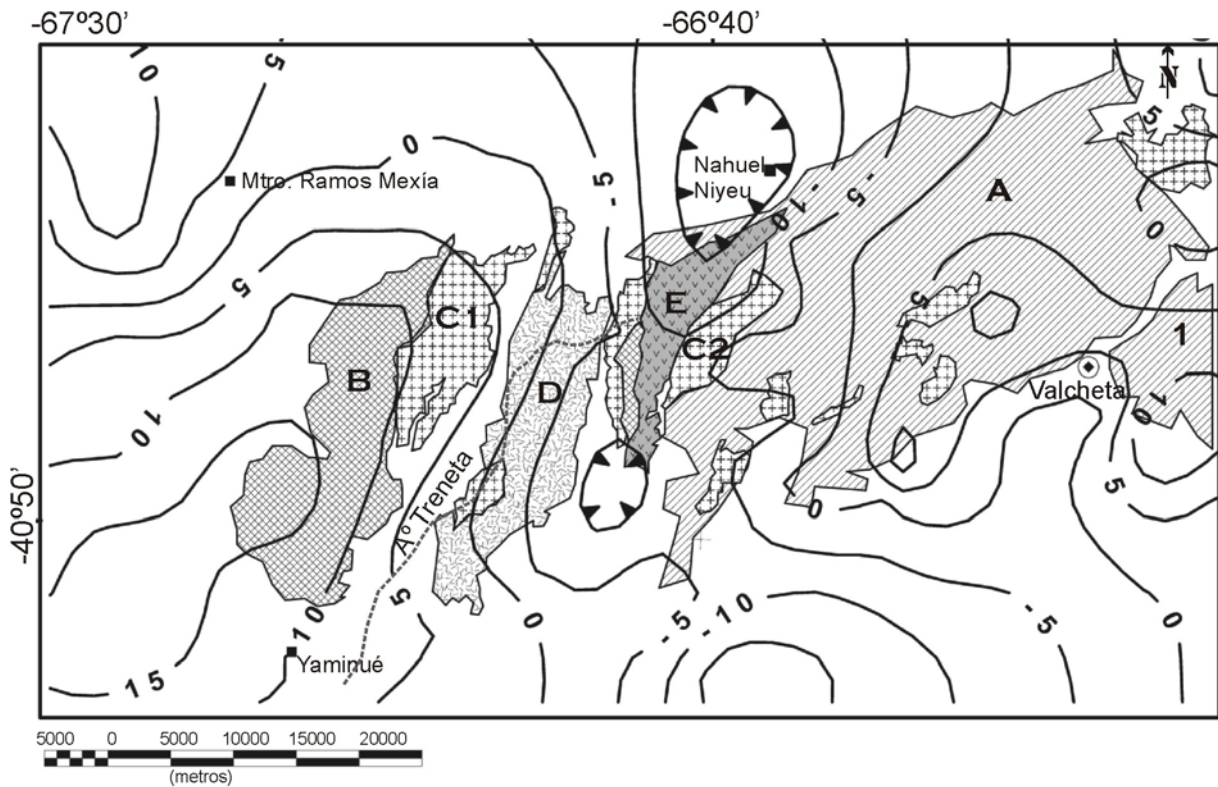


Figura 5: Carta de anomalía residual de Bouguer sobre los afloramientos de las formaciones más importantes de la región. (A) Fm. Nahuel Niyeu, (B) Complejo Yaminué, (C) Complejo Plutónico Navarrete, (D) Vulcanitas Treneta, y (E) Granito Flores.

Sobre el mapa de anomalías residuales de Bouguer (Fig. 5), se observa hacia el oeste valores máximos positivos de 10 y 15 mGal coincidentes con el afloramiento de rocas basamentales de edad proterozoica de la Formación Yaminué (B). Al este de la carta se registra un positivo gravimétrico de 5 mGal encerrando máximos de 10 mGal, que correspondería al basamento conformado por el complejo Plutónico Nahuel Niyeu (A). Por otro lado dos máximos negativos cerrados de -10 y -15 mGal, se concentran en el centro del mapa en las inmediaciones del río Treneta. Al oeste del río la isoanómala de 5 mGal atraviesa el afloramiento del granito Navarrete (C1). Mientras que al este del río Treneta, el afloramiento correspondiente al granito Navarrete (C2), se encuentra en una zona de mínimos gravimétricos, presentando valores entre -5 mGal y -10 mGal.

Se encuentran en etapa de procesamiento valores de densidades extraídos de muestras en campaña. Sin embargo se podría adelantar que resultados preliminares obtenidos, indicarían una densidad para el afloramiento occidental del granito Navarrete mayor a $2,67 \text{ g/cm}^3$, valor estándar utilizado en la corrección de Bouguer. Por otro lado, ocurre lo contrario con el afloramiento oriental del granito Navarrete, cuyo valor de densidad sería menor al valor de referencia utilizado. De confirmarse estas densidades, se corresponderían con diferentes estadios de diferenciación magmática y diferentes profundidades en cuanto a su génesis. De esta manera se podrían realizar modelos de inversión gravimétrica que contemplen distintas densidades para el mismo granito Navarrete.

Espectro de frecuencia radial

En general el espectro de potencia de gravedad se puede dividir en tres segmentos. La parte de baja frecuencia (largas longitudes de onda) de fuerte pendiente, corresponde al término regional. A frecuencias mayores (cortas longitudes de onda) la parte residual tiene una pendiente suave. Y el último segmento correspondiente a muy altas frecuencias, el espectro es dominado por efectos debido a errores de medición, de digitalización, etc. (Gupta and Ramani, 1980).

El espectro de potencia radial se lo define como el cuadrado del módulo de la transformada de Fourier de la anomalía gravimétrica. En las aplicaciones resulta más conveniente utilizar el logaritmo natural del espectro de potencia (P) en función del número de onda. El logaritmo del espectro de potencia de una distribución irregular de masas a profundidad constante tiene una gráfica aproximadamente recta. Por lo tanto, ajustando la curva (obtenida por mínimos cuadrados) mediante una recta, se puede lograr una estimación de la profundidad y magnitud de la masa causante. Cuanto más empinada es la recta, más profundas son las masas que originan el campo de gravedad (Spector and Grant, 1970).

Para definir las máximas profundidades de los afloramientos graníticos Navarrete, se aplicó el espectro de frecuencia en dos dimensiones a los datos de anomalía residual de Bouguer. Utilizando el software específico Oasis Montaj, se seleccionó un área sobre cada granito en particular, obteniendo como resultado final el logaritmo natural del espectro de potencia radial y las correspondientes profundidades en función del número de onda.

En las Figuras 6 y 7, se observan los espectros de potencia radial correspondientes a los afloramientos este y oeste del Complejo Plutónico Navarrete. El afloramiento este del granito Navarrete alcanza la máxima profundidad media a los 8 km. Por otro lado la máxima profundidad del afloramiento oeste de dicho granito se encontraría a 6,5 km. Desde acá podríamos pensar que el granito Navarrete en su porción occidental ha sufrido mayor erosión que en su porción oriental. Esto se correspondería con las primeras conclusiones obtenidas respecto de los valores de densidad del Complejo Plutónico Navarrete, en relación a las isoanómalas de la carta residual de Bouguer.

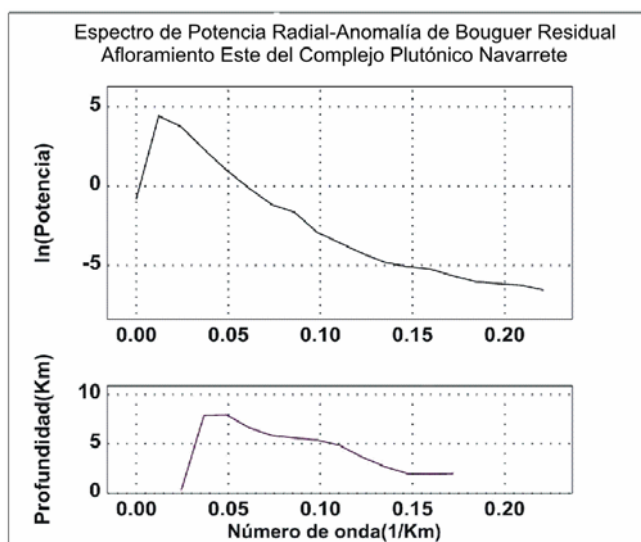


Figura 6. Logaritmo natural del espectro de potencia radial y profundidades promedio del afloramiento este del Complejo Plutónico Navarrete.

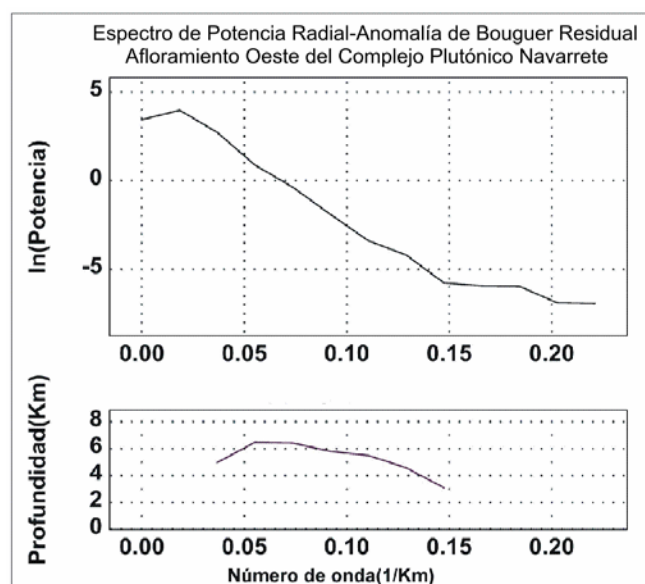


Figura 7. Logaritmo natural del espectro de potencia radial y profundidades promedio del afloramiento oeste del Complejo Plutónico Navarrete.

CONCLUSIONES

Obtenida la carta de anomalías Residuales de Bouguer a través del método de prolongación ascendente en la región que comprende al Complejo Plutónico Navarrete y alrededores, en general se distingue: - un máximo positivo de 15 mGal que se atribuye al basamento de edad proterozoica de la Formación Yaminué; -hacia el este de la carta se registra un positivo gravimétrico de 5 mGal (encerrando localmente máximos de hasta 10 mGal), que corresponderían al basamento conformado por el complejo Plutónico Nahuel Niyeu; - por otro lado dos máximos negativos cerrados de -10 y -15 mGal, se concentran en el centro del mapa en las inmediaciones del río Treneta.

Particularmente en esta carta de anomalías residuales existe un elevado gradiente oeste-este atravesando el río Treneta. La isoanómala de 5 mGal atraviesa el afloramiento oeste del granito Navarrete; en contraste, el afloramiento este del granito Navarrete presenta mínimos gravimétricos de -5 mGal y -10 mGal.

De los espectros de potencia en dos dimensiones, se estimaron las profundidades de los cuerpos intrusivos de interés. Como resultado el afloramiento este del granito Navarrete se encontraría ligeramente más profundo que el afloramiento oeste de dicho complejo plutónico, cuyos valores corresponderían a 8 km y 6,5 km respectivamente.

En conjunto, tanto las isoanómalas de la carta residual de Bouguer, las densidades preliminares encontradas in situ, como las profundidades obtenidas por los métodos frecuenciales insinúan para el granito Navarrete, diferentes comportamientos a ambos lados del río Treneta.

Agradecimientos. Los autores agradecemos a CONICET por haber subsidiado el presente trabajo a través del PIP N° 6044. Al FONCYT por su aporte con el proyecto PICT REDES 2003 N° 283-2, como asimismo al CICITCA por el proyecto N° 21E624.

REFERENCIAS

- Basei, M. et al., 2002. 15° Cong. Geol. Arg., Actas, 3: 117-122.
- Caminos, R., 1983. Descripción Geológica de las Hojas 39g, Cerro Tapiluke y 39h, Chipauquil, Provincia de Río Negro. Servicio Geológico Nacional, 41p (inédito).
- Gupta, V.K. and N. Ramani, 1980. Some aspects regional-residual separation of gravity anomalies in a Precambrian terrain. *Geophysics*, v. 45, nro. 9, 1412-1426.
- Hinze, W.J., 2003. Bouguer reduction density, why 2.67. *Geophysics*, v. 68, 5, 1559-1560.
- Hinze, W.J. et al., 2005. New standards for reducing gravity data: The North American Gravity database. *Geophysics*, v. 70, 4 J25-J32.
- Kane, M.F., 1962. A Comprehensive System of Terrain Corrections Using a Digital Computer. *Geophysics*, v. 27, 4 455-462.
- LaFehr, T.R., 1991. Standardization in gravity reduction. *Geophysics*, 56 1170-1178.
- Morelli, C. et al., 1974. The International Gravity Standardization Net 1971. International Association of Geodesy, Special Publication 4.
- Nagy, D., 1966. The Gravitational Attraction of a Right Rectangular Prism. *Geophysics*, v. 31, nro. 2 362-371.
- Pankhurst, R.J, C.W. Rapela, C.M. Fanning, M. Márquez, 2006. Gonwanide continental collision and the origin of Patagonia. *Earth-Science Reviews*, v.76, issues 3-4, 235-257.
- Pankhurst, R.J, R. Caminos y C.W. Rapela, 1999. Problemas Geocronológicos de los Granitoides Gondwánicos de Nahuel Niyeu, Macizo Norpatagónico. XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos. Actas IV 99-104.
- Rapela, C.W. y E.J. Llambías, 1984. Evolución magmática y relaciones regionales de los Complejos Eruptivos de La Esperanza. Provincia de Río Negro. Asociación Geológica Argentina, Revista 40 (1): 4-25. Buenos Aires
- Spector, A. and Grant, F.S., 1970. Statistical models for interpreting aeromagnetic data. *Geophysics*, 35:293-302.

SORPTION OF FLUORIDE BY QUARTZ SAND: BATCH TESTS

Eduardo Usunoff^d, Pablo Winzettel², and Sebastián Dietrich³

¹ CIC-UNCPBA, Rep. de Italia 780, Azul,

² CIC-UNCPBA, Rep. de Italia 780, Azul, paw@faa.unicen.edu.ar

³ Becario CONICET, Rep. de Italia 780, Azul, sebadietrich@faa.unicen.edu.ar

ABSTRACT

Despite the many efforts of scientists, in particular those from the field of soil science, the fate and distribution of fluorine (F) species in soils and aquifers remain relatively unraveled. As for groundwater systems, such a shortcoming makes difficult the finding and development of safe water supplies. Likewise, the use of transport models does not render acceptable results because of the many uncertainties related to the behavior of F in aqueous media. This paper presents the results of four batch test in which solutions of different pH and $[F^-]$ (concentration of fluoride) were in contact during 48 hours with clean quartz sand grains. The resulting data were fitted by linear versions of the Freundlich, the Langmuir, and the Langmuir-Freundlich models. The $[F^-]$ was varied between 0,5 and 10 mg L⁻¹, except in one batch where a large initial concentration of F was used (45 mg L⁻¹), and the range of pH used was 2,95 to 5,02. From a sieve analysis, the quartz grains had a medium size (d_{50}) of 0,25 mm, and a uniformity coefficient (d_{40}/d_{90}) of 1,65. According to the fits and some dedicated goodness of fit indices, the Langmuir-Freundlich approach gave the best results for the batch test at the lowest pH, whereas the three remaining tests data were fitted by the Freundlich equation. It has to be mentioned that the pH of the equilibrium solutions were higher than the pH of the initial solutions, which was interpreted as an exchange process of OH⁻ by F⁻ on the quartz sand surface. However, such an exchange does not stand out as the exclusive mechanism promoting the F⁻ disappearance from solution. It is deemed that the obtained results can be used as initial estimates of parameters in models used for calibrating the transport of F⁻ in aquifers.

Keywords: F⁻ sorption, isotherms, batch tests

RESUMEN

A pesar de los muchos esfuerzos de los científicos, en particular de aquellos dedicados a las ciencias del suelo, el destino y la distribución de las especies de F (flúor) en suelos y acuíferos continúan siendo aspectos no mayormente dilucidados. Con referencia a los sistemas hidrológicos, tales indefiniciones plantean dificultades con respecto a la identificación y desarrollo de fuentes seguras de agua para abastecimiento. De igual modo, los modelos de transporte no brindan resultados aceptables por las incertidumbres relacionadas con el comportamiento del F en medios acuosos saturados. Este trabajo presenta los resultados de cuatro ensayos en lote en los que soluciones de diferente pH y $[F^-]$ (concentración de fluoruro) permanecieron en contacto durante 48 horas con granos limpios de arena cuarzosa. Los datos resultantes se analizaron con referencia a versiones lineales de los modelos de Freundlich, Langmuir y Langmuir-Freundlich. La $[F^-]$ varió entre 0,5 y 10 mg L⁻¹, excepto en un ensayo en que se utilizó una concentración de F⁻ de 45 mg L⁻¹, y el pH se varió en el rango de 2,95 a 5,02. Los granos de arena cuarzosa poseen un tamaño medio (d_{50}) de 0,25 mm, y un coeficiente de uniformidad (d_{40}/d_{90}) de 1,65. De acuerdo con los ajustes y el uso de índices de bondad de los ajustes, el modelo de Langmuir-Freundlich fue seleccionado para el ensayo a valores de pH más bajo, en tanto que la ecuación de Freundlich ajustó los tres ensayos restantes. Debe mencionarse que el pH de las soluciones de equilibrio resultó mayor que el pH de las soluciones iniciales, y que tal característica se interpretó como un proceso de intercambio de OH⁻ por F⁻ en la superficie de los granos de arena cuarzosa. Sin embargo, tal intercambio no es el único mecanismo que produce la desaparición de F⁻ de las soluciones. Se considera que los resultados obtenidos pueden utilizarse como estimaciones iniciales de los parámetros en modelos dedicados a la calibración del transporte de F⁻ en acuíferos.

Palabras clave: adsorción de F⁻, isotermas, ensayos en lote

INTRODUCTION

The study of the behavior of aqueous fluorine (F) species has long concerned hydrologists due to the potential health hazard associated with their concentrations, even in the range of few milligrams per liter. Even though F is only a minor constituent in most natural waters, concentrations of its natural species (mainly fluoride, F^-) commonly impose severe constraints in the development and availability of safe water supplies (Murthy and Murthy, 1977; Natarajan and Mohan Rao, 1977; Ramamohana Rao et al., 1977; Rao, 1977; Gómez Artola et al., 1983; Rao, 2003).

Inasmuch as groundwater modeling techniques have proved to be among the most effective tools for exploring the fate of dissolved species, most of the efforts have focused on the assessment of parameters that control the movement of F^- in aquifers. One of such transport-controlling phenomena is sorption, which, aside from expensive and cumbersome field experiences, may use the laboratory experimental approach known as batch tests. This paper deals precisely with those tests, and aims at revealing the effect of putting in contact quartz sand with solutions of varying $[F^-]$ and pH, specifically whether the F^- ions are able to interact with other species on the surface of quartz sand grains.

BACKGROUND ON MATERIALS AND METHODS

Carrying out a batch test is quite straightforward: solutions of known $[F^-]$ and pH are prepared and brought into contact with a known mass of the quartz sand. Fresh F^- solutions were prepared by dissolving proper amounts of NaF and their pH adjusted by using diluted solutions of HNO_3 . Such a slurry mix is stirred at a constant temperature and, after some time (48 hours, in this case), the equilibrium $[F^-]$ and pH are measured. The mass of F^- that has disappeared from the equilibrium solution is assumed to be attached to the sand grains (i.e., adsorbed). Later on, the data are handled in such a way that the distribution or partition coefficient, K_d (Freeze and Cherry, 1979), is obtained as described below. It should be pointed out that, for analyzing batch test data, a proper quartz to water ratio (r_{qw}) has to be used. Based on initial trials, a r_{qw} of 0,015 kg L^{-1} was used in four batch experiments, numbered 1 to 4. Plastic centrifuge tubes of 50-ml capacity were used as the reaction containers, in which 0,375 g of sand and 25 ml of F^- carrying solutions were poured. To eliminate impurities, the quartz sand samples, commercially known as bond sand, was boiled in 10% HCl for ten minutes and then washed with excess distilled water until the pH of the leachate equalled that of the distilled water. The samples were then oven-dried at 105 °C and kept in close containers. The F^- concentrations were measured with a Fisher Accumet pH/mV (model 620) meter and a specific electrode (Orion, model 94-09). Before measuring a given set of samples, fresh solutions of known $[F^-]$ were prepared to obtain the calibration curve, and a recheck of such a curve was done between samples measurements, following the guidelines given by Orion Research Inc. (1973) and by the U.S. Environmental Protection Agency (1979). Both samples and standards were mixed in proper amounts with TISAB, a commercially available solution designed to partially buffer the pH between 5 and 6, and to provide a high total ion strength background that swaps out variations in total ion strength between samples (Orion Research Inc., 1973). For the pH measurements, the pH meter mentioned above was used with a standard glass-combination electrode, which was calibrated against commercial buffer solutions of known pH. All $[F^-]$ and pH readings were taken at 23 ± 1 °C.

The pH of the solutions was measured before pouring the sand, and its value labeled as initial pH (when needed, diluted nitric acid was used to adjust the pH of the batch solutions). All batch solutions contained F^- in concentrations comparable to those found in natural water (0,5 to 10 mg L^{-1}), except for batch 1 in which larger concentrations were used, up to about 45 mg L^{-1} . Such F^- solutions were labeled as initial $[F^-]$. The batch solutions were shaken for 48 hours in a continuous-rotation shaker (although previous experiments has shown that no noticeable changes in the $[F^-]$ in solution were measured after 14-16 hours), after which the pH of the supernatant was measured following centrifugation and separation of the solid phase. After adding TISAB, the F^- content of the supernatant was measured, and the readings labeled as final $[F^-]$. The amount of F^- absorbed was obtained by subtracting the final $[F^-]$ from the initial $[F^-]$. The $[F^-]$ readings were normalized considering the r_{qw} .

Processing of the batch tests data made use of the so-called adsorption isotherms (the isotherm word is used because the experiments take place at constant temperature). Although such isotherms may have at least four different shapes (Morrill et al., 1982), the results are normally described by the Langmuir equation, the Freundlich equation, or a hybrid combination of both.

The Langmuir equation

It was originally developed for adsorption of gases on solids (Langmuir, 1918), although is long ago used for describing adsorption of species from solution. It is expressed as follows:

$$S = S_{\max} K C / 1 + K C \quad (1)$$

where S is the adsorbed concentration (mg kg^{-1}), S_{\max} is the maximum sorption capacity of the solid phase (mg kg^{-1}), K is the Langmuir binding-strength coefficient (L mg^{-1}), and C is the equilibrium concentration (mg L^{-1}).

Notice that the Langmuir model is nonlinear; hence, fitting this model to measured data requires a trial and error approach. Furthermore, S is not measured but estimated from the initial and final concentrations of the solute, assuming that adsorption is the exclusive mechanism that takes place in the system.

The Freundlich equation

An alternative model for evaluating batch tests data is the Freundlich equation (Freeze and Cherry, 1979), which can be written as follows:

$$S = K_d C^n \quad (2)$$

where S and C are as above, K_d (L kg^{-1}) is the equilibrium constant (also known as partition coefficient or distribution coefficient), and n is a constant usually less than one and indicative of the degree of linearity of the adsorption process. Sposito (1984) stresses that the Freundlich isotherm only applies to data obtained at low values of C .

Again, the Freundlich model is not linear, unless $n \approx 1$. As said before, S is not measured but estimated from solute initial and final concentrations.

The Langmuir-Freundlich equation

Sposito (1980) developed a power function, otherwise known as the exponential Langmuir model, which reads as follows:

$$S = S_{\max} K C^\beta / 1 + K C^\beta \quad (3)$$

where S , S_{\max} , K , and C are as before, and β is a fitting parameter ($0 < \beta < 1$).

The Bolster-Hornberger approach

Due to the limitations of the models above, chiefly their non-linear nature, many authors have investigated the possibility on using linearized version of equations 1, 2, and 3. One successfully tested method has recently been proposed by Bolster and Hornberger (2007).

They came up with a Microsoft Excel© spreadsheet, available at http://ars.usda.gov/msa/awmru/bolster/Sorption_spreadsheets, which uses the method of least squares regression for fitting the nonlinear equations to the measured adsorption data. That is achieved by minimizing the sum of the squared errors (SSE) between observed and calculated values, also known as the residual sum of squares. For the adsorbed concentration (S), the method minimizes the following objective function:

$$\text{SSE} = \sum w_i [S_i - \hat{S}_i]^2 (i=1, \dots, N) \quad (4)$$

where N is the number of observations, w_i is the i th weighting factor (weighted: $w=1/S^2$; unweighted: $w=1$), S_i is the i th measured value of the dependent variable (S , in this case), and \hat{S}_i is the i th model-predicted value of the dependent variable.

When comparing different models, however, it is not a good idea to select the one that has the lowest SSE (if the models have different number of parameters, the minimization of SSE will always render lower values for the model that has more parameters). Another goodness of fit measure is given by the corrected Akaike's Information Criterion or AIC (Burnham and Anderson, 2002). In essence, and as long as the number of data points exceed the number of fitting parameters by five or more, the model with the lowest AIC is considered to be the most likely to be correct.

Finally, Bolster and Hornberger (2007) considered a third method for determining the goodness of fit: the model efficiency, E (Nash and Sutcliffe, 1970). E is calculated as:

$$E = 1 - [\sum w_i [S_i - \hat{S}_i]^2] / \{ \sum w_i [S_i - S_{\text{avg}}]^2 \} (i=1, \dots, N) \quad (5)$$

where all symbols have been defined, but S_{wavg} , which is the weighted mean of the measured values. It can easily be appreciated that an E equal to 1 means a perfect fit to the data, whereas values < 0 indicates that the model prediction is not better than the average of all the measured values.

RESULTS

The results obtained in the batch test are displayed in Table 1. It should be noticed that the estimated S values have been already normalized taking into account the r_{qw} . Such results highlight two facts: (a) there is an effective uptake of F^- from the batch solutions, and (b) there is an increase in pH in the equilibrium solutions with respect to the initial solutions (such increase is not registered in batch 1). It would appear that the change in pH increases as the pH of the initial solutions is higher.

Given the linearization approach developed by Bolster and Hornberger (2007), the batch tests data considered the Freundlich, Langmuir, and Langmuir-Freundlich models, which yielded the parameters and statistics shown in Table 2.

Table 1. Measured data of initial $[F^-]$, equilibrium $[F^-]$, initial and final pH.

Batch N°	Initial $[F^-]$ (mg L ⁻¹)	Final $[F^-]$ or C (mg L ⁻¹)	F^- adsorbed or S (mg kg ⁻¹)	Initial pH	Final pH
1	0,99	0,91	5,32	2,95	2,95
1	1,96	1,80	10,77	2,94	2,94
1	3,85	3,47	25,33	2,95	2,95
1	5,66	5,10	37,37	2,94	2,94
1	7,41	6,65	50,67	2,94	2,94
1	18,50	16,70	120,08	2,94	2,94
1	45,30	41,80	233,32	2,95	2,96
2	0,99	0,82	11,02	4,23	4,23
2	1,96	1,80	10,77	4,23	4,23
2	3,85	3,53	21,28	4,22	4,24
2	5,66	5,19	31,29	4,23	4,27
2	7,41	6,79	41,29	4,22	4,27
2	10,70	9,81	59,41	4,23	4,27
3	0,99	0,93	4,05	4,41	4,42
3	1,96	1,78	12,16	4,41	4,42
3	3,85	3,59	17,35	4,41	4,40
3	5,66	5,28	25,33	4,41	4,47
3	7,41	6,91	33,31	4,41	4,48
3	10,70	9,98	48,01	4,41	4,49
4	0,99	0,94	3,29	5,02	5,08
4	1,96	1,86	6,71	5,02	5,09
4	3,85	3,66	12,67	5,02	5,19
4	5,66	5,38	18,62	5,02	5,43
4	7,41	7,05	23,94	5,02	5,50
4	10,70	10,17	35,34	4,95	5,79

Table 2. Fitted parameters and goodness of fit statistics.

Batch N°	Model	Fitted parameters			Goodness of fit		
		K (L kg ⁻¹)	n	S _{max} (mg kg ⁻¹)	SSE	E	AIC
1	Freundlich	10,35	0,838		202,0	0,995	37,55
1	Langmuir	0,011		722,6	47,8	0,999	27,44
1	Langmuir-Freundlich	0,013	1,163	458,9	2,4	1,000	20,68
2	Freundlich	6,90	0,936		32,3	0,982	29,09
2	Langmuir	0,006		1.047,4	35,3	0,980	28,63
2	Langmuir-Freundlich	0,007	0,911	1.110,4	37,8	0,979	59,05
3	Freundlich	5,47	0,939		10,4	0,992	21,29
3	Langmuir	0,010		535,8	11,6	0,991	21,97
3	Langmuir-Freundlich	0,023	1,055	229,9	13,9	0,989	53,06
4	Freundlich	3,46	0,999		0,30	1,000	0,07
4	Langmuir	0,005		731,1	0,71	0,999	5,21
4	Langmuir-Freundlich	0,015	1,103	220,6	1,05	0,998	37,56

Shaded cells denote the best model according to the goodness of fit indices

In view of the results of Table 2, the “best” models were selected and the measured data and fitted functions were plotted in Figures 1, 2, 3, and 4.

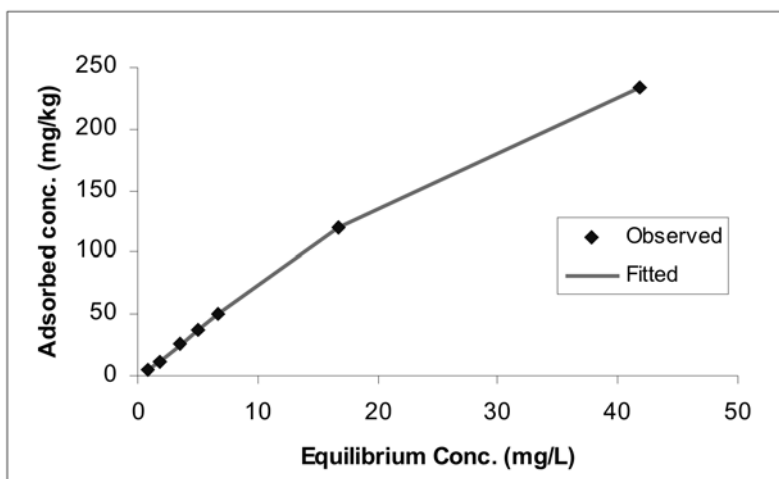


Figure 1. Batch 1: Langmuir-Freundlich model fit.
(initial pH≈2,95; initial [F⁻] range: 0,99-45,30 mg L⁻¹)

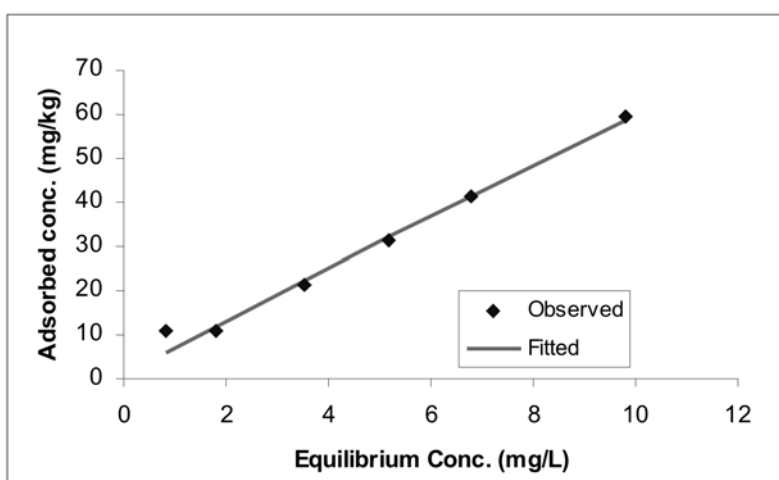


Figure 2. Batch 2: Freundlich model fit.
(initial pH≈4,23; initial [F⁻] range: 0,99-10,70 mg L⁻¹)

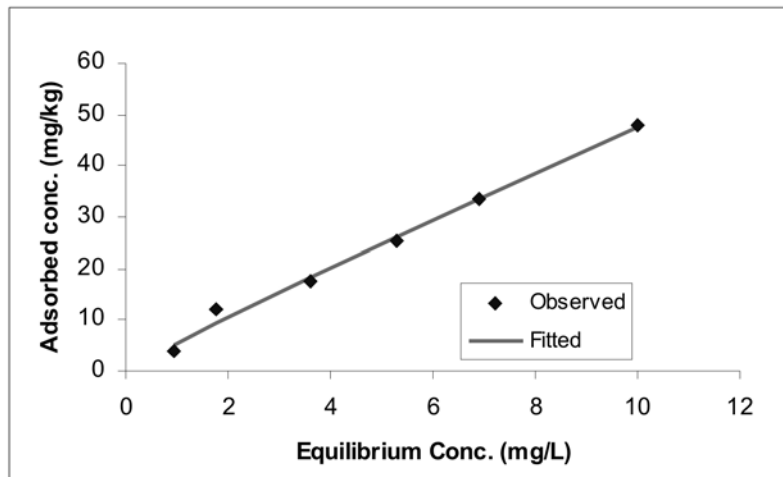


Figure 3. Batch 3: Freundlich model fit.
(initial pH \approx 4,41; initial [F⁻] range: 0,99-10,70 mg L⁻¹)

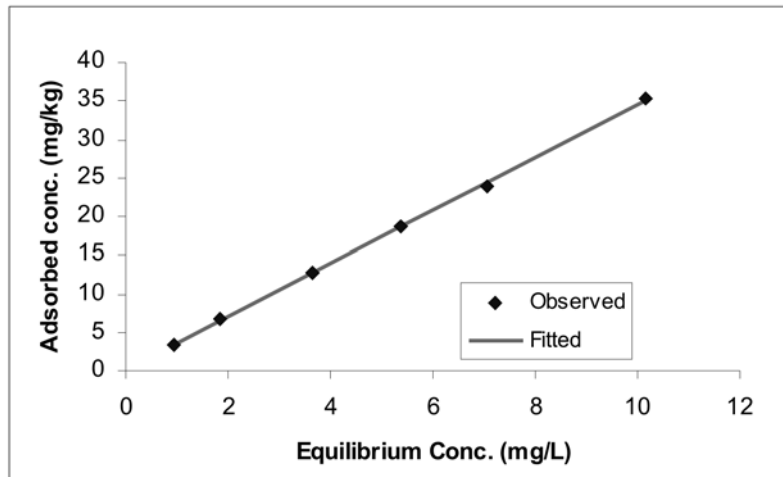


Figure 4. Batch 4: Freundlich model fit.
(initial pH \approx 5,02; initial [F⁻] range: 0,99-10,70 mg L⁻¹)

As mentioned above, the increase in pH in the equilibrium solutions as compared to the start-up solutions may be attributed to an exchange (release) of OH⁻ for F⁻ on the surface of the quartz sand grains. If so, there should be some kind of relationship between the [OH⁻] and the adsorbed [F⁻], which may be discussed taking into account Figure 5.

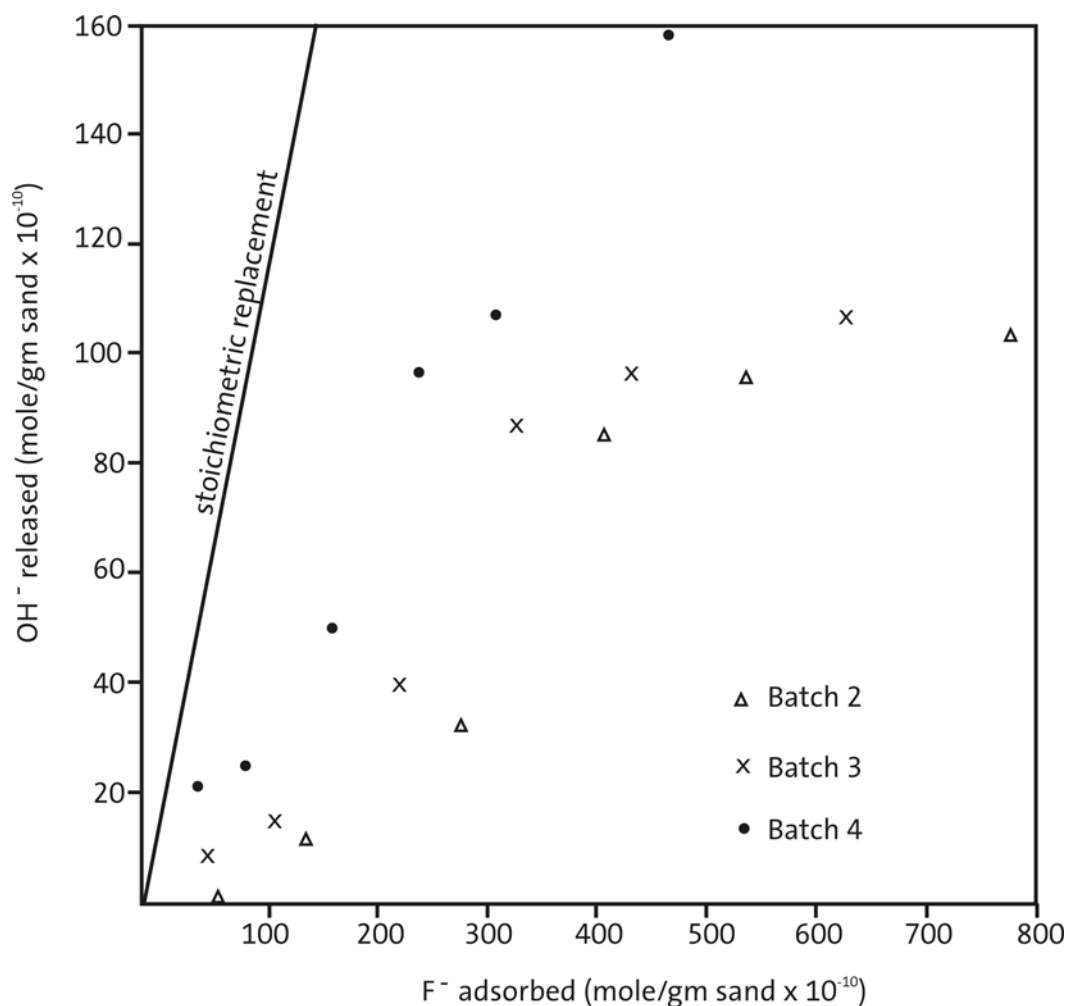


Figure 5. F⁻ adsorbed by quartz sand and OH⁻ released to equilibrium solutions (data of batch 1 virtually coincide with the X-axis)

DISCUSSION

Although the parameters from the different models considered differ, the goodness of fit statistics are not very far apart (Table 2). Fortunately, such goodness of fit indices helped pointing the “best” models based on the lowest SSE and AIC, and the E close to unity. It has to be mentioned that the linearization proposed by Bolster and Hornberger (2007) was carried out considering unweighted measurements ($w=1$ in equation 4). The fact is, by virtue of the measurement procedure, that there are no reasons to believe that a given reading is better than the others. That does not mean that the possibility or errors is disregarded; it only assumes that if measurement errors exist, they have equal effects in all batch tests.

As for the eventual replacement of OH⁻ by F⁻ on the quartz sand grains surface, the process does not entirely justify the uptake of F⁻ from the batch solutions. If it were so, the observed F⁻ adsorbed data would lie very close to the stoichiometric replacement line (Figure 5). Fan et al. (2003) reported a replacement of F⁻ ions for OH⁻ groups on quartz surfaces, although the r_{qw} they considered (16,7) is much higher than the one used in the experiments described in this paper (0,015). It would seem that such a direct anion exchange is more justified at low pH, a finding reported in U.S. Environmental Protection Agency (1999). Another supporting argument is given by Perrott et al. (1976), who found that a sample of quartz from Brazil released 1 mmol of OH⁻ per 100 g of sample after 25 minutes in contact with a solution of NaF 0,85 M. Of course, it has to be known the solid phase zero-point-of-charge, pH_{zpc} , which is the pH where the surface has a zero net charge. Incidentally, the pH_{zpc} for SiO₂

(silica) is 2, according to Stumm and Morgan (1981). That would explain the rather meager change in pH of batch 1 (Table 1) and the slight adsorption of F^- related to OH^- release.

A final comment should be made about the fluorine complexation at low pH and the eventual effect of F on the dissolution of quartz. At pH below neutrality and in the absence of cations such as Al^{3+} and Fe^{3+} , the F species able to be present are HF^0 , HF_2^- , and F^- (Hem, 1968; Roberson and Barnes, 1978). The concentrations of HF^0 and HF_2^- (at 25 °C) can be calculated from (Broene and De Vries, 1947):

$$[HF^0] = [H^+] [F^-] 10^{3,17}, \text{ and } [HF_2^-] = [H^+] [F^-]^2 10^{3,76}$$

Hence, unless the pH is extremely low and the total $[F^-]$ is very high, the amount of HF_2^- in solution can be neglected. It is of particular importance the $[HF^0]$ in batch 1. A simple calculation demonstrates that most of the F is in the HF^0 form. However, as said before, TISAB is added before measuring the F content, so that the pH is buffered between 5 and 6 and the variations of the ion strength among samples can be ignored. Therefore, all readings correspond to $[F^-]$.

As for the possible species that F can form with silicon, Roberson and Barnes (1978) concluded that SiF_6^{2-} is the most important one. However, the solubility of quartz at 25 °C is so low (6 mg L⁻¹) (Morey et al., 1962; Marion et al., 1976; Roberson and Barnes, 1978) that, even for the batch test at the lowest pH (batch 1), the $[SiF_6^{2-}]$ barely exceeds 10^{-8} M, and it can safely be disregarded. Harouiya and Oelkers (2004) have reported that the presence of 1×10^{-3} mol kg⁻¹ of NaF increases the quartz dissolution rate by a factor between 2,5 and 3 with respect to NaF-free solutions. Such findings come from experiments carried out at a pH of 2 and temperatures of 50 and 100 °C, which are hardly comparable to the respective values of pH and temperatures of the batch test here presented.

CONCLUSIONS

The batch experiments, which brought into contact solutions of varying $[F^-]$ and pH with clean grains of quartz sand until equilibrium conditions were achieved, revealed that quartz (a rather non reactive mineral at the experimental pH) is able to adsorb minute amounts of F^- ions. It is not clear the adsorption mechanisms, although it would partially be attributed to anion exchange between OH^- and F^- onto the mineral surface, particularly at low pH.

The models used to analyze the data yielded similar results in terms of observed measurements versus fitted values, although the parameters from the fitting exercise vary widely. The only way for choosing the “best” model was the linearization of the models and the consideration of the goodness of fit statistics. The models so chosen were the Langmuir-Freundlich for the batch test at the lowest pH, and the Freundlich equation for the rest.

In spite of the many drawbacks that batch tests may have, they are able to provide initial estimates of parameters which are relevant for solute transport studies. It is important to note that scientists knowledgeable of sorption processes in natural environments have long known that generic or default partition coefficient values found in the literature can result in significant errors when used to predict the absolute impacts of contaminant migration or site-remediation options.

REFERENCES

- Bolster, C. and G. Hornberger. 2007. “On the use of linearized Langmuir equations”. *Soil Science Society of America Journal* 71, pp. 1796-1806.
- Broene, H. and T. De Vries. 1947. “The thermodynamics of aqueous hydrofluoric acid”. *Journal of the American Chemical Society* 69, pp. 1644-1646.
- Burnham, K. and D. Anderson. 2002. *Model selection and multimodel inference: A practical information-theoretic approach*. Springer.
- Fan, X., D. Parker, and M. Smith. 2003. “Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials”. *Water Research* 13, pp. 4929-4937.
- Freeze, R. and J. Cherry. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, 604 p.
- Gómez Artola, C., J. Borregón Martínez, M. Llamas Madurga y J. Sánchez Sáez. 1983. “Análisis preliminar del contenido de flúor de las aguas de Madrid y de su incidencia en las caries dentales de los niños”. *Actas del III Simposio Nacional de Hidrogeología*, pp. 157-166.

- Harouiya, N, and E. Oelkers. 2004. "An experimental study of the effect of aqueous fluoride on quartz and alkali-feldspar dissolution rates". *Chemical Geology* 205, pp. 155-167.
- Hem, J. 1968. "Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes". *Geol. Survey Water-Supply Paper* 1827-B, 33 p.
- Langmuir, I. 1918. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum". *Journal of the American Chemical Society* 40, pp. 1361-1403.
- Marion, G., D. Hendricks, G. Dutt, and W. Fuller. 1976. "Aluminum and silica solubility in soils". *Soil Science* 121, N° 2, pp. 76-84.
- Morey, G., R. Fournier, and J. Rowe. 1962. "The solubility of quartz in the temperature interval from 25 °C to 300 °C". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26, pp. 1029-1043.
- Morrill, L., B. Mahilum, and S. Mohiuddin. 1982. *Organic compounds in soils: Sorption, degradation, and persistence*. Ann Arbor Science, 326 p.
- Murthy, D.S. and D.V. Murthy. 1977. "A study of high fluoride bearing waters around Nalgonda District, Andhra Pradesh". *Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences*, pp. 311-315.
- Nash, J. and J Sutcliffe. 1970. "River flow forecasting through conceptual models, Part 1: A discussion of principles". *Journal of Hydrology* 10, pp. 282-290.
- Natarajan, V. and V.R. Mohan Rao. 1977. "Hydrochemical investigation for fluorine-bearing minerals in the Kangall and Hallia River Basins, Nalgonda District, Andhra Pradesh". *Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences*, pp. 37-47.
- Orion Research, Inc. 1973. *Instruction manual. Fluoride electrodes models 96-09 and 94-09*. Orion Res., Inc., 28 p.
- Perrott, K. B. Smith, and R. Inkson. 1976. "The reaction of fluoride with soils and soil minerals". *Journal of Soil Science* 27, pp. 58-67.
- Ramamohana Rao, N.V., K. Rajyalakshami, K.R. Krishna Sastry, P. Subba Rao, V.V. Krishna Rao, and K. Narasimha Rao. 1977. "Incidence of fluorosis in drinking water resources in Andhra Pradesh". *Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences*, pp. 227-235.
- Rao, A.S. 1977. "Hydrogeological studies in parts of Nandigama Taluk, Krishna District, Andhra Pradesh, with special reference to the problem of fluorosis". *Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences*, pp. 206-216.
- Rao, N. 2003. "Fluoride and environment- A Review". *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, University of Madras*, pp. 386-399.
- Roberson, C. and R. Barnes. 1978. "Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems". *Chemical Geology* 21, pp. 239-256.
- Sposito, G. 1980. "Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils". *Soil Science Society of America Journal* 44, pp. 652-654.
- Sposito, G. 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, New York.
- Stumm, W. and J. J. Morgan. 1981. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley and Sons, New York, New York.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1979. *Methods for chemical analysis of water and wastes, 1978*. Env. Mon. and Support Lab., Office Res. and Develop., 441 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1999. *Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes*. United States Office of Air and Radiation EPA 402-R-99-004A, 212 p.

EL DEPÓSITO DE PSEFÍITAS "EL PELADERO", EN LOS ACANTILADOS DEL LITORAL MARINO DE LA PROVINCIA DE RÍO NEGRO. ARGENTINA.*Roberto Schillizzi, Liliana Luna, Juan I. Falco*¹ IADO- CONICET. Km 7 La Carrindanga. Bahía Blanca² Dpto. de Geología, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.
e-mail: chilli@criba.edu.ar**RESUMEN**

Se analiza un depósito de conglomerados que corona la sección superior de la Formación Río Negro, ubicado en las proximidades del Faro homónimo. Se extrajeron muestras para determinar la granulometría, morfología y origen de los clastos siguiendo la metodología de tamizados y determinaciones a lupa binocular. El depósito se halla constituido principalmente por rocas volcánicas ácidas en un 76%, mientras que las básicas e intermedias ocupan un 24% de la distribución; estos fragmentos tienden a las formas discoidales y esféricas. La fracción psamítica alcanza al 24 %, con dominio de arenas finas a medianas. Los granos muestran formas subredondeadas, con superficies ásperas marcadas por picaduras y/o hoyuelos. El ambiente de depositación correspondería a fluvial encauzado con fuerte energía y variaciones irregulares en el flujo, proceso que se desarrolló durante el Pleistoceno superior. El área de origen de las gravas de "El Peladero" estaría en las planicies acumuladas y arrasadas ubicadas en el NO de la Prov. de Río Negro, mientras que los niveles arenosos provendrían de la erosión de la sección superior de la Formación Río Negro. Por otra parte la edad de los calcáreos que cubren a los rodados es de circa 24.530 años AP.

Palabras claves: Rodados-Distribución-Acantilados-Provincia de Río Negro**ABSTRACT**

A conglomerate deposit in the top of the upper section of the Río Negro Formation is analyzed. This conglomerate is located in the neighbourhood of the homonym lighthouse. Samples were taken for grain-size, morphology and origin determinations by sieving and binocular microscope observation. The deposit contains about 70% gravel, 23 to 26 % sands and the rest are silts and clays. Gravel petrology shows 76% acidic volcanic rocks while 24% are basic and intermediate rocks. The gravel tend to be discoidal to spherical in shape.. The psammitic fraction shows a dominion of fine to medium sand. The grains have sub-rounded forms and rough surfaces marked by bites and/or dimples. The depositional environment would correspond to a channelled river with strong energy and irregular variations in the flow, a process that developed during the Upper Pleistocene. The area of origin of El Peladero gravel would be the accumulated and razed plains located in the NW of Río Negro province, while the sandy levels would come from the erosion of the higher levels of the Río Negro Formation. Moreover the age of the calcareous silt that cover the gravel is about 24.530 years BP.

Keywords: Pebbles-Distribution-Cliffs-Río Negro Province**INTRODUCCIÓN**

Los acantilados costeros patagónicos ubicados al sur de la cuenca del Río Negro, se hallan coronados por estratos psefíticos cuya distribución espacial es muy amplia, ya que se hallan desde

las proximidades del río Colorado en la Prov. de Buenos Aires hasta casi Tierra del Fuego. Su origen, composición textural y agentes de transporte han sido ampliamente discutidos en la literatura geológica. Los primeros estudios sobre las gravas corresponden a Witte (1916), Auer (1956); con posterioridad trabajos de más detalle se deben a Cortezzi *et al.* (1965,1968), De Ferrariis (1966), Calmels *et al.* (1969), Fidalgo y Riggi (1970), Weber (1983), Beltramone y Meister (1992) y Suriano *et al.* (1999).

El objetivo del presente trabajo es analizar la morfología y génesis de un depósito de rodados presente en la sección superior de los acantilados patagónicos, como así también determinar los posibles agentes de transporte que le dieron origen y la posible edad datando los carbonatos que se ubican por encima de los rodados.

MORFOLOGÍA Y ESTRATIGRAFÍA DEL ÁREA DE ESTUDIO

La zona de trabajo se ubica en los acantilados costeros de la Prov. de Río Negro, a 14 km en dirección Oeste; a partir del Faro Río Negro (Fig.1).

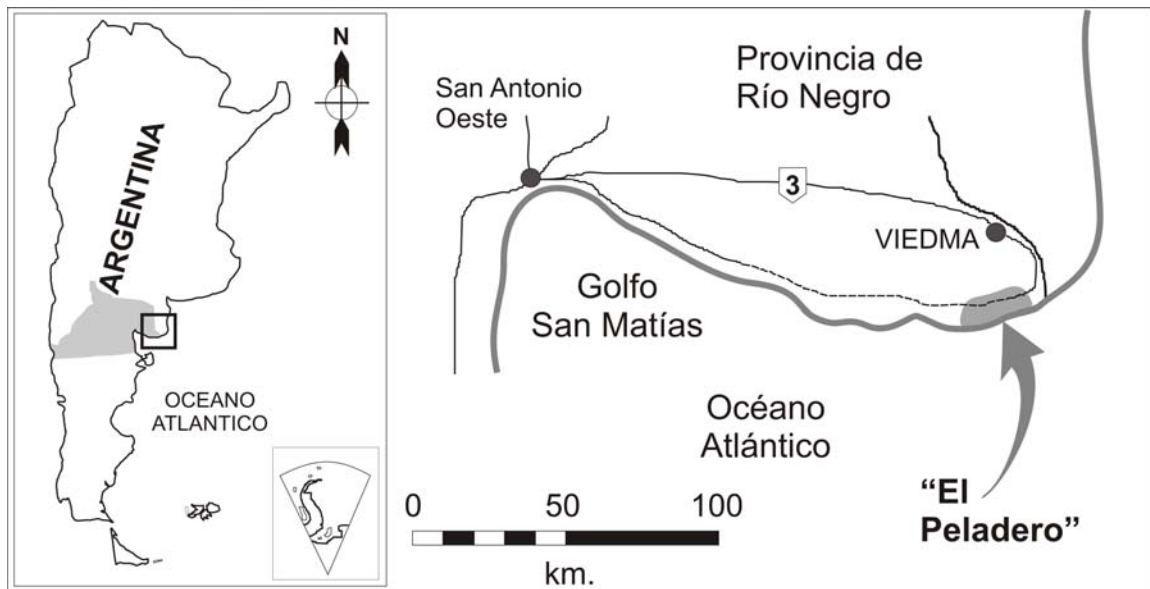


Figura. 1. Ubicación del área de trabajo.

La morfología del sector se caracteriza por presentar una superficie con declive poco pronunciado, en dirección ESE, donde asoman suaves ondulaciones medianosas. El área está cubierta por una vegetación achaparrada y espinosa, típica de la meseta patagónica (Fig. 2a).

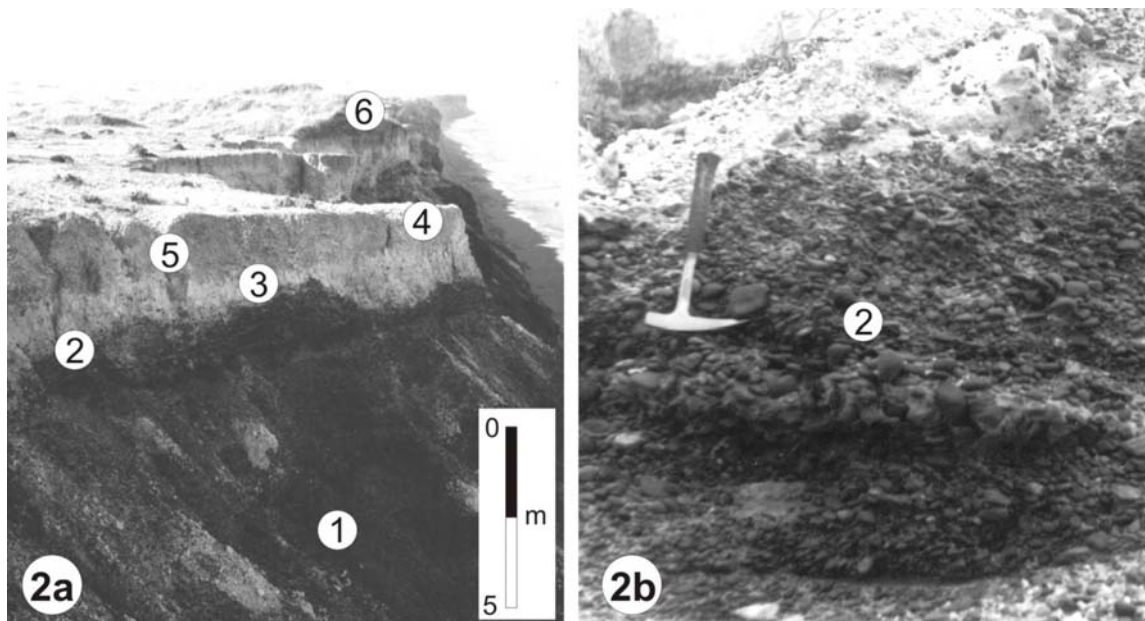


Figura. 2. Vista de los acantilados y ubicación de las gravas (2a). Detalle del depósito “El Peladero” (2b).

La secuencia depositacional en estudio se ubica sobre los niveles cuspidales de la Formación Río Negro (Rionegrense), Andreis (1965), del Mioceno Tardío-Plioceno Temprano, o Miembro superior eólico de Zavala y Freije (2000), cubierta en parte por avalanchas de gravas, Schillizzi *et al.* (2004); (Fig.2-1). Estos materiales provienen del depósito suprayacente y en discordancia (Fig.2-2) que ocupa un paleocauce de 1,8 a 2,1 km de largo, con una potencia de 1,5 a 2,5 m, color gris oscuro, con grado de consolidación moderado. Está compuesto por estratos de 0,30 a 0,40 m de espesor, con imbricación muy grosera a poco marcada; es común la presencia de lentes de arena gris azulada de variada granulometría. Las costras de carbonato de Ca y/o yeso son habituales, en especial, cuando las gravas se hallan en contacto con los limos suprayacentes. Estos últimos, previa discordancia, están compuestos por dos niveles: el infrayacente por limos blanquecinos (Fig. 2-3) de 1,5 m de espesor, posee concreciones calcáreas irregulares y dispuestas en forma errática. El suprayacente de 1 m de potencia (Fig. 2-4) se compone de limos calcáneos pardo claro, pulverulentos y con marcados carcavamientos (Fig. 2-5). El perfil descrito se halla cubierto, en parte, por depósitos eólicos (Fig. 2-6).

Depósitos de características similares se extienden a lo largo de la costa hasta 15 km en dirección OSO.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se extrajeron muestras aleatorias con un peso promedio de 2 kg, y se eliminaron las sales a través de lavados sucesivos. Se secaron a temperatura de 100 °C durante 48 hs y se tamizaron con el fin de determinar las fracciones de gravas y arenas. Sobre las primeras se establecieron las características morfológicas según los criterios de Zingg (1935), Krumbein y Sloss (1955), Brewer (1964) y Powers (1982) tendiéndose a establecer, con lupa binocular, las distintas agrupaciones megascópicas y genéticas. Las arenas fueron tamizadas con el fin de determinar la fracción modal y establecer la génesis respectiva.

Para determinar la edad de la unidad (Fig. 3) se envió una muestra de calcáneos al LATYR (Lab. Arg. de Tritio y Radiocarbono), La Plata (LATIR-LP. 1814). La actividad residual de C^{14} en la

muestra se midió por espectrometría de centelleo líquido con un equipo TRI CARB-USA. La edad se calculó de acuerdo a Stuiver and Polach (1977) sin corregir por C^{13}/C^{12} ; factor multiplicador de error = error $K= 1$, sin conocerse si posee efecto reservorio, error convencional de la edad ± 1 sigma.

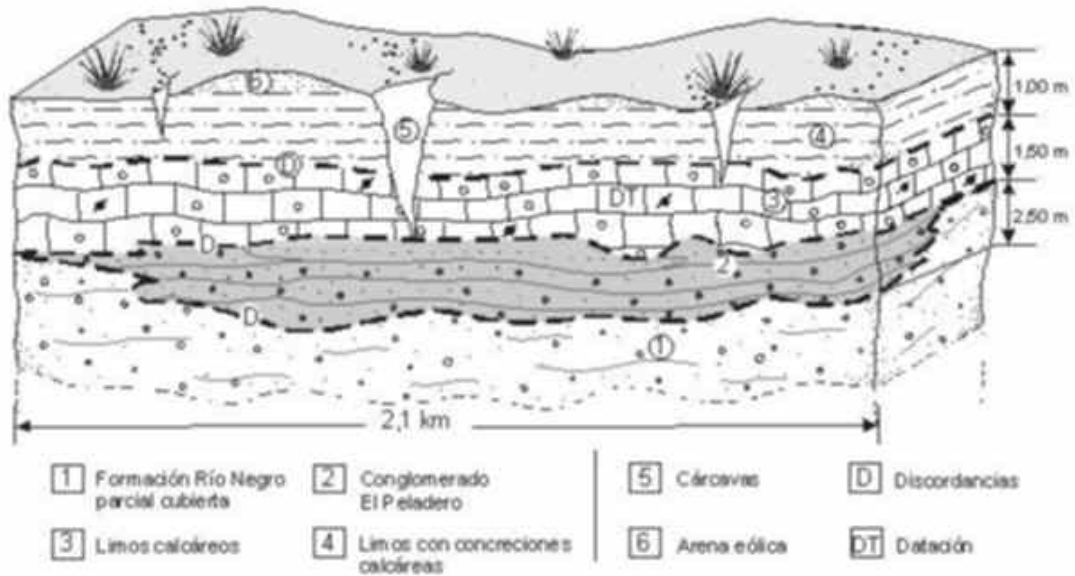
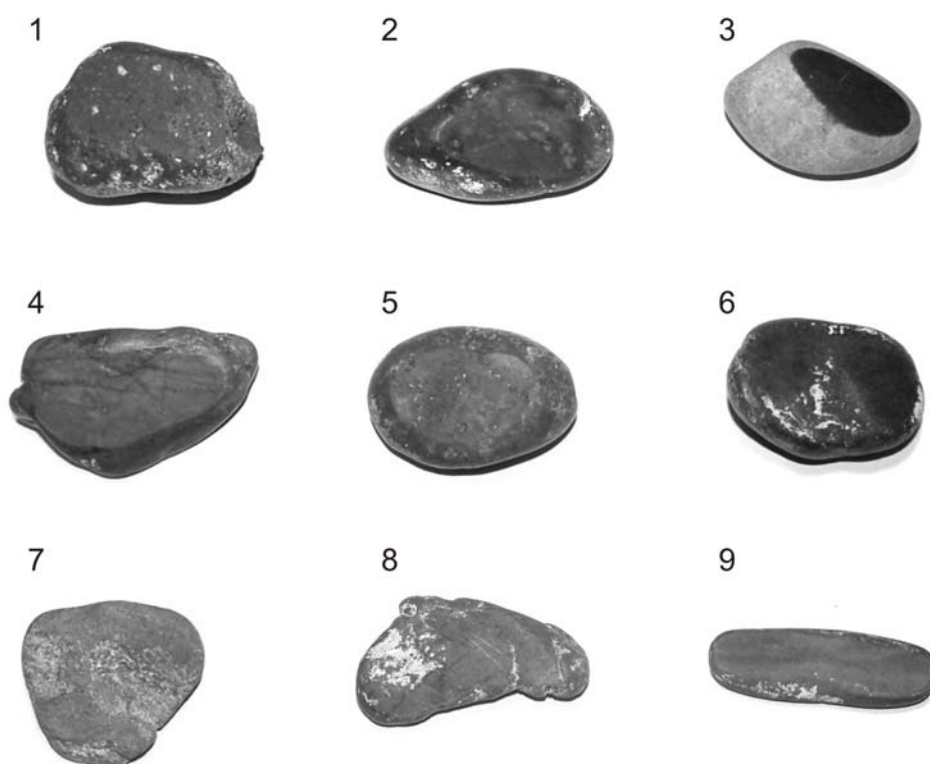


Figura. 3. Bloque diagrama con la ubicación de las gravas “El Peladero”.

RESULTADOS

A través del método de tamizado en seco se determinó que los niveles de conglomerados de "El Peladero" se componen de las siguientes fracciones:

Gravas: constituyen el 76 % de las muestras donde dominan las formas discoidales (45 al 55 %), subordinándose las esféricas y cilíndricas respectivamente (Fig. 4). Desde el punto de vista de la redondez (curvatura de la superficie) se determinaron las siguientes categorías: Redondeados, a) de alta esfericidad, 11 al 18 %. b) de baja esfericidad, 18 al 61%. Subredondeados, a) de alta esfericidad 5.5 al 36.5 %. b) de baja esfericidad 22.5 al 27.5 %. (Fig. 4).



1- Discoidal - bien redondeado. 2, 3 y 4- Subprismático - bien redondeado. 5- Subprismático - muy bien redondeado. 6- Subprismático - bien redondeado. 7- Subdiscoidal - bien redondeado. 8- Prismático - subredondeado a subanguloso. 9- Prismático - muy bien redondeado.

Figura. 4. Esfericidad-redondez en gravas volcánicas ácidas de “El Peladero” (s / Powers,1982).

En su petrología el nivel de rodados está constituido casi exclusivamente por rocas ígneas, cuya distribución indica que las vulcanitas ácidas ocupan entre el 71 al 80%; con dominio de riolitas e ignimbritas. Las rocas mesosilíceas y básicas ocupan del 15 al 24 %, donde prevalecen los basaltos y andesitas, valores coincidentes con lo establecido por Calmels *et al.* (1969). La presencia de rodados cuarzosos no excede el 5,5 %. Se han observado clastos aislados de rocas esquistosas y graníticas, a las que suelen acompañar algunas obsidias de aspecto redondeado.

Arenas: ocupan entre un 19,5 y 23,5 % de la distribución, lo cual es menor a lo hallado por Fidalgo y Riggi (1970) que determinaron valores que llegan al 35 %. La fracción arenosa está formada por 1,5 % de arena muy gruesa; 2,0 % de arena gruesa; 35 a 46 % arena media; 47,5 a 53 % de arena fina y 3 a 12,5 % de arena muy fina. Está compuesta por granos de cuarzo lechoso a translúcidos, con aspecto subredondeado a redondeado, superficies picadas con muescas y /o hoyuelos debidas a impactos y/o disolución. Acompañan granos opacos y mafitos que muestran un aspecto similar en sus superficies y abundantes granos de feldespato de tonalidad rosada con fracturas concoides. Se reconocen escasas a raras hojuelas de micas, biotita y muscovita, dispuestas en láminas espejadas, de color oro, a veces transparentes. Los vidrios volcánicos y los granos de menas de hierro también se hallan poco representados. Acompañan abundantes clastos de pumicita de variadas formas. Los líticos, de colores rojizos, representan en algunas muestras, hasta un 15 % de la distribución. y se asocian con rocas volcánicas frescas o alteradas.

Genéticamente las arenas provienen de la desagregación de rocas ígneas ácidas (82 al 90 %) e intermedias-básicas (23%).

Limos y arcillas: ocupan valores menores al 0,5 % del total. Los primeros, de colores blanquecinos, muestran aspecto pulverulento, mientras que a las arcillas (esmectitas) se las observa con formas escamosas y coloración pardo muy claro. El contenido de carbonato de calcio total no excede el 1,0 %.

Datación: del nivel de calcáreos que suprayacen a las gravas arenosas descriptas se tomó una muestra (nivel 3, Fig. 3) que arrojó una edad radiocarbónica de 24.530 ± 320 años AP.

DISCUSIÓN

Con respecto al origen de las gravas distintos autores entre ellos González Díaz y Malagnino (1984) vincularon a estos rodados con las grandes "planicies de arrasamiento" ubicadas en el NO rionegrino, cuyos depósitos están compuestos por rocas ígneas volcánicas: riolitas, ignimbritas, tobas, andesitas y basaltos. En este caso la predominancia de clastos de composición volcánica ácida hace suponer un aporte importante desde el suroeste en el margen norte y/o nordeste del macizo Nordpatagónico donde predominan este tipo de rocas.

Los mecanismos de transporte intervinientes en la depositación de las gravas de "El Peladero" fueron de diversos orígenes. La presencia dominante de la fracción grava, con formas discoidales a esféricas; redondez de buena a muy buena sumado a otras características del depósito es concordante con lo expresado por Cortelezzi *et al.* (1968) y Fidalgo y Riggi (1975) para depósitos de origen fluvial. Además la existencia de niveles arenosos lenticulares junto a la geometría del depósito apunta a relacionar estas acumulaciones con un agente de transporte ácuco encauzado, con moderada energía. Las disminuciones o irregularidades en la velocidad del flujo (ácuco) están marcadas por la presencia de mica, mineral que por su flotabilidad-desplazamiento es rápidamente afectado por la caída en la intensidad de las corrientes. Por otra parte el aumento en las velocidades del flujo se refleja en las superficies de los granos los cuales muestran efectos de impactos y/o muescas.

La ausencia de cambios bruscos en la sedimentación es otro indicador de que las gravas se acumularon en un ambiente tectónico tranquilo. Por otra parte la morfología (forma) del depósito "El Peladero", tipo cuenca, borde acuñado y moderado espesor, confirmaría que los rodados fueron transportados por una red de canales cuyos cauces principales habrían estado orientados en dirección NO-SE (Page, 1987).

La ausencia de la continuidad de las gravas de "El Peladero" con los "depósitos de la antigua planicie disectada" (Suriano *et al.*, 1999) se debería a que dicha conexión se habría cubierto, en parte, por sedimentos limo-calcáreos del Pleistoceno-Holoceno inferior. Estos sedimentos descansan en contacto erosivo sobre las partes más elevadas de los acantilados y serían el producto de un cambio en las condiciones climáticas-aridez- y de depositación-vientos-, momento en que se inicia un periodo de dominio de los materiales finos.

La existencia de yeso intercalado entre los niveles de rodados o como pátina en algunos clastos suele ser explicado como originados en una transgresión marina (Witte, 1916), quien por otra parte dice que los rodados patagónicos, hallados en la costa de Río Negro, no son de origen fluvio-glacial, sino marino, producto de una transgresión-regresión de fines del Terciario. Este concepto es válido para los depósitos de rodados que se encuentran en la baja planicie de inundación del Río Negro pero no para los que coronan la Formación Río Negro. Además la carencia de fósiles marinos "*in situ*" y/o retransportados sería un indicativo más de la ausencia del ambiente marino. Por otra parte, la existencia de clastos prismáticos y bien redondeados así como la presencia de fracturas concoidales en los granos de feldespatos de las arenas hablaría de un origen fluvio-glacial. Sin embargo, el porcentaje de estas características es muy bajo como para justificar este único origen (Witte, 1916) ya que tales rasgos podrían ser heredados de un proceso sedimentario anterior, en especial los relacionados con el frío.

CONCLUSIONES

El depósito estudiado se define como un paraconglomerado polimíctico de esqueleto abierto, con matriz de arenas medias a finas, con escaso cemento calcáreo y moderadamente compacto. Sus componentes clásticos psefíticos provienen principalmente de rocas volcánicas ácidas. En la fracción psamítica, la deformación de las micas indicaría aporte efímero de rocas metamórficas; las fracturas concoides en los feldespatos podrían representar momentos de la acción de hielos o ser rasgos heredados de glaciaciones.

En las gravas de “El Peladero” no se han hallado restos de fósiles marinos y/o clastos aplanados que permitan determinar un dominio marino, por lo tanto el depósito reconocería un origen fluvial.

Por sus características mineralógicas, los niveles arenosos y la matriz del conglomerado de “El Peladero” tendrían origen en la erosión de los niveles superiores de la Formación Río Negro.

Las capas calcáreas que cubren a las gravas acusan una edad de 24.530 ± 320 años AP; por lo tanto el depósito de “El Peladero” se habría depositado durante el Pleistoceno.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto PICTO 905 de la APCyT-UNS. A la UTA-CONICET Bahía Blanca por las gráficas realizadas. Al IADO por su valioso apoyo en las tareas de campo. A los auditores anónimos por sus interesantes y valiosas sugerencias.

REFERENCIAS

- Andreis, R.R., 1965. Petrografía y paleocorrientes de la Fm. Río Negro (Gral. Conesa - boca del Río Negro). Revista Museo La Plata V. Geología 36: 245-310.
- Auer, V., 1956. The pleistocene of The Tierra del Fuego - Patagonia. Part. I. Ann. Acad. Sci. Fenn.: 315-338.
- Beltramone, C. y C. Meister, 1992. Paleocorrientes de los Rodados Patagónicos. Tramo Cldoro. Rivadavia-Trelew. Revista de la Asociación Geológica Argentina 47 (2): 147-152.
- Calmels, A., S. Andreoli y L. Espizua, 1969. Naturaleza petrográfica y morfometría de los rodados patagónicos de la Isla Jabali. Prov. de Bs.As. Cuartas Jornadas Geológicas. T 1: 175-198.
- Cortelezzi, C., C. Del Salvo y F. De Francesco, 1965. Estudio de las gravas tehuelches en la región comprendida entre el Río Negro y el Río Colorado desde la costa de prov. de Bs.As hasta Choele Choele. Acta Geológica Lilloana. Tucumán. T. VI: 65-87.
- Cortelezzi C., F. De Francesco y C. Del Salvo, 1968. Estudio de las gravas tehuelches en la región comprendida entre el Río Negro y el Río Colorado desde la costa atlántica hasta la cordillera. Actas de las III Jornadas Geológicas Argentinas. Chubut. T III: 123-147.
- De Ferrariis, C., 1966. Estudio estratigráfico de la Fm. Río Negro de la Prov. de Bs.As. Sus relaciones con la región Norpatagónica. Anales de la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC). La Plata. Vol VII. 85-166.
- Fidalgo, F. y J.C. Riggi, 1965. Los rodados patagónicos en la meseta de Guenguel y alrededores. Revista Asociación Geológica Argentina. T. 2 (3): 273-325.
- Fidalgo, F. y J.C. Riggi, 1970. Consideraciones geomórficas y sedimentológicas sobre rodado patagónicos. Revista Asociación Geológica Argentina. T. 25. (4): 430-443
- González Diaz, E. y E. Malagnino, 1984. Geomorfología de la provincia de Río Negro. IV Congreso Geológico Argentino. Río Negro. T. 2: 347-364.
- Krumbein, W.C. and L. Sloss, 1963. Stratigraphy and sedimentation. Freeman (ed.). San Francisco. 2º UTEHA.
- Page, R., 1987. Descripción geológica de la hoja 43 g. “Bajo de la Tierra Colorada”. Prov. del Chubut. Dirección Nacional de Geología y Minas. Buenos Aires. Bol. 200: 1-81.
- Power, M., 1982. A new roundness scale for sedimentary particles. Journal Sedimentary Petrology 23: 117-119.

- Schillizzi, R., E. Gelós, y J. Spagnuolo, 2004. Procesos de retracción de los acantilados patagónicos entre la desembocadura de los ríos Negro y Chubut. Argentina. Revista de la Asociación Argentina de Sedimentología. Vol. 11 (1): 17-26.
- Stuiver, M. and H.A. Polach, 1977. Discussion: Reporting of ^{14}C Data, Radiocarbon 19 (3): 355-363.
- Suriano, J., G. Ferro y M. Dalponte, 1999. Geología y recursos minerales de la hoja 3966 - IV- Choele Chole y el sector rionegrino de las hojas 3963 - III, Colonia Juliá 4163 - I - III. Gral. Conesa y 4163 - II - IV, Viedma. SEGEMAR – DMRN: 1-8.
- Weber, E., 1983. Descripción geológica de la hoja 40 j “Co. El Fuerte”. Prov. de Río Negro. Servicio Geológico Nacional. Buenos Aires. Bol. 196: 1-69.
- Witte, L., 1916. Descripción geológica de la región del Río Negro inferior (Parte 1). La Plata. Revista del Museo de la Plata. T. 24: 14-96.
- Zavala, C y H. Freije, 2001. On the understanding of aeolian sequence stratigraphy: an example from Miocene-Pleistocene deposits in Patagonia Argentina. Revista Italiana di Paleontología e Stratigrafía. 107 (2): 251-264.
- Zingg, T., 1935. Beitrag zur Schotteranalyse. Schweizerische Mineral. Petrog. Mitt. Bd. 15: 39-140.

FLUORIDE RETARDATION FROM QUARTZ SAND-PACKED COLUMN TESTS

Eduardo Usunoff, Pablo Weinzettel, and Sebastián Dietrich

¹ CIC-UNCPBA, Rep. de Italia 780, Azul

² CIC-UNCPBA, Rep. de Italia 780, Azul, paw@faa.unicen.edu.ar

³ Becario CONICET, Rep. de Italia 780, Azul, sebadietrich@faa.unicen.edu.ar

ABSTRACT

Inasmuch as both low and high concentrations of F^- in groundwater have different detrimental effects on human health (increased dental caries, and mottled enamel or even severe structural bone deformations, respectively), many efforts have focused on the movement of such anion in aqueous systems. It is so because water drinking is the main intake of F^- by humans. This paper presents the results of seven dynamic experiments in which solutions of varying $[F^-]$, pH, and flow velocities circulated through columns packed with clean quartz sand. The breakthrough data were analyzed by means of a computer code adapted to the estimation of equilibrium and non-equilibrium solute transport parameters from miscible displacement experiments in a steady-state, uniform flow field using a pulse-type or continuous source. It was found that larger retardation factors (R) are associated with low pH, low $[F^-]$ in the feed solutions, and larger flow velocities. Such results appear to be related to the form of the F species, the rather weak bond between the adsorbate and the quartz sand, and stronger anion repulsion at low pore velocities. The estimated values for R vary between 1,22 and 1,50, whereas the distribution coefficients were in the range of 0,1 to 0,05 L kg⁻¹. It should be said that the breakthrough curves display hysteresis, leading to a desorption behavior that proceeds faster than the adsorption process.

Keywords: column experiments, F^- adsorption/desorption, retardation

RESUMEN

Puesto que tanto valores bajos como altos de F^- en las aguas subterráneas tienen efectos adversos en la salud de los humanos (mayor cantidad de caries, y manchas del esmalte dental e incluso deformaciones óseas, respectivamente), han sido muchos los esfuerzos destinados a dilucidar el movimiento de especies fluoradas en ambientes acuosos. Ello es así porque el consumo de agua por parte de seres humanos representa la mayor fuente de ingreso de F^- . Este trabajo presenta los resultados de siete experimentos dinámicos en los que soluciones de diferentes $[F^-]$, pH y velocidades de flujo percolaron a través de columnas empacadas con arena cuarzosa. Los datos de la curva de salida fueron analizados con un programa que permite la estimación de parámetros del transporte de solutos en condiciones de equilibrio o no equilibrio a partir de experimentos de columnas, en un campo de flujo homogéneo y en estado estacionario, creado por un impulso acotado o continuo del trazador de interés. Se halló que los mayores valores del factor de retardo (R) se asociaron a bajos valores de pH, bajas concentraciones de F^- de las soluciones de inicio, y mayores velocidades de flujo. Los resultados se relacionaron con la forma de las especies de F, el débil enlace entre la especie adsorbida y la superficie de los granos de la arena cuarzosa, y la mayor repulsión aniónica a bajas velocidades porales. Los valores estimados de R variaron entre 1,22 y 1,50, en tanto que los coeficientes de distribución estuvieron en el rango de 0,1 a 0,05 L kg⁻¹. Debe indicarse que las curvas de salida muestran cierto efecto de histéresis, que hace que el fenómeno de desorción se produzca más rápidamente que el de adsorción.

Palabras clave: experimentos de columna, adsorción/desorción de F^- , retardo

INTRODUCTION

It has been known for a long time that the fluorine (F) content in water supplies and diets has a profound effect in the development of human bones and teeth. The intake of F is mainly determined by the concentration of fluoride ions (F^-), the most conspicuous fluorine-carrying dissolved species, in the

local water supply. One important fact is that both low and high concentrations of F^- may affect human health. Indeed, F^- acts as an inhibitor of the bacterial enzymes which, in turn, produce the acid that initiate the enamel caries (Rahamatulla, 1977). Hodge and Smith (1965) show that the absence of F^- in drinking water or its presence in low concentrations (below $0,5 \text{ mg L}^{-1}$) increases remarkably the number of dental caries in children. Gómez Artola et al. (1983) found that the low F^- content in public drinking water explains the epidemic dental caries in Madrid, Spain. Fabiani et al. (1995) demonstrated that water consumption with an average $[F^-]$ of $1,54 \text{ mg L}^{-1}$ reduces notably the risk of osseous fractures, with a considerable saving of public money that can be invested in other sanitary treatments, and that offers a valid alternative to the conventional treatment of the osteoporosis disease. On the other hand, the ingestion of excess F^- ($1-4 \text{ mg L}^{-1}$) is responsible for the disease known as fluorosis (mottled enamel), characterized by a brownish-yellow discoloration of teeth (Hodge and Smith, 1965). Waters containing high F^- (above $4-5 \text{ mg L}^{-1}$), if consumed for a long time, can produce severe structural deformations of human bones (Krishnamachari, 1977).

Assuming that most of water supplies rely on groundwater resources, and given the limitations pointed out above, the purpose of this paper is to present and discuss dynamic laboratory experiments data where solutions of varying $[F^-]$, pH, and v (mean pore velocity) percolated columns packed with clean quartz sand. The final goals were to observe the adsorption-desorption behavior, and to estimate the retardation factor, R (i.e., a dimensionless quantity that indicates whether the solute travels with the same velocity of the water).

MATERIALS AND METHODS

Quartz sand preparation

To eliminate impurities, the quartz sand samples, commercially known as bond sand, were boiled in 10% HCl for ten minutes and then washed with excess distilled water until the pH of the leachate equalled that of the distilled water. The samples were then oven-dried at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ and kept in close containers.

$[F^-]$ and pH measurements

The F^- concentrations were measured with a Fisher Accumet pH/mV (model 620) meter and a specific electrode (Orion, model 94-09). Before measuring a given set of samples, fresh solutions of known $[F^-]$ were prepared to obtain the calibration curve, and a recheck of such a curve was done between samples measurements, following the guidelines given by Orion Research Inc. (1973) and by the U.S. Environmental Protection Agency (1979). Both samples and standards were mixed in proper amounts with TISAB, a commercially available solution designed to partially buffer the pH between 5 and 6, and to provide a high total ion strength background that swaps out variations in total ion strength between samples (Orion Research Inc., 1973). For the pH measurements, the pH meter mentioned above was used with a standard glass-combination electrode, which was calibrated against commercial buffer solutions of known pH. All $[F^-]$ and pH readings were taken at $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Column preparation

A plexi-glass column was packed with the quartz sand above mentioned. Because of the many precautions involved in the packing tasks and the tests needed before launching the experiments, the reader is referred to Usunoff (1993) for further details. Suffice to say that the following data were measured/obtained:

Column length: 30,48 cm

Column internal diameter: 3,15 cm

Mass of quartz sand in column: 369,5 g

Θ (porosity): 39% (estimated at packing time)

Dimensionless variables

C_i/C_0 (relative concentration): ratio between the outlet concentration at time i and the input concentration of tracer (C_0)

T (pore volume or PV) = $v t / L$, where v is the mean pore velocity (L T^{-1}), t is the time for $C/C_0 = 0,5$, and L is the column length

Experimental mechanics

The flow, which took place from bottom to top, was driven by a peristaltic pump connected through a two-way valve to two containers with fluids at the same pH (one carrying the F^- solution, and the other distilled water).

Typically, a run proceeded as follows: distilled water was circulated until the effluent pH stabilized, time at which the two-way valve was switched and the circulation of the tracer solution (F^-) started. Samples of the effluent were taken until their $[F^-]$ was about the same as the input $[F^-]$. Then, the double-position valve was switched to allow the entrance of the pH-adjusted distilled water. Sampling continued until the effluent $[F^-]$ was negligible. Such experiments yielded data to construct the BTC (breakthrough curve).

Breakthrough curve data handling

The adsorption-desorption data were the input of the computer program CFITIM (van Genuchten, 1981), which was later included as one of the options of the more robust set of programs STANMOD (Simunek et al., 1999). CFITIM is a program for estimation of equilibrium and non-equilibrium solute transport parameters from miscible displacement experiments in a steady-state, uniform flow field using a pulse-type or continuous source. Such estimations use a non-linear, least-squares curve fitting procedure.

If the relationship between the solute adsorbed and its concentration in solution can be described by a linear isotherm, the one-dimensional convective-dispersive equation of solute transport in saturated porous media can be written as:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

where R is the retardation factor (dimensionless), C is the solute concentration (ML^{-3}), t is the time (T), D is the longitudinal dispersion coefficient (L^2T^{-1}), x is the space (L), and v is the pore velocity (LT^{-1}). The retardation factor R is given by (Freeze and Cherry, 1979):

$$R = 1 + \rho_b K_d / \theta \quad (2)$$

where ρ_b is the bulk mass density (ML^{-3}), and K_d is the distribution or partition coefficient (L^3M^{-1}).

One of the advantages of using CFITIM is that it estimates R , which can be plugged directly into equation 1. Moreover, given that values of ρ_b and θ are available, K_d can be calculated. Notice that if $R = 1$, the solute travels with the same velocity as the carrier fluid, whereas if $R > 1$, the solute interacts with the solid, and its movement is said to be retarded with respect to the bulk flow.

RESULTS

Seven runs were carried out, numbered 1 to 7, in which the $[F^-]$ and the pH of the input solutions were varied, as well as the flow velocity. Such values are shown in Table 1.

Table 1. Column experiments: measured and estimated data.

Run N°	pH of input solution	pH of effluent solution	$[F^-]$ in input solution $mg L^{-1}$	Mean flow velocity $cm min^{-1}$	Retardation factor ^(*)
1	6,75	7,05	6,00	0,5589	1,43
2	3,11	3,20	5,45	0,5133	1,50
3	4,88	5,00	6,00	0,5403	1,49
4	6,09	6,44	6,00	0,4179	1,30
5	6,13	6,22	4,00	0,4086	1,35
6	6,08	6,12	2,00	0,4020	1,41
7	6,31	6,54	6,00	0,2894	1,22

^(*) CFITIM estimation

As for the breakthrough data (measured and fitted), their graphical display is shown in Figures 1 through 7.

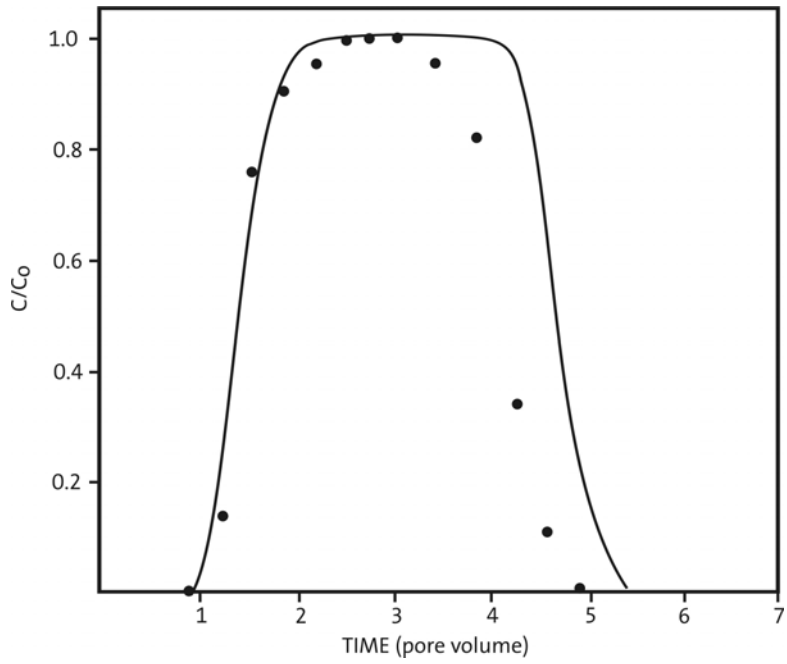


Figure 1. Breakthrough curve for column experiment 1 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

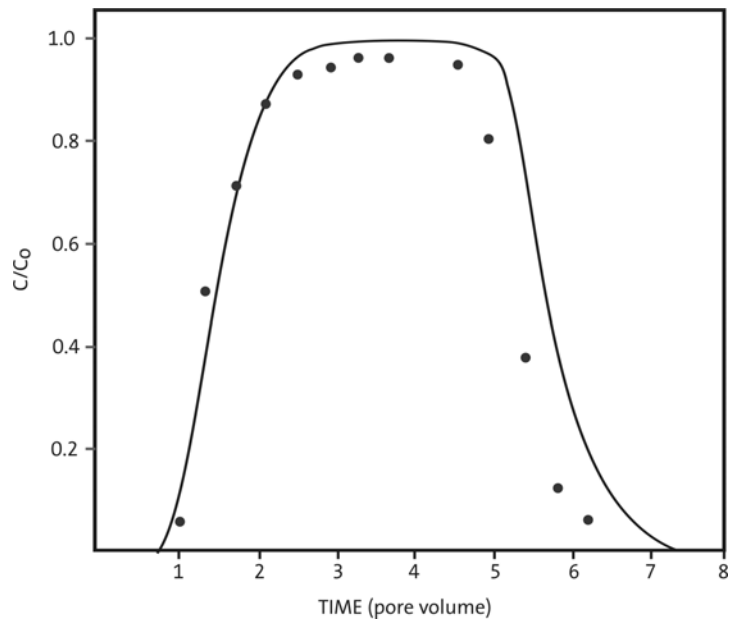


Figure 2. Breakthrough curve for column experiment 2 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

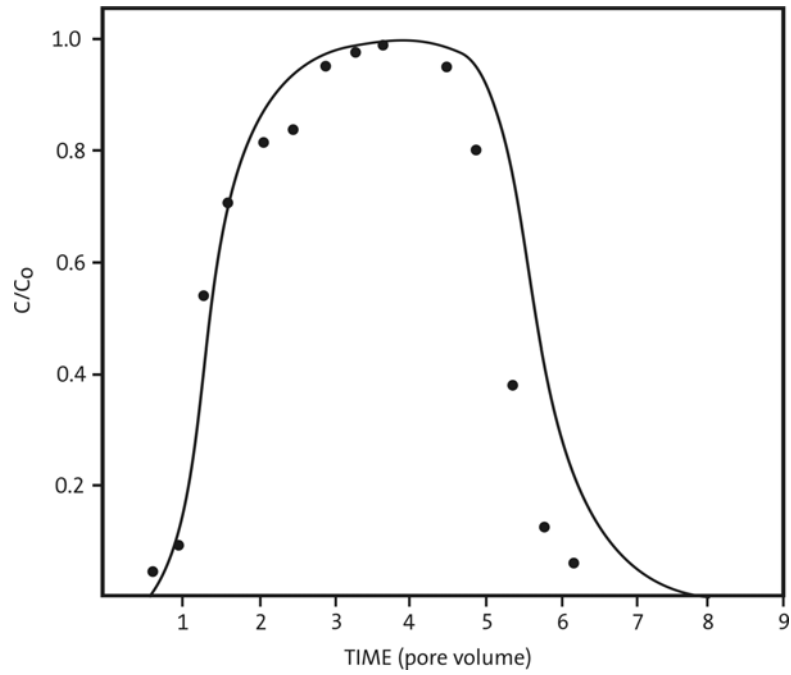


Figure 3. Breakthrough curve for column experiment 3 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

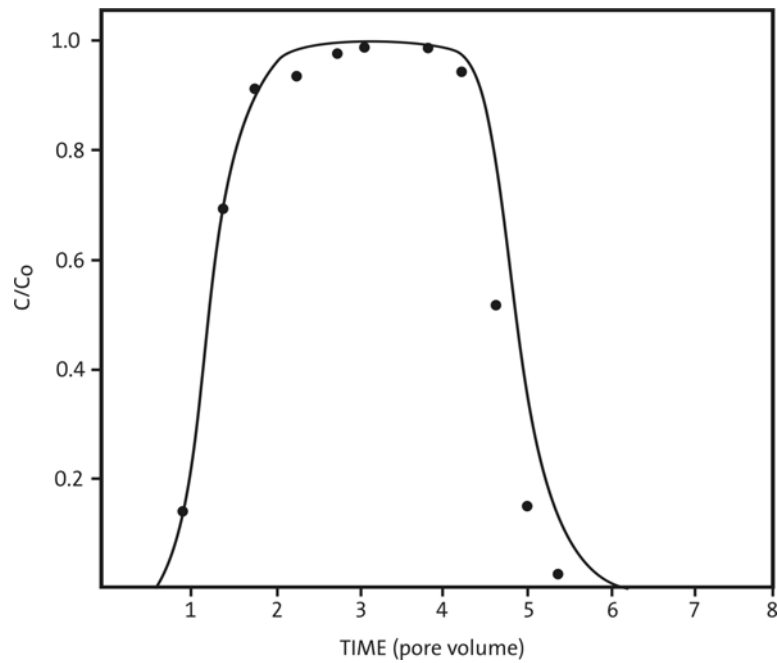


Figure 4. Breakthrough curve for column experiment 4 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

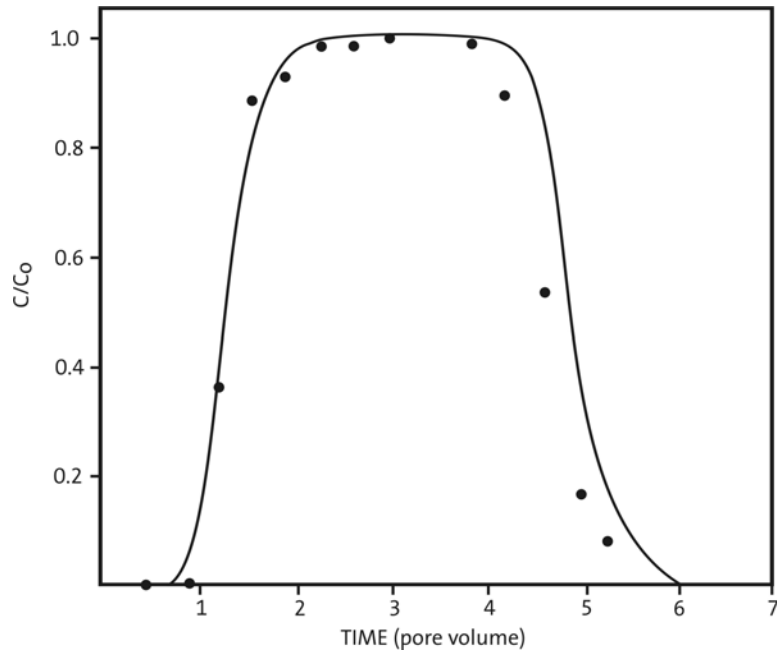


Figure 5. Breakthrough curve for column experiment 5 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

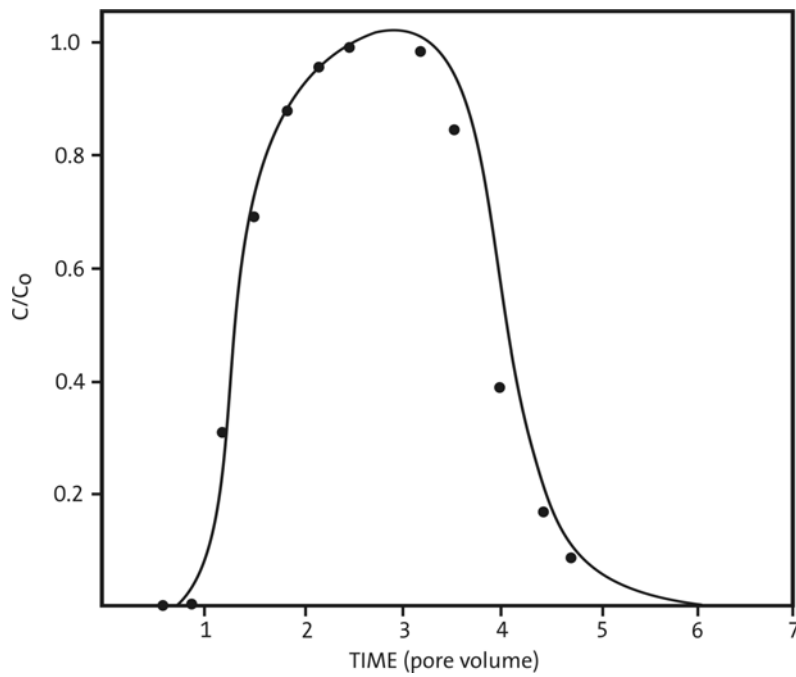


Figure 6. Breakthrough curve for column experiment 6 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

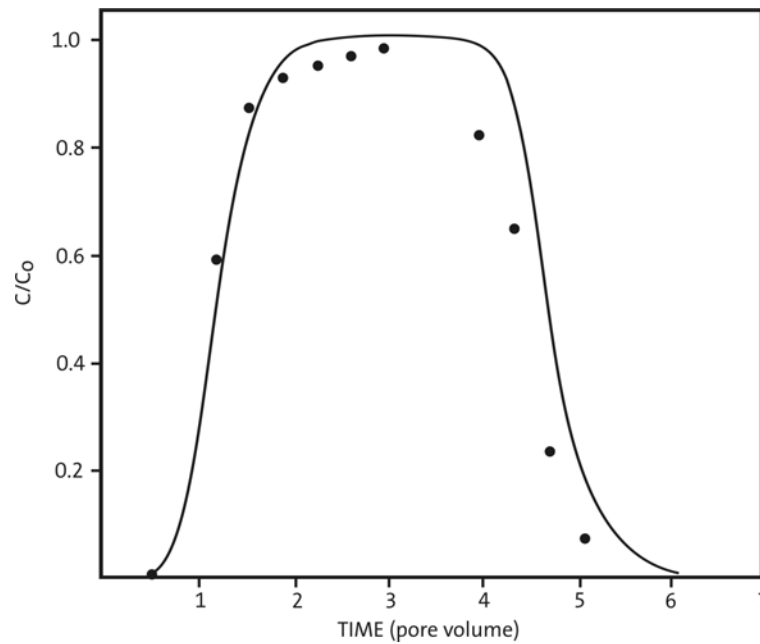


Figure 7. Breakthrough curve for column experiment 7 (dots: data; solid line: fitted by CFITIM).

Runs 1, 2, and 3 were designed to assess the relationship between F^- adsorption and pH. Runs 4, 5, and 6 were to test the degree of F^- adsorption as the $[F^-]$ in the feed solutions was varied. Finally, runs 1, 4, and 7 were intended to reveal the influence of the mean pore velocity in the adsorption phenomenon.

DISCUSSION

Comments on the retardation factor values

As presented in the Material and Methods section of this paper, the estimation of the retardation factor R made use of the fitting capabilities of the program CFITIM (van Genuchten, 1981) to BTC data. Although it is a well-known program developed by a notorious scientist, the reader may like to have an independent check on how trustable those values are. Bovin (2008) indicated that when the BTC data are plotted in the conventional way of C/C_0 (relative concentration) vs. dimensionless time T (pore volume), the T value on the x-axis is equal to R for $C/C_0 = 0,5$. By looking at Figures 1 to 7 one may conclude that the so-estimated values for R resemble quite well the fitted values shown in Table 1, which reinforces the suitability of Bovin's rule of thumb.

$[F^-]$ and flow velocity (almost) constant, pH varied

Taking the retardation factor R as the diagnostic variable, R is seen to increase as the pH of the input solutions decreases. Notice, also, the slight increment of the effluent pH. That is to say, low pH values would enhance the F^- adsorption on the quartz sand particles. Such observations may be related to at least two factors:

(1) The zero point charge of quartz, for which Stumm and Morgan (1981) have given a value of 2. Indeed, as the pH increases above 2, the surface of quartz particles becomes negatively charged, with a corresponding decrease in anion sorption.

(2) The fluorine complexation as the pH is lowered. At pHs below neutrality and in the absence of cations such as Al^{3+} and Fe^{3+} , the F^- species able to be present are HF^0 , HF_2^- , and F^- (Hem, 1968; Roberson and Barnes, 1978). The concentrations of HF^0 and HF_2^- (at 25 °C) can be calculated from (Broene and De Vries, 1947):

$$[HF^0] = [H^+] [F^-] 10^{3,17}, \text{ and } [HF_2^-] = [H^+] [F^-]^2 10^{3,76}$$

Hence, unless the pH is extremely low and the total $[F^-]$ is very high, the amount of HF_2^- in solution can be neglected. Of importance, however, are HF^0 and F^- , whose percentages for runs 1, 2, and 3 were as follows:

Run 1: almost all added F^- is in the F^- form

Run 2: $[HF^0] \approx 93\%$ of total F^- , and $[F^-] \approx 7\%$ of total F^-

Run 3: $[HF^0] \approx 1,5\%$ of total F^- , and $[F^-] \approx 98,5\%$ of total F^-

As for the possible species that F can form with silicon, Roberson and Barnes (1978) concluded that SiF_6 is the most important one. However, the solubility of quartz at 25 °C is so low (6 mg L^{-1}) (Morey et al., 1962; Marion et al., 1976; Roberson and Barnes, 1978) that, even for the column run at the lowest pH (run 2), the $[\text{SiF}_6]$ barely exceeds 10^{-8} M , and it can safely be disregarded.

Based on (1) or (2) above, or on both, the conclusion is that the F^- adsorption depends on the type of F species present, which, in turn, are linked to the prevailing pH in the system, with low pH values (below 4,5 or 5) promoting the formation and adsorption of HF^0 . It may be pertinent to recall that Hingston (1981) suggested the consideration of the role of both anion (F^-) and conjugated acid (HF) in adsorption studies.

pH and flow velocity (almost) constant, $[\text{F}^-]$ varied

The observed trend indicates that adsorption occurred, with R values becoming smaller as the input $[\text{F}^-]$ was increased (Table 1). Such results are rather puzzling because, in general terms, the adsorption of inorganic species onto mineral surfaces has been found to increase with the concentration of adsorbate in solution. Inasmuch as $[\text{HF}^0]$ should have been minimal at the pH of the three input solutions, the conclusion is that the F^- ion did not interact much with the mineral surface, or that the adsorption process was overcome by the highly dynamic nature of the experiment. It may be interesting to add that Fluhler et al. (1982) reported that an earlier breakthrough of F^- at the top of columns as the $[\text{F}^-]$ of the feed solutions was increased could be interpreted as the non-linear nature of the adsorption isotherm.

pH and $[\text{F}^-]$ (almost) constant, flow velocity varied

Although care was taken to select velocities so that the flow would be laminar, the results indicate that larger retardation factors are associated with faster flow velocities (Table 1). Again, this finding is contrary to the expected outcome. It can be thought, at least theoretically, that an enlarged time of contact between the adsorbate and the adsorbent (i.e., lower velocities) would result in better chances for the species in solution to attach to the mineral surface. Such an explanation, however, ignores the status of the surface charge of the adsorbent when adsorption takes place. As stated earlier, the quartz particles are negatively charged above a pH of 2, which would certainly inhibit anion adsorption. If so, and in the light of the results already discussed, such repulsion seems to be more effective at lower pore velocities.

Changes in pH and the adsorption-desorption behavior

Two common characteristics were found in the column experiments, namely, an increase in the pH of the effluent solutions as compared to the pH of the input solutions (Table 1), and the existence of hysteresis in the otherwise reversible adsorption process. Allowance was not made to account for the buffering effect of quartz, although it is assumed to be negligible at the pHs used in the experiments. Therefore, the observed systematic increase in pH can be ascribed to the release of OH^- from the exchange sites on the sand particles.

The recession limb of the BTC indicates that, for all cases, desorption proceeded at a faster pace than adsorption. Such an effect may represent the lack of equilibrium during washing (Hingston et al., 1974) and, at the very least, gives a clear indication of the weak bond between the adsorbed species and the sand particles.

The distribution or partition coefficient K_d

Inasmuch as the distribution coefficient K_d is embodied in the definition of the retardation factor R (equation 2), the fitted values for the latter can be used to calculate the magnitude of the former. If the assumption is made that the mass density of the quartz sand is $2,65 \text{ g cm}^{-3}$, then the bulk mass density ρ_b that corresponds to a porosity θ of 39% is around $1,62 \text{ cm}^{-3}$, and the distribution coefficient can be calculated from the expression for R. Having done so, the figures shown in Table 2 were obtained for the various runs.

Table 2. Estimated distribution coefficients for the column experiments.

Run N°	K_d (L kg ⁻¹)
1	$1,04 \times 10^{-1}$
2	$1,18 \times 10^{-1}$
3	$1,21 \times 10^{-1}$
4	$7,24 \times 10^{-2}$
5	$8,44 \times 10^{-2}$
6	$9,89 \times 10^{-2}$
7	$5,31 \times 10^{-2}$

The underlying assumption in estimating K_d is that the values for both R and θ are correct and, hence, not subject to uncertainties. However, that may not be strictly so. If, instead a porosity of 39%, a range of porosities between 35 and 45% is considered (i.e., a change of 29%) with other variables remaining constant, a 52% change in the values for K_d is calculated. On the other hand, when θ is kept constant and R is varied between 1,1 and 1,6 (i.e., a 45% change), the corresponding values for K_d change by 400%. Such a simple exercise demonstrate quite explicitly the important effect that uncertainties in the measured values of θ and the fitted values for R can have on the estimation of the distribution coefficient. Extreme care, therefore, should be taken by those applying values for K_d reported in the literature, particularly when those values are to be used in environmental-impact studies.

CONCLUSIONS

Solutions of variable pH, concentration of F^- , and mean flow velocity were forced to circulate through columns packed with quartz sand, which provided data for estimating the retardation factor R (fitted by means of a non-linear, least-squares curve fitting procedure). The outlet measurements indicate that a weak interaction between the solute and the quartz sand takes place, and that the early breakthrough of outflowing F^- (hysteresis) could point out to a lack of equilibrium during the displacement of the adsorbate species.

It would appear that lower pH input solutions enhance the adsorption of F^- species, most probably in the HF^0 form. Surprisingly enough, increased amounts of F^- in the input solutions did not result in increased adsorption, which indicates a hardly noticeable interaction between the adsorbent and the adsorbate and the non-linear nature of the adsorption phenomenon. Increased flow velocities resulted in larger retardation factors, suggesting that longer contact times between the adsorbent and the adsorbate promote anion repulsion.

The estimated values for R vary between 1,22 and 1,50, whereas the distribution coefficients were in the range of 0,1 to 0,05 L kg⁻¹.

REFERENCES

- Bovin, T. 2008. Environmental Hydrogeology. Lecture Notes. Downloaded on March 18, 2008 from: http://www.uri.edu/cels/geo/docs/GEO_584_Notes/Lec%208.pdf
- Broene, H. and T. De Vries. 1947. "The thermodynamics of aqueous hydrofluoric acid". Journal of the American Chemical Society 69, pp. 1644-1646.
- Fabiani, L., M. Vitali, M. Parafati, and S. Rodolico. 1995. "Fluoride in waters as a protective factor for bone fractures: Preliminary data of an epidemiological study in Italy". IAHS Publication 223, pp. 135-140.
- Fluhler, H., J. Polomski, and P. Blaser. 1982. "Retention and movement of fluoride in soils". Journal of Environmental Quality 11, N° 3, pp. 461-468.
- Freeze, R. and J. Cherry. 1979. Groundwater. Prentice-Hall, 604 p.
- Gómez Artola, C., J. Borregón Martínez, M. Llamas Madurga y J. Sánchez Sáez. 1983. "Análisis preliminar del contenido de flúor de las aguas de Madrid y de su incidencia en las caries dentales de los niños". Actas del III Simposio Nacional de Hidrogeología, pp. 157-166.
- Hem, J. 1968. "Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes". Geol. Survey Water-Supply Paper 1827-B, 33 p.

- Hingston, F. 1981. "A review on anion adsorption". In Anderson, M. and A. Rubin (Editors). 1981. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Ann Arbor Science, pp. 51-89.
- Hingston, F., A. Posner, and J. Quirk. 1974. "Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces". Journal of Soil Science 25, N° 1, pp. 16-26.
- Hodge, H. and F. Smith. 1965. Fluorine Chemistry, Volumen IV". Academic Press, 789 p.
- Krishnamachari, K. 1977. "Some new aspects of fluorosis in South India. A new approach to prevent the problem". Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences, pp. 519-529.
- Marion, G., D. Hendricks, G. Dutt, and W. Fuller. 1976. "Aluminum and silica solubility in soils". Soil Science 121, N° 2, pp. 76-84.
- Morey, G., R. Fournier, and J. Rowe. 1962. "The solubility of quartz in the temperature interval from 25 °C to 300 °C". Geochimica et Cosmochimica Acta 26, pp. 1029-1043.
- Orion Research, Inc. 1973. Instruction manual. Fluoride electrodes models 96-09 and 94-09. Orion Res., Inc., 28
- Rahamatulla, Md. 1977. "Dental fluorosis as a dental health problem". Proceedings of the 1974 Symposium on Fluorosis, Indian Academy of Geosciences, pp. 487-495.
- Roberson, C. and R. Barnes. 1978. "Stability of fluoride complex with silica and its distribution in natural water systems". Chemical Geology 21, pp. 239-256.
- Simunek, J., M. Th. van Genuchten, M. Sejna, N. Toride, and F. J. Leij, 1999. "The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation". Versions 1.0 and 2.0, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 32p.
- Stumm, W. and J. J. Morgan. 1981. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. John Wiley and Sons, New York, New York.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1979. Methods for chemical analysis of water and wastes, 1978. Env. Mon. and Support Lab., Office Res. and Develop., 441 p.
- Usunoff, E. 1993. "Aspectos prácticos de experimentos con columnas de laboratorio". CICPBA, Situación Ambiental de la Provincia de Buenos Aires, III(24):21-33.
- van Genuchten, M. Th. 1981. "Non-equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments". U.S. Salinity Lab. Research Report 119, 88 p.