

# Estudio del origen de la composición química del agua del acuífero Pampeano en la cuenca del arroyo del Azul (Buenos Aires)

María Emilia Zabala<sup>1,2</sup>, Marisol Manzano<sup>3</sup> y Luis Vives<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo Jorge Usunoff". Av. República Italia 780, 7300 Azul, Provincia Buenos Aires, Argentina. Tel. +54 2281 432666.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

<sup>3</sup> Escuela de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos y de Ingeniería de Minas, Universidad Politécnica de Cartagena, Pº de Alfonso XIII 52, E-30203 Cartagena, España. (marisol.manzano@upct.es)

Mail de contacto: mzabala@faa.unicen.edu.ar

## RESUMEN

Se ha estudiado la composición química del acuífero Pampeano subyacente a la cuenca del arroyo del Azul y el origen de la misma. La metodología utilizada fue: identificación de las fuentes potenciales de solutos; estudio de las características químicas del aporte atmosférico y de las aguas subterráneas; deducción de los procesos físicos y químicos potenciales que originan la composición química del agua subterránea; planteo de un modelo hidrogeoquímico conceptual y su validación mediante modelación numérica. La mayoría de las muestras procede de la red de monitoreo del Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA), que consiste en 45 emplazamientos con un sondeo freático (3 a 10 m) y otro de 30 m. La salinidad del agua subterránea aumenta de SO a NE, en coincidencia con la dirección principal del flujo a ambas profundidades. Los procesos más plausibles para explicar la composición química del agua subterránea y su evolución espacial son: durante la recarga en cuenca alta: evapoconcentración del agua de lluvia, disolución de CO<sub>2</sub>, de carbonatos, de anortita, albita y alguna variedad de cuarzo, intercambio iónico con liberación de Na<sup>+</sup> y precipitación de montmorillonita-Ca; durante el flujo horizontal a 30 m: disolución de anortita, intercambio iónico con liberación de Na<sup>+</sup> y precipitación de montmorillonita-Ca. Además, a 30 m hay aporte local de Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que implica la existencia de flujos verticales desde niveles someros, posiblemente la entrada de agua superficial por el espacio anular en épocas de anegamiento.

**Palabras clave:** cuenca del arroyo del Azul, agua subterránea, composición química, acuífero Pampeano.

## ABSTRACT

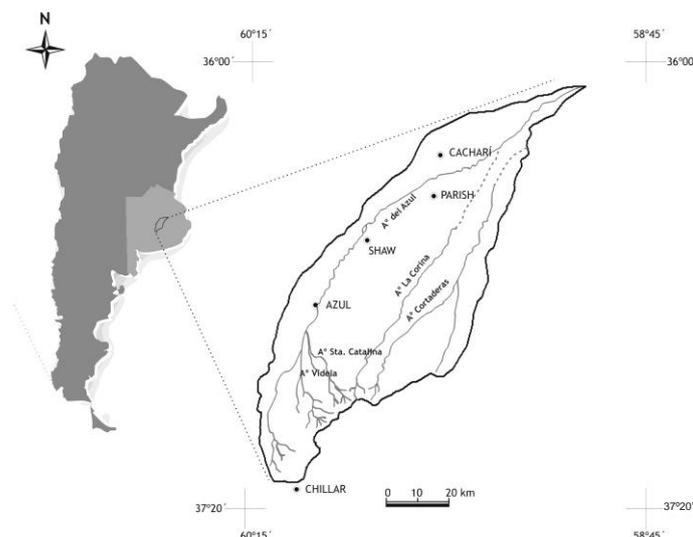
The chemical composition of the Pampeano aquifer underlying the arroyo del Azul basin and its origin have been studied. The methodology involved identification and characterization of potential sources, study of atmospheric supply and groundwater chemical and isotopic characteristics, deduction of potential physical and chemical processes that produce the observed chemical composition of groundwater, development of a hydrogeochemical conceptual model and its validation by numerical modeling. Most of the groundwater data come from a monitoring network of the Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA) which consists in 45 sites with a water-table borehole (3 to 10 m depth) and a 30 m depth one. Groundwater salinity increases from SW to NE, following the main flow direction at both depths. The most plausible processes to explain the chemical composition of groundwater and its regional evolution are: during recharge in the upper basin: evapo-concentration of rain water, dissolution of CO<sub>2</sub>, carbonates, anortite, albite and quartz, ion exchange releasing Na<sup>+</sup> and Ca-montmorillonite precipitation; during horizontal flow at 30 m depth: anortite dissolution, Na<sup>+</sup> release by ion exchange and Ca-montmorillonite precipitation. At 30 m depth there is also local supply of Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, which implies the existence of vertical flow from shallow layers, probably as surface water entering the boreholes annular space during flooding.

**Keywords:** arroyo del Azul basin, groundwater, chemical composition, Pampeano aquifer.

# 1 INTRODUCCIÓN

La zona de estudio comprende al acuífero Pampeano que subyace al Partido de Azul (cuenca del arroyo del Azul-CAA). La CAA abarca un área de más de 6000 km<sup>2</sup> en el centro de la provincia de Buenos Aires, forma parte de la cuenca del río Salado y posee las particularidades hidrológicas típicas de un ambiente de llanura (Fig. 1). La distribución de la precipitación anual en la CAA no es uniforme, se producen más lluvias al N de la cuenca que al S. La precipitación media anual en Azul (estación Azul del Servicio Meteorológico Nacional) para el período 1901-2012 fue de 914 mm. El arroyo del Azul es el principal curso de agua superficial. Nace en las sierras de Tandilia (S), escurre en dirección NE y descarga al Canal 11. Sus principales afluentes son los arroyos Videla y Santa Catalina. Otros cursos presentes son los arroyos La Corina y Cortaderas; son cuerpos de agua intermitentes que escurren en forma casi paralela al arroyo del Azul y en épocas secas desaparecen en la llanura. En los sectores medio y bajo de la cuenca abundan los cuerpos lagunares intermitentes los cuales, en períodos de grandes lluvias, se activan y se interconectan.

Los principales usos del suelo son: la actividad ganadera (57 %, más intensa en cuenca baja), la actividad agrícola (38 %; más intensa en cuenca alta) y la actividad minera (5 %; exclusivamente en cuenca alta). El agua utilizada para estas actividades es de origen subterráneo. El clima, los suelos y la ubicación de este sector contribuyen a que políticamente se fomente la inversión en proyectos relacionados con el agro y la minería, actividades que pueden afectar la calidad química del recurso hídrico. Conocer la composición química del acuífero a escala regional y el origen de la misma permitiría poder establecer en el futuro planes y estrategias que permitan prevenir, controlar y, en el caso de que sea necesario, corregir el deterioro de la calidad química del acuífero, situación que ya se observa en algunos sectores, singularmente en la parte baja.



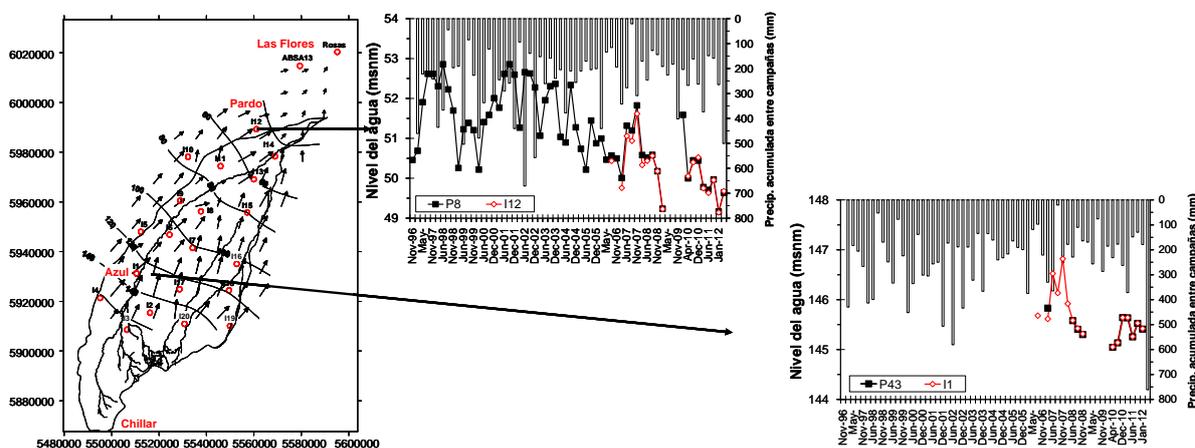
**Figura 1** - Ubicación de la cuenca del arroyo del Azul (Buenos Aires), Argentina.

El objetivo de este estudio es conocer la composición química del acuífero a escala regional y el origen de la misma.

## *Geología e hidrogeología*

Desde el sector serrano (S) hasta unos pocos kilómetros al N de Azul el perfil geológico vertical se compone por los sedimentos de las formaciones Pampeano y Postpampeano sobre el basamento cristalino. Desde aquí hacia el N (hasta Pardo), debajo de la Fm Pampeano subyacen las formaciones Puelches y Paraná. El máximo espesor de la Fm Pampeano en este sector es de unos 90 m (Weinzettel, 2009). Esta formación se compone de una gradación de arenas limosas a limos arenosos con cantidades subordinadas de arcilla, de origen eólico. La Fm Postpampeano aflora en casi toda la cuenca y está constituida por arenas limosas y limos arenosos de origen eólico. Estos materiales presentan una notable anisotropía vertical y horizontal debido a la alternancia de niveles arcillosos y de tosca entre el material limoso (Zabala et al., 2006).

El sentido general del flujo del agua subterránea a 30 m es hacia el NE (Fig. 2), coincidiendo con el de la escorrentía superficial y con la pendiente topográfica regional (Zabala, 2013). Aunque no se muestra, entre los 3 y 10 m de profundidad el flujo también va hacia el NE. Los gradientes hidráulicos verticales entre los 3 y los 30 m son muy pequeños (Fig. 2), lo que sugiere que el agua se mueve de forma preferentemente horizontal. En el ambiente interserrano los gradientes son superiores a 2 m/km y el flujo es convergente hacia los arroyos; en el ambiente llano, al N de Azul la piezometría es plana y los gradientes del orden de 1 m/km (Sala et al., 1987), indicando que el agua se mueve muy lentamente.



**Figura 2** – Izquierda: Piezometría (msnm) de las aguas a 30 m de profundidad. Derecha: Hidrogramas de nivel a dos profundidades (P8: 5 m, P43: 10 m; I12, I1: 30 m) en dos lugares representativos de cuenca media y cuenca baja.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha estudiado la composición química del agua subterránea y su origen a tres rangos de profundidades, de las cuales se cuenta con información química: entre 3 y 10 m, entre 10 y 20 m y entre 20 y 30 m. Los datos provienen en su mayor parte de piezómetros de la red de observación del IHLLA, pero también de algunos pozos que no pertenecen a esta red y que poseen profundidades similares a la de estos piezómetros.

Dado que no se han observado variaciones temporales apreciables en la composición química del agua subterránea, una buena parte del estudio se ha realizado integrando análisis químicos correspondientes a las campañas de junio de 2011, septiembre/octubre de 2011 y mayo de 2012, debido a que en esas fechas se dispone de mayor cobertura espacial de información. Los análisis químicos utilizados poseen un error de balance iónico <10 %, valor algo elevado pero que se ha considerado aceptable.

La metodología del estudio ha consistido en los siguientes pasos:

1. Identificación y caracterización química de las principales fuentes de solutos al agua subterránea. En cualquier lugar del planeta estas fuentes son: 1) deposición atmosférica (seca y húmeda); 2) gases y minerales en el subsuelo; 3) actividad antrópica; 4) posible mezcla de aguas subterráneas recargadas en distintas zonas. El aporte atmosférico se ha caracterizado empíricamente, muestreando y analizando la lluvia junto con el aporte atmosférico seco. Las fuentes litológicas se han caracterizado realizando análisis de la matriz sólida (mineralogía, capacidad de cambio). Para conocer las posibles fuente antrópicas de solutos se ha realizado un inventario de las actividades que se realizan en la cuenca. La posible existencia de mezclas se ha deducido a partir del estudio hidroquímico.

2. Identificación de los principales procesos físicos y químicos que contribuyen a la composición química de las aguas subterráneas durante la infiltración y el flujo del agua por el acuífero. Se han deducido estudiando las características de la matriz sólida y del agua subterránea a distintas profundidades: tipos químicos de aguas y su distribución espacial a cada rango de profundidad; variación espacial de las concentraciones, del valor de ciertas relaciones

iónicas y de índices de saturación mineral; diagramas de estabilidad mineral y balances de masas a lo largo de líneas de flujo. El estudio del origen de la salinidad y de la contaminación se ha apoyado con el estudio de la relación Cl/Br.

3. Propuesta de modelos hidrogeoquímicos conceptuales para explicar los procesos que ocurren durante la recarga por la zona no saturada en cuenca alta (considerando representativo el emplazamiento del P31) y durante el flujo a 30 m de profundidad entre cuenca alta y cuenca media (considerando representativos de las condiciones generales a los piezómetros I3 y I15). La factibilidad termodinámica de los modelos se ha contrastado mediante modelación inversa del balance de masas con el código PHREEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 1999).

Con respecto a los materiales utilizados:

La fase sólida se ha caracterizado mediante análisis mineralógicos, texturales, de contenido de carbonatos, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y de cationes intercambiables en 15 muestras provenientes de los primeros 30 m del acuífero Pampeano. Las muestras se recolectaron durante la perforación de los piezómetros de 30 m del IHLLA.

Para caracterizar el aporte atmosférico de solutos en la CAA, entre febrero y marzo de 2010 se instalaron 3 muestreadores de agua de lluvia en Chillar (cuenca alta, Establecimiento El Cerro-LY), Azul (cuenca media, Campus de la Universidad Nacional del Centro de la provincia de Buenos Aires-IHLLA) y Cacharí (cuenca baja, Establecimiento La Madrugada-LM). Por problemas técnicos el muestreador ubicado en El Cerro fue reubicado en septiembre de 2011 en el Establecimiento La Germania-LG, a 16 km del emplazamiento anterior. La ubicación de las estaciones se decidió teniendo en cuenta la distribución espacial de las precipitaciones.

Las muestras de lluvia se recolectaron mensualmente pero los análisis físico-químico se realizaron sobre muestras integradas semestrales. En este estudio se han utilizado 7 análisis físico-químicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , CE, pH, SDT, alcalinidad y dureza) para cada estación. Desde febrero de 2010 a agosto de 2012 los análisis químicos han sido realizados por el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR); a partir de esta fecha los hizo el laboratorio químico del IHLLA.

Para la caracterización del agua subterránea se han tomado muestras en los piezómetros de la red del IHLLA y también en pozos de abastecimiento de establecimientos particulares y en un pozo de explotación, estos últimos ubicados fuera de la CAA. El IHLLA cuenta con una red de monitoreo de agua subterránea compuesta por 65 perforaciones ubicadas en 45 emplazamientos. En los 45 emplazamientos hay un piezómetro de entre 3-10 m de profundidad y en 20 de ellos hay, además, un piezómetro de 30 m. La red de freáticos (3-10 m) se comenzó a muestrear en 1996. Los piezómetros de 30 m y los piezómetros de 10 m (P12B, P19B, P42, P43 y P44) se perforaron y comenzaron a muestrear en 2006. Hasta mayo de 2012 se cuenta con un total de 57 análisis químicos por piezómetro para la red de 3-10 m, y con 16 análisis químicos por cada piezómetro para los de 10 y 30 m. En los muestreos de junio de 2011, septiembre/octubre de 2011 y mayo de 2012 se incorporaron al muestreo 21 perforaciones no pertenecientes a la red del IHLLA, con profundidades variables entre 5 y 30 m y ubicadas fuera del límite de la CAA. De estos pozos se tienen entre 1 y 3 análisis químicos.

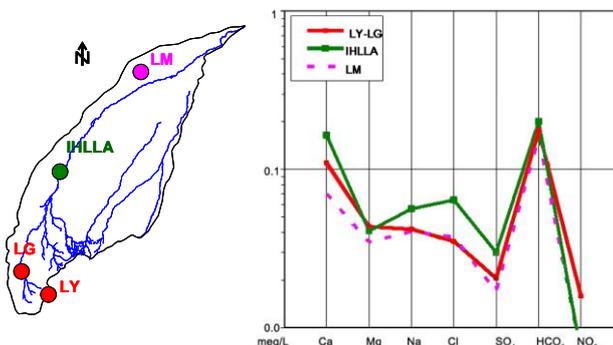
Los análisis físico-químicos han sido realizados en el IHLLA. Las determinaciones de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$  fueron realizadas en el Instituto Geológico Minero de España (IGME).

### **3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS FUENTES POTENCIALES DE SOLUTOS PARA EL AGUA SUBTERRÁNEA**

#### **3.1 Deposición atmosférica (seca y húmeda)**

Con los datos químicos y la cantidad de lluvia medida en cada periodo analizado se ha calculado la composición media anual ponderada del agua de lluvia. En la Fig. 3 se presentan las composiciones químicas medias de todo el periodo muestreado (marzo 2010 a febrero de 2013) en cada estación. Las lluvias de las estaciones LY-LG y LM tienen composiciones medias muy similares, mientras que la lluvia de la estación IHLLA se diferencia por un mayor contenido de Cl<sup>-</sup>,

Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup>. La estación IHLLA se ubica dentro del campus universitario de Azul, en las afueras de la ciudad, y se halla rodeado de caminos de tierra por los que circulan vehículos, por lo que las diferencias de composición se atribuyen al aporte de solutos de origen antrópico producto de la actividad urbana y al polvo que genera la circulación de vehículos.



**Figura 3** - Diagrama de Schoeller-Berkaloff modificado de las concentraciones medias ponderadas del agua de lluvia en las estaciones LY-LG, IHLLA y LM.

### 3.2 Actividad antrópica

La mayor parte de la zona de estudio coincide prácticamente con los límites políticos del Partido de Azul y sólo algunos pozos muestreados se ubican fuera de este límite. En el sector S del Partido se practica de forma intensa la actividad agrícola y en algunos sectores puntuales la actividad minera; en el sector central la actividad es mixta, zona agrícola-ganadera y de aquí hacia el N la actividad dominante es la ganadería, principalmente extensiva.

### 3.3 Mineralogía y capacidad de intercambio iónico

Los análisis mineralógicos, de CIC, cationes intercambiables y calcimetría se han realizado en 6 muestras de los primeros 11 m del terreno y en 9 muestras ubicadas entre 20 y 32 m, todas ellas ubicadas en distintos sectores de la cuenca. A ambas profundidades y en mayor o menor proporción se han identificado minerales reactivos, como la calcita, y poco reactivos como cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y cristobalita. En la fracción arcilla dominan la illita, esmectita y arcillas interestratificadas irregulares de tipo illita-esmectita. El contenido de calcita oscila entre 34 % y 44 %. Los contenidos de dolomita son considerablemente menores que los de calcita y oscilan entre 0,16 % y 7,93 % (los % son respecto al peso en gramos de la muestra).

En los primeros 11 m los valores de CIC oscilan entre 10 y 27 cmol/kg y aumentan hacia el NE (cuenca baja). Entre los 20 y 32 m los valores de CIC son mayores, oscilando entre 24 y 38 cmol/kg y sugiriendo la presencia a esta profundidad de materiales más arcillosos, por lo que es de esperar que a esta profundidad el intercambio iónico sea más relevante. A ambos rangos de profundidad el K<sup>+</sup> intercambiable es minoritario (2-3 cmol/kg) y prácticamente no cambia espacialmente. Los contenidos de Na<sup>+</sup> intercambiable son reducidos en general, con valores de 1 a 7 cmol/kg entre los 3 y los 11 m y de 1 a 11 cmol/kg entre los 20 y los 32 m, aumentando en cuenca baja a ambos rangos de profundidad.

En todas las muestras el valor de la CIC es menor que la suma de los valores de los cationes intercambiables y el Ca<sup>2+</sup> y el Mg<sup>2+</sup> constituyen los iones intercambiables más abundantes. En el medio sólido hay minerales carbonatados, por lo que es probable que una parte del Ca<sup>2+</sup> y del Mg<sup>2+</sup> valorados como de cambio procedan de la disolución de carbonatos.

### 3.4 Mezcla de aguas recargadas en distintas zonas de la cuenca

El modelo conceptual de flujo sugiere que, en los niveles someros, el agua se recarga en toda la CAA y fluye lateralmente hacia el N-NE. A los 30 m, el agua se recargaría fundamentalmente en cuenca alta, donde el espesor de sedimentos es menor, y fluiría hacia el N-NE sin que el agua de recarga local que se incorpora al acuífero en el resto de la cuenca llegue hasta esa profundidad. Sin embargo, como se ve más adelante el presente estudio sugiere que, al menos localmente, hay mezcla de agua recargada en cuenca alta-media y agua recargada (o quizás infiltrada por el

espacio anular de las entubaciones) localmente en sectores medios y bajos de la CAA.

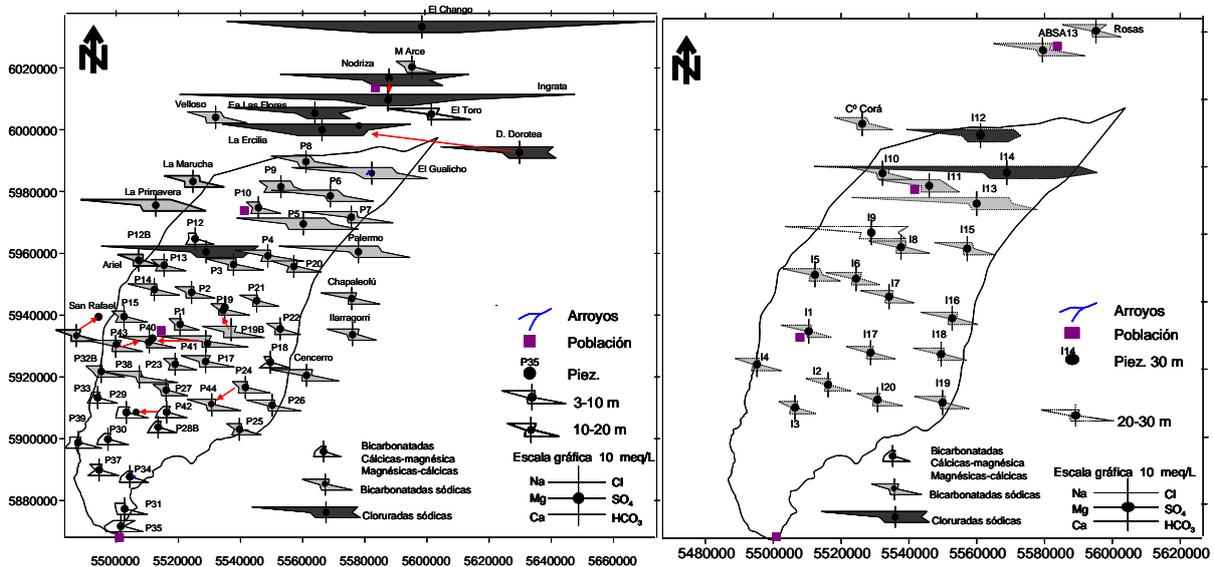
#### 4 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ISOTÓPICAS DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS Y ORIGEN DE LAS MISMAS

*Tipos químicos de aguas, distribución espacial y posible origen*

En la Fig. 4 se presentan los diagramas de Stiff modificados de las aguas subterráneas para distintos rangos de profundidades: 3-10, 10-20 y 20-30 m. Según Zabala (2013) los tipos químicos de aguas y el posible origen de los mismos son:

- Aguas subterráneas entre 3 y 20 m de profundidad: en la mayoría de los piezómetros ubicados en la cabecera de la cuenca los contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  son mayores a los de  $\text{Na}^+$ , lo que sugiere la existencia de fuentes de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  próximas a este sector, muy probablemente los carbonatos de la Sierra de Olavarría. En el sector medio de la cuenca y hacia el N la mayoría de las aguas son bicarbonatadas sódicas, y en ellas se observa un exceso de  $\text{Na}^+$  respecto a  $\text{Cl}^-$  y un déficit de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  respecto a  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . El exceso de  $\text{Na}^+$  puede deberse a la disolución de plagioclasas sódicas, al intercambio iónico o a la combinación de ambos procesos. Como resultado de la adsorción de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  las aguas se subsaturan en calcita y aumentan su capacidad para disolver carbonatos e incorporar  $\text{HCO}_3^-$  a la solución, haciendo que éste sea el anión dominante. Esta es la situación dominante en estas aguas, si bien la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico también contribuye al  $\text{HCO}_3^-$ .

En el tercio N de la CAA aparecen aguas de tipo clorurado-sódico que presentan prácticamente las mismas proporciones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ . Los procesos potenciales que pueden producir que estas proporciones sean similares son: 1) disolución de halita, mineral no hallado en los análisis mineralógicos, aunque no se descarta su presencia en los niveles superiores del terreno (no se cuenta con análisis de la zona no saturada); 2) salinización progresiva del agua subterránea por efecto acumulativo de la evapoconcentración y por aumento del tiempo de permanencia; 3) mezcla con agua de origen marino (si bien en el límite N de la CAA a los 150 m de profundidad se encuentra el techo de la Fm Paraná, de origen marino, no es verosímil que haya transporte ascendente de sales hasta niveles tan someros); 4) contaminación por aguas residuales (domésticas o agropecuarias).



**Figura 4** – Izquierda: Diagramas de Stiff modificados para las aguas de 3 a 10 m y de 10 a 20 m. Derecha: Idem para las aguas de 20 a 30 m.

- Aguas muestreadas entre 20 y 30 m: tienen los mismos tipos químicos que las más someras y su distribución espacial es similar. En principio se pensó que los procesos que dan lugar a su composición serían los mismos que para las aguas someras, con excepción de la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de la contaminación por aguas residuales en cuenca baja, pero el estudio ha mostrado que estos procesos también afectan a la composición de las aguas a 30 m.

## Origen de la salinidad y procesos de contaminación según la relación Cl/Br

El estudio del origen de la salinidad y de los procesos de contaminación del agua subterránea se abordó mediante el uso de la relación molar Cl/Br (Fig. 5). Como referencia para interpretar la salinidad de las aguas se ha utilizado el trabajo de Alcalá y Custodio (2008), que recopila los valores característicos de aguas cuyo Cl procede de todas las fuentes posibles conocidas.

En la Fig. 5 se observa que las muestras ubicadas en los sectores medio y bajo de la cuenca y con contenidos de Cl<sup>-</sup> mayores a 100 mg/L, tienen valores de Cl<sup>-</sup> y de la relación Cl/Br atribuibles a contaminación con aguas residuales (de origen agrícola, procedentes de basuras y residuos sólidos y de aguas residuales domésticas y/o ganaderas). Estas aguas proceden de pozos/piezómetros ubicados en cuenca baja, donde abundan los bajos inundables y la actividad ganadera. Una hipótesis verosímil es que en época húmeda, cuando hay anegamiento, el agua superficial contaminada ingresa a las perforaciones a través del espacio anular. Si este proceso ocurre con frecuencia, puede ocasionar la contaminación de volúmenes relevantes de acuífero en el entorno de las perforaciones.

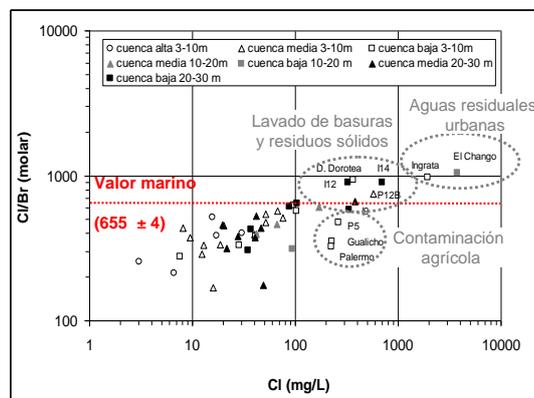


Figura 5 - Cl/Br (molar) vs. Cl<sup>-</sup> en las aguas muestreadas de 3 a 10 m, de 10 a 20 m y de 20 a 30 m.

## 5 MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEPTUAL

A partir de la integración y estudio de toda la información disponible, se propuso un modelo hidrogeoquímico conceptual para explicar cuales son las principales fuentes y las reacciones que incorporan solutos al agua subterránea en los primeros 30 m del acuífero Pampeano (Tabla 1).

Tabla 1 – Modelo hidroquímico conceptual: principales fuentes de solutos y procesos de incorporación al agua subterránea en los primeros 30 m del acuífero Pampeano en la CAA.

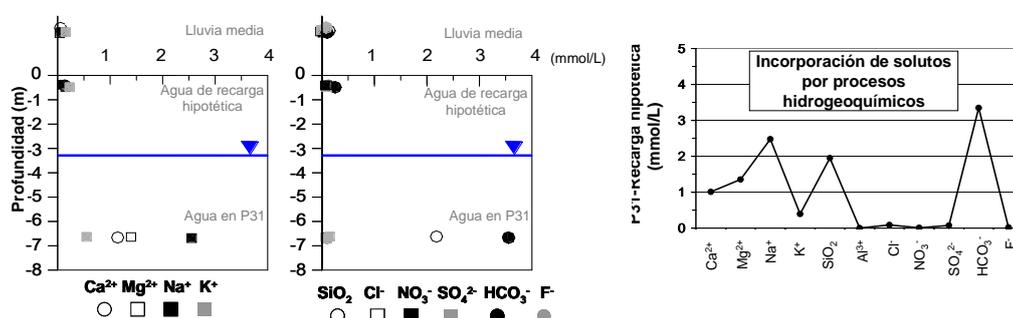
FUENTES DE SOLUTOS	PROCESOS
1. Aporte atmosférico	1. Concentración del agua de lluvia antes y/o durante la infiltración debido a evapotranspiración.
2. CO <sub>2</sub> edáfico	2. Disolución de CO <sub>2</sub> durante la infiltración.
3. Carbonatos sólidos	3. Disolución de calcita y dolomita.
4. Silicatos	4. Disolución de silicatos de Mg (píroxenos, hornblenda, biotita). Disolución incongruente de feldespatos potásico, anortita y albita.
5. Arcillas	5. Intercambio iónico de ablandamiento.
6. Actividad agrícola	6. Incorporación de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y K <sup>+</sup> .
7. Actividad agropecuaria	7. Incorporación de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> .
8. Actividad doméstica	8. Contaminación variada (Cl <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ...).

Para contrastar la posibilidad de que las reacciones de la Tabla 1 puedan estar ocurriendo, así como la magnitud relativa de cada una de ellas, se han planteado y simulado dos modelos hidrogeoquímicos que se consideran representativos de situaciones muy comunes en la CAA:

- 1) En el modelo 1 se contrastan las reacciones que se considera pueden estar ocurriendo durante la recarga en cuenca alta. Se han modelado las posibles reacciones responsables de las diferencias de composición entre el agua de recarga de esa zona y del agua subterránea somera en el piezómetro P31 (Fig. 4 izquierda).

- 2) En el modelo 2 se contrastan las reacciones que se considera pueden estar ocurriendo a lo largo de una línea de flujo horizontal regional a 30 m de profundidad. Se han modelado las posibles reacciones responsables de las diferencias de composición entre las aguas de los piezómetros I3 e I15 (Fig. 4 derecha), representativos del conjunto de la zona.

Para contrastar el modelo 1 se han seguido los siguientes pasos: 1- Se calculó la composición química hipotética que tendría el agua de recarga en el P31 (Fig. 4 izquierda) como consecuencia de la concentración por evapotranspiración del agua de lluvia infiltrada. Se usó el agua de lluvia media de la estación LY-LG y el factor de evapoconcentración local ( $FC = Cl_p \text{ LY-LG} / Cl_p \text{ P31}$ ). 2- Se realizó un balance de masas (Fig. 6) entre la composición química del agua de recarga hipotética y la del agua de recarga real muestreada en P31 (en junio de 2011, representativa de todas las que se tienen de ese punto). 3- Los déficit y excesos de solutos identificados entre ambas aguas se asociaron a procesos concretos de los propuestos en el modelo hidrogeoquímico conceptual. 4- La factibilidad termodinámica de los procesos hidrogeoquímicos seleccionados se contrastó con modelación con el código PHREEQC 3.0.



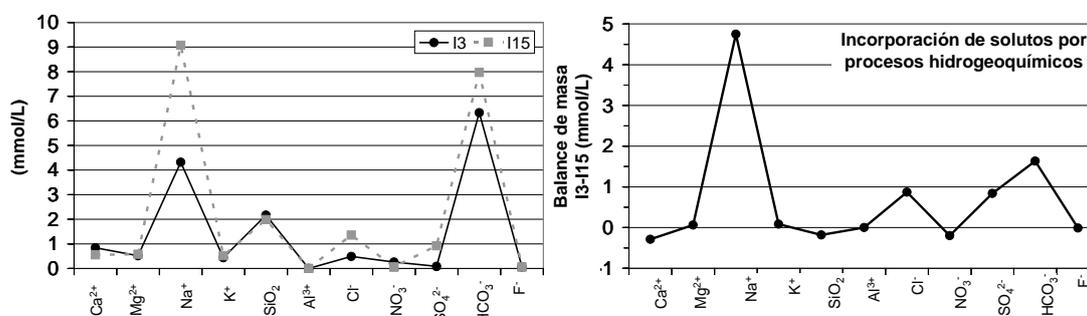
**Figura 6** – Izquierda: Composición del agua de lluvia media en LY-LG, del agua del punto P31 (con filtro entre 5,6 y 6,6 m) y del agua de recarga hipotética calculada por efecto de la evapotranspiración (concentraciones en mmol/L). Derecha: Masas de soluto incorporadas al agua de recarga real (P31) por procesos hidrogeoquímicos.

No se disponía de datos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}$  en lluvia. El valor de  $\text{SiO}_2$  fue tomado de Martínez et al. (2011) y el del  $\text{Al}$  se propuso igual a  $0,1 \mu\text{g/L}$  en coherencia con los valores medidos en aguas subterráneas muy someras de acuíferos silíceos (Edmunds y Shand, 2008). No se consideraron reacciones con minerales silicatados magnésicos dado que no se encuentran incluidos en la base de dato de PHREEQC y se ha buscado simplificar la modelación, aunque esta omisión puede inducir falsas conclusiones. El balance de masa (Fig. 6) indica que durante la recarga hay aporte al agua de todos los solutos considerados. Esto es lógico, ya que el agua de lluvia hipotética se encuentra subsaturada en todas las especies químicas presentes, según lo indican los índices de saturación mineral (IS) calculados. Por tanto, además de concentración por evaporación (como lo indica el FC) hay aportes de solutos por otras fuentes. El agua del P31 está saturada en todos los minerales, en teoría todos los procesos de disolución mineral pueden ocurrir. De esta figura se deduce que la incorporación de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{F}^-$  no es relevante, mientras que la incorporación de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SiO}_2$  sí es importante.

En coherencia con la información disponible y con el modelo conceptual propuesto se han impuesto las siguientes reacciones: disolución de  $\text{CO}_2$ , calcita, cuarzo (u otro mineral similar), anortita y albita, y precipitación de caolinita y montmorillonita cálcica. De los 79 modelos termodinámicamente factibles se ha seleccionado para mostrar el que resultó ser más coherente con la información existente. Por lo que, los cambios de la composición química que ocurren durante la recarga en cuenca alta se pueden explicar por los siguientes procesos principales: evapoconcentración, disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico ( $1,76 \text{ E-}03 \text{ mmol/kg}$ ), disolución de dolomita ( $1,19\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ , y posiblemente calcita), disolución de anortita ( $1,36\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ ), intercambio iónico de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución ( $-1,24\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ ) por  $\text{Na}^+$  adsorbido ( $2,48\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ ), precipitación de montmorillonita cálcica ( $-1,92\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ ) y disolución de cuarzo ( $2,95\text{E-}03 \text{ mmol/kg}$ ). Esto no significa que no puedan ocurrir otros procesos, como disolución de silicatos de  $\text{Mg}$  y de albita, entre otros.

Para contrastar el modelo 2 se han seguido los mismos pasos que para el modelo 1. Se realizó un balance de masas entre la composición química del agua de los piezómetros de 30 m, I3, situado justo donde el acuífero comienza a ganar espesor y aguas arriba de una hipotética línea de flujo horizontal, e I15, situado en cuenca baja y aguas debajo de la misma línea de flujo (Fig. 4 derecha). Los análisis usados corresponden al muestreo de junio de 2011, si bien no hay cambios temporales.

Del balance de masa realizado entre las aguas de los piezómetros I3 e I15 (Fig. 7) se deduce que hay un considerable aporte al agua de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  y, en menor medida de  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , mientras que hay salida de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{SiO}_2$ . Los IS mineral (que no se muestran) indican que ambas aguas están saturadas en albita, montmorillonita cálcica, caolinita, illita, feldespato potásico y mica potásica. Por tanto, no es probable que la albita sea la fuente del  $\text{Na}^+$ , pero sí el intercambio iónico de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución por  $\text{Na}^+$  adsorbido. Este proceso además justificaría la disminución del contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  entre ambos piezómetros. El aumento de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  sin que existan fuentes litológicas que lo justifiquen sugiere que, bien entre ambas perforaciones, o bien localmente donde está ubicado el I15, hay aportes verticales de agua y sales, posiblemente desde niveles más someros. La disminución de  $\text{NO}_3^-$  se puede justificar por procesos de reducción, hipótesis muy plausible ya que en la zona donde está el piezómetro I15 existen condiciones para ello (abundancia de finos y de materia orgánica; es una zona anegable).



**Figura 7** - Izquierda: Composición de las aguas de los piezómetros I3 (cuenca alta) e I15 (cuenca baja), ambos con filtros entre 25 y 30 m. Concentraciones en mmol/L. Derecha: Masas de soluto incorporados al agua del piezómetro I15 por procesos hidrogeoquímicos y posiblemente por mezcla.

En coherencia con la información disponible y con el modelo conceptual establecido, en la modelación con PHREEQC se han impuesto las siguientes reacciones: disolución de anortita y precipitación de caolinita y de montmorillonita cálcica. De los 53 modelos termodinámicamente factibles obtenidos se ha seleccionado para mostrar el que resultó ser más coherente con la información disponible. Como principales procesos este modelo contempla el intercambio iónico de  $\text{Ca}^{2+}$  en solución ( $-1,47\text{E}-03$  mmol/kg) por  $\text{Na}^+$  adsorbido ( $2,94\text{E}-03$  mmol/kg), la disolución de anortita ( $1,35\text{E}-03$  mmol/kg) y la formación de montmorillonita cálcica ( $-1,02\text{E}-03$  mmol/kg). Sin embargo este modelo no justifica los balances de masa reales entre las aguas de ambos piezómetros. Por ejemplo, el incremento de  $\text{Na}^+$  observado en el piezómetro I15 es de 4,75 mmol/L, y si se acepta que no hay disolución de albita y la única fuente de  $\text{Na}^+$  es el intercambio, éste debe ser igual a ese valor. Es decir, parece que hay otra fuente de  $\text{Na}^+$ , posiblemente no litológica. Asimismo, este modelo no justifica el aumento de  $\text{Cl}^-$  y de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el I15. Para explicar las relevantes diferencias de estas dos especies, y también de  $\text{Na}^+$  (en caso de no ocurrir disolución de albita) es necesario recurrir al aporte de solutos por flujo vertical desde niveles más someros, es decir a la mezcla de aguas recargadas en distintas zonas.

## 6 CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes de este trabajo son:

- En los 30 m superiores del acuífero el sentido general del flujo subterráneo es hacia el NE, coincidiendo con el sentido de la escorrentía superficial y con la pendiente topográfica regional; el agua subterránea se mueve de forma preferentemente horizontal y muy lentamente. De existir gradientes hidráulicos verticales en algunos sectores de la cuenca, estos no serían significativos.

- La salinidad del agua subterránea en la CAA aumenta de SO a NE, en coincidencia con la dirección principal del flujo.

- En los sectores de cuenca alta y media las aguas freáticas son de tipo bicarbonatado-cálcico/magnésico y en el sector medio son bicarbonatadas sódicas. Hacia el N las aguas aumentan de salinidad, lo cual se atribuye principalmente a evapotranspiración (este sector es inundable). Más al N las aguas son de tipo Cl-Na y poseen una relación Cl/Br característica de contaminación por aguas residuales, probablemente de origen agropecuario. La contaminación contribuye notablemente a la salinidad de esas aguas.

- A los 30 m de profundidad la salinidad aumenta en dirección N, y ésta se atribuye principalmente a que el agua de recarga local es salina, a la posible entrada reiterada de agua superficial salina por el espacio anular de los piezómetros/pozos ubicados en zonas inundables y al lento desplazamiento del agua por el acuífero.

- Los balances de masa realizados y la modelación hidrogeoquímica de los mismos sugieren que los cambios de composición química que ocurren durante la recarga en cuenca alta se pueden explicar principalmente por: evapoconcentración, disolución de CO<sub>2</sub> edáfico, disolución de dolomita y anortita, intercambio iónico de Ca<sup>2+</sup> en solución por Na<sup>+</sup> adsorbido y precipitación de montmorillonita cálcica. Posiblemente también ocurra disolución de calcita y albita, dado que el agua de zona no saturada está subsaturada en ambos minerales. A los 30 m, y suponiendo la existencia de flujo principalmente horizontal, las diferencias de composición entre las aguas características de cuenca alta y cuenca media, representadas por los piezómetros I3 e I15, pueden justificarse por los siguientes procesos principales: intercambio iónico de Ca<sup>2+</sup> en solución por Na<sup>+</sup> adsorbido, disolución de anortita y formación de montmorillonita cálcica. Además, para explicar una parte del incremento del Na<sup>+</sup> y los incrementos totales de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el agua del punto I15 es necesario recurrir a procesos no hidrogeoquímicos, sino de transporte por flujo vertical, posiblemente local en el entorno del I15.

## REFERENCIAS

- Alcalá, F. J. y Custodio, E. 2008. Using Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359: 189-207.
- Edmunds, W.M., y Shand, P. 2008. *Natural groundwater quality*. Blackwell Publishing, 469 pp.
- Martínez, D.E.; Quiroz, O.M.; Dapeña, C.; Glok-Galli, M.; Massone, H.E. y Ferrante, A. 2011. Caracterización isotópica e hidroquímica de las precipitaciones en el sector sur de Tandilia. En: VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Calidad y Contaminación de Agua Subterránea Salta, Actas: 369-376. ISBN: 978-987-23936-7-0
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A. 1999. PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations. Disponible en: [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/). Accedido en: 01-03-12.
- Sala, J.M.; Kruse, E. y Agugliano, R. 1987. Investigación hidrogeológica de la Cuenca del Arroyo Azul, Provincia de Buenos Aires. CIC de la Provincia de Buenos Aires, Informe 37, 235 pp.
- Weinzettel, P., Varni, M., Zabala, M.E. y Dietrich, S. 2009. Diseño de pozos de muestreo en un sector de la cuenca baja del arroyo del Azul, prov. de Buenos Aires. En: VI Congreso Argentino de Hidrogeología, IV Seminario Hispanoamericano de temas actuales de la Hidrogeología. Aportes de la Hidrogeología al conocimiento de los Rec. Hídricos. Mariño, E. y Schulz, C (Eds.). Santa Rosa, La Pampa, Actas: 229-238.
- Zabala, M.E., Weinzettel, P. y Varni, M. 2006. Utilización de ensayos de pulso para la estimación de la conductividad hidráulica en la Cuenca del Arroyo del Azul, Provincia de Buenos Aires, Argentina. En: VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Asunción, Paraguay. Publicado en Memorias VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Actas: 95-96.
- Zabala, M. E. 2013. El origen de la composición química del acuífero freático en la cuenca del arroyo del Azul. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Universidad Nacional de Córdoba. 478 pp.