

2020, Volumen 5, Número 2: 475-485



Dossier

“Geoquímica y perspectiva ambiental de sistemas exógenos”

Editores invitados: Eleonora Carol & Carolina Tanjal

Variaciones geomorfológicas como condicionantes de la química del agua subterránea en el litoral del estuario medio del Río de la Plata

Marisol Melo¹ & Eleonora Carol^{2,3}

¹Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología, Universidad Nacional de Río Negro, Argentina. mmelo@unrn.edu.ar

²Centro de Investigaciones Geológicas, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina



Variaciones geomorfológicas como condicionantes de la química del agua subterránea en el litoral del estuario medio del Río de la Plata

Marisol Melo¹ & Eleonora Carol^{2,3}

¹Instituto de Investigación en Paleobiología y Geología, Universidad Nacional de Río Negro, Argentina. mmelo@unrn.edu.ar

²Centro de Investigaciones Geológicas, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

RESUMEN. El objetivo del trabajo es determinar los cambios en la química del agua subterránea y los procesos geoquímicos asociados en función de las variaciones geomorfológicas en el ámbito de la planicie costera del Río de la Plata en el sector litoral del estuario medio. Para ello se estableció una red de monitoreo que involucra puntos de muestreo de agua superficial y subterránea donde se determinó el contenido de iones mayoritarios, nitrato e isótopos estables de la molécula de agua. El contenido en isótopos ambientales registra, para el caso del agua subterránea, que el agua de lluvia infiltra sin previa evaporación y recarga al agua subterránea somera. Las muestras de agua superficial presentan porcentajes de evaporación menores al 10%. Estos bajos porcentajes pueden deberse a que el muestreo se realizó en un mes de excesos hídricos. En cuanto al contenido de iones mayoritarios se registran variaciones en función de la geomorfología. Así, la antigua llanura intermareal y la planicie con cordones de conchilla presentan facies que varían según la profundidad del muestreo entre bicarbonatada sódica y clorurada sódica. Estas variaciones estarían controladas por la composición original del agua meteórica y las reacciones químicas producto de la interacción con el sedimento. Particularmente, la química del agua subterránea de la marisma está regulada por los flujos mareales provenientes del Río de la Plata.

Palabras clave: *Hidrogeoquímica, Relaciones isotópicas e iónicas, Ambientes costeros*

ABSTRACT. **Geomorphological variations as conditioners of ground water chemistry in the middle Río de la Plata estuary.** The goal of this work was to determine changes in groundwater chemistry and associated geochemical processes as a function of geomorphological variations in the Río de la Plata coastal plain, within the littoral sector of the middle estuary. With this purpose, a monitoring network of groundwater and surface

water was established for determining major ions, nitrate, and stable water isotopes. Isotopic analyses indicate that rainwater infiltrates with no previous evaporation, recharging shallow groundwater, and that surface water exhibits less than 10% of evaporation. These low percentages of evaporation might be related to the fact that the sampling was carried out in a month of water surplus. The chemical composition of major ions records variations as a function of geomorphology. The ancient intertidal plain and the plain with shell ridges exhibit facies that vary between sodium bicarbonate and sodium chloride according to depth of sampling. These variations would be controlled by the composition of meteoric water and the chemical reactions resulting from its interaction with the sediment. The chemical composition of the marsh groundwater is controlled by tidal flows from the Río de la Plata.

Key words: *Hydrogeochemistry, Isotopic and ionic relationships, Coastal environments*

RESUMO. Variações geomorfológicas como determinantes da química das águas subterrâneas no litoral do estuário médio do Rio da Prata. O objetivo do trabalho é determinar as mudanças na química das águas subterrâneas e os processos geoquímicos associados em função das variações geomorfológicas, no âmbito da planície costeira do Rio da Prata no setor litoral do estuário médio. Para isso, foi estabelecida uma rede de monitoramento que envolve pontos de amostragem de águas superficiais e subterrâneas, onde foi determinado o conteúdo de íons majoritários, nitrato e isótopos estáveis da molécula de água. O conteúdo dos isótopos ambientais registra, no caso das águas subterrâneas, que a água da chuva infiltra sem evaporação prévia e recarrega as águas subterrâneas rasas. As amostras de águas superficiais mostram porcentagens de evaporação inferiores a 10%. Estas baixas porcentagens podem dever-se ao fato de que a amostragem foi realizada em um mês de excessos hídricos. Quanto ao conteúdo dos íons majoritários, foram registradas variações em função da geomorfologia. Assim, a antiga planície entremarés e a planície com cordões de conchas apresentam fácies que variam de acordo com a profundidade da amostragem entre contendo bicarbonato de sódio e cloreto de sódio. Estas variações seriam controladas pela composição original da água meteórica e pelas reações químicas resultantes da interação com o sedimento. Em particular, a química das águas subterrâneas da marisma é regulada pelos fluxos das marés provenientes do Rio da Prata.

Palavras-chave: *Hidrogeoquímica, Relações isotópicas e iônicas, Ambientes costeiros*

Introducción

Las planicies costeras son ambientes geohidrológicos donde pequeños cambios en las características geológicas, geomorfológicas y/o topográficas dan lugar a variaciones en los procesos geoquímicos que regulan la composición química del agua subterránea (Da Lio *et al.*, 2015). La planicie costera del Río de la Plata se desarrolla en la margen derecha del estuario, en el litoral noreste y este de la provincia de Buenos Aires (Cavallotto *et al.*, 2005). Dicha unidad está limitada por una llanura loessica y se compone de distintos depósitos litorales, lo que determina que existan variaciones geomorfológicas a lo largo del estuario. Particularmente, el área de estudio comprende el sector de planicie costera localizado en el litoral del partido de Magdalena y correspondiente a la cuenca baja de los arroyos Buñirigo y Juan Blanco (Fig. 1). En este ámbito se reconocen, dentro de la planicie costera, subambientes de antigua llanura intermareal, de planicie con cordones de conchilla y de marisma (Melo, 2019). La antigua llanura intermareal constituye la unidad más interna de la planicie costera y representa una antigua zona intermareal compuesta por sedimentos predominantemente arcillosos donde los antiguos canales de marea forman depresiones que acumulan agua en superficie. La planicie con cordones de conchilla es un ambiente formado por depósitos de cordones litorales compuestos principalmente por conchillas y arenas. Estos cordones constituyen geformas longitudinales de relieve positivo dispuestos en forma subparalela entre sí y a la costa actual, y separados por zonas deprimidas denominadas intercordones. La marisma, se extiende como una franja paralela al Río de la Plata que es inundada periódicamente por los flujos mareales y está compuesta por sedimentos arcillo limosos con sectores en donde dominan las arenas finas.

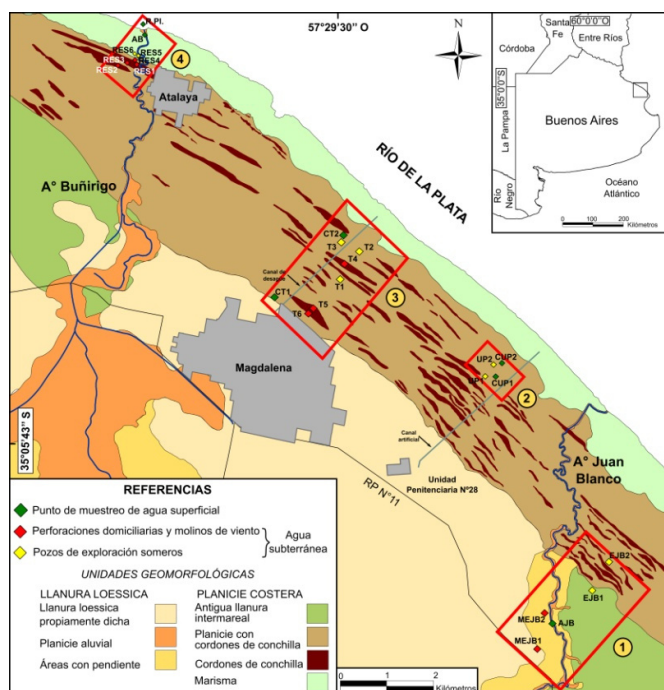


Figura 1. Ubicación del área de estudio y mapa geomorfológico. El recuadro rojo indica el área aproximada donde se ubica cada transecta estudiada y el número indica su nombre. (1) Establecimiento Juan Blanco. (2) Unidad Penitenciaria N° 28. (3) Estancia Villa Villabona. (4) Reserva Natural y Cultural El Saladero.

El objetivo del trabajo es determinar los cambios en la química del agua subterránea y los procesos geoquímicos asociados en función de las variaciones geomorfológicas reconocidas dentro del ámbito de la planicie costera del Río de la Plata en el sector litoral del estuario medio comprendido en el partido de Magdalena.

Materiales y métodos

La hidroquímica del agua superficial y subterránea somera se analizó con base en la confección de una red de monitoreo a partir de cuatro transectas, perpendiculares a la línea de costa, que involucran los distintos subambientes de la planicie costera. Las áreas para las transectas se seleccionaron a modo de abarcar distintas características geomorfológicas en base al análisis de la cartografía, imágenes satelitales de alta resolución (mosaico de imágenes satelitales de Google Earth™) y relevamientos de campo. De esta forma, las transectas se establecieron en cuatro sitios denominados Establecimiento Juan Blanco, Unidad Penitenciaria N° 28, Estancia Villa Villabona y Reserva Natural y Cultural El Saladero (Fig. 1).

A partir de los relevamientos de campo se identificaron los rasgos geomorfológicos, geológicos e hidrológicos para la instalación de los puntos de la red de monitoreo de agua superficial y subterránea somera en cada una de las transectas. Dicha red de monitoreo contempló tanto a perforaciones existentes como a pozos someros construidos para este estudio con un barreno manual. Las perforaciones existentes corresponden a pozos domiciliarios y molinos de viento que captan agua a una profundidad aproximada de entre 10 a 12 metros. Los pozos someros se realizaron a 2 metros de profundidad fueron entubados con caño de PVC de 2 pulgadas y diseñados con filtro ranurado continuo y prefiltro de grava silíceo bien seleccionada.

En todos los puntos de la red de monitoreo se tomaron, en el mes de abril de 2014, muestras de agua subterránea y superficial para el análisis en laboratorio del contenido de iones mayoritarios y nitrato (Fig. 1; Tabla 1). Las determinaciones se efectuaron mediante métodos estandarizados APHA (1998) por el Grupo de Estudios del Medio Ambiente (G.E.M.A SRL). Carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), cloruro (Cl^-), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) fueron determinados por titulación. Sodio (Na^+) y potasio (K^+) por fotometría de

llama, mientras que sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-) fueron medidos por espectrofotometría UV-Visible. Sólo en algunos de estos sitios se muestreó para la determinación de isótopos estables de la molécula de agua. El análisis de dichos isótopos se efectuó en el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS-UBA-CONICET). Las relaciones isotópicas del hidrógeno ($^2\text{H}/^1\text{H}$) y oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) se midieron siguiendo la técnica de Coleman *et al.* (1982) y Panarello & Parica (1984), respectivamente. Las mediciones fueron realizadas por espectroscopía laser en el equipo Los Gatos Research (Lis *et al.*, 2008). Los resultados obtenidos se expresan como δ (‰) y el patrón utilizado es el estándar Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) (Gonfiantini, 1978). Las incertidumbres analíticas son de $\pm 0,2$ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\pm 0,1$ para $\delta^2\text{H}$.

Para estudiar los procesos de evaporación como condicionantes de la química del agua se efectuaron modelos analíticos. En los modelos, se consideró que la evaporación aumenta la concentración de especies disueltas en el agua. La concentración de soluto puede expresarse como una función de la fracción de agua evaporada, por lo tanto, la concentración enriquecida (C') puede estimarse de la siguiente manera

$$C' = \frac{C_0}{(1-x)} \quad (1)$$

En la ecuación (1), C_0 representa la concentración inicial y x es la fracción de agua evaporada (por ejemplo, $x = V / V_0$, $0 < x < 1$, donde V es el volumen actual y V_0 el volumen inicial). Para el cálculo del enriquecimiento isotópico producto de la evaporación se utilizaron las ecuaciones definidas por Gonfiantini (1986) y Craig & Gordon (1965) considerándose como concentración inicial al contenido isotópico de la lluvia local (Dapeña & Panarello, 2004) y una humedad relativa de 0,85 acorde a los datos climáticos del área.

En base al contenido de iones mayoritarios se determinaron los tipos de aguas a partir de diagramas de Schöeller-Berkaloff construidos con el programa Easy Quim (Vazquez-Suñe & Serrano-Juan, 2012). Asimismo, se calcularon los índices de saturación (IS) en calcita, yeso y halita mediante el software "Diagrammes" (Simler, 2009). Los datos químicos y los IS fueron analizados mediante gráficos de variación.

Resultados

El estudio a partir de las transectas que comprenden los distintos ambientes geomofológicos reconocidos en la planicie costera permitió identificar las diferencias y similitudes que presenta la química del agua subterránea en el área estudiada. La transecta correspondiente al Establecimiento Juan Blanco abarca, en el extremo sudoeste, el límite entre la llanura loessica y la antigua llanura intermareal (Fig. 1). Esta última unidad se desarrolla hasta la parte central de la transecta pasando hacia el noreste a la planicie con cordones de conchilla. Los puntos de medición y muestreo corresponden a pozos de exploración someros construidos para este estudio en el subambiente de antigua llanura intermareal y planicie con cordones de conchilla, perforaciones existentes ubicadas en la llanura loessica y a una muestra del arroyo Juan Blanco. A partir de los diagramas de Schöeller-Berkaloff se determina que tanto las muestras de agua subterránea como la de agua superficial son de tipo bicarbonatada sódica, aunque presentan variaciones en el contenido salino (Fig. 2a). Las muestras tomadas de los pozos de exploración someros son las que presentan las mayores salinidades en toda la transecta (promedio de salinidad de 1,02 g/L). Por su parte, la muestra del arroyo Juan Blanco presenta un valor de salinidad mucho menor respecto de las muestras de agua subterránea (0,10 g/L). En relación al nitrato, las concentraciones más elevadas (30,00 mg/L) se registran en los pozos ubicados en la llanura loessica próximos a un pequeño feedlot y casco de la estancia. En la antigua llanura intermareal y planicie con cordones de conchilla las concentraciones de nitrato varían entre 18,20 mg/L y 2,40 mg/L, respectivamente.

La Unidad Penitenciaria N° 28 del partido de Magdalena conforma una transecta ubicada completamente en el subambiente de planicie con cordones de conchilla (Fig. 1). Este sector es atravesado en dirección SO - NE por un canal artificial de desagüe de efluentes cloacales pertenecientes a la Unidad Penitenciaria N° 28. Además, en el área se desarrollan, de forma paralela a la costa, cañadas asociadas a los sectores de intercordón donde el agua se acumula en superficie. Los sitios de medición y muestreo corresponden a dos pozos de

exploración someros asociados a sectores de intercordón y a dos muestras de agua superficial provenientes del canal artificial y una pequeña cañada. En base a los diagramas de Schöeller-Berkaloff, la composición del agua subterránea presenta un contenido de iones mayoritarios distintos a los del agua superficial. Las muestras correspondientes al agua subterránea son de tipo clorurada sódica mientras que las muestras de agua superficial son bicarbonatada sódica (Fig. 2b). Los valores de salinidad entre las muestras de agua subterránea y superficial presentan diferencias considerables. Así, las muestras de agua subterránea somera tienen un contenido salino promedio de 1,20 g/L mientras que las muestras de agua superficial presentan salinidades bajas, con un valor promedio de 0,56 g/L. Los contenidos de nitrato registran valores de 23,20 y 29,50 mg/L en los pozos de exploración ubicados en zonas de intercordón mientras que en el agua superficial el valor promedio es de 3,20 mg/L.

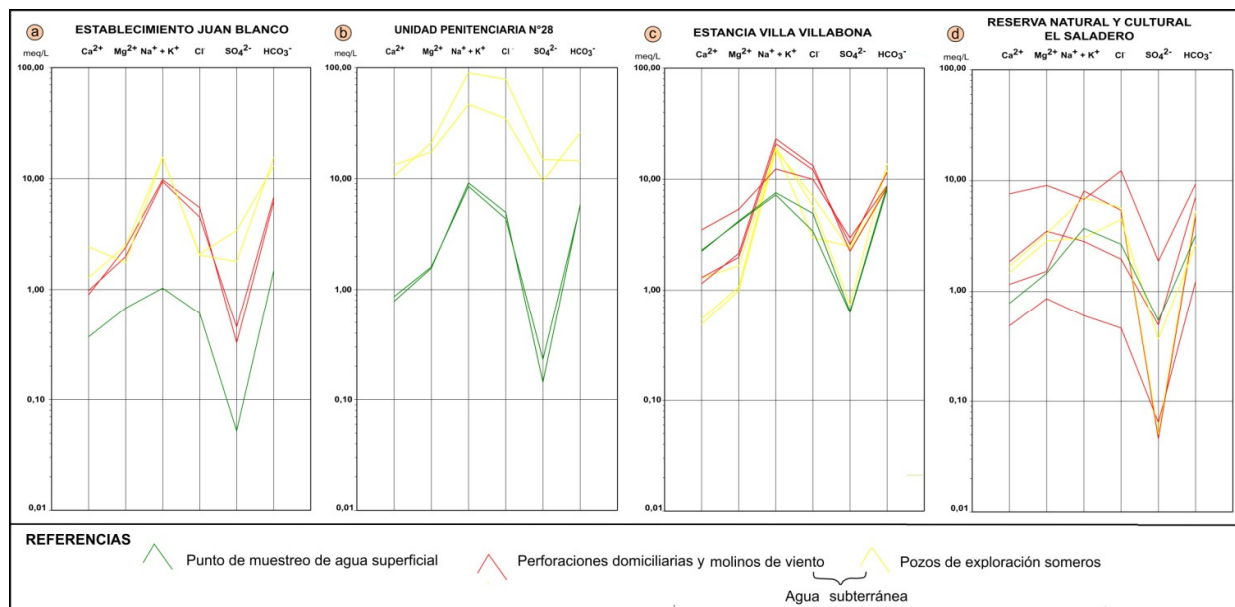


Figura 2. Diagrama de clasificación de Schöeller-Berkaloff para las muestras de agua subterránea y superficial en cada una de las transectas estudiadas: (a) Establecimiento Juan Blanco; (b) Unidad Penitenciaria N°28; (c) Estancia Villa Villabona; (d) Reserva Natural y Cultural El Saladero.

La transecta ubicada en la Estancia Villa Villabona, dedicada a la actividad ganadera vinculada a la producción de leche, abarca en su totalidad al subambiente de planicie con cordones de conchilla (Fig. 1). El campo es atravesado (en dirección SO-NE) por un canal de desagüe de la planta depuradora de efluentes cloacales de la localidad de Magdalena. Los puntos de medición y muestreo de agua subterránea pertenecen a tres pozos de exploración someros construidos en sectores de intercordón y tres perforaciones existentes asociadas a cordones de conchilla (un molino de viento, un pozo de abastecimiento exclusivo para el tambo y un pozo domiciliario). Para el agua superficial las muestras provienen del canal de desagüe. En esta transecta, a partir de los diagramas de Schöeller-Berkaloff, se reconocen variaciones en los tipos de agua y contenidos salinos (Fig. 2c). Las muestras de agua subterránea correspondientes a los pozos de exploración someros son de tipo bicarbonatada sódica mientras que las muestras de agua subterránea procedentes de las perforaciones existentes (molino de viento y pozos de abastecimiento de la estancia y tambo) son de tipo clorurada sódica. Las salinidades de dichas perforaciones presentan un contenido salino mayor (1,08 y 1,34 g/L) que las muestras correspondientes a los pozos someros (0,92 g/L). Las muestras de agua superficial son de tipo bicarbonatada sódica con una salinidad promedio de 0,66 g/L. En cuanto a la concentración de nitrato, los valores más elevados en el agua subterránea se vinculan a las muestras ubicadas sobre cordones de conchilla (sector SO de la transecta) a los pozos destinados a uso domiciliario (43,80 mg/L) y al tambo (40,00 mg/L). Para las muestras de agua subterránea extraídas en los pozos de exploración de las zonas de intercordón los valores de nitrato oscilan

entre 5,00 y 10,10 mg/L. Por su parte, las muestras de agua superficial tomadas del canal de desagüe, presentan valores bajos de nitrato (promedio de 2,40 mg/L).

La Reserva Natural y Cultural El Saladero, ubicada próxima a la localidad de Atalaya, intercepta el subambiente de planicie con cordones de conchilla y la marisma (Fig. 1). Se utilizaron como puntos de medición y muestreo tres perforaciones existentes y de uso domiciliario ubicadas sobre cordones de conchilla e intercordón, una perforación existente en un cordón de conchilla destinada a un bebedero de ganado, dos pozos de exploración someros construidos en el subambiente de marisma y una muestra del arroyo Buñirigo. En esta transecta se identifican, a partir de diagramas de Schöeller-Berkaloff tres facies hidroquímicas (Fig. 2d). Asociada a los cordones de conchilla e intercordón se determinaron facies de tipo bicarbonatada magnésica, clorurada sódica y clorurada magnésica (Fig. 2d). Para el caso de las muestras en el ambiente de marisma se identificaron facies de tipo clorurada sódica al igual que para la muestra de agua superficial. Además de una diferencia en las facies hidroquímicas, las muestras presentan una salinidad variable. Las muestras de agua subterránea tomadas de pozos existentes presentan valores de salinidad promedio de 0,93 g/L, mientras que en los pozos de exploración someros la salinidad promedio es de 0,60 g/L. La muestra de agua superficial, tomada del arroyo Buñirigo, posee un contenido salino de 0,52 g/L. Acerca de las concentraciones de nitrato en los dos subambientes son bajas y varían entre 0,2 y 1,8 mg/L en la planicie con cordones de conchilla y entre 2,3 y 2,8 mg/L en la marisma.

En relación al contenido en isótopos ambientales se observan diferencias entre las muestras de agua subterránea y superficial. El agua subterránea presenta valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -7,90 y -4,50‰ y de $\delta^2\text{H}$ entre -46,70 y -22,90 ‰ y la totalidad de las muestras se ubican en torno a la recta meteórica local ($\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 14\text{‰}$; Fig. 3a) definida por Dapeña & Panarello (2004). En el gráfico de exceso de deuterio en función de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3b) se observa que las muestras de agua subterránea de todos los subambientes presentan valores de exceso de deuterio entre 11,2 y 14,90 ‰ similares a los de la lluvia local (Dapeña & Panarello, 2004). Por su parte, las muestras de agua superficial se ubican en torno a la recta de evaporación estimada según Gonfiantini (1986). Dentro de las muestras analizadas se observa que la del arroyo Juan Blanco (AJB) presenta un porcentaje de evaporación menor al 5 %, la del arroyo Buñirigo (AB) del 5 % y las muestras CUP1 y CUP2 (canal artificial y cañada, respectivamente correspondientes a la transecta Unidad Penitenciaria N° 28) cercano al 8 % (Fig. 3a). Estos bajos porcentajes de evaporación también se reflejan en los valores de exceso de deuterio entre 5 y 10 ‰ que presentan dichas muestras (Fig. 3b).

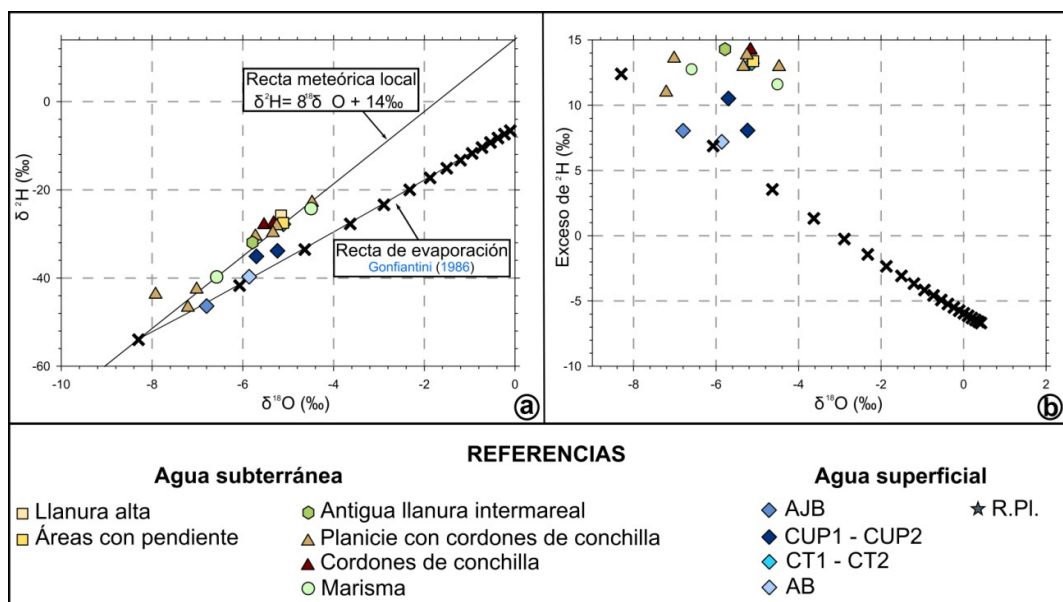


Figura 3. Relación de isótopos ambientales para las muestras de agua subterránea y superficial en cada unidad geomorfológica. (a) Relación de $\delta^{18}\text{O}$ en función de $\delta^2\text{H}$. (b) Exceso de ^2H en función de $\delta^{18}\text{O}$. La muestra R.PI. corresponde al Río de la Plata.

En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de HCO_3^- se observa que las muestras de agua subterránea vinculadas a los subambientes de planicie con cordones de conchilla y antigua llanura intermareal y, en menor medida, las de agua superficial, muestran un aumento en la concentración de HCO_3^- sin enriquecimiento isotópico (Fig. 4a). Los IS con respecto a calcita evidencian que la mayor parte de las muestras de agua subterránea presentan valores sobresaturados (Fig. 4b).

En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de SO_4^{2-} se aprecia que algunas muestras de agua subterránea, procedentes del subambiente de planicie con cordones de conchilla, tienen una tendencia al aumento en la concentración de SO_4^{2-} sin enriquecimiento isotópico (Fig. 4c). Todas las muestras presentan valores de IS con respecto al yeso subsaturados (Fig. 4d).

En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de Cl^- se observa que algunas muestras de agua subterránea, ubicadas en el subambiente de planicie con cordones de conchilla, exhiben una tendencia al aumento en la concentración de dicho anión sin enriquecimiento isotópico (Fig. 4e). En relación a los IS con respecto a halita se observa que todas las muestras tienen valores subsaturados (Fig. 4f).

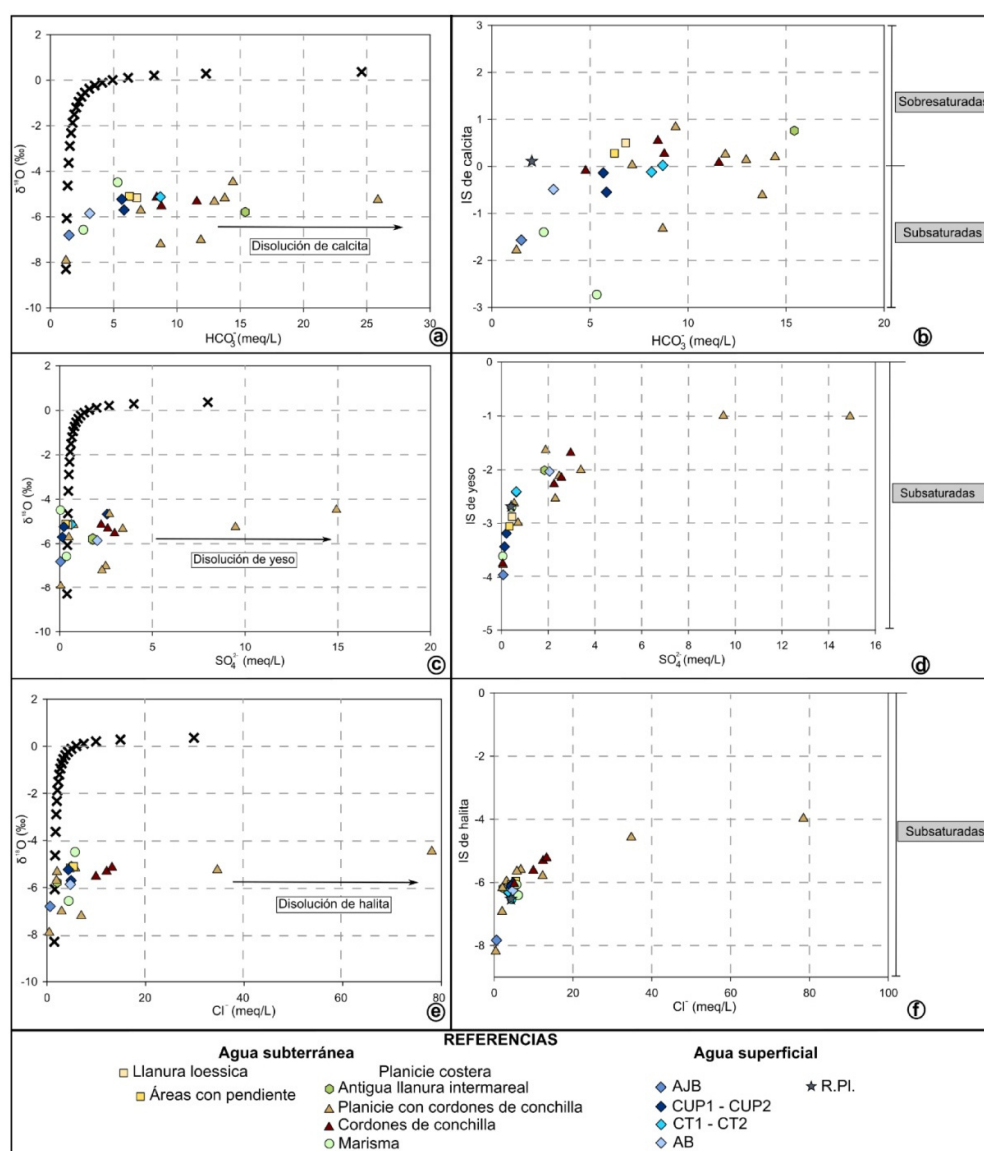


Figura 4. Relación, para las muestras de agua, de $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de (a) bicarbonato (b) sulfato (c) cloruro. Índices de saturación de la calcita, yeso y halita para las muestras de agua con respecto al aumento de la concentración de (d) bicarbonato; (e) sulfato; (f) cloruro. La muestra R.PI. corresponde al Río de la Plata.

Discusión

La planicie costera del Río de la Plata presenta marcadas variaciones geomorfológicas donde ambientes de antiguas llanura intemareales coexisten con depósitos de barras arenosas y albardón en el estuario interior, marismas dulces y cordones litorales en el estuario medio y marismas salinas, cordones litorales y mantos arenosos en el estuario exterior (Cavallotto *et al.*, 2005; Violante *et al.*, 2001). Estas variaciones, sumadas a aquellas propias de la dinámica y salinidad del agua del estuario, dan lugar a cambios en la hidroquímica del agua subterránea somera (Carol *et al.*, 2009; Carol *et al.*, 2013; Cellone *et al.*, 2019; Santucci *et al.*, 2019).

Los diferentes subambientes estudiados en el litoral del estuario medio, comprendido en el partido de Magdalena, registran características hidroquímicas distintivas. El estudio de los isótopos estables de la molécula de agua evidenció que el agua subterránea somera en todos los subambientes reconocidos, recibe la recarga directa de las lluvias. Esto queda demostrado a partir del contenido isotópico del agua subterránea, que en todos los subambientes de la planicie costera presenta valores similares a los de la recta meteórica local (Fig. 3a). Si bien es de esperar que los subambientes donde en superficie dominan sedimentos de baja permeabilidad el agua demore en infiltrarse y registre en su contenido isotópico un enriquecimiento por evaporación, los valores isotópicos registrados en el agua subterránea de todos los subambientes fueron similares a los de la recta meteórica local (Fig. 3a). Esto indica que, pese a las diferencias litológicas de las unidades geomorfológicas, el agua de lluvia infiltra sin previa evaporación y recarga localmente al agua subterránea somera, comportamiento que también se aprecia en el gráfico de exceso de deuterio en función de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3b). Por otro lado, parte del agua de la lluvia escurre superficialmente hacia las zonas deprimidas (p.ej. arroyos y canales de marea antiguos y activos) y se evapotranspira produciendo un enriquecimiento isotópico menor al 10% (Fig. 3b). Estos bajos porcentajes de evaporación estarían asociados a que el muestreo se realizó en un mes donde el balance hídrico registra, normalmente, precipitaciones mayores a los valores de evapotranspiración (Melo, 2019).

En relación al contenido iónico, se observa que, aunque el proceso de recarga es similar para todos los subambientes, las características del flujo subterráneo, la relación con el agua superficial y los flujos mareales y los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua subterránea producto de la interacción con los sedimentos, son distintos en cada uno de estos. De esta manera, la composición del agua subterránea somera en relación al contenido de iones mayoritarios, muestra variaciones vinculadas al subambiente donde se encuentra.

Para la antigua llanura intermareal, las muestras de agua evidencian que los iones dominantes son el bicarbonato y el sodio (Fig. 2a). Esta facies fue identificada en el agua subterránea somera y, en profundidad, el agua tiende a aumentar la salinidad y pasar a facies clorurada sódica. En el caso de la planicie con cordones de conchilla se reconoce una diferenciación en cuatro facies hidroquímicas. Facies bicarbonatada sódica, en los pozos de exploración someros (Figs. 2a y c); facies bicarbonatada cálcica y magnésica, desarrolladas exclusivamente en los cordones de conchilla entre, aproximadamente, 10 y 12 metros de profundidad (Fig. 2d) y la facies clorurada sódica, recocida a profundidades mayores (posiblemente de pozos que tomen a mayor profundidad de lo informado) que la facies bicarbonatada cálcica y magnésica (Figs. 2c y d). Además, la facies clorurada sódica se identificó en los pozos someros realizados en los intercordones (Fig. 2b). Para el caso de la marisma, la química del agua subterránea muestra facies levemente clorurada sódica y contenidos isotópicos también similares a los registrados en el Río de la Plata (Figs. 2d y 3).

Respecto al contenido de nitrato, las menores concentraciones se registran en las zonas de intercordón (subambiente de planicie con cordones de conchilla) y marisma, siendo estos valores similares a los atribuido al fondo químico en áreas adyacentes (Zabala *et al.*, 2016). Los sedimentos superficiales (limos arcillosos) vinculados a los intercordones y marisma ocasionan la recarga rechazada y la acumulación de agua en superficie favoreciendo a los procesos de desnitrificación o volatilización que disminuyen la concentración de nitrato. Además, la baja permeabilidad de estos sedimentos produce una menor infiltración de agua de lluvia protegiendo al agua subterránea del ingreso de nitrato desde superficie. En la marisma, además, los flujos mareales que inundan periódicamente este subambiente pueden lavar el nitrato presente en superficie. Las

mayores concentraciones de nitrato en el agua subterránea se registran en la llanura loessica y cordones de conchilla (subambiente de planicie con cordones de conchilla) asociados a cascadas de estancias o actividad ganadera (*feedlot* o establos de ordeño en tambos). En estos casos, asociados a fuentes de nitrato derivadas de la descomposición de la materia orgánica (Canter, 1997), las características litológicas favorecen la infiltración e ingreso al acuífero de nitrato debido a la permeabilidad media del limo de la llanura loessica y alta de las conchillas y arenas de los cordones.

A partir del análisis de los resultados obtenidos de las relaciones isotópicas e iónicas se determinó que los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua subterránea son distintos en cada subambiente geomorfológico. En la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de HCO_3^- , se evidencia que el agua de lluvia al infiltrar disuelve el carbonato presente en el sedimento en los subambientes de planicie con cordones de conchilla y antigua llanura intermareal (Fig. 4a). Los valores de IS con respecto a calcita indican que el agua subterránea disolvió los carbonatos del sedimento hasta saturarse y en esas condiciones el carbonato de calcio ya no se disuelve y podría reprecipitarse (p. ej. si el pH es favorable). Esta reprecipitación del carbonato de calcio puede ocurrir especialmente en los periodos de déficit hídrico donde este mineral tiende a formar pequeñas concreciones carbonáticas (Imbellone & Giménez, 1997; Carol & Kruse, 2016).

Por su parte, la relación $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de SO_4^{2-} y Cl^- evidencia procesos de disolución de minerales sulfatados y de halita en dos muestras del subambiente de planicie con cordones de conchilla (Figs. 4c y e). Esto podría asociarse a la disolución de costras salinas donde minerales de yeso y halita pueden formarse en los sectores más deprimidos asociados a los intercordones (Carol *et al.*, 2009, Cellone *et al.*, 2019). En relación a los IS respecto al yeso y halita se observa que los valores más próximos a la saturación se registran en las muestras donde ocurren los procesos de disolución de dichos minerales (Figs. 4d y f), sin embargo, dada la alta solubilidad de los mismos, los valores son en todos los casos subsaturados. A estos procesos de disolución se sumarían, aportando cationes sodio, calcio, magnesio y potasio al agua subterránea, aquellos procesos asociados a la alteración de silicatos tales como plagioclasas y anfíboles presentes en los sedimentos (Tanjal *et al.*, 2017). Por último, la salinización y cambios de facies en profundidad que se registra en el subambiente de planicie con cordones podría asociarse a que en superficie, dentro de estas geoformas, se almacenan lentes de agua dulce delgadas, donde dominan las facies bicarbonata, las cuales pasan en profundidad a facies clorurada de mayor salinidad (Carol *et al.*, 2015; Tanjal *et al.*, 2017).

El agua superficial presenta una composición iónica similar a la del agua subterránea, aunque con un contenido iónico menor, lo que reflejaría que, además de recibir los excedentes del agua de lluvia, existe un aporte relacionado a la descarga subterránea, la cual también se registró en estudios hidrodinámicos (Melo, 2019).

Conclusiones

Pese a las diferencias litológicas de los distintos subambientes, el contenido isotópico del agua subterránea evidencia que el agua de la precipitación infiltra y recarga localmente al agua subterránea somera. Asimismo, escurre superficialmente hacia las zonas deprimidas y se evapora en bajos porcentajes, produciendo un leve enriquecimiento isotópico. Estos bajos porcentajes pueden deberse a que el muestreo se realizó en un mes de excesos hídricos.

Se reconocen, dentro del agua subterránea somera, variaciones en la química asociadas a las características propias de los ambientes geomorfológicos identificados. En la llanura loessica, la composición química del agua subterránea es de tipo bicarbonatada sódica y de baja salinidad. En la antigua llanura intermareal, la composición del agua subterránea somera (de al menos 2 metros de espesor) es de tipo bicarbonatada sódica. Esta composición química estaría controlada por la composición original del agua meteórica y, en base a la litología presente en los sedimentos, a procesos de disolución de minerales carbonáticos.

En profundidad el agua tiende a aumentar la salinidad y pasar a facies clorurada sódica a causa, posiblemente, de un mayor tiempo de interacción agua-sedimento. En la planicie con cordones de conchilla, la composición del agua subterránea somera, de al menos 2 metros de espesor, es de tipo bicarbonatada sódica y estaría regulada por la composición original del agua meteórica y por procesos de disolución de minerales carbonáticos. Particularmente, asociado a los cordones de conchilla, existe en el acuífero una zona por debajo del agua bicarbonatada sódica de característica bicarbonatada cálcica y magnésica y de aproximadamente 10 a 12 metros de profundidad. Este cambio de facies podría estar relacionado a la disolución de las conchillas carbonáticas de los cordones. Por debajo de las facies bicarbonatada cálcica-magnésica y sódica, en todo el subambiente, se reconoce la facies clorurada sódica, que respondería a los procesos mencionados para el agua subterránea profunda en la antigua llanura intermareal. La disposición de las facies en el subambiente de planicie con cordones de conchilla se correspondería con el desarrollo de lentes de agua dulce asociadas a los cordones de conchilla, y limitadas por agua subterránea más salina. Por otro lado, la facies clorurada sódica de los pozos someros de la Unidad Penitenciaria N° 28 podría estar asociada a pleamares extraordinarias del Río de la Plata debido a la proximidad del sitio con la costa. Los procesos de disolución de precipitados salinos de tipo yeso y halita quedan reflejados en las signaturas isotópicas y en la relación de las mismas con los iones sulfato y cloruro.

En la marisma, la química del agua subterránea está fuertemente condicionada por los flujos mareales. El ingreso del agua del Río de la Plata hacia el agua subterránea ocasiona cambios en la salinidad del agua subterránea la cual presenta facies levemente clorurada sódica y contenidos isotópicos similares a los del río

Las concentraciones de nitrato son, en general, bajas y pueden considerarse como valores del fondo geoquímico. Los mayores valores de nitrato se asocian a fuentes puntuales de contaminación.

Referencias bibliográficas

- APHA -American Public Health Association (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC, American Public Health Association.
- Canter, L.W. (1997) *Nitrate in Groundwater*, Boca Raton, CRC Press.
- Carol, E., Kruse, E. & Mas-Pla, J. (2009) "Hydrochemical and isotopic evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina", *Journal of Hydrology* 365, pp. 335-345. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.041>.
- Carol, E., Mas-Pla, J. & Kruse, E. (2013) "Interaction between continental and estuarine waters in the wetlands of the northern coastal plain of Samborombón Bay, Argentina", *Applied Geochemistry* 34, pp. 152-163. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.006>.
- Carol, E., García, L. & Borzi, G. (2015) "Hydrogeochemistry and sustainability of freshwater lenses in the Samborombón Bay wetland, Argentina", *Journal of South American Earth Sciences* 60, pp. 21-30. Disponible en <http://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.03.002>.
- Carol, E. & Kruse, E. (2016) "Hydrochemical variability associated with rainfall regime: a case study in the coastal wetland of the outer Río de la Plata Estuary, Argentina", *Environmental Earth Sciences* 75, pp. 1-11.
- Cavallotto, J.L., Violante, R.A. & Colombo, F. (2005) "Evolución y cambios ambientales de la llanura costera de la cabecera del Río de la Plata", *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60, pp. 353-367.
- Cellone, F., Carol, E. & Tosi, L. (2019) "Groundwater geochemistry in coastal wetlands: A case study in the Parque Costero del Sur biosphere reserve, Argentina", *Catena* 182, pp. 1-9. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104143>.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E. y Moore, G.R. (1982) "Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis", *Analytical Chemistry* 54, pp. 993-995.
- Craig, H. & Gordon, L.I. (1965) "Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere", En Tongiorgi E. (ed.) *Stable Isotopes in Oceanic Studies and Paleotemperatures*, Pisa, Laboratorio di Geologia Nucleare, pp. 9-130.
- Da Lio, C., Carol, E., Kruse, E., Teatini, P. & Tosi, L. (2015) "Saltwater contamination in the managed low-lying farmland of the Venice coast, Italy: an assessment of vulnerability", *Science of the Total Environment* 533, pp. 356-369. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.013>.
- Dapeña, C. & Panarello, H. (2004) "Composición isotópica de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrológicos pampeanos", *Revista Latinoamericana de Hidrogeología* 4, pp. 17-25.

- Gonfiantini, R. (1978) "Standards for stable isotope measurements in natural compounds", *Nature* 271, pp. 534.
- Gonfiantini, R. (1986) "Environmental isotopes in lake studies", *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment* 2, pp. 113-168.
- Imbellone, P.A. & Giménez, J.E. (1997) "Micromorphology of soils in quaternary littoral sequences. Northeastern Buenos Aires Province, Argentina". En Shoba, S., Gerasimova, M., Miedema, R. (eds.) *Soil Micromorphology: studies on Soil Diversity, Diagnostic and Dynamics*, Moscú, Wageningen, pp. 93-105.
- Lis, G., Wassenaar, L.I. & Hendry, M.J. (2008) "High-precision laser spectroscopy D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements of microliter natural water samples", *Analytical chemistry* 80, pp. 287-293.
- Melo, M. (2019) *Geohidrología de la planicie costera del Río de la Plata medio, partido de Magdalena*, Tesis doctoral inédita, La Plata, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
- Panarello, H.O. & Parica, C.A. (1984) "Isótopos del oxígeno en hidrogeología e hidrología. Primeros valores en aguas de lluvia de Buenos Aires", *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 39, pp. 3-11.
- Santucci, L., Sanci, R., Carol, E., Villalba, E. & Panarello, H. (2019) "Using H, O, Rn isotopes and hydrometric parameters to assess the surface water-groundwater interaction in coastal wetlands associated to the marginal forest of the Río de la Plata", *Continental Shelf Research* 186, pp. 104-110. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.csr.2019.08.002>.
- Simler, R. (2009) Diagrammes. Avignon, Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. <http://www.lha.univavignon.fr/LHA-Logiciels.htm>
- Tanjal, C., Carol, E.S., Richiano, S. & Santucci, L. (2017) "Freshwater lenses as ecological and population sustenance, case study in the coastal wetland of Samborombón Bay (Argentina)", *Marine Pollution Bulletin* 122, pp. 426-431. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.050>.
- Vazquez-Suñe, E. & Serrano-Juan, A. (2012) Easy Quim v5.0. Grupo de Hidrología Subterránea. Disponible en <https://h2ogeo.upc.edu/>.
- Violante, R.A., Parker, G. & Cavallotto, J. (2001) "Evolución de las llanuras costeras del este bonaerense entre la bahía Samborombón y la laguna Mar Chiquita durante el Holoceno", *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 56, pp. 51-66.
- Zabala, M.E., Martínez, S., Manzano, M., & Vives, L. (2016) "Groundwater chemical baseline values to assess the recovery plan in the Matanza-Riachuelo River basin, Argentina", *Science of the Total Environment* 541, pp. 1516-1530.