

**DINÁMICA DE LA RELACIÓN AGUA SUPERFICIAL - AGUA
SUBTERRÁNEA COMO CONDICIONANTE DE LOS PROCESOS
GEOQUÍMICOS QUE REGULAN LA CALIDAD DEL AGUA**

Lic. Lucía Santucci

Directores:

Eleonora Silvina Carol

María Gabriela García

Universidad Nacional de La Plata (UNLP)

Facultad de Ciencias Naturales y Museo (FCNyM)

Tesis doctoral - 2020 - La Plata

INDICE

INDICE	II
AGRADECIMIENTOS.....	VI
RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT	XII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN Y AREA DE ESTUDIO	1
1. Introducción.....	1
1.1. Área de estudio.....	4
1.1.1. Ubicación geográfica	4
1.1.2. Características climáticas	5
1.1.3. Río de la Plata.....	5
1.1.4. Marco geológico	8
1.1.5. Geomorfología.....	12
1.1.6. Suelos	15
1.1.7. Hidrología superficial	19
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	21
2.1. Caracterización regional del área de estudio y selección de áreas para el estudio en detalle.....	21
2.2. Caracterización climática del área de estudio	21
2.3. Diseño de redes de monitoreo para el registro de parámetros hidrogeológicos y el muestreo de aguas y sedimentos	22
2.3.1. Red de monitoreo regional	22
2.3.2. Red de monitoreo local: zona Reserva Natural Punta Lara	24
2.3.3. Red de monitoreo local: zona del Polo Petroquímico.....	28
2.4. Análisis químicos	31

2.4.1 Composición química de las muestras de agua.....	31
2.4.2. Isótopos estables en agua.....	32
2.4.3. ²²² Rn en agua.....	32
2.4.4. Composición química de los sedimentos.....	34
2.5. Análisis mineralógicos	35
2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)	35
2.5.2. Microscopía electrónica de barrido/ espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (MEB/EDAX).	35
2.5.3. Microscopía óptica	35
2.6. Interpretación de datos	36
2.6.1. Análisis y clasificación de muestras de agua.....	36
2.6.2. Determinación de calidad de los sedimentos.....	36
2.6.3. Elaboración de un Sistema de Información Geográfica	37
CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN DEL AREA DE ESTUDIO A NIVEL REGIONAL	38
3.1. Introducción	38
3.2. Características climáticas	39
3.2.1. Precipitaciones.....	39
3.2.2. Temperatura.....	40
3.2.3. Estimación de la evapotranspiración potencial	41
3.3. Geohidrología regional.....	42
3.3.1. Características hidrolíticas e hidrodinámicas	42
3.3.2. Hidroquímica y origen de los solutos en el agua del acuífero semiconfinado.....	48
3.3.3. Composición y variabilidad hidroquímica del acuífero freático.....	57

CAPITULO 4. HIDRODINÁMICA E HIDROGEOQUÍMICA EN CONDICIONES PRÍSTINAS (RESERVA NATURAL PUNTA LARA).....	61
4.1. Introducción	61
4.2. Hidrodinámica de la relación agua superficial - agua subterránea	62
4.3. Isótopos de ²²² Rn aplicados a la evaluación de procesos de recarga y descarga subterránea	66
4.4. Composición química del agua superficial y subterránea.....	68
4.4.1. Composición química mayoritaria.....	68
4.4.2. Elementos traza	75
4.4.3. Elementos de Tierras Raras	79
4.4.4. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios ...	84
4.5. Composición química de los sedimentos actuales acumulados en el área de albardón costero.....	88
4.5.1. Características litológicas.....	88
4.5.2. Parámetros fisicoquímicos y contenido de metales	91
4.5.3. Elementos de Tierras Raras.....	95
4.6. Composición mineralógica de los sedimentos.....	97
4.7. Geoquímica del agua y sedimentos en relación a la dinámica hidrológica en la Reserva de Punta Lara	99
CAPITULO 5. HIDRODINÁMICA E HIDROGEOQUÍMICA EN CONDICIONES ANTROPIZADAS (POLO PETROQUÍMICO).....	110
5.1. Introducción	110
5.2. Análisis de cambios de uso de suelo en relación al crecimiento industrial y la expansión urbana	111
5.3. Hidrodinámica del agua subterránea en las inmediaciones del Polo Petroquímico	113

5.4. Composición química del agua superficial y subterránea en las inmediaciones del Polo Petroquímico.....	114
5.4.1. Composición química mayoritaria.....	114
5.4.2. Elementos traza	117
5.4.3. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios ..	117
5.5. Hidrodinámica de la relación agua superficial - agua subterránea en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico	120
5.6. Composición química del agua superficial y subterránea en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico.....	122
5.6.1. Composición química mayoritaria.....	122
5.6.2. Elementos traza	127
5.6.3. Elementos de Tierras Raras	131
5.7. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios.....	136
5.8. Residuos industriales como fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas.....	138
5.9. Composición química de los sedimentos en el sector de la antigua industria de ácido sulfúrico.....	141
5.9.1 Parámetros fisicoquímicos y contenido de metales	142
5.9.2. Elementos de Tierras Raras	146
5.9.3. Composición mineralógica de los sedimentos	149
5.10. Influencia de las modificaciones antrópicas en la relación agua superficial - agua subterránea y en la composición química de los sedimentos y del agua..	152
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES	160
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, el eje de mi vida, que me apoyó incondicionalmente durante todas las etapas de esta tesis, por los encuentros domingueros que hicieron más relajado este camino.

A mi papá, porque me enseña cada día a ver las cosas importantes de la vida, y me inculcó los principios más nobles. A Dante, Octavio, Roque, siempre a mi lado. A Kari, gracias.

A mi mamá, que compartió el entusiasmo por mi carrera y después tuvo que partir...pero siempre está conmigo.

A mi adorada Carmen y tíos. A Nancy.

Especialmente a Juan, mi compañero ideal, quien me impulsó a tocar puertas y a realizar este trabajo, que me acompaña todos los días incondicionalmente. Sin él, la elaboración de este trabajo no hubiera sido posible.

A mis directoras, este trabajo no es más que el fruto de sus enseñanzas. A Eleonora, por su tiempo, ayuda y dedicación, su compañía en las campañas, por su gran calidad humana. A Gabriela, por su buena predisposición, su dirección y orientación y los valiosos aportes científicos aportados en este trabajo.

A mis amistades del colegio, de la facultad y de la vida. A mis compañeros y amigos de la oficina que me ayudaron tanto, en el campo, en el laboratorio y escritura de trabajos. A Caro, Guido, Villa, Juli, Fran, Tano, gracias por el trabajo en equipo, por nuestras frases cómicas, por los mates, por la ayuda de siempre y su incondicionalidad.

Especialmente a Guido y Caro que me ayudaron en la edición de esta tesis y en tantas otras cosas tanto en el plano laboral como en el personal.

A las personas que crucé en este camino y que dedicaron parte de su tiempo en ayudarme. Gracias a Claudia DiLello, Florencia Mari, Soledad Ruiz, Romina Sancí, Héctor Panarello, Leandro Tatone, Gerardo Páez, Pilar Álvarez, Germán Albiero. A Pablo García, Víctor Liegl, Germán Kürten y Luis Vigiani. A Rita y Mercedes.

Gracias a la formación académica brindada por Marco Marani, Marcella Roner, Pep Mas Pla y Anna Menció.

A Pipo, Sandra y Jorge por colaborar desinteresadamente en la investigación nacional.

A mis compañeros de la cátedra de Geoquímica, que me bancaron cuando estaba escribiendo y escucharon mis catarsis.

Agradecer especialmente al Personal de Guardaparques de la Reserva Natural Punta Lara que generosamente me ayudaron siempre en los muestreos. Gracias a Ale, Marcelo, Nelly, Silvano, Mariano y Juan Pablo.

Al personal de la Base Aeronaval de Punta Indio por proveer las fotografías aéreas. Al personal del Servicio de Hidrografía Naval, por proveer los datos mareográficos. Al Servicio Meteorológico Nacional, por proveer los datos climáticos.

Agradecer al Centro de Investigaciones Geológicas, por el espacio, los recursos y las herramientas brindadas para llevar a cabo este trabajo. A mis compañeros y personal del instituto.

Agradecer a la Universidad pública, a la Facultad de Ciencias Naturales y Museo y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

RESUMEN

La planicie costera del Río de la Plata se desarrolla en la margen derecha del río, en el litoral noreste y este de la Provincia de Buenos Aires y constituye una unidad geomorfológica depositada durante los eventos transgresivo - regresivos ocurridos durante el Holoceno. Desde el punto de vista socioeconómico se reconocen sectores contrastantes dentro de la planicie costera, desarrollándose en el litoral del estuario interior uno de núcleos urbanos e industriales más importantes del país. En contraposición, la planicie costera del estuario exterior es un ambiente principalmente rural donde dominan áreas de reservas naturales. Por su parte, en la planicie costera relacionada al estuario medio coexisten ambientes de reservas naturales con sectores urbanos e industriales, siendo el Polo Petroquímico de Ensenada y Berisso el de mayor relevancia. Estudios previos han descripto la fuerte variabilidad de las características geológicas y geomorfológicas de la planicie a lo largo de toda su extensión, las cuales sumadas a la dinámica mareal del estuario y a las modificaciones antrópicas, conducen a cambios en la dinámica y química del agua superficial y subterránea de este ambiente. Particularmente para la planicie costera del estuario medio, no existen antecedentes que analicen en detalle el rol que tiene la interacción entre los flujos de agua superficiales y subterráneas en los procesos geoquímicos que determinan las características ambientales tanto en zonas naturales como en las afectadas por la actividad industrial, lo que ha motivado la realización de esta tesis.

En base a lo expuesto, el objetivo general de esta tesis doctoral es evaluar, mediante el uso de herramientas geohidrológicas y trazadores geoquímicos, cómo la interacción entre el agua superficial y la subterránea condiciona los procesos que determinan la calidad química del agua en el sector de planicie costera del Río de la Plata comprendido entre los partidos de Ensenada y Berisso. A modo de casos de estudio y a fin de estudiar en detalle las particularidades del sistema en condiciones naturales y modificadas por la acción antrópica, se trabajó en un sector prístino dentro de la Reserva Natural Punta Lara y en un sector fuertemente modificado por actividades industriales asociado al Polo Petroquímico. Para esto, se caracterizó geohidrológicamente la zona de estudio, considerando el clima de la región, la geomorfología, así como la hidrodinámica e hidroquímica del agua superficial y subterránea y de los sedimentos que la componen. El estudio de la dinámica del agua superficial y subterránea se abordó a partir de la relación de sus niveles, lo cual requiere de una alta frecuencia de medición en distintos periodos mareales. La composición química del agua superficial y subterránea se determinó mediante métodos estandarizados utilizando ICP-MS, técnicas volumétricas, absorción atómica y espectrofotometría, midiéndose in situ el pH y conductividad eléctrica. Los

isótopos ^{18}O y ^2H se determinaron por espectroscopía laser, mientras que la actividad de ^{222}Rn se determinó con un equipo RAD-7 y accesorios. Por otro lado, en las muestras de sedimentos se determinó el pH en pasta, el contenido de materia orgánica por pérdida por ignición, la composición química mediante ICP-OES y la composición mineralógica mediante técnicas de DRX, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (MEB/EDAX).

El área de planicie costera estudiada limita con un ambiente de llanura continental formada por los Sedimentos Pampeanos, los cuales se apoyan sobre las arenas cuarzosas de la Fm. Puelches. Hacia el estuario, los Sedimentos Pampeanos se acuñan y sobre ellos se depositan los Sedimentos Postpampeanos dentro de los que se diferencian geomorfológicamente una antigua llanura de marea y una planicie con cordones y barras litorales asociada a depósitos recientes de albardón en el sector más costero. Dentro del área de estudio, el acuífero freático está alojado tanto en los Sedimentos Pampeanos como en los Postpampeanos y el acuífero semiconfinado subyacente está contenido en la Fm. Puelches. En la llanura continental y sector de planicie costera de antigua llanura mareal la infiltración del agua de lluvia recarga directamente al acuífero freático, mientras que el semiconfinado se recarga indirectamente a partir del freático. De acuerdo a su composición química mayoritaria, el agua del acuífero freático es principalmente de tipo bicarbonatada a clorurada sódica, mientras que la del acuífero semiconfinado es de tipo clorurada sódica en todo el sector de planicie costera registrándose un aumento en los contenidos iónicos hacia el área cercana al estuario.

En el área de planicie costera más litoral, donde se desarrolla la Reserva Natural Punta Lara, el acuífero freático se aloja en los sedimentos arenosos del albardón y la recarga por infiltración del agua de lluvia resulta de menor relevancia ocurriendo sólo en los eventos de lluvia mayores a 40 mm. En este sector, la inundación por flujo mareal es recurrente y constituye la principal fuente de recarga del acuífero freático. Las inundaciones mareales ingresan por el arroyo las Cañas e inundan al albardón recargando el acuífero freático y controlando la composición química e isotópica del agua superficial y subterránea. Bajo estas condiciones la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea es principalmente de tipo bicarbonatada sódica, con contenidos isotópicos similares al Río de la Plata. Debido a la baja salinidad de las aguas del Río de la Plata, los flujos mareales que inundan el sector de reserva producen un efecto de dilución en los contenidos iónicos del agua. Asimismo, los patrones de Elementos de Tierras Raras (ETR) normalizados a la Corteza Continental Superior (CCS) del agua subterránea del albardón y del arroyo Las Cañas, son muy similares a los determinados en el Río de la Plata y en el Río

Paraná. La firma geoquímica de éste último, puede observarse también en los sedimentos del albardón costero, que presentan patrones de ETR muy similares a los del material suspendido del Río Paraná. La acreción de sedimentos aportados por la inundación de los flujos mareales, entierra progresivamente la hojarasca proveniente de la vegetación de la selva marginal. Esta materia orgánica comienza a oxidarse consumiendo inicialmente el oxígeno disuelto en el agua y, una vez que éste se agota, la oxidación progresa a expensas de la reducción de los óxi - hidróxidos de Fe y Mn dispersos en los sedimentos. Estas reacciones redox liberan protones, generando condiciones ligeramente ácidas en el agua de poro y los sedimentos, así como Fe y Mn en solución, lo cual explica las elevadas concentraciones de estos elementos determinadas en el agua.

En condiciones de bajamar o pleamares por debajo del nivel freático, ocurre la descarga del agua subterránea desde el albardón hacia el arroyo Las Cañas y, por consiguiente, hacia el Río de la Plata. Bajo estas condiciones, la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea, al igual que con influencia mareal, es principalmente de tipo bicarbonatada sódica. Sin embargo, cuando el nivel de la marea se mantiene en cotas por debajo de la del albardón, la interacción del agua subterránea con los sedimentos produce cambios en la química del agua que tiende a incrementar el contenido en sólidos totales disueltos. Las condiciones redox reguladas por la descomposición de materia orgánica y las alternancias de aireación, producto de la oscilación de los niveles freáticos determinan la variabilidad en las concentraciones de metales disueltos (principalmente Fe y Mn) en las aguas del sector. En condiciones reductoras, tanto el Fe como el Mn son liberados al agua debido a la disolución reductiva de sus óxidos, mientras que en condiciones oxidantes forman pátinas que recubren los granos minerales en los sedimentos del albardón.

En los sectores antropizados de la planicie costera, se observa una modificación de la hidrodinámica del área a través de la elevación del terreno, mediante relleno con sedimentos loessicos, y la realización de canalizaciones. Como consecuencia, la limitación de la interacción del agua subterránea con los flujos mareales, junto con el aporte de residuos y/o efluentes derivados de la actividad industrial, dieron lugar a modificaciones en la química del agua superficial y subterránea. Además, en este sector no existe una recarga del acuífero freático asociada al flujo mareal como en la Reserva Natural Punta Lara, sino que el mismo se recarga por la infiltración del agua de lluvia. En esta zona, el impacto antrópico produce una marcada variabilidad de la composición química del agua, la cual registra facies bicarbonatadas cálcicas - magnésicas a sódicas, así como un notorio incremento en las concentraciones de elementos traza derivados de la actividad industrial

tales como Cu, Cr, Zn y Mn. Otros elementos que también se encuentran en concentraciones elevadas, como As y V, pueden derivar naturalmente de los sedimentos loessicos utilizados para elevar la cota del terreno.

Dentro del sector industrial, se evaluó el impacto de un pasivo ambiental ubicado en el predio de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, el cual consiste principalmente en fragmentos de azufre nativo diseminados en la superficie del predio ocupado por la fábrica y sectores aledaños. De acuerdo con la composición química mayoritaria, el agua subterránea del acuífero freático en las adyacencias al pasivo ambiental es de tipo sulfatada a mixta sódica. La disolución oxidativa de los residuos de azufre genera valores elevados de conductividad eléctrica y de sulfatos asociados con valores muy bajos de pH en el agua subterránea, lo cual favorece la disolución de óxi - hidróxidos de hierro, y da lugar a la formación de jarosita, que aparece como componente de los sedimentos o bien como recubrimientos de los granos de azufre nativo. La elevada acidez favorece además la liberación de algunos elementos traza al agua, como ETR y metales tales como Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Zn, cuyas concentraciones son notablemente más altas que las medidas en otros sectores de la planicie costera. Se ha determinado además que el sulfato liberado por estos residuos no sólo afecta al acuífero freático, sino también al acuífero semiconfinado. Este pasivo ambiental además afecta a la composición química del agua del Canal Este, la cual es de tipo sódica mixta y ligeramente ácida. Este canal recibe aportes de un efluente que drena el pluvial del pasivo ambiental cuya composición varía de tipo clorurada sódica a sulfatada magnésica, con valores de pH generalmente ácidos. Asimismo, residuos sólidos ingresan al canal producto del arrastre de las fracciones más finas durante los eventos de lluvia en las que se reconoce, al igual que en el pasivo ambiental, un importante porcentaje de azufre nativo. Además, en el agua superficial del canal se registra la influencia del agua del Río de la Plata, dado que ambos presentan patrones de ETR similares, aunque las concentraciones son mayores en el canal debido al aporte del efluente y del pasivo ambiental.

Los resultados de este trabajo constituyen una base de información hidrodinámica y geoquímica necesaria para establecer planes adecuados de manejo del recurso agua que garanticen la sustentabilidad del mismo, la preservación ecohidrológica de los distintos ambientes que integran la planicie costera, como así también el desarrollo socioeconómico del área.

ABSTRACT

The coastal plain of the Río de la Plata is located on the right margin of the river, on the northeast and east coast of the Province of Buenos Aires and constitutes a geomorphological unit deposited during transgressive - regressive events during the Holocene. From the socioeconomic point of view, contrasting sectors are recognized within the coastal plain, developing on the coast of the inner estuary one of the most important urban and industrial sector of the country. In contrast, the coastal plain of the outer estuary is a primarily rural environment where natural reserve areas dominate. In the coastal plain associated to the middle estuary, natural reserve environments coexist with urban and industrial sectors, being the Petrochemical Pole of Ensenada and Berisso cities the most relevant. Previous studies have described the strong variability of the geological and geomorphological characteristics of the coastal plain, which together with the tidal dynamics of the estuary and the anthropic modifications, lead to changes in the dynamics and chemistry of groundwater and surface water in this environment. In particular for the coastal plain of the middle estuary, the scarce background related with a detail analysis of the role of the interaction between groundwater and surface water flows in the geochemical processes that determine environmental characteristics in both natural areas and those affected by the activity industrial has motivated the realization of this thesis.

Based on the above, the general objective of this thesis is to evaluate, through the use of geohydrological tools and geochemical tracers, how the interaction between groundwater and surface water determines the processes that condition the chemical quality of water in the sector of the coastal plain of the Río de la Plata between the Ensenada and Berisso cities. As cases of study and in order to study in detail the particularities of the system under natural and modified conditions by the anthropic action, the study was carried out in a pristine sector within the Punta Lara Natural Reserve and in a sector strongly modified by industrial activities associated with the Petrochemical Pole. For this aim, the study area was geohydrologically characterized, considering the climate of the region, geomorphology, as well as the hydrodynamics and hydrochemistry of groundwater and surface water and the sediments that compose it. The study of the dynamics of groundwater and surface water was approached from the relationship of its levels, which requires a high frequency of measurement in different tidal periods. The chemical composition of groundwater and surface water was determined by standardized methods using ICP-MS, volumetric techniques, atomic absorption and spectrophotometry, measuring in situ the pH and electrical conductivity

of the water. The ^{18}O and ^2H isotopes were determined by laser spectroscopy, while the ^{222}Rn activity was determined with a RAD-7 equipment and its accessories. On the other hand, measurements of sediment pH were determined, as well as the organic matter content by loss on ignition. The chemical composition of the sediments was determined by ICP-OES and the mineralogical composition by XRD techniques, optical microscopy and scanning electron microscopy X-ray energy dispersion spectroscopy (SEM/EDAX).

The coastal plain area which was studied borders an environment of continental plain composed of Pampean Sediments, which overlay the quartz sands of the Fm. Puelches. The Pampean Sediments generally wedge out towards the estuary and on them the Postpampean Sediments are deposited. Within the latter, an old tidal plain and a plain with coastal bars associated with recent deposits of the levee in the most coastal sector are differentiated. Within the study area, the phreatic aquifer is located both in the Pampean and Postpampean Sediments and the underlying semi-confined aquifer is contained in the Fm. Puelches. In the continental plain and coastal plain sector of the old tidal plain, the infiltration of rainwater directly recharges the phreatic aquifer, while the semi-confined is indirectly recharged from the phreatic aquifer. According to the major chemical composition, the water in the phreatic aquifer is mainly sodium bicarbonate to chloride type, while that of the semi-confined aquifer is sodium chloride in the entire coastal plain sector, registering an increase in the ionic contents towards the area close to the estuary.

In the most littoral coastal plain area, where the Punta Lara Natural Reserve is developed, the phreatic aquifer is located in the sandy sediments of the coastal levee and the recharge by rainwater infiltration is of less relevance occurring only in the rain events of 40 mm. In this sector, tidal flow flooding is recurrent and constitutes the main source of recharge for the phreatic aquifer. The tidal flows enter Las Cañas stream and flood the levee by recharging the phreatic aquifer and controlling the chemical and isotopic composition of groundwater and surface water. Under these conditions, the major chemical composition of groundwater and surface water is mainly sodium bicarbonate type, with isotopic contents similar to the Río de la Plata. Due to the low salinity of the Río de la Plata waters, the tidal flows that flood the reserve sector produce a dilution effect on the ionic contents of the water. Likewise, the Rare Earth Elements (REE) patterns of the groundwater and surface water, which were normalized to the Upper Continental Crust (UCC), are very similar to those determined in the Río de la Plata and Río Paraná. The geochemical signature of Río Paraná, can also be

observed in the sediments of the coastal levee, which present patterns of REE very similar to those of the suspended material of this river. The accretion of sediments contributed by the flooding of the tidal flows progressively buries the litter from the vegetation of the marginal forest. This organic matter begins to be oxidized by initially consuming the oxygen dissolved in the water and, once it is depleted, the oxidation progresses at the expense of the reduction of the oxi-hydroxides of Fe and Mn scattered in the sediments. These redox reactions release protons, generating slightly acidic conditions in the pore water and sediments, as well as Fe and Mn in solution, which explains the high concentrations of these elements determined in the water.

On the other hand, during low tide or high tide conditions below the water table, the groundwater from the levee discharges to Las Cañas stream and, consequently, to the Río de la Plata. Under these conditions, the major chemical composition of surface and groundwater is mainly sodium bicarbonate type, as the same as with tidal influence. However, when the level of the tide remains at levels below that of the levee, the interaction of groundwater with the sediments causes changes in the water chemistry that tends to increase the total dissolved solids content. The redox conditions which are regulated by the decomposition of organic matter and the alternations of aeration as a product of the oscillation of the water table, determine the variability in the concentrations of dissolved metals (mainly Fe and Mn) in the waters of the sector. Under reducing conditions, both Fe and Mn are released into the water due to the reductive dissolution of their oxides, while under oxidizing conditions they form patinas that cover the mineral grains in the sediments of the levee.

In the anthropized sectors of the coastal plain, modifications of the hydrodynamics are observed through the elevation of the land by filling with loessic sediments and the construction of canals. As a consequence, the limitation of the interaction of groundwater with tidal flows, together with the contribution of wastes and/or effluents derived from the industrial activity, led to changes in the chemistry of surface water and groundwater. In addition, in this sector, unlike what occurs in the Punta Lara Natural Reserve, the phreatic aquifer is recharged by the infiltration of rainwater, and not by the tidal flow. In this area, the anthropic impact produces a strong variability in the chemical composition of water, which is of calcium - magnesium to sodium bicarbonate type, and also a noticeable increase in the concentrations of trace elements derived from industrial activity such as Cu, Cr, Zn and Mn. Other elements that are also found in high concentrations, such as As and V, may naturally derive from the loessic sediments used to elevate the land level.

Within the industrial sector, the impact of an environmental liability located on the old sulfuric acid factory site was evaluated, which mainly consists of fragments of native sulfur scattered on the surface of the area. According to the major chemical composition, groundwater in the vicinity of the environmental liability is sodium sulfate to mixed type. The oxidative dissolution of sulfur residues generates high values of electrical conductivity and sulfates associated with very low pH values in groundwater, which favours the dissolution of oxi - hydroxides of Fe, and leads to the formation of jarosite, which appears as a component of the sediments or as coatings of native sulfur grains. The high acidity also favours the release of some trace elements to water, such as REE and metals as Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Zn, whose concentrations are distinctly higher than those measured in other sectors of the coastal plain. It has also been determined that the sulfate released by these residues not only affects the phreatic aquifer, but also the semi-confined aquifer. This environmental liability also affects the chemical composition of the water in the Este Canal, which is of sodium mixed type and slightly acidic. This canal receives contributions from an effluent that drains the rain pipes from the environmental liability, whose composition varies from sodium chloride to magnesium sulphate type, with generally acidic pH values. Likewise, solid waste enters the canal as a result of finest fractions dragging during the rain events in which, as occur in the environmental liability, an important percentage of native sulfur is recognized. In addition, the influence of the Río de la Plata water is recorded in the surface water of the canal, since both have similar REE patterns, although the concentrations in the canal are higher due to the contribution of the effluent and the environmental liability.

The results of this thesis constitute hydrodynamic and geochemical information which is necessary to establish adequate water resource management plans that guarantee its sustainability, the ecohydrological preservation of the different environments within the coastal plain, as well as the socioeconomic development of the area.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN Y ÁREA DE ESTUDIO

1. Introducción

Las planicies costeras son ambientes con características geohidrológicas complejas donde la dinámica y química del agua superficial y subterránea presenta fuertes variaciones tanto espaciales como temporales. Esta variabilidad es controlada por las características geológicas y geomorfológicas, y principalmente por la interacción entre los flujos de agua superficial y subterránea los cuales son influenciados por la marea (Brinson, 1993, Ladouche y Weng, 2005; Montalto et al., 2006; Pousa et al., 2007; Carol et al., 2009; Tosi et al., 2009; De Franco et al., 2009; Tosi et al., 2013; Carol et al., 2011; Moussa et al., 2011; Teatini et al., 2011; Da Lio et al., 2013, Anderson y Davis 2013; Alvarez et al., 2015). Estos ambientes constituyen humedales costeros de relevancia por los servicios ecosistémicos que brindan, ya sea los que están directamente vinculados a la población o aquellos que cumplen una función en la existencia de un sistema ecológico. Dentro de los servicios más frecuentes pueden mencionarse la captura de sedimentos, atenuación de la onda de marea, estabilización de las costas, asimilación de nutrientes y contaminantes y depuración del agua, así como también la provisión de servicios recreativos y culturales (Odum, 1978; Allen y Pye 1992; Costanza et al., 2008; Perillo et al., 2009; Isacch et al., 2010; Newton et al., 2012; Barbier, 2013).

El desarrollo socioeconómico de las áreas costeras hace que muchos humedales sean alterados por el hombre. Las modificaciones hidrológicas ocasionadas por la acción antrópica tales como la construcción de rutas y terraplenes, la agricultura, las extracciones mineras, la instalación de industrias y urbanizaciones, han disminuido considerablemente la extensión de los humedales costeros en todo el mundo (Portnoy, 1999; Lemly et al., 2000; Adam, 2002; Teal y Weinstein, 2002; Weishar et al., 2005; Meire et al., 2005; Beauchard et al., 2011; Jia et al., 2011; Nicholls et al., 2011; Cvetkovic y Chow-Fraser, 2011; Brinson y Malvarez, 2002; Newton et al., 2012; Huang et al., 2012; Spencer et al., 2016; Carol et al., 2019). La hidrodinámica y la relación entre el agua superficial y subterránea de estos ambientes se verá a futuro aún más modificada con el aumento del nivel del mar asociado al cambio climático (Morris et al., 2002; Cahoon et al., 2006).

Algunos elementos químicos presentes en el agua o en los sedimentos pueden tener un origen natural (por ejemplo macronutrientes), mientras que otros, como

algunos metales pesados, son indicativos de contaminación o alteración producida por actividades antrópicas (Andreu et al., 2016). La identificación de las fuentes de estos elementos y la caracterización de los procesos geoquímicos que controlan la dinámica de los elementos tanto en el agua subterránea y superficial como en los sedimentos, es indispensable para la gestión de los humedales, principalmente en aquellas zonas que presentan presiones antropogénicas en aumento (Pascual-Aguilar et al., 2015; Karstens et al., 2016).

La planicie costera del Río de la Plata se desarrolla a lo largo de aproximadamente 300 km en la margen derecha del río, en el litoral noreste y este de la provincia de Buenos Aires, reconociéndose en ella cambios espaciales en las características geológicas y geomorfológicas (Parker y Violante 1993; Cavallotto, 1996, Violante et al., 2001; Cavallotto, 2002; Parker et al., 2008). Estos cambios, sumados a aquellos asociados a la hidrodinámica e hidroquímica que caracteriza a los distintos sectores del estuario (Guerrero et al., 1997), determinan que la interacción agua superficial - agua subterránea en el ambiente de planicie costera presente fuertes variaciones espaciales y temporales, y consecuentemente en los procesos geoquímicos que regulan la composición química de las aguas. Los estudios geohidrológicos realizados en distintos sectores de la planicie costera evidencian que si bien existe una dominancia de agua subterránea salina (Sala et al., 1978; Logan y Rudolph, 1997; Logan y Nicholson, 1998; Logan et al., 1999; Ainchil y Kruse, 2002; Ainchil et al., 2004; Calahorra Fuertes et al., 2005; Kruse et al., 2005; Ainchil et al., 2008; Carol et al., 2009), pueden reconocerse ambientes hidrogeomorfológicos con agua dulce (Sala, 1975; Sala et al., 1978; Carol et al., 2008; Carol et al., 2015; Tanjal et al., 2017; Cellone et al., 2018; Melo, 2019; Cellone et al., 2019). Asimismo, varios sectores de la planicie costera han sido modificados por la acción antrópica, generando aun mayor variabilidad en la hidrodinámica e hidroquímica de este ambiente (p.e. Carol et al., 2016; Tanjal et al., 2017; Carol et al., 2017; Melo, 2019; Cellone et al., 2019).

Pese a la relevancia que tiene la interacción entre el agua subterránea y el agua superficial, tanto continental como estuárica, en la hidroquímica de los distintos ambientes de la planicie costera, sólo se cuenta con estudios de detalle de los procesos geoquímicos asociados a dicha interacción en algunos sectores de la planicie, principalmente en el estuario exterior (p.e. Carol et al., 2012; Carol et al., 2013). Para el estuario medio y específicamente para el sector litoral de los partidos de

Ensenada, La Plata y Berisso, si bien existen antecedentes hidrogeológicos (Logan y Rudolph, 1997; Logan y Nicholson, 1998; Logan et al., 1999; Ainchil y Kruse, 2002; Ainchil et al., 2004; Calahorra Fuertes et al., 2005; Kruse et al., 2005; Ainchil et al., 2008), en ellos no se aborda en detalle los procesos geoquímicos desde la interacción del agua superficial y subterránea, ni se estudia cómo esta interacción puede ser modificada por acciones antrópicas y repercutir esto en los procesos hidrogeoquímicos. La variabilidad hidrodinámica e hidroquímica que caracteriza a la planicie costera del Río de la Plata motivó la realización de esta tesis, en la cual se analizará a modo de casos de estudio las particularidades de un sector prístino dentro de la Reserva Natural Punta Lara y de un sector fuertemente modificado por la acción antrópica asociado al Polo Petroquímico.

Como **hipótesis** de este trabajo de tesis se postula que la dinámica del agua superficial - agua subterránea en el área de planicie costera del Río de la Plata condiciona los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua, y que la fuerte presión antrópica que ocurre en el sector de la planicie entre los partidos de Ensenada y Berisso ha alterado no sólo la dinámica hidrológica sino también las condiciones geoquímicas naturales del sistema.

El **objetivo general** de la presente tesis doctoral es evaluar, mediante el uso de herramientas geohidrológicas y trazadores geoquímicos, cómo la interacción entre el agua superficial y la subterránea condiciona los procesos que determinan la calidad química del agua en el sector de la planicie costera del Río de la Plata comprendido entre los partidos de Ensenada y Berisso. A modo de casos de estudio y a fin de estudiar en detalle las particularidades del sistema en condiciones naturales y modificadas por la acción antrópica, se trabajó en un sector prístino dentro de la Reserva Natural Punta Lara y en un sector fuertemente modificado por actividades industriales asociado al Polo Petroquímico.

Los **objetivos específicos** son:

- Definir la dinámica del flujo subterráneo en relación al drenaje continental (arroyos y canales), flujos mareales del estuario, condiciones climáticas e influencia antrópica.
- Caracterizar geoquímicamente las aguas superficiales y subterráneas, a través del análisis estandarizado de variables físicas y químicas.

- Caracterizar los procesos de recarga - descarga y su influencia en la dinámica de la relación agua superficial - agua subterránea mediante herramientas isotópicas e hidrológicas.

- Determinar los procesos hidrológicos, geoquímicos y antrópicos que regulan la variabilidad espacial y temporal en la composición de las aguas superficiales y subterráneas.

- Elaborar un modelo conceptual de funcionamiento hidrológico e hidroquímico del área de estudio tanto en condiciones naturales como impactadas por la actividad del hombre.

1.1. Área de estudio

1.1.1. Ubicación geográfica

El área de estudio comprende la zona de planicie costera del Río de la Plata ubicada en el litoral del estuario medio del río, en la zona noreste de la provincia de Buenos Aires, partidos de Ensenada, Berisso y La Plata (Fig. 1.1).



Figura 1.1: Ubicación del área de estudio.

Dentro de esta zona pueden reconocerse ambientes contrastantes existiendo por un lado algunos sectores restringidos arealmente que han sido preservados en forma de reservas naturales, como lo es la Reserva Natural Punta Lara ubicada en el partido de Ensenada (Fig. 1.1). Por otro lado, una gran parte del área de estudio ha

sido fuertemente modificada por las actividades urbanas e industriales que se desarrollan en este sector litoral. Sin dudas, uno de los mayores impactos sobre las condiciones naturales de la zona fue ocasionado por la instalación de la zona portuaria y de la refinería de petróleo aledaña (Fig. 1.1), ambas motores del desarrollo económico e industrial del país desde 1920.

1.1.2. Características climáticas

De acuerdo a la clasificación de Thornthwaite el clima del área de estudio es húmedo (B2) y microtermal ($C' 2$), mientras que según la clasificación de Köppen - Geiger (1900) es del tipo templado (C), subtropical, sin estación seca (pampeano) y con veranos cálidos (fa). La precipitación anual es cercana a 1100 mm con variaciones en la temperatura entre 22,8°C en verano y 9,9°C en invierno (CISAGUA, 2005). El Pampero y las sudestadas son los vientos típicos en el área, aunque su área de influencia es más extensa.

1.1.3. Río de la Plata

El Río de la Plata es un sistema fluvial de 290 km de largo, ubicado en la costa este de Sudamérica entre los 34° y 36°S (Fig. 1.2). Se caracteriza por ser uno de los ríos más anchos del mundo con distancias entre sus costas que varían entre 30 y 220 km, mientras que su profundidad varía entre los 0,5 y 25 m (Framiñan y Brown, 1996; Guerrero et al., 1997). La cuenca hídrica del Río de la Plata es la segunda más grande de Sudamérica abarcando un área de $3,1 \times 10^6 \text{ km}^2$, a través de Brasil, Bolivia, Paraguay, Uruguay y Argentina (Depetris y Griffin, 1968; Pasquini y Depetris, 2007; Fig. 1.2 a). Los dos afluentes principales son los ríos Paraná y Uruguay, con descargas anuales promedio de $15970 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ y $5817 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Depetris y Griffin, 1968; Framiñan y Brown, 1996; Kind, 2004). Este río desemboca en el Océano Atlántico formando un estuario en forma de embudo que cubre una superficie de 35000 km^2 .

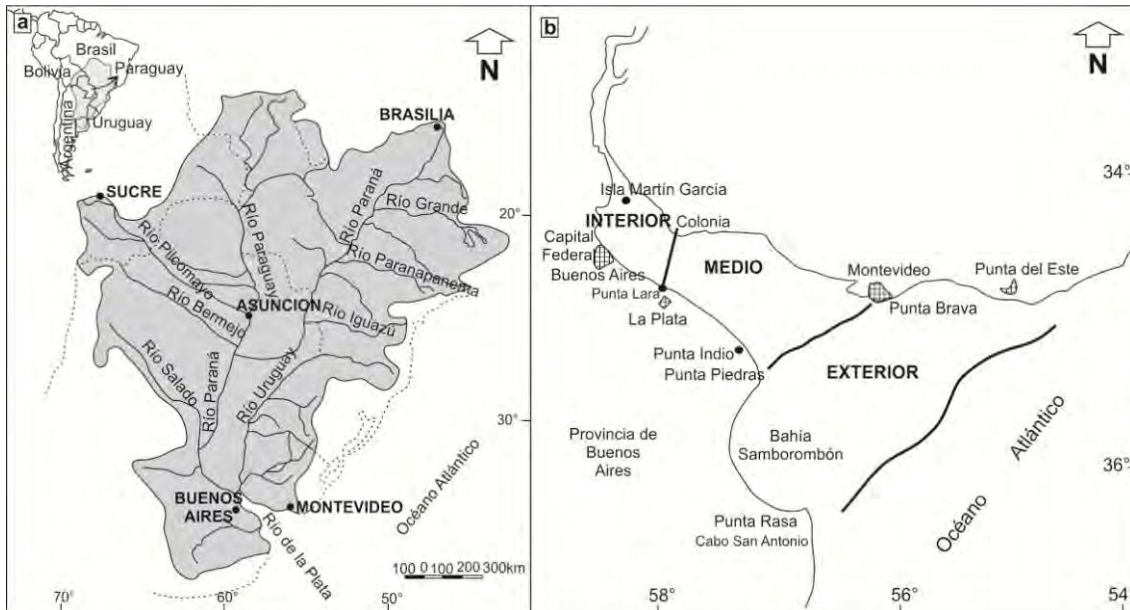


Figura 1.2: a) Mapa de la cuenca de drenaje del Río de la Plata (modificado de Pasquini y Depetris, 2007); b) Límites de las secciones del Río de la Plata (modificado de Framiñan y Brown, 1996).

El Río de la Plata *interior* comprende el tramo que va desde el origen hasta la línea que une las localidades de Punta Lara (Argentina) y Colonia (Uruguay) (Fig. 1.2 b). En esta sección, las orillas están separadas por algo más de 50 km y el lecho es poco profundo, alcanzando entre 1 y 4 m de profundidad. Se caracteriza por la presencia de bancos someros (Playa Honda y Banco Ortiz) separados de las costas por canales más profundos (canales Norte, Oriental e Intermedio) de 5 a 8 m de profundidad.

El Río de la Plata *medio* se extiende entre la línea Punta Lara - Colonia y la línea que une Punta Piedras y Montevideo (Fig. 1.2 b). En este sector, se define la apertura del cauce por un paulatino distanciamiento de las riberas, llegando a ser el ancho de esta sección de 100 km en la línea más externa, donde el lecho tiene una profundidad de 5 a 10 m y presenta canales y bancos de arena poco profundos (D'Onofrio et al., 1999).

El sector *exterior* del Río de la Plata se extiende hasta la desembocadura en el Océano Atlántico, la cual coincide con la línea que une el Cabo San Antonio (o Punta Rasa) y Punta del Este (Fig. 1.2 b). Se caracteriza por un gran ensanchamiento y un aumento progresivo de la profundidad que llega a ser de 18 m en el límite externo (Daus, 1949; D'Onofrio et al., 1999).

La distribución de la salinidad en el Río de la Plata varía tanto espacial como temporalmente y la misma depende de las descargas fluviales, las mareas y el viento

(C.A.R.P., 1989). La distribución superficial de la salinidad se incrementa desde el sector interno al sector exterior del río con valores que aumentan progresivamente desde 0,2 a 25 g/L (Bazán y Janiot, 1991; Fig. 1.3). Entre los sectores interior y medio del río, la salinidad aumenta en un orden de magnitud (de 0,2 a 3 g/L), ocurriendo en el sector limítrofe con la sección exterior del río, la mezcla entre el agua dulce de las descargas continentales y el agua del océano Atlántico (Bazán y Arraga, 1993; Fig. 1.3). En esta zona la elevada concentración de sedimentos finos aportados por las descargas continentales hacia el estuario forma una zona de máxima turbidez (Cavallotto, 2002), donde se produce la re - suspensión del material particulado debida a procesos de floculación por el aumento de la fuerza iónica y a la turbulencia que reduce la velocidad de caída. En la sección exterior del río la salinidad superficial del agua varía entre 5 y 25 g/L, no obstante, este sector se caracteriza por una fuerte estratificación vertical de salinidad, con aguas marinas más saladas y más densas, que penetran profundamente en el estuario a lo largo del fondo, mientras que las aguas dulces avanzan hacia el océano en la superficie, formando una cuña salina (Guerrero et al., 1997 a y b). El alcance aguas arriba de la cuña salina define un frente de salinidad inferior, cuya ubicación está controlada por la topografía (Acha et al., 2008).

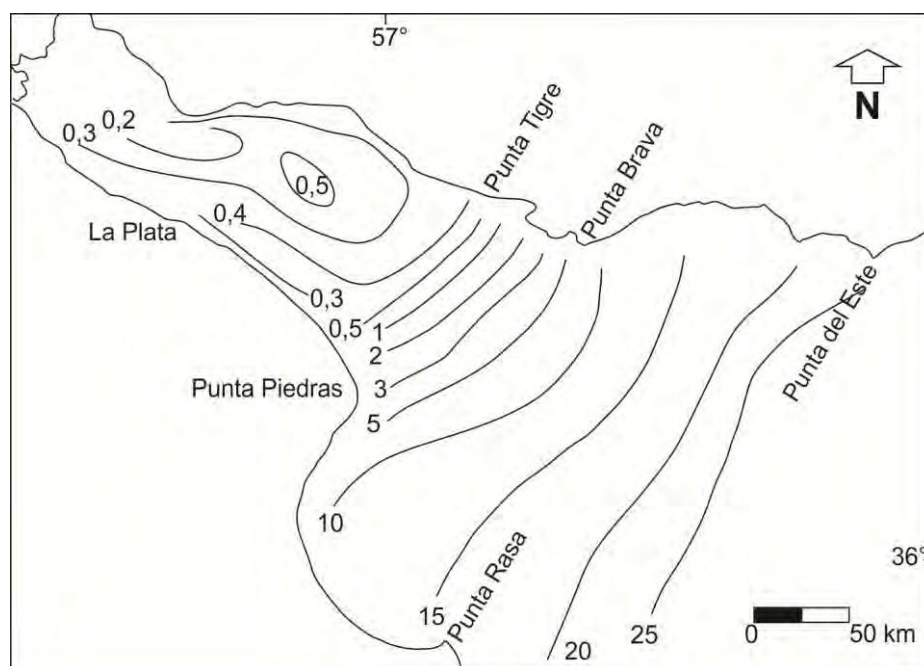


Figura 1.3: Curvas de isosalinidad media superficial (expresadas en g/L) para el estuario del Río de la Plata (modificado de Bazán y Janiot, 1991).

La marea ordinaria presenta amplitudes de entre 0,46 y 0,52 m que corresponden a un rango micromareal. Las alturas medias de sicigia varían entre 0,67

y - 0,08 m y las de cuadratura entre 0,55 y 0,01 m, y disminuyen hacia el sector interno del río (Servicio de Hidrografía Naval, 1993). El estuario tiene una conexión amplia y permanente con el mar y con una alta susceptibilidad al forzamiento atmosférico debido a su gran extensión y escasa profundidad del agua (Guerrero et al., 1997 a y b; Mianzan et al., 2001; Simionato et al., 2004). De esta manera, tanto la atmósfera como el océano accionan considerablemente sobre el Río de la Plata, modificando su régimen fluvial de forma tal que los movimientos de sus aguas ofrecen características dinámicas de naturaleza marítima. La onda de marea oceánica que llega al estuario genera un fenómeno hidráulico más complejo que la marea misma, puesto que se oponen a su desarrollo el desagüe proveniente de los ríos Paraná y Uruguay, las acciones combinadas de la fricción, de la pendiente del fondo y la configuración geográfica del río (Servicio de Hidrografía Naval, 2001).

El efecto del viento sobre la altura del agua es más intenso en los sectores interior y medio que en el sector exterior del río, debido a la forma de embudo del mismo. El fenómeno local de sudestada suele producir variaciones importantes en el nivel del río, sobre todo en el sector interior. Cuando esto ocurre, el gran desnivel provocado entre el sector interior y exterior del río dificulta el desagüe de los ríos Paraná y Uruguay. En el partido de Berisso los avisos de alerta y evacuación por sudestada se dan cuando el río alcanza un nivel de 2,50 m y 2,65 m respectivamente, y en el partido de Ensenada éstos son cuando el río alcanza 2,80 m y 3,15 m. Cuando cesa la acción del viento proveniente del sureste, el agua acumulada en el sector interior comienza a desagotar volcándose hacia el exterior generando una corriente de bajante. Este proceso suele durar más de 12 horas, de manera que se superpone a la marea astronómica. Esto hace que, en algunas oportunidades la diferencia entre la marea observada y la predicha supere el valor de $\pm 1,20$ m.

1.1.4. Marco geológico

1.1.4.1. Geología y estratigrafía

Las características geológicas del entorno del Río de la Plata y su subsuelo son complejas ya que resultaron de su evolución vinculada a la historia de la cuenca del Río Salado, cuyo origen está relacionado con la apertura del océano Atlántico en el Jurásico - Cretácico (Braccini, 1980; Introcaso y Ramos, 1984; Cavallotto et al., 2005). El área de estudio se ubica desde el punto de vista geológico - estructural, en la margen norte de la cuenca del Salado (Fig. 1.4). Por sus características sedimentológicas y estructurales, la cuenca constituye un aulacógeno integrado por un

basamento el cual está representado por dos unidades que consisten, por un lado, en rocas metamórficas Precámbricas intruídas por granitos de la misma edad y, por otro, en metasedimentitas del Neoproterozoico al Paleozoico inferior. La apertura de la cuenca coincide con la generación de rocas efusivas básicas del Cretácico inferior equivalentes a los basaltos de la Fm. Serra Geral (Yrigoyen, 1975) aflorante en la cuenca del Río Paraná .

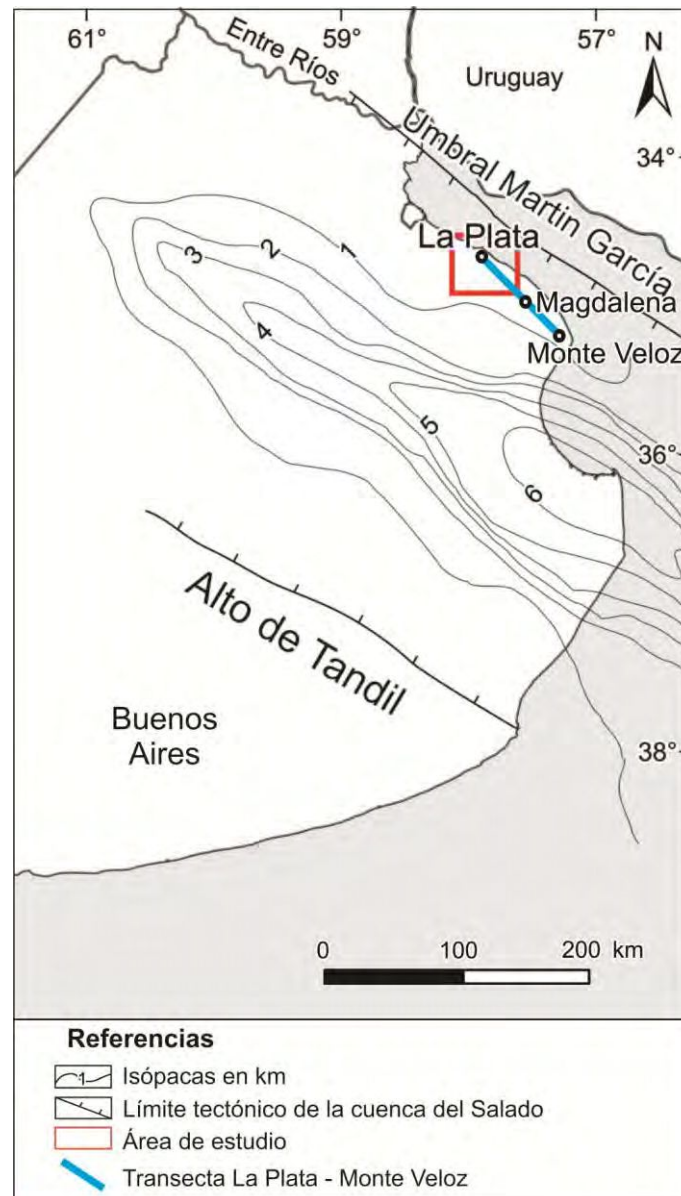


Figura 1.4: Mapa de ubicación de la Cuenca del Salado (modificado de Yrigoyen, 1975). El recuadro rojo corresponde al área de estudio y la línea azul representa la transecta La Plata - Monte Veloz.

En el partido de La Plata, el techo del basamento se encuentra a - 427 m s.n.m. y sobre el mismo sigue la secuencia de arcilitas, limolitas y areniscas de color pardo rojizo a amarillentas de la Fm. Olivos o El Rojo (Groeber, 1945). El origen de los

sedimentos que la constituyen es principalmente continental, con componentes eólicos, lagunares y fluviales que fueron depositados entre el Eoceno y el Mioceno inferior, durante un estadio regresivo. En La Plata y Magdalena el techo de esta formación está a - 253 y a - 260 m s.n.m. respectivamente lo cual es interpretado por Yrigoyen (1975) como producto de una falla directa entre Magdalena y la localidad de Monte Veloz donde el techo de la formación se encuentra a - 428 m s.n.m. (Fig. 1.5).

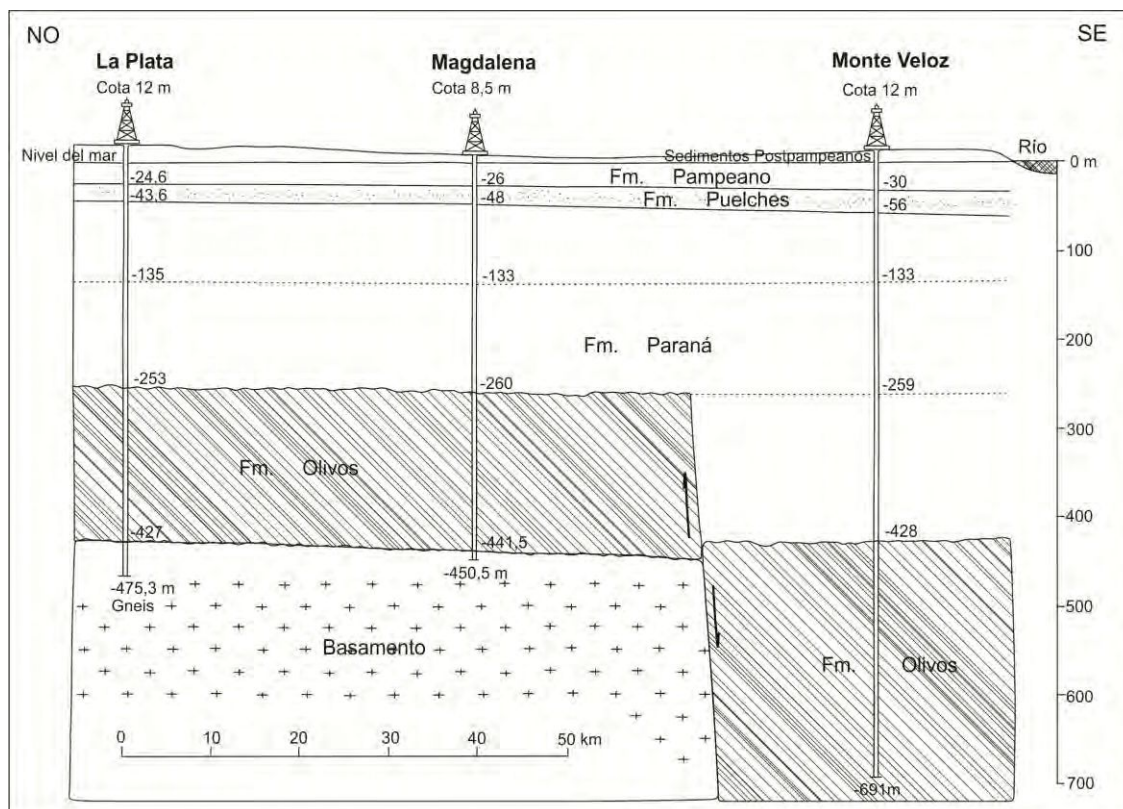


Figura 1.5: Esquema estratigráfico para la Cuenca del Salado, perfil La Plata - Monte Veloz (modificado de Yrigoyen, 1975). La ubicación del perfil se muestra en la Fig. 1.4.

Le sucede un estadio transgresivo durante el Mioceno medio conocido como "Mar Paranaense" que da lugar a los depósitos de la Fm. Paraná denominada también Paraniense (Frenguelli, 1950), "El Verde" (Groeber, 1945) o Mioceno Verde. Estos depósitos se extienden por todo el subsuelo de la cuenca del Salado como producto de dicho evento. La Fm. Paraná está principalmente constituida por arcillitas gris verdosas, oscuras algo calcáreas con abundantes fósiles marinos, que se intercalan con areniscas cuarzosas en la parte media e inferior de la cuenca (Yrigoyen, 1975). En la localidad de La Plata, esta formación se divide en dos secciones, una inferior que se caracteriza por una granulometría más gruesa, hasta conglomerádica, aunque siempre con intercalaciones pelíticas de colores claros, cuyo techo está a - 135 m s.n.m. La sección superior está caracterizada por arcillas plásticas fosilíferas de tonos verdosos

con algunas intercalaciones de arenas y margas, cuyo techo está a - 43,6 m s.n.m. (Fig. 1.5).

En discordancia erosiva y sobre la Fm. Paraná se depositan las Arenas Puelches (González Bonorino, 1965), denominadas también Puelchense (Frenguelli, 1950) o Fm. Puelches, la cual está constituida por arenas cuarzosas, medias y finas, amarillentas a blancas. Su origen es interpretado como fluvial y su edad es Pliocena a Pleistocena (Santa Cruz, 1972). La secuencia sedimentaria está conformada por arenas medianas a gruesas blancas que gradan a arenas finas a muy finas y a limo en el pasaje a la arcilla que constituye su techo. Algunos autores agrupan a estos últimos depósitos arcillosos dentro de la secuencia sedimentaria que integran las Arenas Puelches y los vinculan a estadios póstumos asociados a depósitos de lagunas y pantanos (Tofalo et al., 2005). En la zona estudiada, el techo de las arenas fluviales se ubica entre 20 y más de 50 m de profundidad y su espesor varía entre 20 y 30 m.

Sobre las Arenas Puelches, se encuentran los depósitos de edad Pleistocena media a superior de origen continental, que han sido agrupados bajo los términos de Fm. Pampeano (González Bonorino, 1965) o Sedimentos Pampeanos (Fidalgo et al., 1975). Son sedimentos donde la fracción limosa es la más abundante presentando también arenas y arcillas subordinadas (Fidalgo et al., 1975) y donde es frecuente la presencia de concreciones carbonatadas. La mayor parte del material que compone estos depósitos es eólico alóctono, siendo la procedencia principalmente desde el oeste y sudoeste, con una fuente volcánica ubicada en la cordillera de los Andes (Teruggi, 1957).

Los depósitos más recientes corresponden a los Sedimentos Postpampeanos, denominación bajo la cual se han agrupado una gran variedad de sedimentos depositados con posterioridad y en algunos casos también de manera sincrónica a los Sedimentos Pampeanos. Los Sedimentos Postpampeanos afloran en todo el ámbito de la planicie costera del Río de la Plata y su depositación está íntimamente ligada a los eventos transgresivos del Cuaternario.

1.1.4.2. Depósitos cuaternarios agrupados dentro de Sedimentos Postpampeanos en el ámbito de la planicie costera del Río de la Plata

Los Sedimentos Postpampeanos en el ámbito de la planicie costera del Río de la Plata son depósitos asociados a los eventos transgresivos - regresivos del Cenozoico tardío (Tricart, 1973; Fidalgo et al., 1973a; Cortelezzi, 1993; Isla et al.,

2000; Schnack et al., 2005; Fucks et al., 2006, 2007, 2008, entre otros), los cuales pueden establecerse con cierta precisión a partir del estadio isotópico 5e (MIS 5e = último interglaciar) del Pleistoceno superior (120000 años AP) coincidente con el máximo nivel del mar alcanzado durante el último período interglaciar. Los depósitos costero - marinos del Pleistoceno superior bonaerense atribuidos al MIS 5e se encuentran restringidos y discontinuos a lo largo de todo el litoral bonaerense (Isla et al., 2000; Schnack et al., 2005) e intercalados o suprayacentes a los Sedimentos Pampeanos. Los depósitos de esta ingesión se encuentran en cotas aproximadas de 6 a 8 m s.n.m., están compuestos por depósitos carbonáticos en el sector más continental de la planicie costera y son asignados a la Fm. Pascua (Fidalgo et al., 1973).

Dentro de la planicie costera del Río de la Plata dominan los depósitos costero -marinos del Holoceno distribuidos en cotas iguales o inferiores a los 5 m s.n.m. La ingesión marina del Holoceno, relacionada con el MIS 1, desarrolló depósitos de planicie costera, que se establecieron sobre los Sedimentos Pampeanos. Los sedimentos de baja energía compuestos de limos arcillosos dominaron la planicie costera y están asociados con depósitos en ambientes de marisma. Por otro lado, con una extensión más pequeña, depósitos de alta energía compuestos de conchillas y arenas se establecieron en ambientes de barrera costera (Shackleton et al., 2005). A éstos se asocian también aquellos sedimentos arenosos de albardón formados recientemente por los desbordes del río en el tramo medio principalmente y depósitos de baja energía asociados a las marismas actuales principalmente en el estuario exterior.

1.1.5. Geomorfología

El área de planicie costera del Río de la Plata estudiada limita hacia el continente con un ambiente de llanura continental dominada por los depósitos eólicos asociados a los Sedimentos Pampeanos. El límite entre ambas está representado por un acantilado relíctico, que en muchos casos ha sido parcialmente erosionado, por lo cual es irregular, caracterizado por entrantes y salientes generados durante el máximo transgresivo (Cavallotto, 2002), situándose aproximadamente a los 5 m s.n.m. Los partidos de Berisso y Ensenada se encuentran ubicados sobre la planicie costera, además de una pequeña parte del partido de La Plata, el cual está en su mayor parte sobre la llanura continental (Fig. 1.6).



Figura 1.6: Llanura continental y planicie costera en el área de estudio. Las zonas sombreadas representan la distribución de los cordones calcáreos marinos. Modificado de Schnack et al., 2005.

La llanura continental se caracteriza por el desarrollo de cuencas fluviales con cauces bien definidos y buena integración, con divisorias en las que se desarrollaron cubetas de deflación y cuyos arroyos drenan hacia la planicie costera (Fidalgo y Martínez, 1983). La transición entre la llanura continental y la planicie costera está dada por un área de antigua franja costera (Cabral, 2000), donde se aprecia un ensanchamiento con formas semejantes a embudos, que representan áreas inundables durante la última ingresión marina del Holoceno adyacentes al acantilado relíctico donde existen los depósitos calcáreos marinos del Pleistoceno.

En el área de estudio, la planicie costera se apoya en su conjunto sobre una plataforma de abrasión labrada sobre los Sedimentos Pampeanos y generada durante la transgresión holocena. En base al análisis geomorfológico se diferencian dentro de la planicie costera dos subunidades principales: antigua llanura de marea y una planicie con cordones y barras litorales asociada a depósitos recientes de albardón en el sector más costero (Fig. 1.7 y Fig. 1.8).



Figura 1.7: Unidades geomorfológicas de la planicie costera del Río de la Plata en el área de estudio.

La antigua llanura de marea se desarrolla entre el límite de la llanura continental (acantilado relicto) y la línea de cordones y barras litorales dispuestos en las cercanías de la costa (Fig. 1.7 a y Fig. 1.8). La misma representa la zona intermareal que actualmente constituye un área deprimida (cotas medias cercanas a 2 m s.n.m.) con una escasa a nula pendiente en donde se desarrolla una red de canales sinuosos los que constituyen antiguos canales de marea (Fig. 1.7 b y c), que fueron desactivados al depositarse en su frente los cordones y barras litorales (Cavallotto, 1995).

La planicie con cordones y barras litorales conforman una unidad geomorfológica alargada dispuesta de manera paralela a subparalela a la actual línea de costa, observándose la mayor parte de cordones y barras en el área de planicie costera comprendida en el partido de Berisso (Fig. 1.7 a). Los cordones y barras son depósitos de conchillas generados por olas de tormenta en la parte alta de la playa, en un ambiente estuárico abierto, durante la transgresión holocena. Esta unidad está integrada por secuencias de sedimentos arenosos con abundante cantidad de rodados de tosca y valvas de moluscos marinos. Actualmente, la expresión cordoniforme se encuentra muy alterada por la acción antrópica debido a la explotación comercial de las conchillas que los conforman.

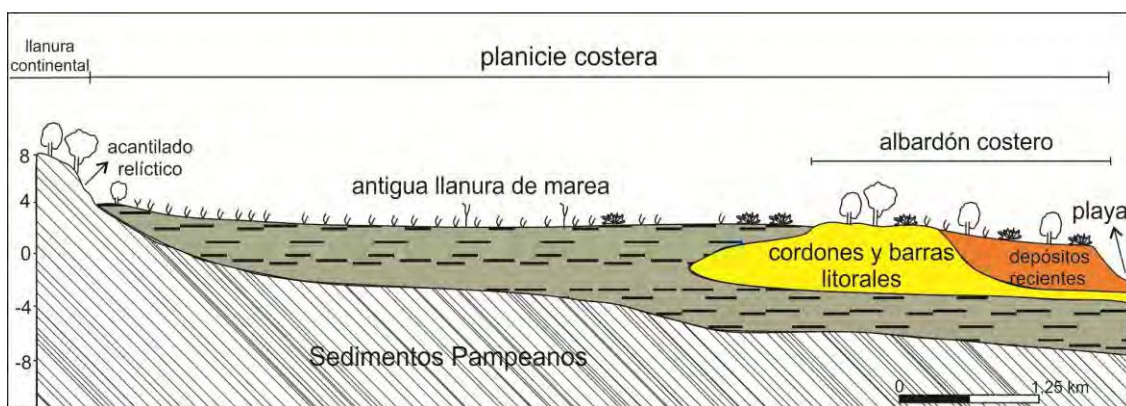


Figura 1.8: Perfil geomorfológico de la planicie costera transversal al Río de la Plata.

El albardón costero (Fig. 1.7 a y Fig. 1.8) es una unidad geomorfológica que representa los depósitos arenosos actuales del río y que ocupa la franja costera elevándose hasta aproximadamente 3 m s.n.m. El origen del albardón costero está relacionado en sus comienzos, con la acumulación de material de granulometría arena, que dieron origen a un cordón litoral, consecuencia de las corrientes litorales paralelas a la costa que se movían en dirección norte (Teruggi, 1962; Cavallotto, 1995). El progresivo crecimiento del cordón litoral ha dado origen a la Isla Santiago. Como consecuencia de los aportes sedimentarios del ámbito continental y estuárico, se produjo la colmatación de la desembocadura del Río Santiago con material más reciente, del mismo origen y características litológicas similares. El material aluvional se fue incrementando en la zona ribereña provocando el cierre de la antigua Ensenada, que sólo mantiene su contacto con el Río de la Plata a través de canales que deben ser dragados permanentemente para su utilización como vía navegable.

1.1.6. Suelos

En el sector de llanura continental, los suelos se diferencian según sus materiales parentales, distinguiéndose suelos desarrollados a partir de sedimentos loésicos eólicos y fluviales (Cumba y Imbellone, 2004). Los suelos formados a partir de sedimentos continentales eólicos aparecen principalmente en los interfluvios de las cuencas hidrográficas que drenan la llanura continental hacia el Río de la Plata y en los sectores de pendientes localizados entre los interfluvios y los cauces. Los suelos con mejor drenaje y desarrollo pertenecen principalmente a los órdenes Molisol y Vertisol. Presentan horizontes A oscuros, bien provistos de materia orgánica, a los que subyacen horizontes B con marcados rasgos de iluviación de arcilla, acompañados, especialmente en los Vertisoles, por evidencias de expansión y contracción de arcillas. Son suelos con elevada capacidad de intercambio catiónico aportada por la materia

orgánica y la arcilla. Los altos tenores de la fracción fina le confieren moderada a baja permeabilidad y elevada plasticidad, particularmente en el sector iluvial del perfil (horizontes Bt). Así, los suelos desarrollados en los interfluvios son clasificados como *Argiudoles* y *Hapludertes*, presentando una secuencia general de horizontes de tipo A-BA-Btss-BCK. Los que se encuentran en los sectores de pendientes son clasificados como *Hapludertes*, *Hapludalfes* y *Natracualfes* con una secuencia A-Btss-BC (Hurtado y Giménez, 2006).

En las planicies aluviales de los arroyos que drenan la llanura continental, los suelos se han formado a partir de materiales continentales retrabajados por el agua. Por ello, comparten algunas de las características de los suelos de interfluvios y pendientes en lo que respecta a granulometría y mineralogía. Las diferencias radican en el menor tiempo de evolución de los suelos y la posición deprimida del relieve que ha favorecido el desarrollo de procesos de hidromorfismo y sodificación. Los suelos de las planicies aluviales pertenecen en muchos casos a los órdenes Alfisol o bien a Molisol y Vertisol con régimen ácuico, siendo clasificados como *Albacualfes*, *Epiacuales* y *Argialboles vérticos*. La secuencia general de horizontes para sectores deprimidos del paisaje, tales como las planicies aluviales es de tipo A-E-Btss-Btk-BCK-C o A-Bt-Bg-Cg (Hurtado y Giménez, 2006).

En la zona de transición entre la llanura continental y la planicie costera los suelos han evolucionado a partir de materiales de origen mixto, incluyendo los sedimentos continentales y además marinos. Aquí los suelos muestran menor desarrollo que los de la llanura continental, especialmente por la menor edad de los sedimentos. Además, en muchos de los suelos los procesos de alcalinización y salinización han tenido una participación importante, a los que en general se suman, los procesos hidromórficos por las posiciones deprimidas que ocupan estos suelos. Estos pertenecen a los órdenes Alfisol y Molisol, clasificados como *Natracualfes vérticos*, *Natracuales*, *Hapludoles* y *Haprendoles*, siendo la secuencia general de horizontes A-Bt-Btn-Btnk-BCK-C o A-Bw-2Cg para Alfisoles y Molisoles respectivamente (Hurtado y Giménez, 2006).

El área de planicie costera comprendida entre los partidos de Berisso y Ensenada cuenta con muy pocos estudios de suelos específicos. En general, los suelos en este sector son tratados dentro de estudios regionales de muy pequeña escala que abarcan toda la provincia de Buenos Aires o la Región Pampeana (Cappannini y Domínguez, 1961; Miaczynski y Tschapek, 1965; Bonfils, 1966;

Etchevehere, 1975). En el año 1989, el INTA elaboró el mapa de suelos de la provincia de Buenos Aires en base a estudios de semi detalle en escala 1:50000. Sin embargo, los partidos de Berisso y Ensenada fueron excluidos del levantamiento cartográfico, al igual que otros partidos del Área Metropolitana, debido a la elevada superficie ocupada por áreas urbanas.

Los suelos desarrollados en el sector de estudio dentro de la planicie costera poseen una estrecha relación con la geomorfología descrita anteriormente. El Instituto de Geomorfología y Suelos (IGS), más tarde llamado IGS-CISAUA (Instituto de Geomorfología y Suelos - Centro de Investigaciones en Suelos y Agua de Uso Agropecuario) ha realizado estudios en la zona, en los que se describe que los principales órdenes de suelos dentro de este sector son Vertisoles, Entisoles y Molisoles.

En la antigua llanura de mareas, en general, todos los suelos tienen características derivadas del material originario rico en arcilla, fracción que alcanza valores de entre 60 y 80% (Imbellone et al., 2009), predominando los minerales de arcilla expandibles (esmectitas) (Cavallotto, 1995). Los colores glei reflejan la saturación del suelo con agua gran parte del año debido al anegamiento superficial, acompañado por el nivel freático cercano a la superficie, lo cual origina reducción de compuestos de hierro. La alternancia con períodos de menor humedad es puesta en evidencia por la presencia de moteados y las concreciones de hierro y el manganeso. Ante variaciones de humedad del suelo, los materiales arcillosos poseen elevada capacidad de expansión y contracción, y en épocas de sequía se manifiestan grietas anchas, que van desde la superficie hasta alrededor de 1,50 m de profundidad (López-Lanús y Marino, 2010).

En el sector de antigua llanura de marea, la mayoría de los suelos corresponden al orden Vertisol por ser arcillosos en todo el perfil y mostrar rasgos vérticos, y al gran grupo *Natracuert* por poseer contenidos elevados de sodio intercambiable desde cerca de la superficie (más de 15 %; Fig. 1.9), acompañados en algunos casos por tenores ligeramente elevados de sales solubles. La secuencia consiste en un horizonte A oscuro, muy duro, poco diferenciado en color del horizonte Bngss subyacente (López-Lanús y Marino, 2010). Este suelo está afectado por anegamiento sin influencia de las sudestadas y el agua freática sólo afecta los horizontes más profundos. En los sectores más deprimidos se desarrollan principalmente los *Epiacuertes* (Fig. 1.9), los cuales son suelos similares a los

anteriores en cuanto a su morfología, pero con menores contenidos de sodio intercambiable y sales solubles. Pueden presentar un horizonte orgánico (Oi) por encima del horizonte A, el cual refleja la deficiente mineralización de los restos vegetales resultante del anegamiento prolongado (López-Lanús y Marino, 2010).

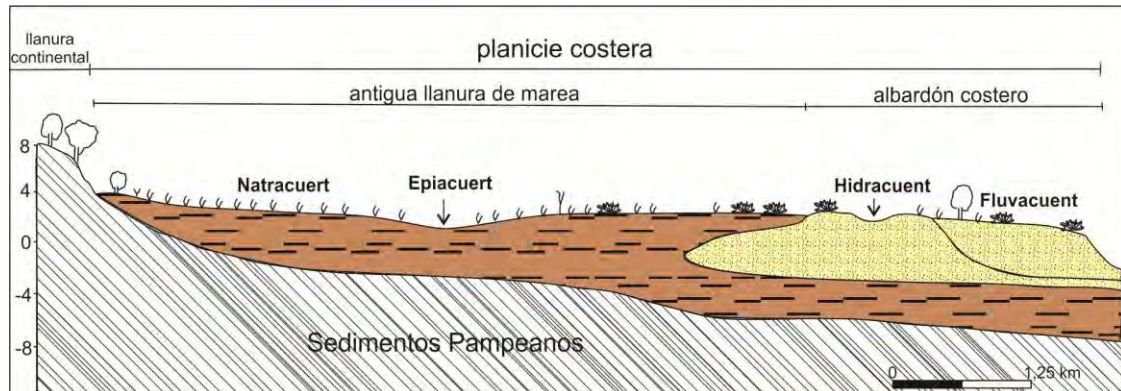


Figura 1.9: Corte transversal de la planicie costera mostrando los tipos de suelo característicos de las distintas unidades geomorfológicas.

Por otro lado, los suelos de los cordones conchiles presentan un horizonte superficial A de colores oscuros, de espesor variable, con materia orgánica, al que subyacen restos de valvas de moluscos enteras o en distinto grado de fragmentación. El escaso desarrollo del perfil se debe a la corta edad de los sedimentos y a la acción floculante del calcio. Estos suelos se pueden clasificar como *Haprendoles* (López-Lanús y Marino, 2010).

Los suelos en el sector del albardón costero se han formado a partir de sedimentos arenosos a arcillosos fluviales recientes. Estos muestran perfiles de poco desarrollo por la escasa edad de los sedimentos y el ambiente fluvial en el que se localizan, y el contenido de materia orgánica varía con la profundidad. Poseen condiciones de hidromorfismo marcado debido a la presencia del nivel freático cercano a la superficie y anegamiento frecuente, lo que queda evidenciado por matices verdosos - azulados, moteados de hierro y concreciones de hierro - manganeso (López-Lanús y Marino, 2010). En particular, pueden reconocerse algunas diferencias en los suelos según las geoformas y posición topográfica donde se encuentren (Hurtado et al., 2006). Así, se encuentran suelos *Hidracuertes* en los ambientes más deprimidos (Fig. 1.9), generalmente ocupados por vegetación de pajonal. Éstos permanecen anegados gran parte del año y el nivel freático está aflorando o muy cerca de la superficie. Poseen generalmente un horizonte orgánico en la parte superior del perfil (horizonte Oi), al cual le subyacen horizontes Cg constituidos por sedimentos de textura variable, prevaleciendo texturas finas y colores glei debidos a las

condiciones reductoras que prevalecen gran parte del año (López-Lanús y Marino, 2010). Por su parte, los suelos situados sectores algo más elevados del albardón tienen mejores condiciones de drenaje y el nivel freático se encuentra algo más profundo (0,50 - 1,00 m). En la mayoría de los casos se clasifican como *Fluvacuéntes* (Fig. 1.9). La secuencia de horizontes más común es A-2C-2Cg, siendo el horizonte A de poco espesor (10 cm), al que le subyace un horizonte 2C (entre los 10 y 50 cm), caracterizado por abundantes moteados y concreciones de hierro y manganeso que evidencian oscilaciones del nivel freático marcadas. Por debajo se encuentra un horizonte 2Cg, casi permanentemente saturado, con contenidos de hierro ferroso (López-Lanús y Marino, 2010).

1.1.7. Hidrología superficial

La hidrología superficial en la planicie costera se asocia tanto con las mareas que afectan al estuario del Río de la Plata, como al agua proveniente de las cuencas de los arroyos que se desarrollan dentro de la llanura continental.

Los arroyos que escurren hacia el Río de la Plata presentan cursos sinuosos, y en la planicie costera adoptan morfologías meandrosas donde el drenaje pierde su definición en los sectores deprimidos (Hurtado y Giménez, 2006; Fucks et al., 2017). Los arroyos que drenan hacia el área de estudio son Carnaval, Martín, Rodríguez, El Gato, Don Carlos, Pérez, Regimiento, Del Jardín Zoológico, Circunvalación, Maldonado, Garibaldi y El Pescado (Fig. 1.10). En general estos arroyos, en su totalidad de tipo efluentes, determinan un paisaje conformado por suaves ondulaciones que, a excepción de algunos de ellos, al llegar a la planicie costera pierden el encauzamiento, formando los bañados Maldonado y Ensenada (Fig. 1.10). Esto se debe a que entre el límite llanura continental - planicie costera y la costa del Río de la Plata se produce un cambio de pendiente regional, la cual se hace mínima (< 0,03 %), dando lugar a que los arroyos pierdan energía y sus cursos se hagan divagantes, insumiéndose y generando bañados. Esto exige la construcción de canales para drenar las aguas de estos ambientes debido a la escasa pendiente. La mayoría de los cursos han sido rectificadas, profundizados y ensanchados, y en algunos de ellos se han realizado canalizaciones para facilitar el escurrimiento.

Dentro del área de estudio dos amplias zonas de bañados se desarrollan en áreas deprimidas asociadas a antiguas llanuras de mareas y marismas. El Bañado Maldonado tiene forma alargada con un eje mayor paralelo a la costa de 11 km y un ancho de 4 km, en el cual desembocan los arroyos Maldonado, Garibaldi y

Circunvalación, provenientes de la llanura continental. El Bañado de Ensenada posee un área aproximada de 60 km², y en sus proximidades llegan los arroyos Carnaval, Martín, Rodríguez, Don Carlos y El Gato, los que pierden encauzamiento requiriendo la construcción de canales para drenar las aguas de estos ambientes por su escasa pendiente. Los bañados están conectados a su vez al Río de la Plata por varios canales que atraviesan la zona urbanizada y la zona de cordones litorales (Fig. 1.10). Esta situación hace que el Río de la Plata esté conectado hidráulicamente con las zonas bajas de los bañados y que las aguas provenientes de mareas y sudestadas puedan ingresar en las zonas urbanas. Si a esta situación se suman lluvias intensas y persistentes en las cuencas continentales, la situación se agrava y es cuando se producen graves inundaciones en algunas zonas urbanas.

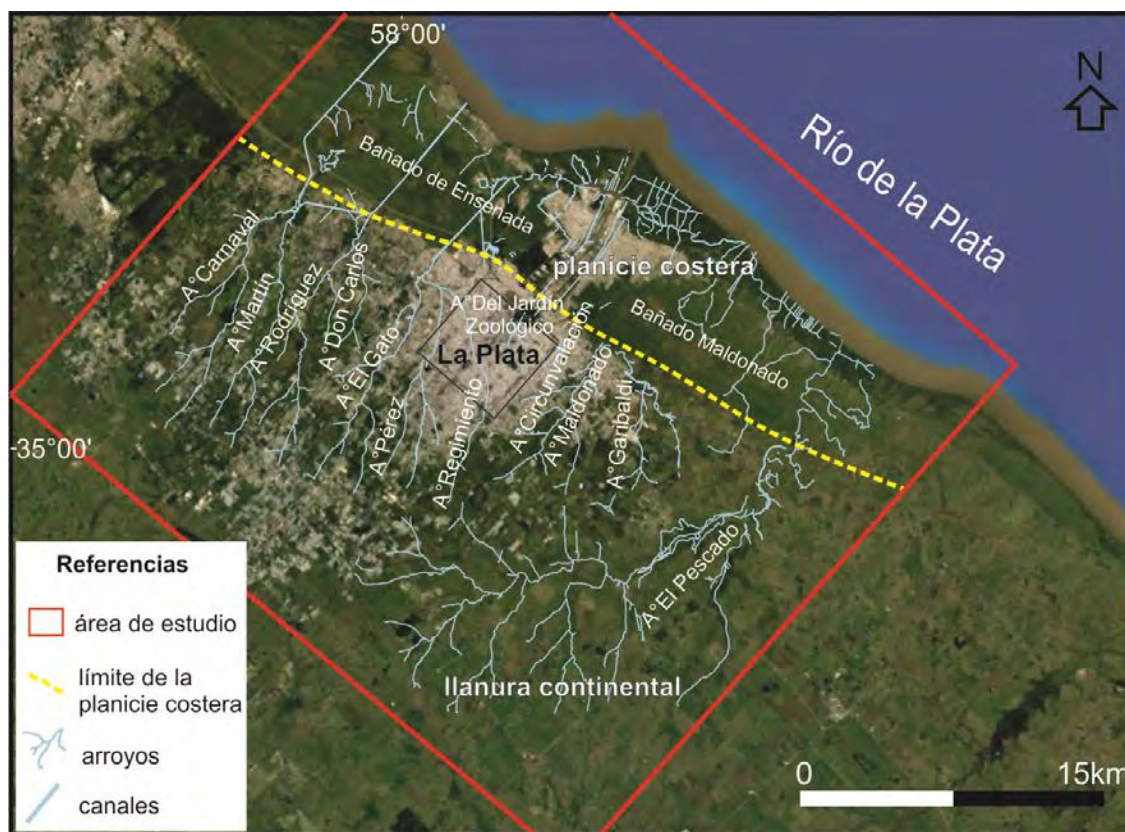


Figura 1.10: Hidrología superficial del área de estudio.

CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización regional del área de estudio y selección de áreas para el estudio en detalle

La descripción regional de las características geológicas, geomorfológicas, hidrológicas y pedológicas del área de estudio fue principalmente realizada a partir de información antecedente. La caracterización geomorfológica se efectuó a partir del análisis de cartas topográficas (1:50000) e imágenes satelitales del software Google Earth Pro con el fin de analizar los rasgos morfológicos del terreno más distintivos.

El análisis de ambientes contrastantes dentro de la planicie costera, permitió seleccionar dos áreas representativas para su estudio de detalle. Por un lado se seleccionó un sector prístino ocupado por la Reserva Natural Punta Lara dentro de la localidad de Punta Lara, partido de Ensenada y por otro lado se estudió el impacto sobre la calidad del agua superficial y subterránea debido a la actividad industrial y urbana en los partidos de Berisso y Ensenada donde se encuentra la refinería y el Polo Petroquímico (Fig. 1.1).

A partir del análisis de fotografías aéreas e imágenes satelitales se pudieron evaluar los cambios en el tiempo del uso de suelo en la zona industrial y urbanizada del área de estudio. Los registros más antiguos corresponden a las fotografías aéreas aportadas por la Base Aeronaval Punta Indio. De éstas, para el estudio de la zona del Polo Petroquímico se seleccionaron las de los años 1936 y 1957, mientras que, para observar el desarrollo en el sector urbano, se trabajó con fotografías aéreas de los años 1940 y 1963. Las transformaciones más recientes se analizaron mediante la utilización de dos imágenes satelitales, del satélite Landsat 5 TM y del software Google Earth Pro de los años 1984 y 2015 respectivamente. La interpretación se efectuó mediante la utilización del software QGIS 2.8.3 con el cual se identificaron y delimitaron las zonas industriales y urbanas, cuantificando posteriormente las áreas de cada una para cada época analizada. Las mismas fueron verificadas en trabajos de reconocimiento de campo.

2.2. Caracterización climática del área de estudio

El estudio de las precipitaciones en el área se efectuó en base a las lluvias diarias registradas en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata (Lat. 34°58' S; Long. 57° 54' O, 23 m s.n.m.), en el período 1959 - 2018.

Los valores de temperatura media diaria se calcularon como la media de los valores registrados en la Estación de Ezeiza (Lat. 34°49' S; Long. 58°32' O, 20 m s.n.m) en el período 1959 - 2018. Se utilizaron datos de esta estación, muy próxima al área de estudio, debido a que los registros son más completos y continuos en el tiempo que los disponibles en la Estación del Aeropuerto de La Plata.

Para el cálculo de la evapotranspiración potencial se utilizó la fórmula de Thornthwaite y Mather (1957). La evapotranspiración potencial es calculada mediante la siguiente ecuación (Ec. 2.1):

$$ETP = K * \mathcal{E} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

dónde

$$\mathcal{E} = 16(10t / I)^a$$

$$I = \sum i$$

$$i = (t/5)^{1,514}$$

$$a = (6,75 \cdot 10^{-9})I^3 - (7,71 \cdot 10^{-5})I^2 + (1,792 \cdot 10^{-5})I + 0,49239$$

$$K = (N/12)(d/30)d$$

donde t es la temperatura media mensual en grados centígrados, N es el número máximo de horas de sol según latitud y mes, d es el número de días del mes y I es un índice térmico que depende de las temperaturas medias mensuales del año considerado.

Dentro de los años en los que se efectuaron muestreos de aguas y mediciones de niveles (Agosto de 2017 a Julio de 2018), se realizó un estudio de mayor detalle a partir de datos de precipitaciones procedentes de un pluviómetro instalado en la Reserva Punta Lara y de la estación meteorológica del Observatorio de La Plata cercana a la refinería.

2.3. Diseño de redes de monitoreo para el registro de parámetros hidrogeológicos y el muestreo de aguas y sedimentos

Con el objetivo de reconocer y caracterizar el área de estudio desde el punto de vista hidrogeológico, hidrodinámico e hidroquímico, se realizó un análisis tanto a nivel regional como a nivel local.

2.3.1 Red de monitoreo regional

A nivel regional se definieron puntos de medición y muestreo de agua subterránea ubicadas en el área de planicie costera y llanura continental limítrofe, abarcando un total de 18 perforaciones realizadas de a pares, es decir se realizó una

perforación al lado de la otra alcanzando una el acuífero freático y otra el semiconfinado (Fig. 2.1). Cabe aclarar que el predominio de agua salina en el ámbito de la planicie costera determina que las perforaciones existentes seas escasas, razón por la cual la mayoría de los puntos de medición y muestreo corresponden a perforaciones efectuadas exclusivamente para esta investigación.

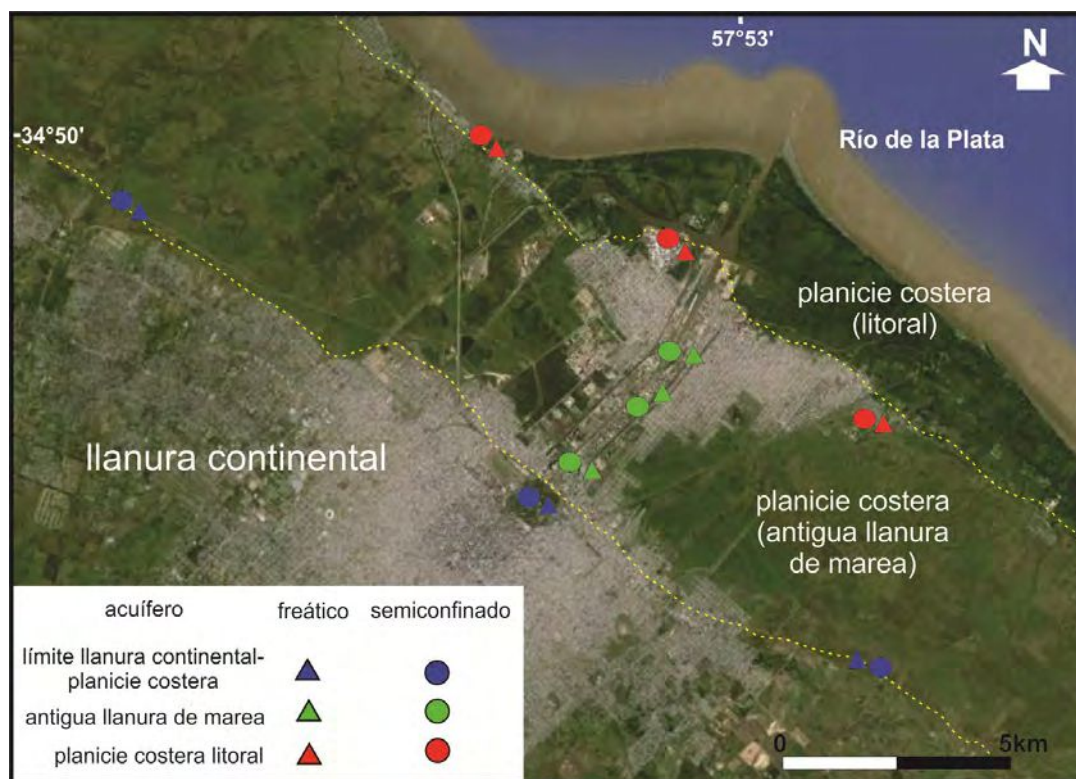


Figura 2.1. Red de monitoreo regional en el área de estudio.

Los pozos se efectuaron con una perforadora a rotación con inyección de agua y fueron encamisados con caño de PVC de 4 pulgadas (Fig. 2.2). En el caso del acuífero semiconfinado se perforó hasta la base del acuífero (aproximadamente 60 m de profundidad), colocándose un filtro continuo y prefiltro de grava silícea bien seleccionada en todo el espesor del acuífero, cementándose en el sector del acuífero freático. Las perforaciones al acuífero freático se realizaron a 8 m de profundidad colocándose también un filtro continuo y prefiltro de grava silícea. Durante la realización de las perforaciones se efectuó la descripción litológica y se extrajeron muestras de sedimentos cada un metro de profundidad para su posterior descripción textural y mineralógica. Al finalizar las perforaciones los pozos fueron bombeados a fin de lograr la limpieza y desarrollo de los mismos.



Figura 2.2: Pozo efectuado con una perforadora a rotación con inyección de agua en el sector de planicie costera.

Todos los pozos fueron acotados al cero del nivel del mar con un nivel óptico (Kern GK1-AC) y mediante el uso de GPS diferencial. En todos los pozos de la red de monitoreo se midieron los niveles de agua subterránea con una sonda manual y posteriormente, previa limpieza del pozo mediante bombeo, se midió el pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua con un equipo multiparamétrico y se extrajeron muestras para su análisis químico. Se realizaron dos muestreos de agua a nivel regional, uno en Junio de 2015 y otro en Septiembre de 2016.

2.3.2. Red de monitoreo local: zona Reserva Natural Punta Lara

Los estudios de detalle dentro de la Reserva Natural Punta Lara se centraron en las adyacencias al arroyo Las Cañas el cual es un curso de escasa extensión que nace en el área de antigua llanura mareal y atraviesa el albardón costero donde se desarrolla la selva marginal (Fig. 2.3) para luego desembocar en el Río de la Plata.



Figura 2.3: Arroyo Las Cañas en la Reserva Natural Punta Lara.

Se realizaron 9 perforaciones (Fig. 2.4 y 2.5 a) de hasta 3,5 m de profundidad ubicadas sobre ambos márgenes del arroyo. Las mismas se perforaron utilizando un barreno manual que permitió el muestreo y la descripción de los sedimentos a medida que se realizaba la perforación. Las muestras de sedimentos se tomaron aproximadamente cada 20 cm, teniendo en cuenta los cambios litológicos observados. Cabe aclarar que para evitar la contaminación de las muestras las mismas fueron extraídas del núcleo del barreno, determinándose posteriormente en ellas la textura, mineralogía y composición química. En las perforaciones se instalaron freáticos los cuales constan de caños de PVC de 2 pulgadas, con filtro ranurado en la parte inferior y prefiltro de grava silíceo bien seleccionada. Los mismos fueron sellados en la parte superior para evitar el ingreso directo del flujo mareal de inundación a través del espacio anular entre el caño y la perforación.

También se extrajeron muestras de sedimento a distintas profundidades en el cauce del arroyo Las Cañas mediante el hincado de un tubo de PVC. Todos los sedimentos se empaquetaron en bolsas de polietileno de baja difusión de O_2 selladas y se transportaron al laboratorio refrigeradas a 4°C. De los 9 pozos realizados, se seleccionaron muestras de sedimentos extraídas en 4 de ellos a distintas profundidades para la determinación del pH en pasta y análisis químicos.



Figura 2.4: Red de muestreo en la Reserva Natural Punta Lara. Los triángulos con borde rojo corresponden a freáticos donde se colocaron sensores de registro continuo del nivel freático.

En los freáticos se realizaron mediciones de niveles freáticos utilizando una sonda de nivel manual. Los registros informados en este trabajo corresponden a los meses de Septiembre de 2016, Junio de 2017 y Abril de 2018. Además, se instalaron sensores de registro continuo de nivel y temperatura del agua (Solinst Levelloggers, modelo 3001) en dos de los pozos (Fig. 2.5 b) representados como dos triángulos con borde rojo en la Fig. 2.4. Los registros se tomaron en intervalos de una hora entre Agosto 2017 y Julio 2018. Uno de los sensores fue dispuesto en un pozo ubicado en el cauce del arroyo Las Cañas, a fin de registrar la propagación de la marea desde el Río de la Plata hacia el arroyo, y el otro sensor se instaló en un freático contiguo (a unos 5 m de distancia del anterior) en el área del albardón costero donde se desarrolla la selva marginal. A su vez se realizó un registro continuo de la presión atmosférica mediante un sensor de de presión atmosférica (Solinst Barologger, modelo 3001). Los datos de nivel medidos por los sensores fueron corregidos automáticamente utilizando los registros de presión atmosférica para obtener los valores de nivel real utilizando el software Solinst Levellogger 3.4.1.

Las muestras de agua subterránea fueron tomadas desde los freáticos, con previa limpieza de los pozos, utilizando un bailer (Fig. 2.5 c), mientras que las muestras de agua superficial se tomaron desde el cauce del arroyo en las cercanías de los freáticos (Fig. 2.5 d). Los muestreos se realizaron bajo diferentes condiciones de marea y eventos de lluvia en Septiembre, Octubre y Diciembre de

2016, Julio y Diciembre de 2017, y Enero y Julio de 2018, y se realizaron determinaciones de elementos mayoritarios para cada muestra. En cada punto de muestreo, se midió el pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua con un equipo multiparamétrico portátil marca Lutron modelo WA-2017SD (Fig. 2.5 e) y la toma de muestras de agua se efectuó según normas estandarizadas (APHA, 1998). Además, en la mayoría de las campañas de muestreo se extrajeron muestras de agua del Río de la Plata. Para la determinación de elementos mayoritarios se tomaron muestras de 500 ml que fueron almacenadas en botellas de polietileno previamente enjuagadas con la propia muestra de agua. Para la determinación de isótopos estables se tomaron muestras de 100 ml que se almacenaron en botellas de polietileno. Finalmente, para la determinación de elementos trazas se tomó un volumen de muestra de 100 ml. Previo a su almacenamiento, estas muestras se filtraron mediante papel de filtro 103 (paso lento) y se acidificaron con ácido nítrico 1%. En todos estos casos, las muestras fueron almacenadas evitando dejar cámara de aire.

Adicionalmente, en el arroyo Las Cañas se hicieron mediciones de caudal en diferentes sectores utilizando un molinete marca SIAP+MICROS. Para las determinaciones de caudal se determinó la sección del arroyo con cinta y barras métricas a espaciados de 20 cm y se efectuaron tres repeticiones en las mediciones de velocidad del cauce (con registro de vueltas del molinete de 60 segundos), utilizándose el valor promedio para el posterior cálculo del caudal.



Figura 2.5: a) Freatímetro realizado mediante barreno manual; b) Instalación de sensores de registro continuo de nivel y temperatura de agua subterránea; c) Limpieza de pozo y muestreo de agua subterránea en uno de los freatímetros mediante el uso de un bailer; d) Muestreo de agua superficial en el arroyo Las Cañas; e) Medición in situ de pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua.

Con el objetivo de caracterizar la dinámica hidrológica del estuario y determinar su influencia sobre el agua superficial y subterránea en la planicie costera se

estudiaron datos horarios de marea del estuario, relevados por el Servicio de Hidrografía Naval correspondientes a la estación mareográfica del Puerto La Plata. Además, para caracterizar el impacto de la recarga de la lluvia sobre los niveles del agua subterránea, se utilizaron datos diarios de precipitación y de niveles continuos registrados en los dos pozos ubicados en la zona de la reserva.

2.3.3. Red de monitoreo local: zona del Polo Petroquímico

En el sector del Polo Petroquímico (Fig. 2.6 a) las muestras de agua superficial y subterránea se tomaron desde frentímetros y desde los canales denominados Este, Oeste y Conclusión (Fig. 2.6 b, c y d) que rodean la instalación. Asimismo, a fin de caracterizar el impacto de un pasivo ambiental dejado por una fábrica de ácido sulfúrico ubicada en el predio del Polo Petroquímico, se realizó un muestreo de mayor detalle en ese sector en particular.

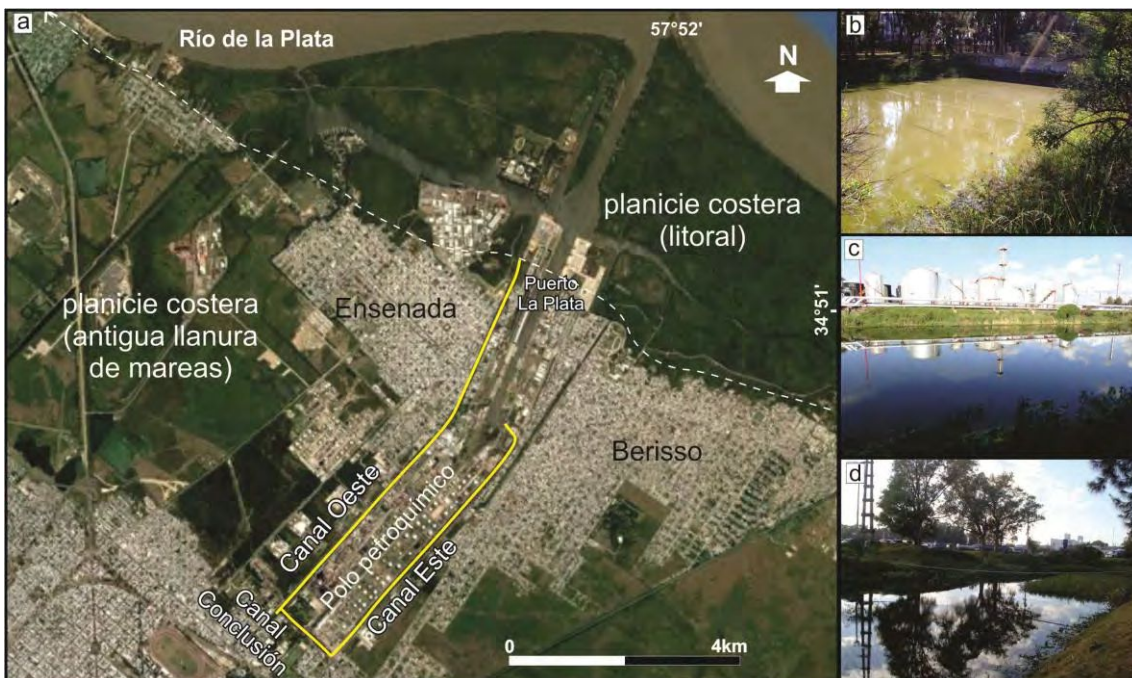


Figura 2.6: a) Sector de la refinería, ubicación de los canales, b) Canal Este; c) Canal Oeste; d) Canal Conclusión.

En cada uno de los tres canales que rodean al Polo Petroquímico, en Diciembre de 2015, se extrajeron muestras de agua superficial y se recolectaron muestras de agua subterránea (proveniente del acuífero freático) en pozos de exploración localizados en las márgenes de los mismos (Fig. 2.7 a). Además, se extrajeron muestras de sedimentos superficiales y testigos someros en los canales (Fig. 2.8 a, b y c). Los sedimentos se almacenaron en bolsas de polietileno de baja difusión de O_2 selladas y se transportaron al laboratorio refrigeradas a $4^\circ C$. Los

testigos fueron obtenidos mediante el hincado de tubos de PVC, los cuales se envolvieron y trasladaron al laboratorio refrigerados.



Figura 2.7: a) Red de puntos de muestreo ubicados alrededor de la refinera (línea punteada naranja); b) Ubicación de puntos de muestreo en el pasivo ambiental dejado por una antigua industria de ácido sulfúrico (recuadro amarillo).

En las adyacencias del pasivo ambiental dispuesto por una antigua industria de ácido sulfúrico (Fig. 2.7 b), ubicada sobre una de las márgenes del Canal Este, se muestreó el agua del Canal Este y un efluente proveniente del pasivo ambiental que vierte en el canal. Además, se colectaron muestras de agua del acuífero freático en 6 pozos ubicados a lo largo de su margen (Fig. 2.7 b) en los alrededores de la antigua industria. Los muestreos se realizaron bajo distintas condiciones de marea y eventos de lluvias entre Septiembre de 2016 y Julio de 2018, según el siguiente detalle: Septiembre (dos muestreos) y Diciembre de 2016, y Enero (dos muestreos) y Julio de 2018. En cada punto de muestreo, se determinó pH, temperatura y conductividad eléctrica del agua, la toma de muestras de agua se efectuó según las normas estandarizadas (APHA, 1998) y la misma fue realizada de la forma previamente descripta (apartado 2.3.2).

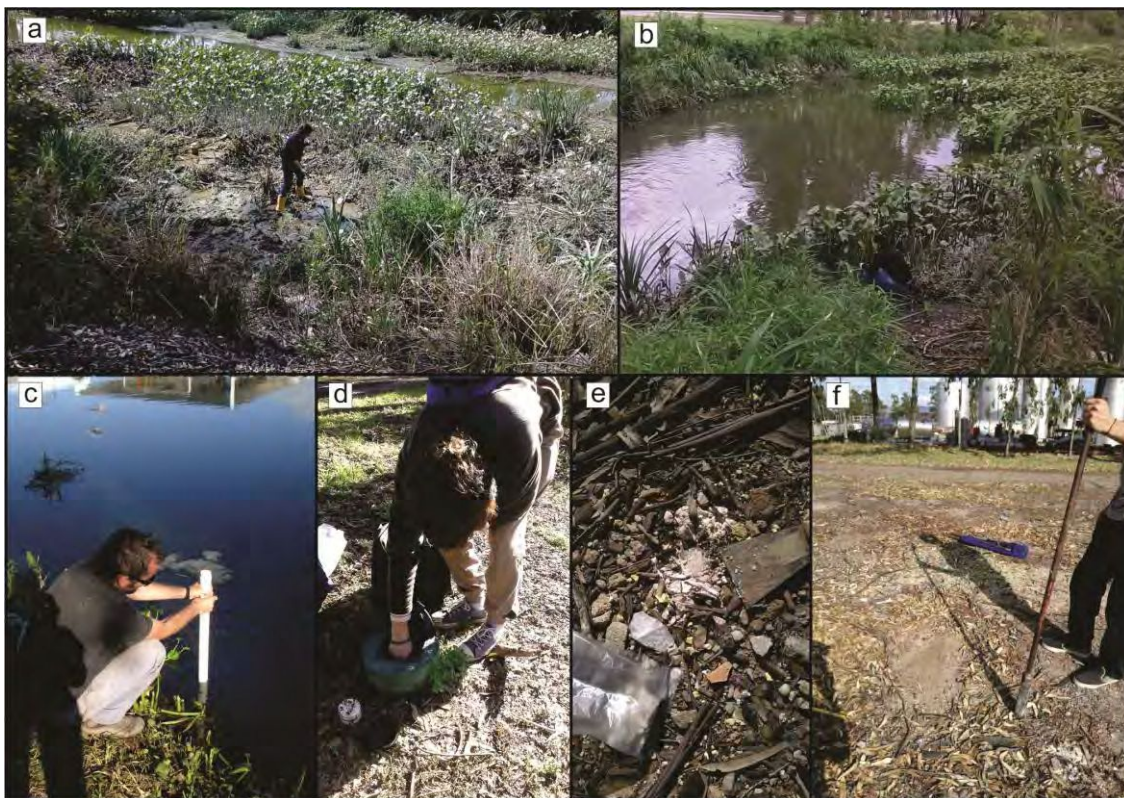


Figura 2.8: a) y b) Toma de muestra de agua y sedimentos superficiales en los canales que bordean el predio de la refinería; c) Extracción de testigos someros en los canales mediante el hincado de tubos de PVC; d) Medición de nivel de agua con sonda manual en un frentímetro en el Canal Este de donde también se extrajeron muestras de agua subterránea; e) Muestreo de sedimentos superficiales de suelo en Canal Este; f) Muestreo de sedimentos a distintas profundidades con barreno manual en canal Este.

En las inmediaciones de la antigua industria de ácido sulfúrico se tomaron además muestras de los sedimentos hasta los 180 cm de profundidad utilizando un barreno manual (Fig. 2.8 e y f). Asimismo, en el Canal Este se tomaron muestras de sedimento de lecho usando una pala plástica y se almacenaron en bolsas de polietileno, mientras que las muestras más profundas del lecho del Canal Este se tomaron con un tubo de PVC que se hincó en el mismo hasta una profundidad de 66 cm (Fig. 2.8 c).

Los niveles de agua subterránea fueron medidos con sonda manual (Fig. 2.8 d) en Abril de 2016 y 2018, y la totalidad de los frentímetros fueron acotados por medio del uso de un GPS diferencial marca EMLID (Fig. 2.9). Además, se realizó un registro continuo de nivel y temperatura del agua (Solinst Leveloggers, modelo 3001) en uno de los pozos aledaños al Canal Este, durante el periodo Noviembre - Diciembre de 2015.

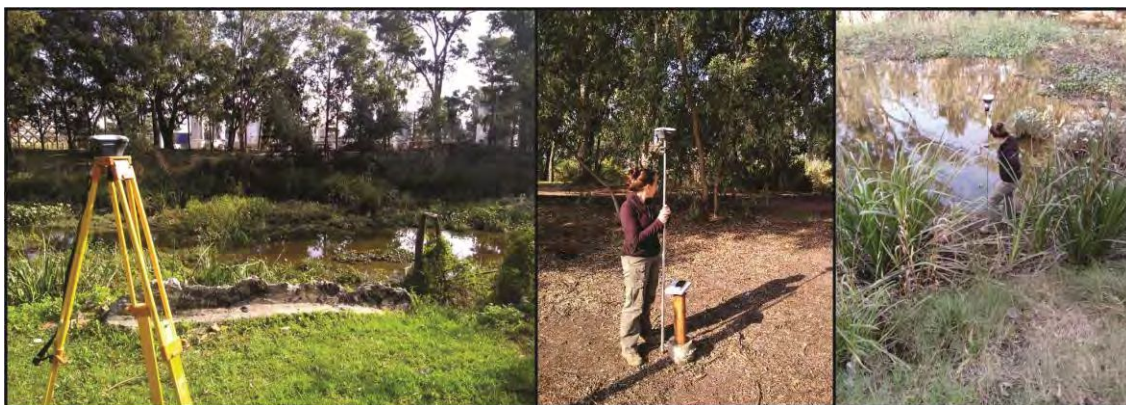


Figura 2.9: Nivelación de freáticos en la zona de Polo Petroquímico.

2.4. Análisis químicos

2.4.1 Composición química de las muestras de agua

Los análisis químicos de aguas se efectuaron en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas (CONICET - UNLP). La determinación de iones mayoritarios se realizó por métodos estandarizados (APHA, 1998). El contenido de carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-), cloruro (Cl^-), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) se determinó por titulación. Sodio (Na^+) y potasio (K^+) se determinaron mediante fotómetro de llama marca Crudo Caamaño modelo Ionometer Alfanumérico. Los iones sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-) se analizaron utilizando un espectrofotómetro UV - Visible de doble haz Shimadzu UV - 160A. En todos los casos las determinaciones fueron efectuadas por triplicado expresándose el valor medio en el resultado.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) de las muestras de agua se determinó mediante la oxidación de la materia orgánica disuelta utilizando permanganato de potasio como agente oxidante en medio ácido. La DQO determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua.

La concentración de elementos traza en algunas de las muestras de agua tomadas de los acuíferos freático y semiconfinado del muestreo regional, así como de muestras de agua superficial y subterránea de las zonas de la reserva y la refinería se hicieron mediante ICP-MS (Agilent, Modelo 7500cx). Las curvas de calibrado se construyeron a partir de soluciones patrones multielementales de calibración (marca Perkin Elmer Inc.). Todas las soluciones standard y los blancos de reactivo se prepararon con agua desionizada (CE igual a $0,20 \mu\text{S}/\text{cm}$) y fueron acidificadas con

ácido nítrico 1%. Las lecturas de los patrones se repitieron luego de la medición de 5 muestras.

2.4.2. Isótopos estables en agua

Las relaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ fueron medidas en el laboratorio de la Universidad Nacional de San Luis utilizando la técnica Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS), mediante el analizador Picarro L2120-i acoplado a un vaporizador A0211 de alta precisión. Los resultados fueron reportados en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ (‰) relativo al estándar de agua de mar VSMOW (Gonfiantini, 1978) con una precisión de $<0,05$ ‰ y $<0,5$ ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ respectivamente. Para el análisis de la composición isotópica del agua en el área de estudio, se utilizó la recta meteórica local que responde a la siguiente ecuación (Ec. 2.2) definida por Dapeña y Panarello, 2004:

$$\delta^2\text{H} = 8 * \delta^{18}\text{O} + 14 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

2.4.3. ^{222}Rn en agua

Las mediciones de ^{222}Rn en el agua se realizaron con el detector portátil RAD-7 (DurrIDGE Co., EE. UU.) y accesorios, que proporciona mediciones precisas. El RAD H₂O es un accesorio del RAD7 que permite medir el radón en agua en un rango de concentración de menos de 10 pCi/L a más de 400000 pCi/L. Los muestreos se realizaron con una bomba sumergible con una manguera de 8 mm introducida hasta la base en una botella de HDPE de 1L y posterior a su recolección las muestras fueron analizadas. Las mediciones se realizaron utilizando el protocolo WAT250 del detector RAD7, el cual consiste en la aireación de la muestra durante cinco minutos, seguido de otro intervalo de cinco minutos para lograr el equilibrio entre ^{218}Po y ^{222}Rn . Cada medición consta de 4 ciclos de 5 minutos cada uno, y los datos de actividad de ^{222}Rn medidos fueron posteriormente corregidos por la humedad y la temperatura.

Dado que el RAD7 mide el radón en el aire, se requiere un dispositivo para airear la muestra y favorecer la liberación del gas radón a la atmósfera o aire circulante que entra en el RAD7. El RAD H₂O emplea un esquema de aireación de circuito cerrado en el que la operación consiste en: (a) el radón se expulsa de una muestra de agua utilizando un kit de burbujeo, (b) el radón expulsado ingresa a la cámara por circulación de aire, (c) el polonio que decae del radón se recolecta en un detector de silicio en estado sólido en un campo eléctrico alto y (d) la concentración de radón se estima a partir de la tasa de conteo de polonio (DurrIDGE, 2013). Después de 30

minutos, el equipo muestra la lectura promedio de radón de los cuatro ciclos contados. Las actividades de radón se expresan en pCi/L con una incertidumbre analítica de $\pm 2\sigma$ y un intervalo de confianza del 95% (DurrIDGE, 2013).

Con el fin de evaluar y verificar la interacción agua subterránea - agua superficial en la zona de la reserva, se determinó la señal de ^{222}Rn en dos campañas realizadas en Julio de 2017 y Julio 2018 con condiciones contrastantes de lluvia y marea en el sector estudiado.

Las muestras de agua se tomaron cerca de los márgenes del arroyo Las Cañas a fin de poder identificar la descarga de agua subterránea, la cual se puede identificar por un incremento notable en las altas concentraciones de gas radón en las inmediaciones de los puntos de entrada de agua subterránea, y para distancias relativamente cortas corriente abajo de dichas ubicaciones (Winter et al., 1998; Cook et al., 2003). En esos sitios, la actividad de ^{222}Rn se midió tanto en agua superficial como subterránea. Teniendo en cuenta la ecuación de balance de masa propuesto por Ellins et al. (1990), se utilizó la siguiente expresión (Ec. 2.3) para determinar Q_{gw} (flujo de agua subterránea), y luego, la fracción de las entradas de agua subterránea (% Gw) en el arroyo:

$$\frac{Q_{gw}}{Q_{sw}} = \frac{R_{nsw} - R_{nf}}{R_{ngw} - R_{nf}} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde R_{nsw} es la actividad de ^{222}Rn en agua superficial; R_{ngw} es la actividad de ^{222}Rn en agua subterránea; R_{nf} es el valor de fondo que se asume como la actividad de ^{222}Rn en el agua superficial del Río de la Plata, y Q_{sw} es el flujo de agua superficial. Se realizaron medidas replicadas (cuatro veces) de la actividad de ^{222}Rn sobre dos muestras extraídas del Río de la Plata en la primera y segunda campaña respectivamente. Las mismas arrojaron valores comprendidos entre 0 y 0,2 pCi/L, confirmando que son aguas con una influencia despreciable de agua subterránea y que el aporte de ^{222}Rn por difusión desde los sedimentos de fondo es también despreciable. Por lo expuesto, se ha tomado para el valor de fondo regional o background un valor de $0,1 \pm 0,1$ pCi/L, ya que no hay datos ni referencias con información antecedente. El gran caudal del Río de la Plata y la baja concentración de ^{226}Ra que portan las sales disueltas son responsables de este bajo valor de ^{222}Rn .

2.4.4. Composición química de los sedimentos

La composición química de los sedimentos se determinó en muestras molidas secadas al aire mediante ICP-OES (SpectroCiros Vision). Para ello, las muestras fueron digeridas por fusión con metaborato/tetraborato de litio (NF ISO 14869-2), mientras que las concentraciones de metales pesados y As se determinaron en muestras digeridas con agua regia. Para el análisis, una porción de 0,25 g se calentó en una solución de HNO₃-HClO₄-HF y se llevó a sequedad. El residuo se disolvió en HCl y las soluciones se analizaron mediante ICP-OES. La validez de los resultados para los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas se chequeó con la medición de los estándares OREAS25A-4A y OREAS45E. Los análisis se realizaron en el laboratorio Bureau Veritas, Canadá.

La materia orgánica en las muestras se determinó utilizando el método de pérdida por ignición (LOI, Loss On Ignition) en el laboratorio de Geoquímica del Centro de Investigaciones Geológicas. La elección de la temperatura y duración de la ignición en el proceso de LOI se realizó sobre la metodología propuesta por Heiri et al. (2001). El sedimento se disgregó en un mortero de cerámica y se colocó en un crisol del mismo material seco. Se usó una cantidad total de 2 g de sedimento para cada muestra, secada a 105°C hasta peso constante (12 a 24 horas), para determinar la humedad de cada muestra. El proceso de LOI comenzó con un aumento de temperatura de 5°C/min hasta alcanzar los 550°C, y continuó a una temperatura constante hasta alcanzar un peso constante (2 a 18 horas). La diferencia de peso, antes y después del proceso, se utilizó para estimar la cantidad de materia orgánica.

El pH en pasta se midió en una proporción 1:5 (suelo: agua), según la norma internacional NF ISO 10390 (1994). Es decir, se tomaron 10 g suelo seco y tamizado a 2 mm y se agregó 50 ml de agua destilada, luego se agitó durante una hora en una mesa oscilante, se dejó decantar durante 30 minutos, y se midió finalmente el pH sumergiendo el electrodo, para lo cual se utilizó un pHmetro Lutron Modelo WA-2017SD. Este análisis fue realizado en el laboratorio de Mesoscopia del Centro de Investigaciones Geológicas.

2.5. Análisis mineralógicos

2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los análisis mineralógicos por DRX se llevaron a cabo en el Laboratorio de Rayos X del Centro de Investigaciones Geológicas con un equipo de difracción de rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO con lámpara de Cu ($k\alpha=1.5403 \text{ \AA}$) que opera a 40 mA y 40 kV. Las determinaciones se efectuaron sobre las fracciones total y arcillosa de las muestras. Previamente, las mismas fueron secadas al aire y molidas con un mortero de ágata. El análisis de la fracción total se realizó en el rango de 5 a $65^\circ 2\theta$. Por su parte, el análisis de composición de la fracción arcilla, se realizó sobre muestras orientadas (decantación sobre portaobjetos) que se sometieron a tres tratamientos: muestra secada al aire, glicolada y calcinada a 550°C durante 2 horas. Las lecturas se realizaron en el rango entre 2 y $32^\circ 2\theta$ (secada al aire), 2 y $30^\circ 2\theta$ (glicolada) y entre 2 y $15^\circ 2\theta$ (calcinada). La identificación de las fases se llevó a cabo utilizando el software X'Pert High Score Plus v3.0e de PANalytical.

2.5.2. Microscopía electrónica de barrido/ espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (MEB/EDAX).

La composición mineralógica y química de algunas muestras seleccionadas se determinó en condiciones de alto vacío mediante microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (MEB/EDAX). El análisis MEB/EDAX se realizó en muestras recubiertas de Au mediante un Sputter Coater Edwards S150B, con un microscopio electrónico de barrido (MEB Philips SEM 505) del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA).

2.5.3. Microscopía óptica

En algunas muestras de sedimento superficial tomadas en la zona del Polo Petroquímico, se realizaron cortes delgados de grano suelto para la observación con microscopio óptico. Para la preparación del corte, las muestras fueron secadas en estufa durante 24 hs a 40°C . Seguidamente fueron impregnadas con resina epoxy y se las colocó en una cámara de vacío para favorecer la impregnación y penetración de la resina en los poros del sedimento. El bloque de la muestra impregnada se sujetó a un portaobjetos y se cortó la muestra a un espesor de 1 mm . Por último, se devastó utilizando etanol de alta pureza ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) hasta alcanzar $30 \text{ }\mu\text{m}$ mediante el pulido final. Posteriormente, se colocó un cubreobjetos utilizando resina epoxy, para la

observación mediante un microscopio petrográfico binocular Nikon Modelo Eclipse E200POL en el Centro de Investigaciones Geológicas.

2.6. Interpretación de datos

2.6.1. Análisis y clasificación de muestras de agua

Los datos químicos de aguas fueron volcados en el Software Diagrammes (Simler, 2009), el cual se utilizó para determinar los distintos tipos de facies en función del contenido de iones mayoritarios y diagramas de Piper (1944) o Stiff (1951). Asimismo se utilizó este software para estimar la especiación iónica y los índices de saturación respecto a distintas fases minerales usando el Software Phreeqc (Parkhurst y Appelo, 1999), el cual está incorporado al programa en forma de interface.

En algunos análisis específicos se efectuaron mezclas binarias de miembros extremos de aguas mediante la siguiente ecuación (Ec. 2.4):

$$C_x = P_1 * C_1 + (1 - P_1) * C_2 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

donde C_x representa la mezcla resultante, P_1 la proporción de mezcla del componente 1 en la mezcla, C_1 la concentración del elemento en 1 en la mezcla y C_2 la concentración del elemento en 2 en la mezcla.

2.6.2. Determinación de calidad de los sedimentos

En algunas muestras de sedimentos, tanto del sector de reserva como del Polo Petroquímico, se calculó el Índice de Geoacumulación (Igeo) con el fin de evaluar la existencia de algún grado de contaminación antrópica en los mismos. Para ello, se tomaron como valores de fondo los valores de metales presentes en la Corteza Continental Superior (CCS, Taylor y McLennan 1995; Rudnick y Gao, 2003). Los valores de Igeo propuesto por Müller (1969) se calcularon utilizando la siguiente ecuación (Ec. 2.5):

$$I_{geo} = \log_2 [C_s / (1,5 * C_b)] \quad (\text{Ec. 2.5})$$

donde C_s es la concentración del elemento en las muestras, C_b es el valor de fondo del elemento en la CCS. El factor 1,5 considera las fluctuaciones naturales en el contenido de un elemento dado y las pequeñas influencias de las fuentes antropogénicas. Los valores de Igeo determinados en los sedimentos estudiados se compararon con las seis clases de Igeo establecidas por Müller (1969), quien realizó la

clasificación según el grado de contaminación, desde la clase 0 ($I_{geo} \leq 0$) correspondiente a no contaminado, hasta la clase 6 ($5 < I_{geo}$), correspondiente a extremadamente contaminado (Tabla 2.1).

Tabla 2.1: Clasificación según Índices de Geoacumulación (I_{geo})

Clase de I_{geo}	Valor de I_{geo}	Calidad del sedimento
0	$I_{geo} \leq 0$	No contaminado
1	$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
3	$2 < I_{geo} < 3$	Moderado a fuertemente contaminado
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
5	$4 < I_{geo} < 5$	Fuerte a extremadamente contaminado
6	$5 < I_{geo}$	Extremadamente contaminado

2.6.3. Elaboración de un Sistema de Información Geográfica

Parte de la información generada, referida a las características geomorfológicas, hidrología superficial e hidrogeoquímica, se volcó en un Sistema de Información Geográfica (SIG) utilizando el software QGIS 2.8.3. El uso de un SIG para abordar estudios de carácter regional o local implica la selección de un sistema de referencia, para lo cual se seleccionó el datum WGS84 y el sistema de proyección de coordenadas planas Gauss - Krüger Faja 6 para Argentina para ser utilizados en los estudios realizados en esta tesis.

CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO A NIVEL REGIONAL

3.1. Introducción

Las zonas costeras asociadas a estuarios se caracterizan por una dinámica hidrológica compleja con una fuerte interacción entre las aguas subterráneas y superficiales estuarinas. Particularmente en los ambientes de planicies costeras la dinámica del agua subterránea es compleja ya que los aportes de agua pueden derivar de la inundación del flujo mareal, de las precipitaciones o de los sectores continentales adyacentes (Rotzoll y El-Kadi, 2008; Wolanski et al., 2009; De Louw et al., 2011).

Respecto del flujo mareal, en los estuarios pueden producirse importantes variaciones en la química del agua a escala espacial y temporal (Bianchi, 2006). En el estuario del Río de la Plata, la química depende de los aportes de los tributarios principalmente en el sector medio e interior y, de los procedentes del océano que ingresan con la pleamar en mayor medida en el sector del estuario exterior. La baja topografía de la planicie costera determina que ésta pueda ser inundada durante la pleamar, pese a que el régimen mareal del Río de la Plata sea micromareal. El alcance y periodicidad de la inundación depende de las variaciones topográficas y geomorfológicas que se presentan dentro de la planicie (Carol et al., 2012).

En el área de estudio, la precipitación es la fuente de recarga tanto del acuífero freático como del acuífero semiconfinado (Carol et al., 2013). Variaciones temporales en la precipitación como así también estacionales, como aquellas asociadas a periodos más extensos, conducen a cambios en la recarga de los acuíferos. La variabilidad del régimen de precipitaciones en la Región Pampeana y los cambios en sus valores medios han sido estudiados por diferentes autores (Schwerdtfeger y Vasino, 1954; Díaz, 1959; Weber, 1968; Hoffmann, 1970). Durante los últimos años se han encontrado evidencias de que, a partir de los inicios de la década del 70 se está atravesando una tendencia positiva de las lluvias donde se elevaron los promedios anuales de precipitaciones en el orden de 100 mm cada 10 años (Compagnucci y Vargas, 1983; Minetti, 1983; Minetti y Sierra, 1984 y 1989; Hoffmann et al., 1987; Krepper et al., 1987; Sierra y Montecinos, 1991; Castañeda y Barros, 1994; Sierra et al., 1994; Sierra et al., 1995).

Los aportes de agua subterránea que ingresan a las zonas costeras desde las áreas más continentales, pueden ser muy diversos en función de que provengan de flujos locales, regionales o de una mezcla de ambos (Tóth, 1999). En medios porosos,

el flujo subterráneo está controlado principalmente por el gradiente hídrico y la permeabilidad de los sedimentos (Custodio y Llamas, 1976). La interacción del agua de infiltración con los minerales del suelo y la zona no saturada y con aquellos presentes en la matriz del acuífero a través de la cual el agua fluye, controla en gran medida la química del agua subterránea (Hem, 1985).

A nivel regional la planicie costera del Río de la Plata en el área de estudio sólo es inundada por la pleamar en el sector más costero, principalmente aquel asociado al albardón actual del río. De esta manera es de esperar que, a esta escala de estudio, los aportes de las lluvias y de los flujos de agua desde el área continental adyacente, junto con las variaciones morfológicas y las características litológicas e hidrodinámicas sean los factores que dominan la química del agua subterránea.

3.2. Características climáticas

3.2.1. Precipitaciones

La precipitación promedio anual del período 1959 - 2018 registrada en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata es de 1049 mm. La precipitación máxima del período fue de 1763 mm y se registró en el año 1959, mientras que la mínima fue de 581 mm en el año 1979. El análisis de las precipitaciones anuales del período evidencia una tendencia positiva hacia la actualidad (Figura 3.1).

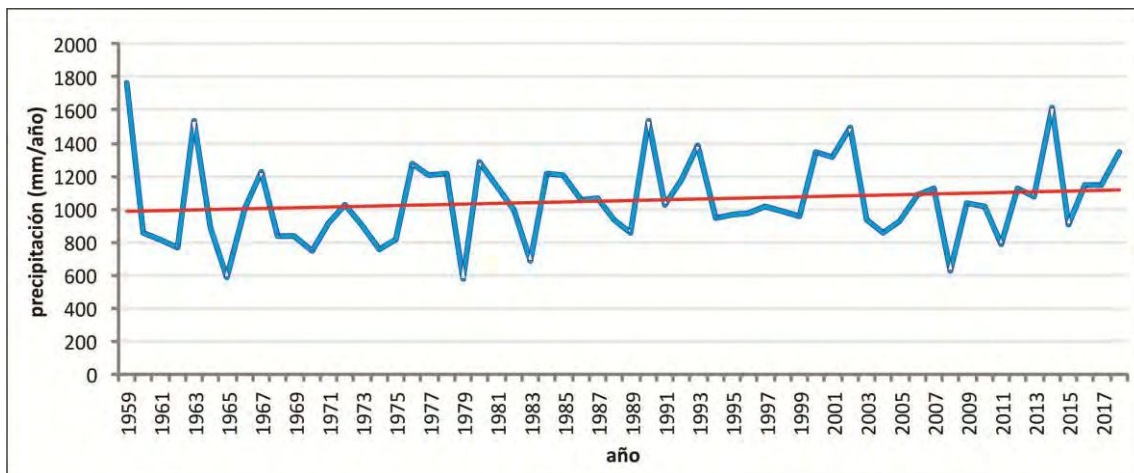


Figura 3.1: Valores de precipitación total anual registrados en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata entre los años 1959 y 2018. La línea roja corresponde a la tendencia de la serie.

El histograma de precipitaciones medias mensuales para el mismo periodo (Fig. 3.2) muestra que las mayores precipitaciones ocurren entre Octubre - Abril,

siendo Marzo el mes más lluvioso (111 mm). Las menores precipitaciones se producen de Mayo a Septiembre, siendo Junio el mes con menores precipitaciones (54 mm).

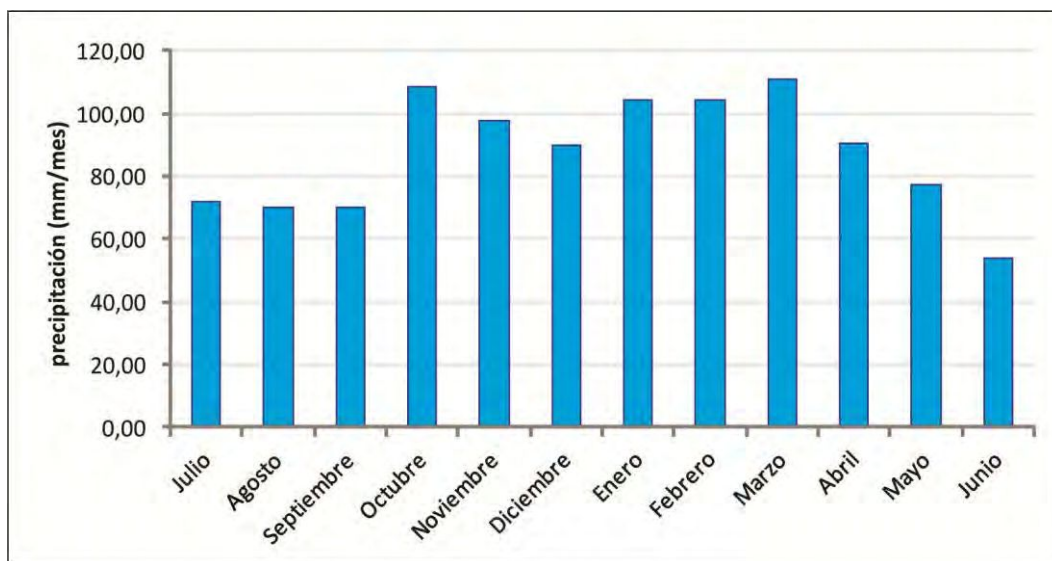


Figura 3.2. Precipitación media mensual registrada entre los años 1959 y 2018 en la estación meteorológica Aeropuerto de La Plata.

3.2.2. Temperatura

La temperatura media anual registrada en la Estación de Ezeiza para el mencionado período es de 16,61 °C. La temperatura media más elevada se registró en el año 2017 (18,18°C) y la menor en 1964 (15,33°C), observándose una tendencia interanual creciente (Fig. 3.3).

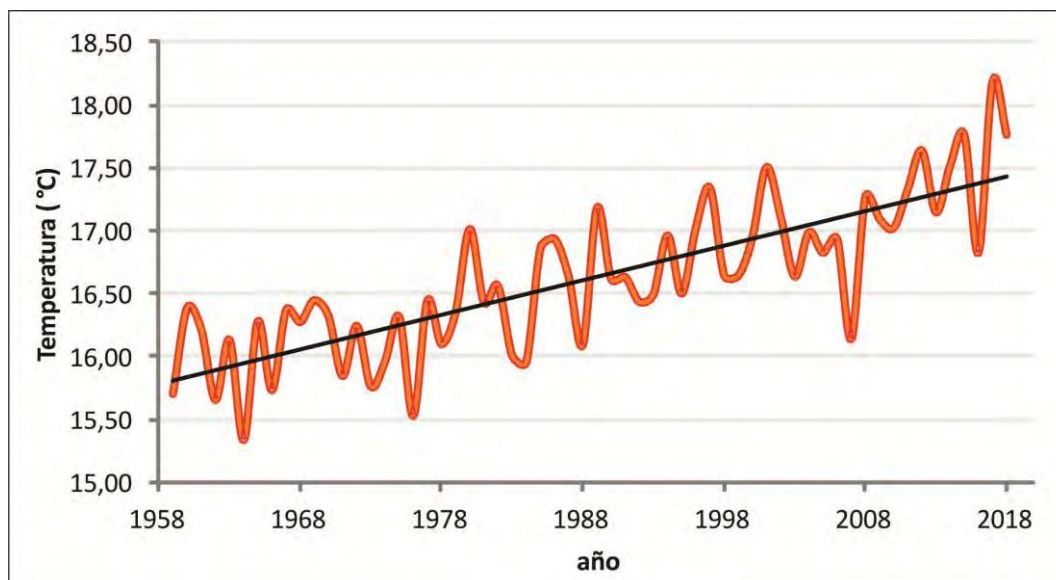


Figura 3.3: Temperatura media anual registrada en la Estación Ezeiza el período 1959 - 2018.

Por su parte, si se analizan los promedios mensuales para el mismo periodo (Fig. 3.4), se observa que Enero es el mes más cálido con una temperatura promedio de 23,74 °C y Julio el más frío con un promedio de 9,81 °C.

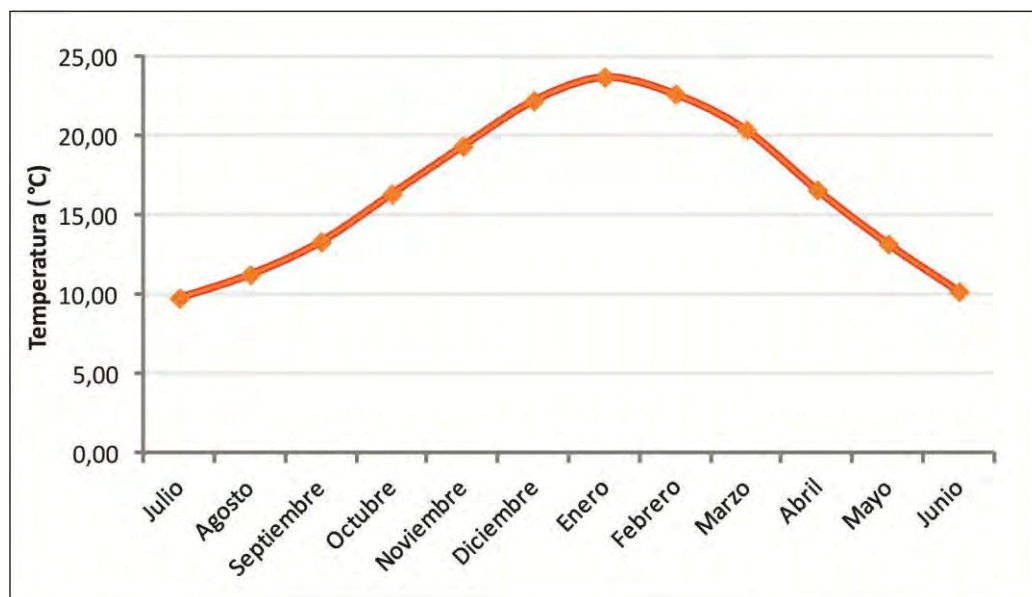


Figura 3.4: Temperatura media mensual registrada en la Estación Ezeiza entre los años 1959 y 2018.

3.2.3. Estimación de la evapotranspiración potencial

La evapotranspiración potencial se calculó con el método de Thornthwaite y Mather (1957). El gráfico de la Fig. 3.5 representa los valores promedio de las precipitaciones, el valor de la evapotranspiración potencial y las temperaturas medias mensuales del periodo 1959 - 2018. De acuerdo al gráfico, durante los meses de verano (de Diciembre a Febrero) la evapotranspiración potencial supera a las precipitaciones, mientras que en el resto del año, la precipitación supera a la evapotranspiración potencial.

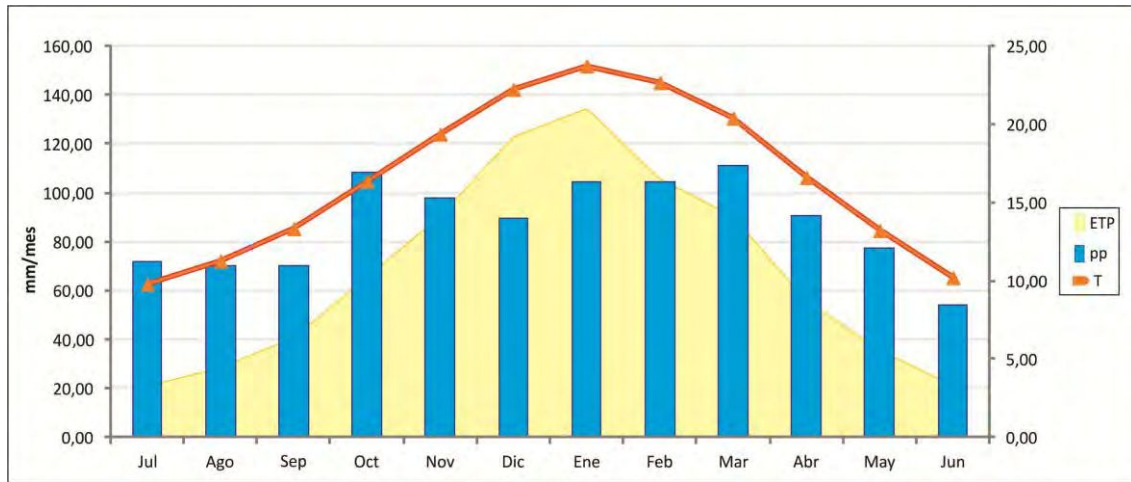


Figura 3.5: Precipitación (pp), temperatura (T) y evapotranspiración potencial (ETP) calculada para el periodo 1959 - 2018 con la fórmula de Thornthwaite y Matter (1957).

Dado que las precipitaciones superan a la evapotranspiración en los meses de invierno, es de esperar que los mayores excesos hídricos ocurran durante estos meses, generando anegamiento o la recarga de los acuíferos.

3.3. Geohidrología regional

3.3.1. Características hidrolíticas e hidrodinámicas

A partir de los datos obtenidos en las perforaciones realizadas de a pares tanto al acuífero freático como al semiconfinado (Fig. 3.6), se reconocieron espesores y características litológicas de cada unidad acuífera.

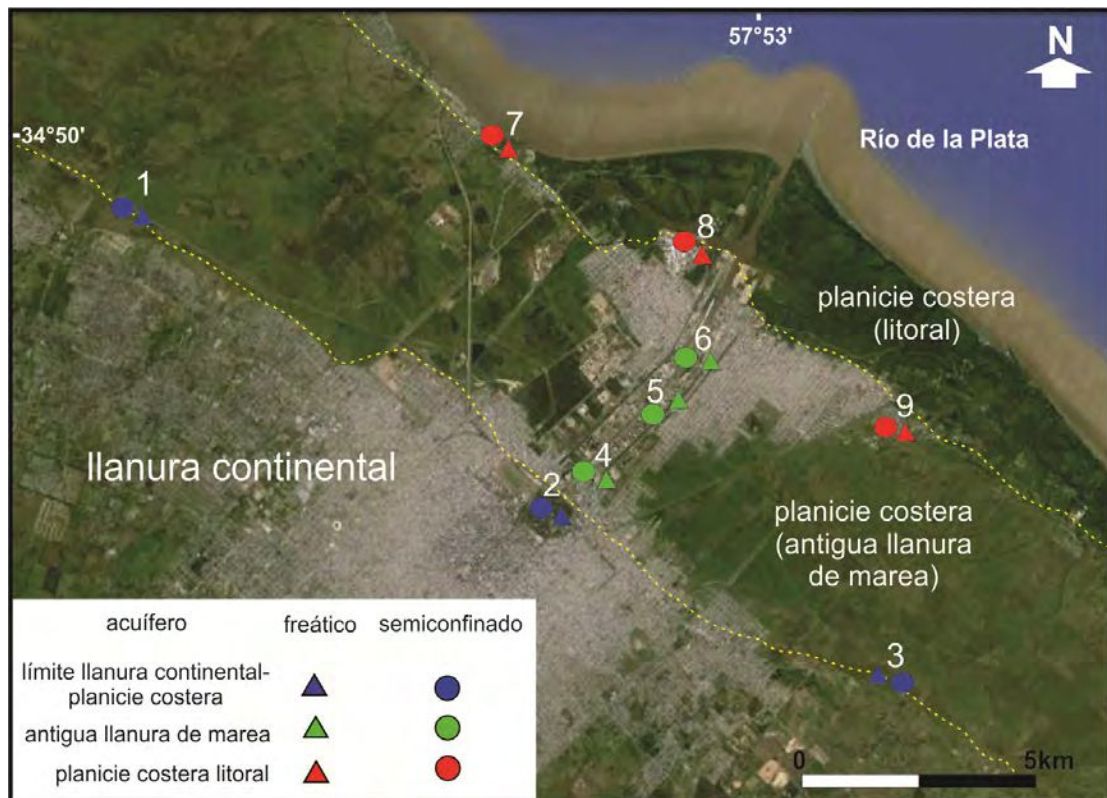


Figura 3.6. Perforaciones realizadas de a pares al acuífero freático y semiconfinado en el área de estudio.

En la zona de la llanura continental adyacente a la planicie costera, el acuífero freático se aloja en sedimentos limosos y limo - arcillosos con concreciones de carbonato, correspondientes a los Sedimentos Pampeanos, cuyo espesor promedio es de 31,5 m. Las observaciones en lupa binocular y microscopio petrográfico, así como el análisis por difracción de rayos X evidencian que los minerales predominantes de la fracción limo son cuarzo, feldespatos, carbonatos, máficos (anfíboles) y vidrio volcánico. La fracción arcillosa si bien no es dominante es principalmente de composición illítica (Fig. 3.7).

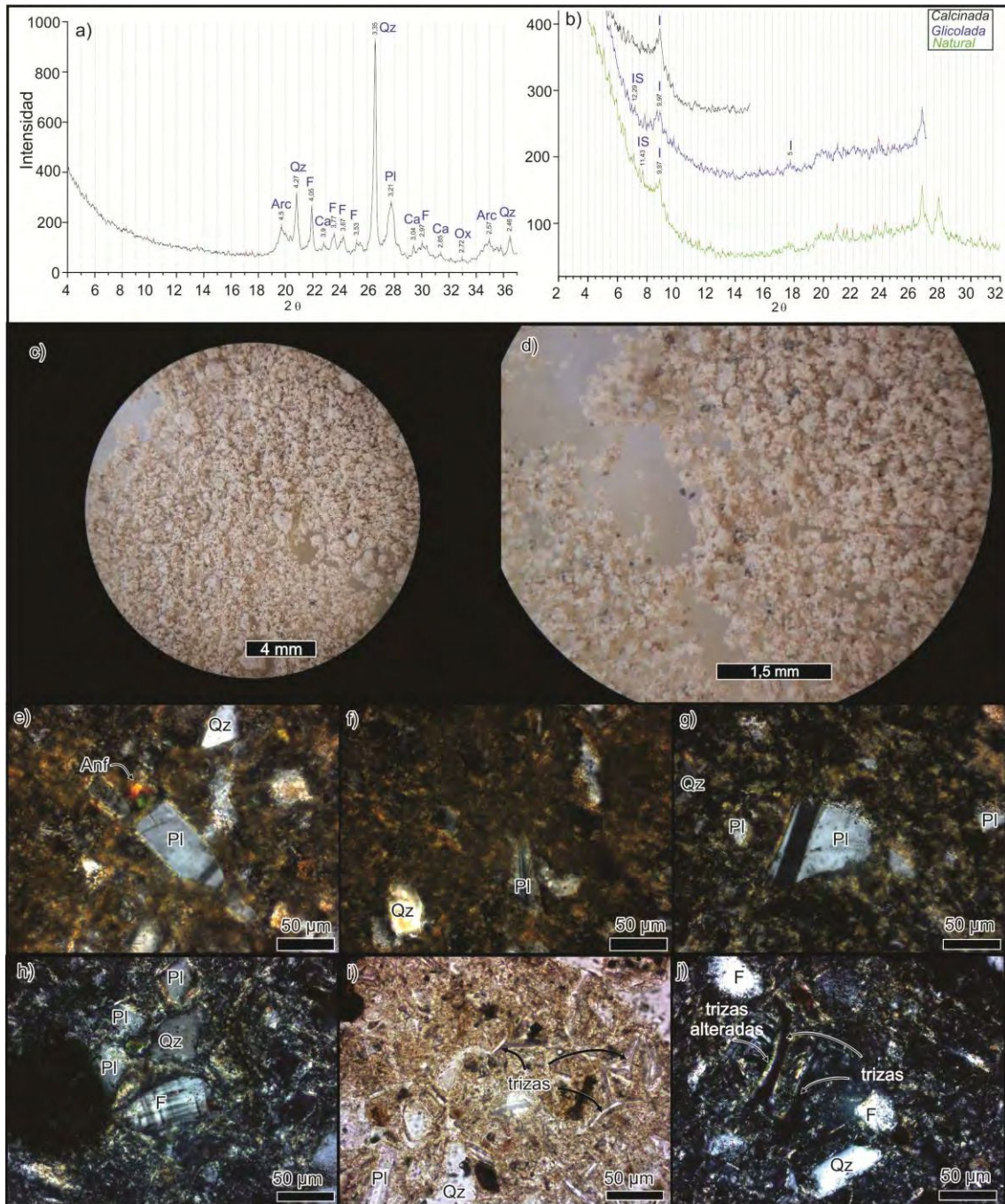


Figura 3.7. Identificación de minerales en sedimentos loessicos (Sedimentos Pampeanos) de la llanura continental. a) Espectro DRX correspondiente a la fracción total; b) Espectro DRX correspondiente a la fracción arcillosa; c) y d) Muestras de sedimentos loessicos observadas en lupa binocular; e) - j) Minerales mayoritarios y trizas volcánicas observados con microscopio petrográfico. Qz: cuarzo, F: feldespato potásico, PI: plagioclasa, Ca: calcita, Ox: óxidos, Arc: arcillas, Anf: anfíbol, trizas volcánicas, I: illita, I/S: interestratificados illita/esmectita.

Hacia la planicie costera estos sedimentos se acuñan y sobre ellos se reconocen los depósitos de ambientes mareales a intermareales que presentan granulometría limo - arcillosa, en sectores con intercalaciones de arenas finas y conchillas, correspondientes a los Sedimentos Postpampeanos. En la fracción

arenosa, mediana a gruesa, los principales minerales reconocidos en lupa binocular y difracción de rayos X son cuarzo, feldespatos y máficos (anfíboles) (Fig. 3.8).

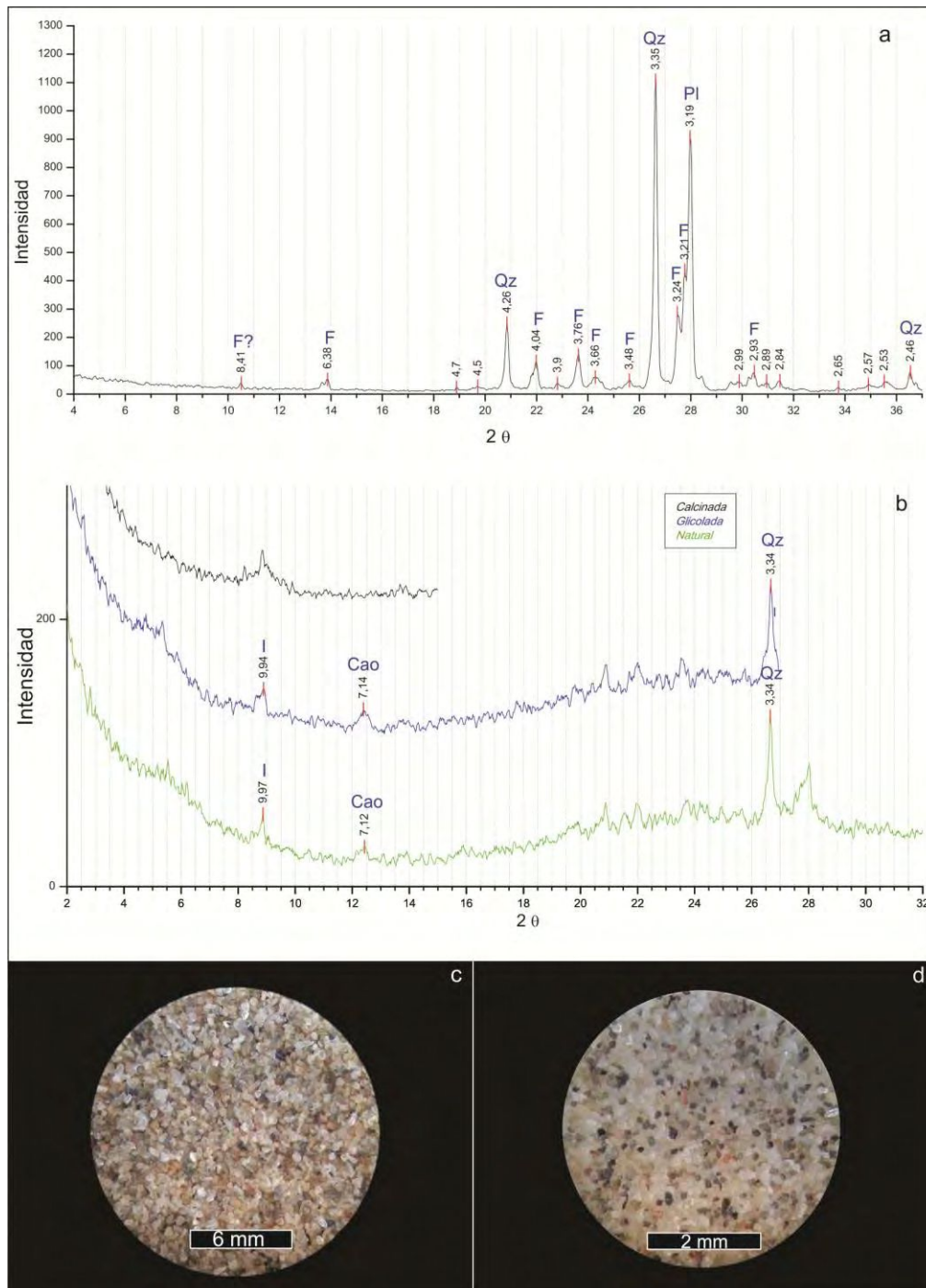


Figura 3.8: Identificación de minerales en los Sedimentos Postpampeanos de la planicie costera. a) Espectro DRX correspondiente a la fracción total; b) Espectro DRX correspondiente a la fracción arcillosa, c) y d) Muestras de sedimentos observadas en lupa binocular. Qz: cuarzo, F: feldespato potásico, Pl: plagioclase, I: illita, Cao: caolinita.

Por debajo de los depósitos lóessicos se encuentra una capa limo arcillosa de escaso espesor (cerca a 3 m) que dificulta la transmisión hidráulica entre el freático

y el nivel acuífero semiconfinado, actuando como acuitardo. Esta capa acuitarda no es continua en toda el área estudiada dado que no está presente en las perforaciones efectuadas en las cercanías de la zona litoral (pozos 7, 8 y 9; Fig. 3.6 y Fig. 3.10).

Por debajo de esta capa se sitúa el acuífero semiconfinado compuesto principalmente por arenas cuarzosas finas a medianas bien seleccionadas con un espesor que varía entre 12 y 30 m, las cuales corresponden a las Arenas Puelches. Las arenas medianas están compuestas principalmente por granos de cuarzo (en más de un 90%) redondeados, y granos de feldespato. En la fracción arenosa más fina, domina también el cuarzo acompañado de feldespatos y minerales máficos (anfíboles) (Fig. 3.9).

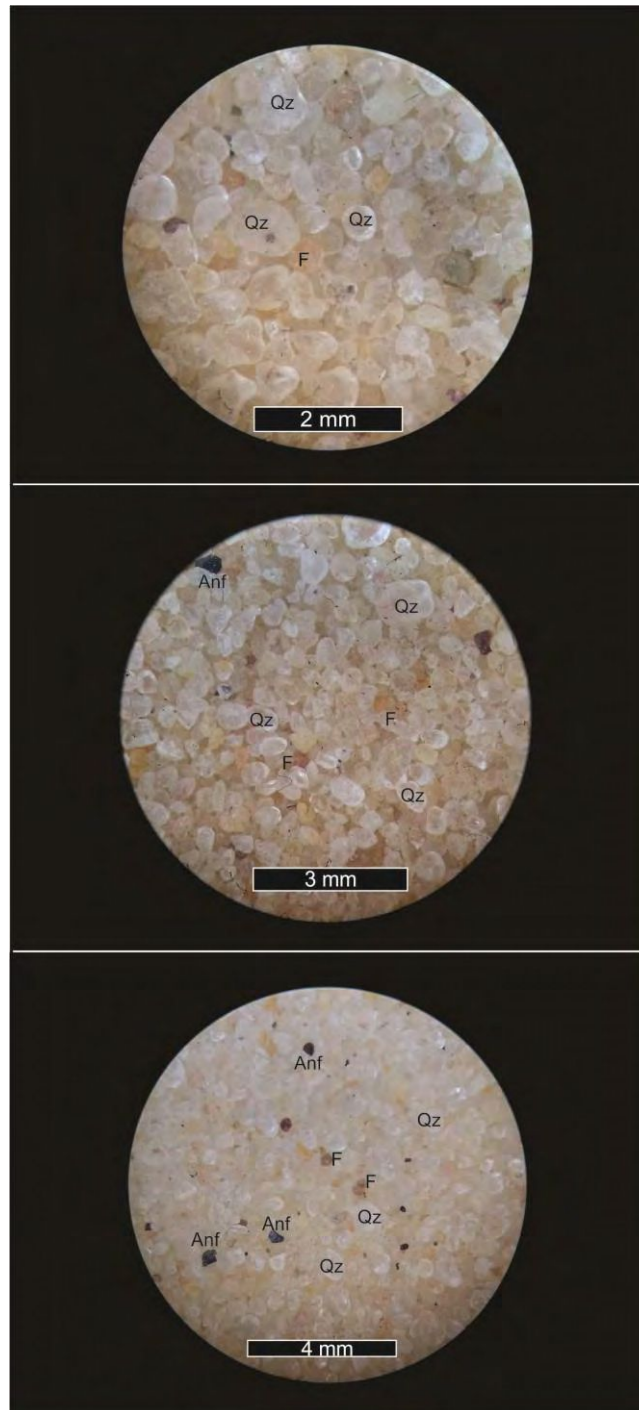


Figura 3.9: Fotografías de granos minerales del acuífero semiconfinado identificados con lupa binocular. Qz: cuarzo, F: feldespato potásico, Anf: anfíbol.

Las mediciones del nivel del agua subterránea en el par de pozos freático y semiconfinado indican que en ambos casos el sentido del flujo subterráneo regional es desde la llanura continental hacia el Río de la Plata. Los gradientes hidráulicos en el área de planicie costera son bajos, presentando un valor de 0,0003, por lo que el flujo del agua subterránea es muy lento. Al comparar los niveles entre ambos acuíferos para un mismo punto se reconoce que el nivel freático es superior al semiconfinado, es

decir que se produce un flujo vertical descendente desde el acuífero freático al semiconfinado. En la zona limítrofe con la llanura continental el nivel freático se encuentra 1,5 m por encima del nivel del acuífero semiconfinado. Hacia las proximidades del río esta diferencia disminuye a valores de unos pocos cm, indicando una disminución en relación al flujo vertical descendente (Fig. 3.10).

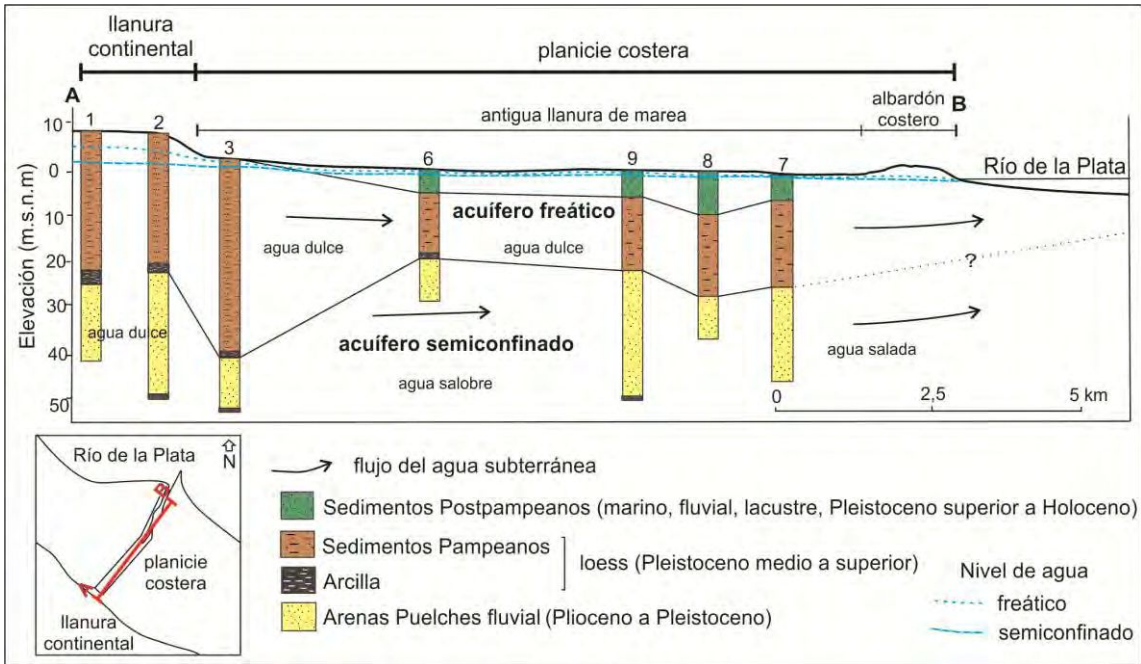


Figura 3.10: Perfil hidrogeológico, sección transversal ubicada desde llanura continental hasta planicie costera. La ubicación de los pozos se muestra en la figura 3.6.

3.3.2. Hidroquímica y origen de los solutos en el agua del acuífero semiconfinado

La composición iónica mayoritaria del agua del acuífero semiconfinado se caracteriza por ser de tipo clorurada sódica en toda la planicie costera y por presentar un marcado gradiente de salinidad creciente desde la llanura continental hacia el litoral de la planicie costera (Fig. 3.11).

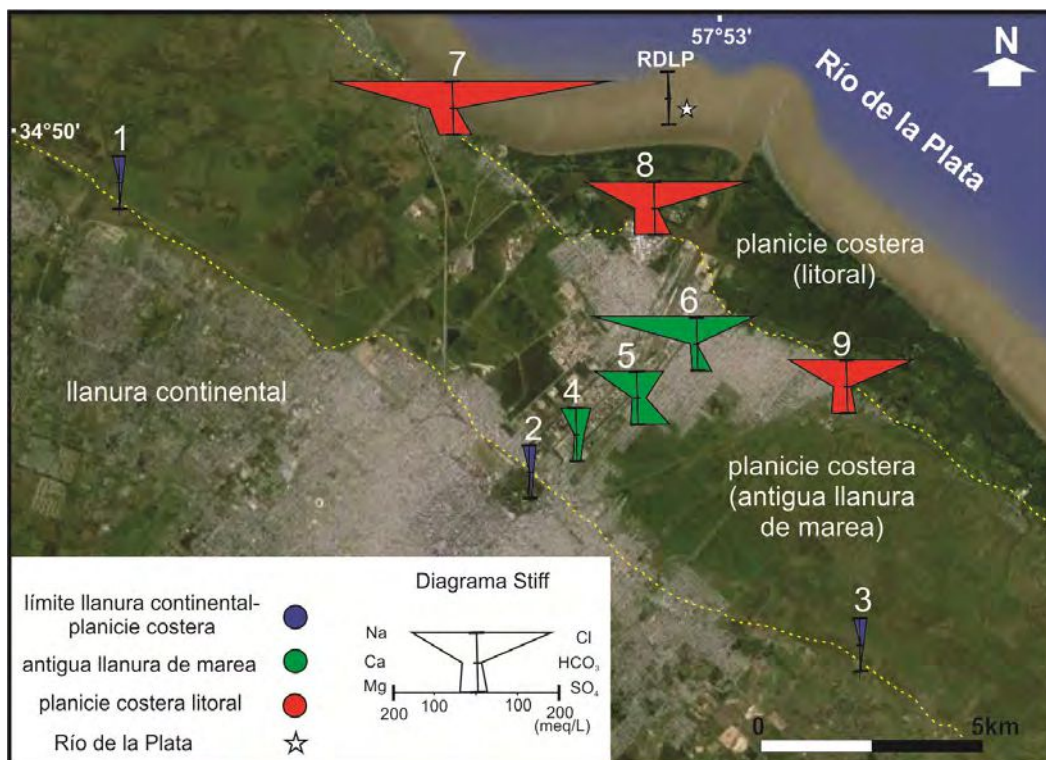


Figura 3.11: Diagramas Stiff mostrando la variación espacial de la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero semiconfinado en el área de estudio para el 15 de Junio de 2015.

En el límite de la llanura continental los sólidos totales disueltos (STD) varían entre 1439 y 1716 mg/L y el pH entre 7,4 y 7,6. En la zona media de la planicie costera los STD van desde 3181 a 9742 mg/L, con valores de pH entre 7,0 y 12,7, mientras que en la zona de planicie costera vecina al Río de la Plata los STD son mayores y varían entre 11187 y 19932 mg/L y el pH entre 6,9 y 7,0 (Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Datos fisicoquímicos, elementos mayoritarios, elementos traza e isótopos estables. AS: acuífero semiconfinado, AM: agua de mar, RDLP: Río de La Plata, nd: no determinado. Muestreos Junio 2015 y Septiembre 2016. *Hem, 1985 (tabla 2).

	Pozo	Fech	Cond	STD	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Si	Br	Cl ⁻ /Br ⁻	δ ¹⁸ O	δ ² H	IS		
			pH	(μS/cm)	(mg/L)	(mg/L)						(μg/L)	(μg/L)	(meq/L)	(‰)	(‰)	calcita		
Llanura continental	AS	P1	7,6	2180	1439	430	79	583	30	50	20	467	32424	1996	658,3	-5,80	-29,5	-0,23	
		P2	7,4	2600	1716	484	189	621	58	86	15	504	37183	2009	696,7	-5,60	-28,0	0,03	
		P3	7,5	2290	1511	484	11	586	37	73	16	428	30384	1935	682,6	-5,80	-29,0	-0,01	
Planicie costera media (antigua Planicie costera (litoral))	AS	Junio 2015	P4	7,4	4820	3181	441	341	1200	110	137	30	921	88300	7500	360,6	-5,35	-27,5	0,12
			P5	7,0	12030	7940	1271	3750	2100	221	350	62	3063	96900	9900	478,1	-4,00	-21,0	0,80
			P6	12,7	14760	9742	311	1326	3200	310	79	206	2812	82400	1330	542,3	-4,30	-24,5	-0,41
			P7	7,0	30200	19932	312	2123	10700	1020	1436	109	6323	83400	4100	588,2	-3,45	-18,5	0,70
	AS		P8	6,9	23900	15774	505	2065	7700	700	1000	101	5298	86700	2730	635,7	-3,70	-19,0	0,78
			P9	6,9	16950	11187	362	1080	5900	523	675	64	2891	87500	2240	593,6	-4,60	-25,0	0,52
	AM*			8,2	50000	35000	104	2669	19000	1350	410	390	10500	2990	6700	639,2	nd	nd	-0,35
	RDLP			8,1	392	259	199,1	29,9	42	6,59	16,08	7,19	67,24	9100	142	666,6	-3,60	-22,0	-0,90
Llanura continental	AS	P1	7,6	2290	1511	706	14	700	31	32	20	440	nd	nd	nd	nd	nd	-0,21	
	AS	P2	7,4	3030	1999	804	194	1100	68	80	23	600	nd	nd	nd	nd	nd	0,18	
	AS	P3	7,5	2270	1498	515	129	462	30	59	18	500	nd	nd	nd	nd	nd	-0,08	
Planicie costera media	AS	Sept. 2016	P4	7,1	5340	3524	753	170	1710	108	125	26	960	nd	nd	nd	nd	nd	0,30
	AS		P5	7,0	13670	9022	2356	1267	2798	233	307	76	2820	nd	nd	nd	nd	nd	1,04
	AS		P6	13,4	16400	10824	nd	477	3970	36	150	573	2490	nd	nd	nd	nd	nd	
Planicie costera (litoral)	AS		P7	6,8	32100	21186	460	899	13418	1051	1431	136	7450	nd	nd	nd	nd	nd	0,86
	AS		P8	6,8	24900	16434	818	640	6816	760	931	124	6280	nd	nd	nd	nd	nd	0,96
	AS		P9	6,8	19220	12685	625	422	6936	531	688	85	5180	nd	nd	nd	nd	nd	0,74

La composición isotópica de las aguas subterráneas del acuífero semiconfinado se representa en la Figura 3.12. En la llanura continental, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las muestras presentan escasa variabilidad, con valores comprendidos entre -5,8 y -5,6 ‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y entre -29,5 y -28,0‰ para $\delta^2\text{H}$ (Tabla 3.1, muestreo Junio 2015), ubicándose sobre la línea meteórica local. Por su parte, las muestras de la planicie costera se desvían de esta recta con una tendencia hacia la composición media del agua de mar. Esta distribución sugiere que la composición isotópica del agua del acuífero semiconfinado en el sector de la planicie costera podría ser el resultado de una mezcla entre la composición isotópica media de las aguas del acuífero semiconfinado en la llanura continental y la composición isotópica media del agua de mar, pudiéndose así calcular una mezcla teórica entre estos miembros extremos (ver Capítulo 2, apartado 2.6.1). En las muestras correspondientes al sector medio de la planicie costera los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -5,35 y -4,30‰, y los de $\delta^2\text{H}$ entre -27,5 y -21,0‰, los cuales se corresponden según la mezcla teórica a porcentajes entre 8 y 30% de agua de mar. En las muestras del acuífero semiconfinado del sector próximo al río, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre -4,60 y -3,45‰, y los $\delta^2\text{H}$ entre -25,0 y -18,5‰, correspondiendo estos rangos de variación a porcentajes de agua de mar entre 18 y 40% (Fig. 3.12). La muestra del Río de la Plata presenta una composición isotópica que equivale a un 35% de mezcla con el agua de mar.

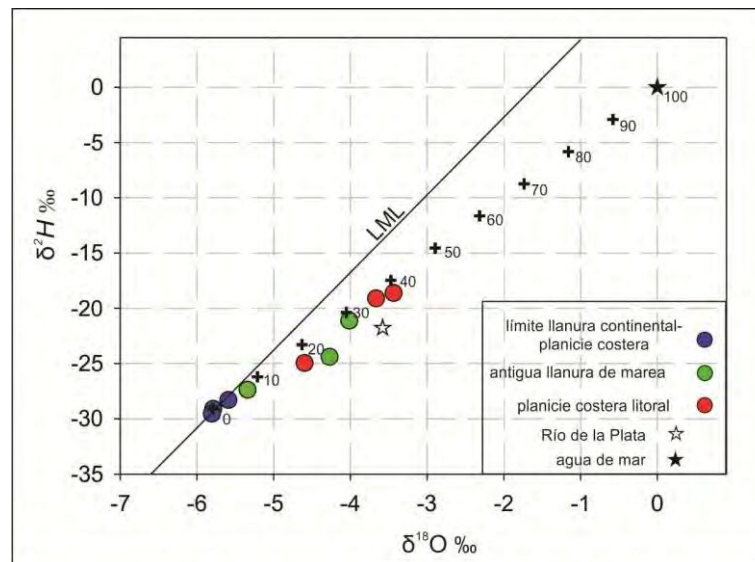


Figura 3.12: Relación $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ determinada en las muestras de agua del acuífero semiconfinado y el Río de la Plata tomadas en Junio 2015. La línea meteórica local (LML) corresponde a la propuesta por Dapeña y Panarello, 2004 ($\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 14$). Las cruces negras representan porcentajes de mezcla entre el extremo correspondiente a agua del acuífero semiconfinado de la llanura continental y el extremo correspondiente a agua de mar (incrementos cada 10%).

Las concentraciones de iones mayoritarios en el acuífero semiconfinado evidencian que el aumento en la salinidad hacia el sector costero se asocia principalmente a un aumento en la concentración de Na^+ y Cl^- . En el sector límite entre la llanura continental y la planicie costera los contenidos de Na^+ promedian 466 mg/L y los de Cl^- 597 mg/L ($n=3$), mientras que en el sector costero próximo al Río de la Plata el contenido promedio de Na^+ es de 4837 mg/L y el de Cl^- es 8100 mg/L ($n=3$). En el gráfico de la Fig. 3.13 a, se observa una marcada correlación positiva entre ambos iones, que al mismo tiempo se ubican sobre la línea de mezcla teórica entre el agua de mar y el agua del acuífero semiconfinado de la llanura continental. De acuerdo con el modelo de mezcla propuesto, el agua del acuífero semiconfinado del sector medio de la planicie costera contendría entre un 5 y un 20% de agua de mar, mientras que en las muestras más próximas al río, la contribución de agua de mar al acuífero semiconfinado sería de entre un 27 y un 56% (Fig. 3.13 a). Estos porcentajes de mezcla son similares a los determinados a partir de la relación entre los iones Cl^- y Mg^{2+} (el segundo catión más importante en el agua de mar) (Fig. 3.13 b). La hipótesis de mezcla se refuerza a partir de los valores correspondientes a la relación Cl^-/Br^- en el ámbito de la planicie costera litoral (Tabla 3.1), los cuales son similares a los valores típicos del agua de mar (Alcalá y Custodio, 2008).

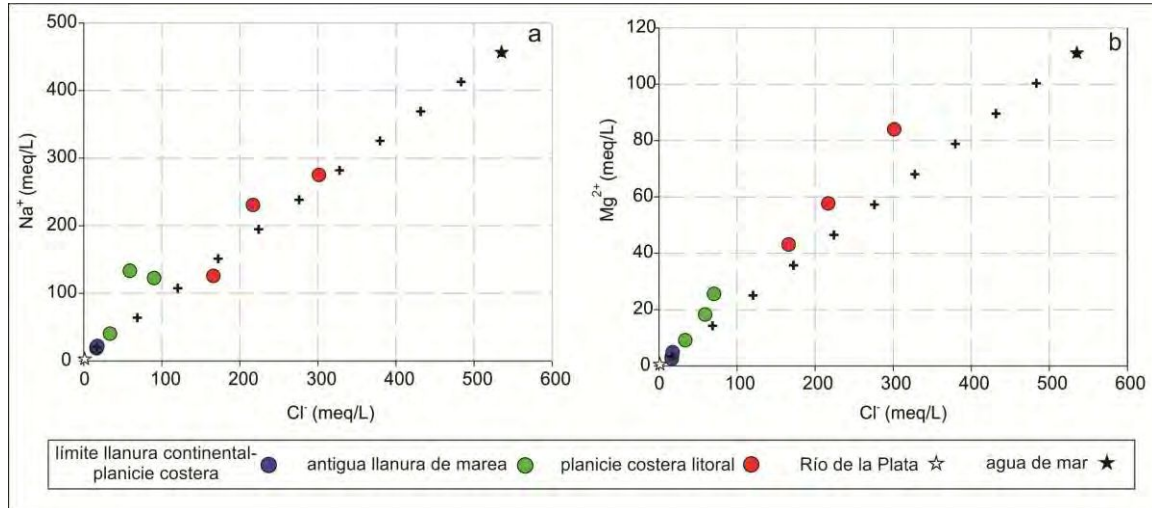


Figura 3.13: Relaciones iónicas determinadas en las aguas del acuífero semiconfinado del área de estudio en Junio 2015. Las cruces negras representan porcentajes de mezcla del agua del acuífero semiconfinado en la llanura continental y el agua de mar (incrementos cada 10%).

La mezcla con agua de mar también puede observarse a partir de los gráficos de las Figs. 3.14 a y b que representan las relaciones entre $\delta^{18}\text{O}$ y los iones Cl^- y Na^+ . Estas figuras muestran que el agua del acuífero semiconfinado en el sector de planicie costera se ubica en torno a la línea de mezcla con el agua de mar. Por el contrario, al

representar los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en función de las concentraciones de Ca^{2+} y Si (Fig. 3.14 c y d), se observa que las muestras de la planicie costera próximas al Río de la Plata se desvían de la línea de mezcla, presentando mayores concentraciones de ambos elementos que sugieren un aporte desde otras fuentes. Las relaciones isotópicas graficadas en la Fig. 3.14 muestran además que la señal química e isotópica de las aguas del Río de la Plata es distinta a las del acuífero semiconfinado de la planicie costera, lo que sugiere un origen diferente para estas aguas.

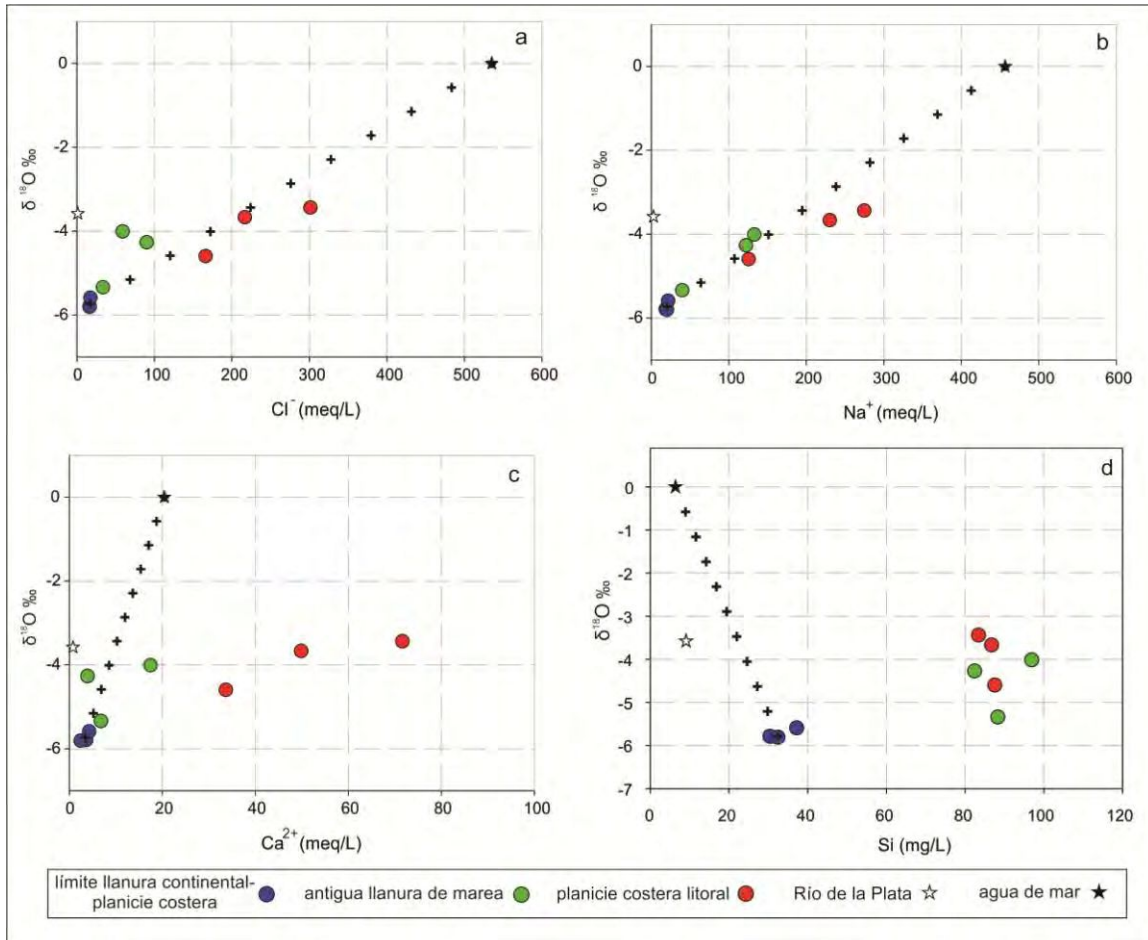


Figura 3.14: Relación $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} y Si, para Junio 2015. Las cruces negras representan porcentajes de mezcla del agua del acuífero semiconfinado en la llanura continental y el agua de mar (incrementos cada 10%).

La composición química del acuífero semiconfinado presenta claras variaciones espaciales desde el límite llanura continental - planicie costera hacia el Río de la Plata donde se registra una salinización hacia la zona litoral. Estos procesos de salinización han sido atribuidos, en trabajos previos, a la evolución química del agua en un flujo subterráneo regional (p.e. Ainchil y Kruse, 2002) o a la influencia de intrusiones marinas cuaternarias (Logan et al., 1999). Esta última hipótesis resulta consistente con la evolución geomorfológica del área durante el Cuaternario y se vincula a la relación

agua superficial - agua subterránea, correspondiendo en este caso al agua superficial marina y no a la que actualmente presenta el estuario del Río de la Plata. Esto se debe a que, a diferencia de lo que ocurre en otras zonas costeras donde los valores de salinidad son elevados, el agua en el estuario medio del Río de la Plata tiene una salinidad media inferior a 1,5 g/L (Guerrero et al., 1997), razón por la cual el avance de agua salina no puede explicarse a partir de la intrusión de agua actual desde el estuario.

Como se ha mencionado en el Capítulo 1 (sección 1.1.4.2), el máximo nivel del mar alcanzado durante el último período interglaciar ha generado la presencia de depósitos asociados a los eventos transgresivos - regresivos del Cenozoico tardío, que pueden establecerse con cierta precisión a partir del estadio isotópico 5e (MIS 5e = último interglaciar) del Pleistoceno superior (120000 años AP). Por otro lado, la ingresión marina del Holoceno, relacionada con el MIS 1, desarrolló depósitos costero-marinos en la planicie costera (Isla et al., 2000; Schnack et al., 2005).

A partir de las evidencias relacionadas con la evolución geológica del área de planicie costera del Río de la Plata es posible explicar el origen de una paleo-intrusión marina registrada en el acuífero semiconfinado. Los sedimentos arenosos fluviales que alojan a este acuífero han sido depositados en el Plioceno - Pleistoceno. Por encima, durante el Pleistoceno inferior - medio se depositaron los sedimentos loessicos que conforman la llanura continental (Fig. 3.15 a). En el Pleistoceno tardío, aproximadamente a los 120000 años, ocurre la ingresión marina relacionada al último interglaciar (MIS 5e) donde el mar cubre el área de estudio hasta la cota actual de 7 m s.n.m. dejando depósitos bioclásticos de alta energía sobre la actual zona limítrofe entre la llanura continental y la planicie costera (Fig. 3.15 b). Dicha ingresión marina labra la plataforma de abrasión sobre los sedimentos loessicos, ingresando el agua de mar en los sedimentos arenosos fluviales que hoy conforman al acuífero semiconfinado. A este período le sucede uno árido y frío que ocasiona el retroceso en el nivel del mar y una nueva depositación de sedimentos loessicos (Fig. 3.15 c). Bajo estas condiciones áridas el lavado del agua marina por infiltración del agua de lluvia o flujo subterráneo hacia el mar es un proceso poco relevante, no obstante no se descarta que el mismo haya ocurrido en los intervalos más húmedos que existieron en esta época. La ingresión Holocena (relacionada al estadio isotópico MIS 1) desarrolla depósitos de planicie costera los cuales retrabajan y se depositan sobre los sedimentos loessicos. Sedimentos de baja energía compuestos por limos arcillosos

dominan en la planicie costera asociados a ambientes de marismas. De menor extensión, depósitos de alta energía compuestos por conchillas y arenas se depositan en ambientes de cordones litorales. Esta ingesión produce una nueva intrusión marina en los sedimentos arenosos fluviales que a su vez es limitada en el techo por los depósitos pocos permeables de ambientes de llanuras de mareas (Fig. 3.15 d).

En la actualidad, en la zona próxima al Río de la Plata, se desarrolla un albardón costero arenoso, influenciado por las mareas. En el acuífero semiconfinado, la paleo-intrusión marina se preserva principalmente en los sectores próximos al río. El flujo de agua dulce que ingresa a la planicie costera desde la llanura continental desplaza el agua marina hacia el estuario. De esta manera, en los sectores de planicie costera más próximos a la llanura continental la dilución del agua de mar es mayor (reflejada en los menores porcentajes de agua de mar en la mezcla teórica), mientras que en los sectores más próximos al estuario el agua del acuífero semiconfinado registra los mayores porcentajes de agua de mar. Asimismo, no se descarta que la infiltración vertical de agua desde el freático pueda contribuir al lavado de dicha intrusión marina, aunque estos aportes también serían escasos dado la baja permeabilidad de los sedimentos limo arcillosos que dominan en la planicie costera (Fig. 3.15 e).

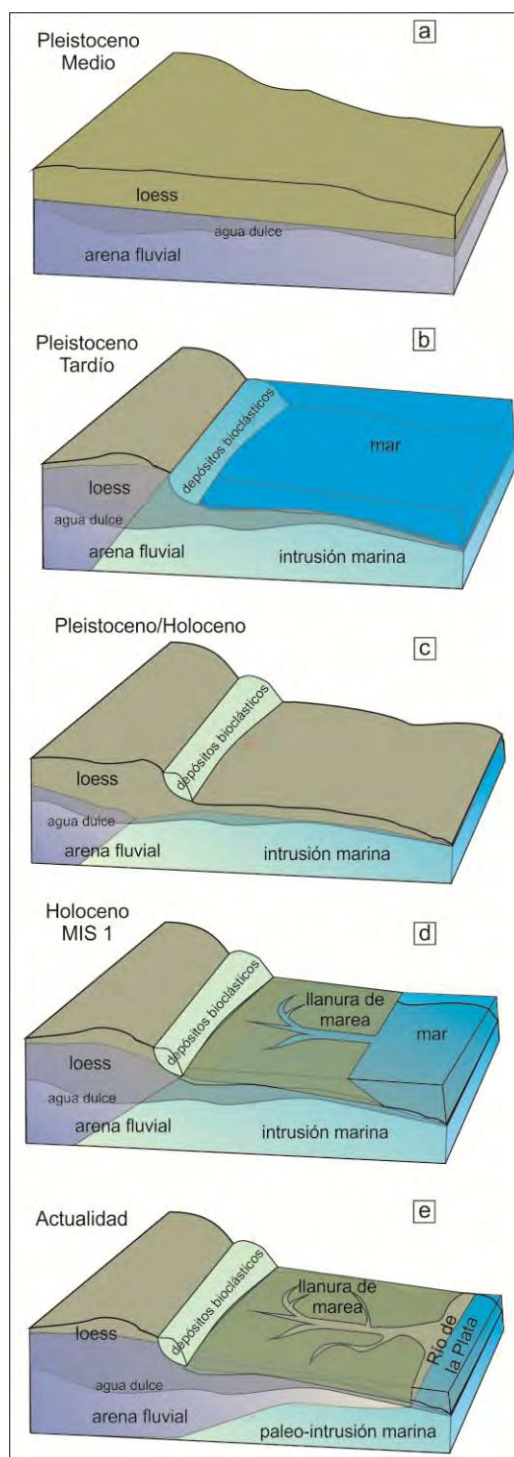


Figura 3.15: Diagrama de evolución hidrogeológica durante el Cuaternario y formación de una paleo-intrusión marina.

Apoyando la idea de la influencia de intrusiones marinas cuaternarias, el análisis isotópico y de los iones mayoritarios obtenido, evidencia que las aguas del acuífero semiconfinado en el sector de planicie costera presentan una señal isotópica y química asociada a una contribución de agua de mar y no a la del Río de la Plata (Fig. 3.12, 3.13 y 3.14). Los aportes de agua de mar al acuífero varían entre un 5% en

el sector medio de la planicie costera y un 56% en la zona próxima al río. Que en la actualidad aún se preserve un porcentaje de agua de mar procedente de las intrusiones marinas cuaternarias evidencia que, en esta zona del acuífero semiconfinado, el flujo subterráneo es muy lento, situación que se verifica con los gradientes hídricos extremadamente bajos calculados en el área.

Por otro lado, las relaciones iónicas e isotópicas en el agua del acuífero semiconfinado, indican que la composición química no es sólo el resultado de una mezcla de agua de mar y agua subterránea proveniente de la llanura continental, sino que también hay aportes provenientes de la meteorización o disolución de los minerales que componen el acuífero (Fig. 3.14). La alteración de los silicatos aporta sílice y cationes mayoritarios al agua subterránea (Appelo y Postma, 2005). Las mayores concentraciones de sílice disuelta respecto a la línea teórica de mezcla, observadas en la Fig. 3.14 d, estarían asociadas a alteración de material silíceo biogénico (p.e. silicofitolitos y diatomeas), el cual se presenta con frecuencia en ambientes fluviales como lo es el de las arenas que contienen al acuífero semiconfinado. Dado que la sílice biogénica es más soluble que la sílice cristalina, ésta sería el principal aporte de sílice disuelta al agua subterránea (Martínez y Osterrieth, 2013). La concentración del ión Ca^{2+} se incrementa notablemente en la zona de planicie costera litoral (Fig. 3.14 c), sugiriendo procesos de hidrólisis de las plagioclasas o bien disolución de calcita, minerales que han sido descriptos para esta formación (Santa Cruz, 1972). Además, el aumento en la concentración de Ca^{2+} en ambientes con intrusión marina es comúnmente asignado a procesos de intercambio catiónico Na/Ca (Martínez y Bocanegra, 2002; Appelo y Postma, 2005). Sin embargo, las relaciones iónicas entre estos iones en las muestras analizadas no responden a la relación teórica esperada para este proceso. Probablemente la baja proporción de arcillas presente en la matriz de los sedimentos que conforman el acuífero limita la disponibilidad de sitios de intercambio. Por lo expuesto, este proceso no ha sido considerado como un regulador dominante de las concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} en el acuífero semiconfinado.

3.3.3. Composición y variabilidad hidroquímica del acuífero freático

En términos generales, el agua freática en la planicie costera y llanura continental limítrofe registra variaciones tanto en las facies químicas como en el contenido de sólidos totales disueltos (Fig. 3.16).

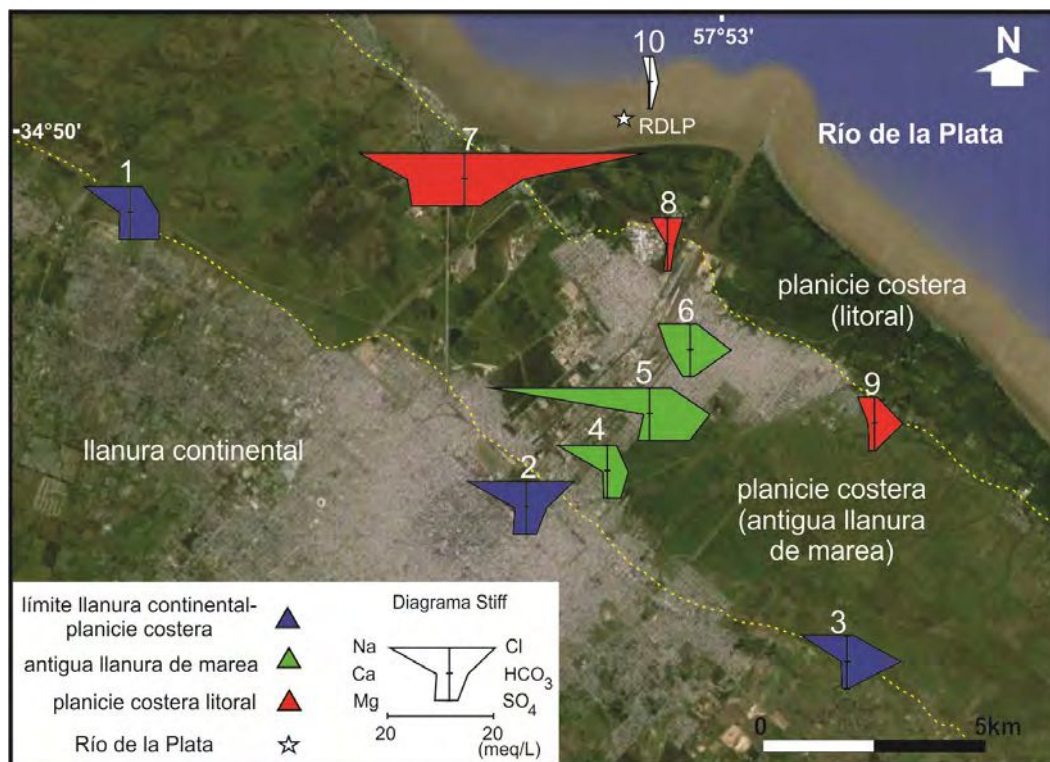


Figura 3.16: Diagramas Stiff mostrando la variación espacial de la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero freático en el área de estudio para el 15 de Junio de 2015.

En el límite con la llanura continental, el agua freática presenta facies que varían de clorurada a bicarbonatada y bicarbonatada - sulfatada sódica con STD entre 1226 y 1722 mg/L y valores de pH que varían entre 7,3 y 7,4 (Fig. 3.16, Tabla 3.2). En la zona media de la planicie costera, el agua freática es bicarbonatada sódica con STD entre 1216 y 2508 mg/L y pH entre 7,2 y 7,9 (Fig. 3.16, Tabla 3.2). En la zona litoral, vecina al Río de la Plata, las muestras son cloruradas a bicarbonatadas sódicas con STD entre 725 y 4574 mg/L y pH ligeramente más ácidos, que varían entre 6,5 y 7,0. Por su parte, el agua del Río de la Plata presenta una composición química de tipo bicarbonatada sódica (Fig. 3.16, muestra 10), con STD de 259 mg/L y un pH de 8,1.

Tabla 3.2: Datos fisicoquímicos y elementos mayoritarios. AF: acuífero freático, RDLP: Río de La Plata. Muestreo Junio 2015.

	Pozo	pH	Cond	STD	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	
			(μS/cm)	(mg/L)	(mg/L)							
Llanura continental	AF	P1	7,3	2600	1716	664,9	531,4	167,4	52,4	79,1	25,3	390,0
		P2	7,4	2610	1722	484,0	196,0	645,0	62,0	84,0	15,0	498,0
		P3	7,4	1857	1226	1221,6	13,6	71,7	28,1	52,5	47,0	390,0
Planicie costera media (antigua llanura de marea)	AF	P4	7,9	1842	1216	500,0	257,0	135,0	18,0	36,0	14,0	430,0
		P5	7,9	3800	2508	1406,0	737,0	300,0	58,0	50,0	33,0	1365,0
		P6	7,2	1935	1277	957,0	71,0	97,0	38,0	183,0	22,0	270,0
Planicie costera (litoral)	AF	P7	6,8	6930	4574	1372,6	299,8	2439,7	242,4	437,1	22,5	910,0
		P8	7,0	1105	729	183,0	65,0	227,0	16,0	4,0	11,0	140,0
		P9	6,5	1099	725	639,5	4,1	23,9	32,8	58,6	15,7	150,0
	RDLP		8,1	392	259	199,1	29,9	42,0	6,6	16,1	7,2	67,2

La gran variabilidad química del agua freática en el ámbito de la planicie costera del Río de la Plata ha sido evidenciada en estudios previos efectuados en sectores del estuario medio localizados al sur del área de estudio (p.e. Melo, 2019; Melo y Carol, 2019; Cellone et al., 2018; Cellone, 2019; Cellone et al., 2019) así como también en sectores del estuario exterior (Carol et al., 2009; Carol y Kruse, 2012; Carol et al., 2013; Tanjal et al., 2017; Tanjal et al., 2018; Carol et al., 2019). Particularmente para la zona de estudio la presencia de facies sulfatadas (como por ejemplo en la muestra 1) se asocia a la oxidación de pirita sedimentaria, principalmente en las zonas actuales de bañados (Logan y Nicholson, 1998), mientras que en la zona del Polo Petroquímico (muestra 5) los aportes de sulfatos derivan de residuos industriales (Santucci et al., 2017), procesos que se discutirán en detalle en capítulos posteriores. Respecto del contenido de cloruro y sodio en el agua subterránea, en periodos con fuerte evapotranspiración se ha registrado la precipitación de sales en el suelo (eflorescencias salinas de halita) que luego son disueltas por la lluvia aportando estos iones al agua subterránea (Melo, 2019). Particularmente, en la zona de la muestra más salina (muestra 7), no se han observado sales en el suelo. En este caso los

elevados contenidos salinos, asociados a aguas cloruradas sódicas, podrían deberse a las piletas de agua salada (procedente del acuífero semiconfinado) adyacentes al pozo de muestreo, las que al ser vaciadas para su limpieza derraman el agua en superficie, la cual puede infiltrar salinizando localmente al acuífero freático. En relación a las muestras de baja salinidad, estudios antecedentes indican que las depresiones locales dentro de la planicie costera, donde se acumula el agua de lluvia, así como aquellas áreas elevadas de mayor permeabilidad, pueden actuar como áreas de recarga local (Logan y Rudolph, 1997). Esto podría explicar la presencia de agua subterránea de baja salinidad en algunos sectores puntuales de la planicie costera.

Dada esta gran variabilidad que caracteriza a la planicie costera, el análisis de la hidroquímica del agua freática se abordará en detalle en los Capítulos 4 y 5 donde se estudiará a modo de casos de estudio las particularidades de un sector prístino de la planicie costera dentro de la Reserva Natural Punta Lara y de un sector fuertemente modificado por la acción antrópica asociado al Polo Petroquímico.

CAPITULO 4. HIDRODINÁMICA E HIDROGEOQUÍMICA EN CONDICIONES PRÍSTINAS (RESERVA NATURAL PUNTA LARA)

4.1. Introducción

La caracterización de la interacción entre las aguas superficiales y subterráneas es crítica para comprender muchos de los procesos que regulan la ecohidrología de ambientes costeros (Portnoy et al., 1998; Craig et al., 2001; Carol et al., 2019). En los humedales costeros asociados con los estuarios, esta interacción determina la existencia de un intercambio biogeoquímico entre el agua del estuario y las del humedal (Harvey y Odum, 1990; Carol et al., 2012). La interacción agua superficial - agua subterránea puede determinarse a través de mediciones directas de la posición de ambos niveles de agua. Asimismo, la conectividad entre las aguas superficiales y las subterráneas se puede determinar mediante el uso de trazadores ambientales complementarios, tales como isótopos, relaciones iónicas, etc. que son contrastantes en los reservorios involucrados (Winter et al., 1998; Constantz et al., 2003). Una manera potencial de evaluar los flujos de agua subterránea en zonas costeras con mayor precisión es mediante la aplicación de trazadores naturales como el radón. El ^{222}Rn es un gas noble radiactivo natural de origen litológico que se origina en la serie de ^{238}U por la desintegración alfa de ^{226}Ra . El enriquecimiento de la concentración de ^{222}Rn en el agua subterránea sobre las aguas superficiales (típicamente tres órdenes de magnitud o más), su naturaleza no reactiva y su corta vida media ($t_{1/2} = 3,83$ días) hacen de este gas noble un excelente trazador para identificar áreas de descarga de agua subterránea (Burnett y Dulaiova, 2003, 2006).

El litoral del estuario medio del Río de la Plata en Argentina es un área moderadamente urbanizada, en la cual se han delimitado áreas protegidas con el fin de preservar las condiciones ambientales prístinas de ese ambiente. La Reserva Natural de Punta Lara es un área protegida de aproximadamente 6000 ha, ubicada en la planicie costera del Río de la Plata (Fidalgo y Martínez, 1983), a 12 km al norte de la ciudad de La Plata (Fig. 1.1). El arroyo Las Cañas, es un pequeño curso que nace en el sector de la antigua llanura de marea limítrofe al albardón y que con un cauce sinuoso atraviesa al albardón costero para desembocar en el Río de la Plata luego de un recorrido de aproximadamente 400 m (Fig. 2.4).

La vegetación del albardón costero del Río de la Plata corresponde a una selva marginal que ocupa nueve hectáreas dentro de la reserva, principalmente restringida a los márgenes del arroyo Las Cañas. La selva marginal de la Reserva Natural Punta

Lara preserva el relicto más austral de las selvas en galerías asociadas a los ríos Paraná y Uruguay (Cabrera y Dawson, 1944). La selva presenta una gran diversidad de especies debido a que, junto con la acumulación de sedimentos arenosos que ocurre durante las grandes crecidas de los ríos tributarios, se depositan también semillas, muchas de ellas provenientes de la selva misionera. Los sedimentos en el albardón costero consisten principalmente en sedimentos fluviales recientes (López-Lanús y Marino, 2010) sobre los cuales se desarrollan suelos de tipo Entisol, principalmente Fluvaquentes, los cuales son los tipos de suelo dominantes en el albardón costero del Río de la Plata (Imbellone et al., 2009).

En este capítulo se analizará la composición química del agua superficial y subterránea de este sector no alterado en la planicie costera del Río de la Plata, se caracterizará la interacción entre ambos reservorios mediante el uso de herramientas hidrodinámicas, hidroquímicas e isotópicas y finalmente se propondrán los mecanismos de regulación de la composición química de las aguas en base a las reacciones que ocurren durante la interacción de las mismas con los sedimentos, sujetos a las fluctuaciones hidrológicas propias de estos ambientes.

4.2. Hidrodinámica de la relación agua superficial - agua subterránea

La influencia mareal y de las precipitaciones en la hidrodinámica del agua superficial y subterránea fue analizada a partir del estudio en conjunto de datos de lluvias y de niveles del Río de la Plata, del arroyo Las Cañas y de niveles freáticos en la zona de albardón (Fig. 4.1). Todos estos datos fueron registrados en intervalos de 1 hora entre Agosto 2017 y Julio 2018 (ver sección 2.3), salvo los registros de lluvia que corresponden a los milímetros acumulados diarios. Cabe destacar que los datos del nivel del Río de la Plata corresponden a registros del mareógrafo ubicado próximo a la reserva y los de precipitación a aquellos registrados en un pluviómetro localizado dentro de la reserva en el sector de albardón en la margen izquierda del arroyo.

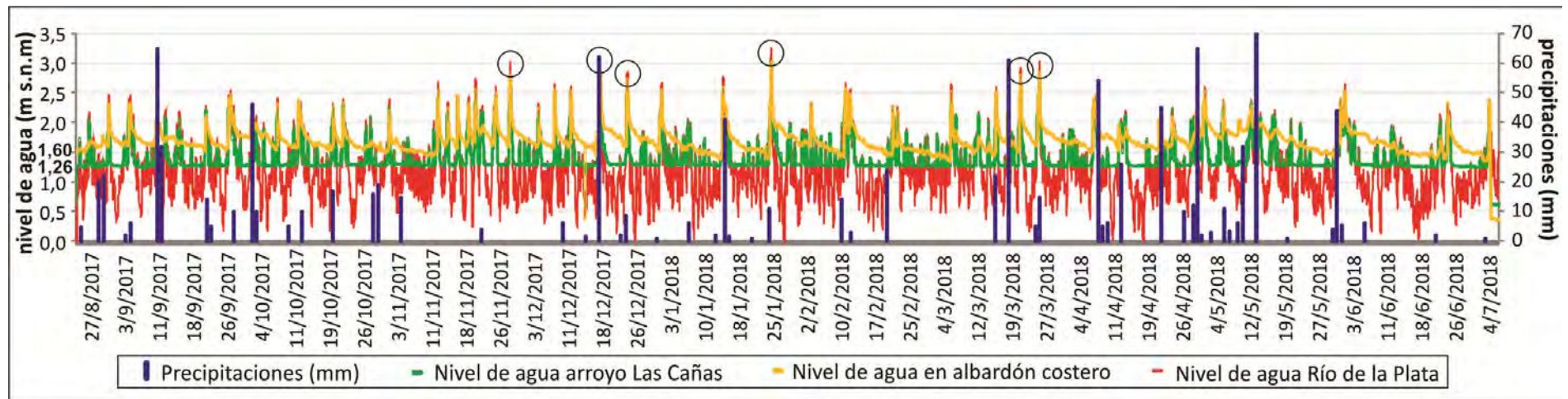


Figura 4.1: Variación de los niveles de agua registrados en el Río de la Plata, en niveles freáticos del albardón costero y arroyo Las Cañas (pozos 4 y 5 respectivamente) en el periodo Agosto 2017 a Julio 2018. Las barras azules corresponden a las precipitaciones (mm). Los círculos negros indican eventos de marea extraordinaria.

El registro del mareógrafo muestra que los niveles del Río de la Plata oscilaron entre -0,76 y 3,25 m s.n.m. en el periodo estudiado con un régimen micromareal semidiurno con pleamares de sicigia que alcanzan los 2,50 m s.n.m. y eventos de pleamares extraordinarias que sobrepasan los 2,80 m s.n.m. El agua del arroyo Las Cañas registra un nivel base cercano a 1,26 m s.n.m. el cual asciende acompañando al nivel del Río de la Plata cuando la marea sobrepasa a dicho nivel base (Fig. 4.1). Esta característica está indicando el ingreso del agua del Río de la Plata en el arroyo producto de la propagación de la onda de marea. Por otro lado, cuando el nivel del arroyo es superior al del río, ocurre la descarga de agua en el Río de la Plata.

El nivel freático en el albardón presenta una posición mayormente cercana a 1,60 m s.n.m. (Fig. 4.1). Si se compara esta posición con la del nivel base del arroyo (1,26 m s.n.m.) se observa que cuando la marea no ingresa en el arroyo, ocurre la descarga de agua subterránea desde la zona del albardón hacia el arroyo. Por otro lado, cuando la marea se propaga por el arroyo pero no alcanza a inundar el albardón (cota de marea cercana a 2,20 m s.n.m.) se producen leves ascensos en el nivel freático el cual tiende a recuperar su nivel inicial al bajar la marea (Fig. 4.2 a). Cuando la marea alcanza niveles cercanos a 2,50 m s.n.m. ésta inunda parte del albardón y el agua mareal infiltra en los sedimentos arenosos (Fig. 4.1). Sin embargo, los mayores ascensos del nivel freático asociados a la marea y que se mantienen por mayor tiempo son aquellos registrados en mareas extraordinarias (nivel por encima de 2,80 m s.n.m.) que también superan la cota del albardón inundándolo. Luego de los eventos de inundación mareal el nivel freático tiende a disminuir hasta alcanzar nuevamente el nivel de base de 1,60 m s.n.m. Para el periodo registrado se identificaron 6 eventos de marea extraordinaria en los cuales el ascenso de nivel freático posterior promedió los 1,20 m (indicados con círculos negros en la Fig. 4.1).

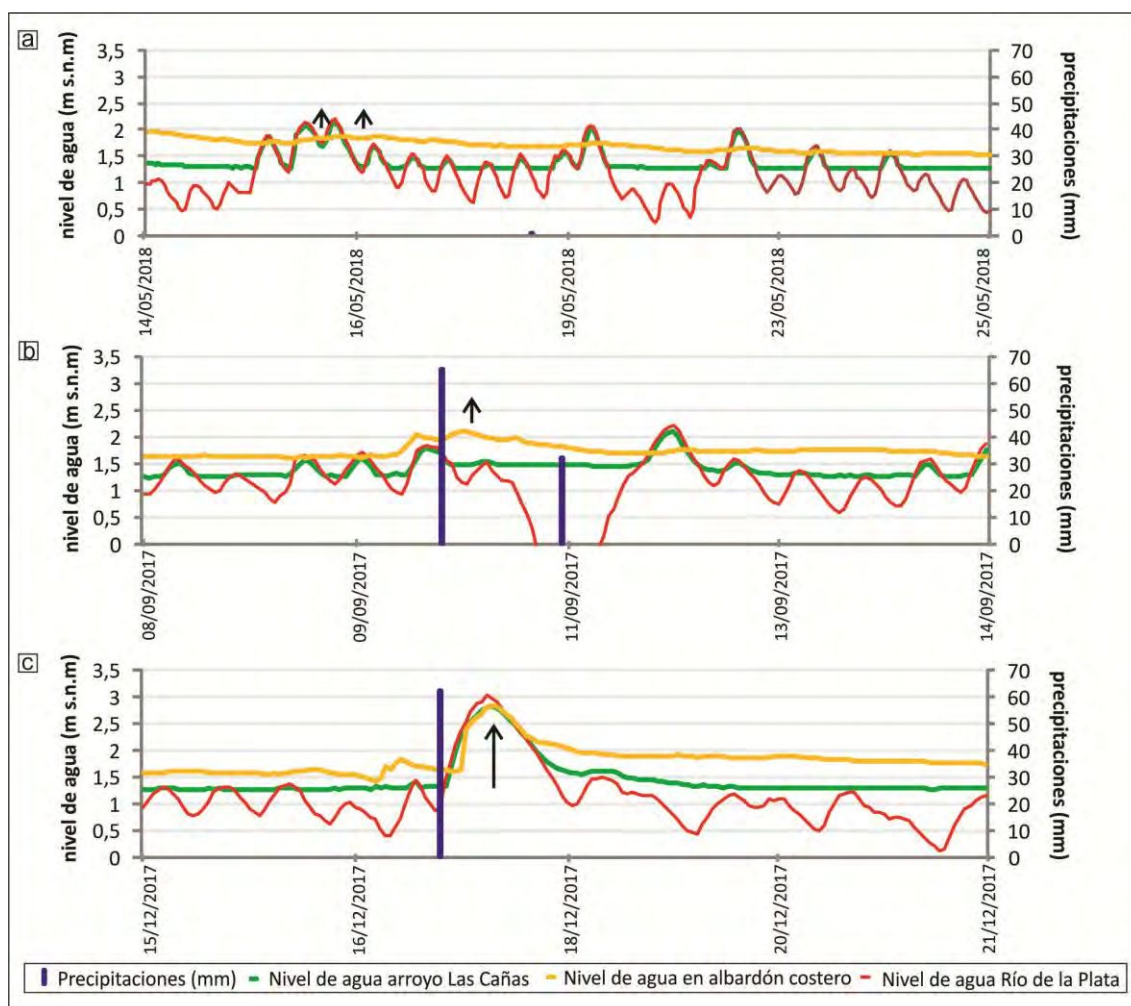


Figura 4.2: Detalle de la Figura 4.1. a) Ascensos en el nivel freático cuando la marea se propaga por el arroyo pero no alcanza a inundar el albardón (cota de marea cercana a 2,20 m s.n.m.), periodo 14/05/2018 a 25/05/2018. b) Recarga del acuífero por infiltración del agua de lluvia cuando la precipitación es mayor a 40 mm, periodo 08/09/2017 a 14/09/2017. c) Evento de marea extraordinaria, junto con lluvia superior a 40 mm, periodo 15/12/17 a 21/12/17. Las flechas negras indican ascensos del nivel.

En relación a la influencia del agua de lluvia sobre los niveles freáticos y del arroyo se observa que cuando la precipitación es inferior a 40 mm, no se registran variaciones significativas en el nivel freático (Fig. 4.1). La recarga del acuífero por infiltración del agua de lluvia (evidenciada a través de los aumentos en el nivel freático), sólo ocurre cuando el volumen de las precipitaciones es mayor a 40 mm (Fig. 4.2 b). En estos casos los aumentos registrados en el nivel freático pueden ser cercanos a 0,5 m. Si junto con la lluvia superior a 40 mm ocurre un evento de marea extraordinaria, asociado a la misma tormenta (Fig. 4.2 c), el ascenso de nivel freático alcanza valores cercanos a 1,20 m. En el periodo registrado se contabilizaron 9 eventos de precipitación superiores a 40 mm, de los cuales sólo uno de ellos se superpuso con un evento de marea extraordinaria.

4.3 Isótopos de ^{222}Rn aplicados a la evaluación de procesos de recarga y descarga subterránea

A fin de evaluar la interacción agua subterránea - agua superficial se realizaron medidas de ^{222}Rn en Julio de 2017 y en Julio 2018 (ver metodología en sección 2.4.3) en puntos de muestreo seleccionados dentro de la reserva (Fig. 4.3). Se eligieron estas fechas debido a que presentaron condiciones hidrológicas contrastantes: la primera de ellas se realizó en condiciones de ausencia de lluvia y sin influencia mareal y la segunda se realizó sin registro de lluvias antes del muestreo, pero con influencia mareal los días previos. En ambas campañas de muestreo se recolectaron también muestras de agua del Río de la Plata.



Figura 4.3: Puntos de muestreo de agua subterránea y superficial en la Reserva Natural Punta Lara y puntos seleccionados para la medición de ^{222}Rn .

Los valores de actividad de ^{222}Rn medidos en diferentes sectores a lo largo de los márgenes del arroyo Las Cañas y en el agua subterránea se presentan en la Tabla 4.1. La señal del agua subterránea puede distinguirse claramente dado que los valores de actividad del ^{222}Rn en esas muestras son un orden de magnitud mayor ($\sim 100\text{-}200$ pCi/L) que las determinadas en el agua del arroyo (~ 20 pCi/L), e incluso dos órdenes de magnitud mayor que la del Río de la Plata, con valores cercanos a 0 pCi/L.

Teniendo en cuenta la ecuación de balance de masa propuesto por Ellins et al. (1990), se utilizó la siguiente expresión para determinar Q_{gw} (flujo de agua

subterránea), y luego, la fracción de las entradas de agua subterránea (% Gw) en el arroyo:

$$\frac{Q_{gw}}{Q_{sw}} = \frac{R_{nsw} - R_{nf}}{R_{ngw} - R_{nf}}$$

Una diferencia importante entre las dos campañas de muestreo es que la actividad de ^{222}Rn en el agua subterránea fue menor en Julio de 2018 (~ 90 pCi/L) que en Julio de 2017 (~ 190 pCi/L). La contribución de agua subterránea al arroyo (Q_{gw}) podría estimarse tanto a partir de las mediciones de la actividad de ^{222}Rn en agua superficial y subterránea, como a partir del caudal medido en el Arroyo Las Cañas (con valores cercanos a 0,06 m³/s) (Tabla 4.1). Los valores de Gw (%) que se muestran en la Tabla 4.1, indican que la descarga de agua subterránea en el arroyo Las Cañas, varía entre 7% y 32% y ocurre en el tramo del arroyo que discurre por el albardón. En particular, los valores de Gw (%) son mayores en Julio de 2018, fecha en la cual los niveles freáticos presentaban valores en torno a 1,40 m s.n.m., a diferencia de Julio 2017 en donde los mismos presentaban valores en torno a 0,80 m s.n.m.

Tabla 4.1. R_{nsw} (actividad de ^{222}Rn en agua superficial), R_{ngw} (actividad de ^{222}Rn en agua subterránea) y Q_{gw} (flujo de agua subterránea) para muestras superficiales del arroyo Las Cañas y muestras de agua subterránea de las cuales se muestra su ubicación en la Figura 4.3.

Muestreo Julio 2017				
Muestras	R_{nsw} (pCi/L)	R_{ngw} (pCi/L)	Q_{gw} (m ³ /s)	Gw (%)
10-9	19	124	0,0093	15
10-8	19	243	0,0047	7
12-13	25	201	0,0076	12
Muestreo Julio 2018				
6-4	20	61	0,0200	32
10-9	9	45	0,0115	19
10-8	9	72	0,0071	12
12-13	27	152	0,0108	17
6-7	20	119	0,0102	17

A partir del análisis de los registros de niveles descritos en la sección 4.2 y de los resultados de las mediciones de la actividad de ^{222}Rn tanto en el agua subterránea como superficial en las condiciones mencionadas, pudo confirmarse que en marea baja o niveles mareales por debajo del nivel de base del arroyo existe una descarga de agua subterránea hacia el arroyo Las Cañas, el cual es drenado por el arroyo hacia el Río de la Plata.

4.4. Composición química del agua superficial y subterránea

4.4.1. Composición química mayoritaria

La composición química mayoritaria de las aguas superficiales y subterráneas del sector de reserva natural estudiado se presenta en la Tabla 4.2. De acuerdo con su composición química mayoritaria, tanto las aguas superficiales como las subterráneas son principalmente de tipo bicarbonatada sódicas en el sector de albardón costero, mientras que en la zona de antigua llanura de marea el agua subterránea (muestra 1) es de tipo clorurada sódica. Por su parte, la composición química mayoritaria del agua del Río de la Plata en este sector de estuario es bicarbonatada sódica (Fig. 4.4).

El agua del arroyo Las Cañas es neutra a ligeramente ácida (pH promedio 6,9; n=19) y presenta una CE promedio 493 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (n=19). Los registros periódicos de pH y CE en el arroyo indican que los valores de pH oscilan entre 6,5 y 7,6, mientras que la CE varía entre 258 y 876 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La composición química principal en el arroyo Las Cañas está dominada por los iones HCO_3^- y Na^+ con Cl^- subordinado. Esta señal química coincide con la composición de iones mayoritarios determinada en el Río de la Plata, donde el pH promedio es de 7,8 y la CE 395 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (n=4).

La composición química mayoritaria del agua subterránea del acuífero freático en el albardón es similar a la del Río de la Plata, dominada por los iones HCO_3^- y Na^+ . Los valores de pH y conductividad sin embargo, son más variables que en el río (4,4 < pH < 7,6; 256 < CE < 1568 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tabla 4.2: Parámetros físico - químicos, iones mayoritarios, isótopos estables e índices de saturación de calcita para las muestras superficiales (sup.) y subterráneas (subt.) de la Reserva Natural Punta Lara y Río de la Plata (RDLP) para diferentes fechas de muestreo. nd: no determinado. SM: sin influencia mareal; CM: con influencia mareal.

Muestra	Tipo	Fecha	Marea		CE ($\mu\text{S/cm}$)	(mg/L)									$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	IS calcita
			(m s.n.m.)	pH		CO_3^{-2}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{-2}	NO_3^-	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+			
4	Subt.	22/09/2016	1,5	6,2	670	0	453,5	43,8	8,9	5,6	27,9	0,5	102	2,9	nd	nd	-0,37
5	Subt.	22/09/2016	(SM)	5,9	844	0	657,2	51,6	37,5	7,9	54,9	16,0	100	6,0	nd	nd	0,02
6	Sup.	22/09/2016		6,9	714	0	317,0	143,6	22,9	37,3	24,9	23,6	151	8,6	nd	nd	-0,60
8	Subt.	22/09/2016		6,2	715	0	490,1	41,0	38,4	10,4	29,9	3,5	88	2,2	nd	nd	-0,33
9	Subt.	22/09/2016		6,2	672	0	300,3	86,4	26,0	23,1	25,3	14,1	113	6,9	nd	nd	-0,60
10	Sup.	22/09/2016		7,3	437	0	223,4	56,4	41,4	15,3	20,6	11,0	91	6,9	nd	nd	-0,80
12	Sup.	22/09/2016		6,9	705	0	325,7	143,4	15,1	32,3	16,9	23,3	154	8,4	nd	nd	-0,76
RDLP	Río	22/09/2016		8,2	458	0	225,1	58,2	24,4	15,7	26,3	13,5	95	6,8	nd	nd	-0,69
4	Subt.	20/10/2016	3,2	6,7	336	0	119,3	36,6	28,2	14,2	3,8	14,6	45	7,3	nd	nd	-1,76
5	Subt.	20/10/2016	(CM)	6,4	279	0	90,1	40,0	31,2	12,6	3,4	13,4	36	15,5	nd	nd	-1,92
6	Sup.	20/10/2016		6,7	258	0	110,5	39,2	6,6	14,6	6,2	15,3	34	14,9	nd	nd	-1,56
8	Subt.	20/10/2016		6,2	256	0	23,9	33,3	50,8	2,1	1,0	14,3	39	4,9	nd	nd	-3,03
9	Subt.	20/10/2016		6,7	445	0	131,0	65,4	30,9	13,4	5,6	15,9	60	15,5	nd	nd	-1,57
4	Subt.	29/10/2016	2,86	6,8	288	0	67,9	38,4	33,9	12,9	3,6	14,4	36	5,7	nd	nd	-2,02
5	Subt.	29/10/2016	(CM)	6,7	322	0	128,4	41,6	2,3	11,8	7,1	16,8	36	10,9	nd	nd	-1,44
6	Sup.	29/10/2016		6,7	307	0	122,7	45,2	7,4	12,3	5,2	13,1	42	13,7	nd	nd	-1,60
8	Subt.	29/10/2016		6,4	336	0	99,7	40,3	45,6	4,3	3,2	12,5	45	4,8	nd	nd	-1,92
9	Subt.	29/10/2016		6,8	667	0	255,1	104,5	0,4	28,5	9,3	14,4	79	17,5	nd	nd	-1,07
4	Subt.	15/12/2016	2,8	6,7	448	0	90,5	64,4	36,4	5,2	4,5	11,6	68	9,2	nd	nd	-1,81
5	Subt.	15/12/2016	(CM)	6,1	674	0	243,3	52,1	9,5	12,5	5,3	13,7	63	12,3	nd	nd	-1,32
6	Sup.	15/12/2016		7,6	434	10,7	116,2	60,4	30,7	3,7	8,0	15,1	69	16,4	nd	nd	-1,46

Tabla 4.2 (continuación)

8	Subt.	15/12/2016		6,5	503	0	141,9	59,7	19,1	3,4	4,7	15,2	65	5,5	nd	nd	-1,60
9	Subt.	15/12/2016		5,6	1060	0	185,4	131,8	30,4	2,5	7,8	18,9	117	18,0	nd	nd	-1,31
10	Sup.	15/12/2016		7,2	410	0	133,2	61,3	7,1	8,1	7,1	14,5	69	15,7	nd	nd	-1,44
12	Sup.	15/12/2016		6,8	428	0	134,9	59,4	26,4	6,5	4,7	17,8	69	16,6	nd	nd	-1,63
1	Subt.	06/07/2017	1,6	7,6	16620	0	1153,4	4427,6	1335,3	79,7	152,0	23,3	3700	26,8	-5,60	-34,5	0,27
2	Subt.	06/07/2017	(SM)	6,8	1568	0	546,7	370,4	11,2	11,0	34,9	0,05	320	32,0	-4,65	-28,5	-0,28
3	Sup.	06/07/2017		6,8	546	0	252,4	65,9	13,9	21,1	20,1	16,4	75	7,5	-5,05	-32,0	-0,75
8	Subt.	06/07/2017		6,7	643	0	350,8	47,0	10,6	14,1	28,1	1,6	54	3,4	-5,25	-29,0	-0,46
9	Subt.	06/07/2017		7,6	529	0	146,7	80,6	54,9	42,2	16,2	16,8	49	9,1	-5,70	-32,1	-1,08
10	Sup.	06/07/2017		7,5	309	0	97,9	38,1	27,8	15,5	8,3	10,2	33	6,2	-6,00	-34,5	-1,50
13	Subt.	06/07/2017		6,2	838	0	444,4	66,3	25,9	9,8	26,7	0,08	137	2,4	-5,60	-31,0	-0,41
11	Subt.	06/07/2017		7,0	1032	0	463,5	141,5	23,3	14,7	16,1	0,7	209	9,0	-5,60	-30,0	-0,64
12	Sup.	06/07/2017		7,1	876	0	330,8	130,3	16,1	23,3	23,7	23,9	143	10,2	-5,30	-29,0	-0,60
RDLP	Río	06/07/2017		7,8	401	0	119,3	52,1	28,7	9,1	13,2	12,8	36	6,5	-5,85	-34,0	-1,22
1	Subt.	14/12/2017	1,4	7,5	17260	136,9	1074,2	4823,0	803,9	10,7	217,0	463,6	3850	67,0	-5,55	-34,0	0,39
2	Subt.	14/12/2017	(SM)	6,9	345	0	108,8	46,7	8,7	11,9	5,3	14,4	55	10,9	-3,15	-19,0	-1,65
3	Sup.	14/12/2017		7,0	419	0	193,2	43,1	4,9	13,2	6,1	22,6	66	10,5	-3,90	-19,0	-1,36
4	Subt.	14/12/2017		6,7	683	0	186,3	78,4	17,6	6,4	10,0	8,1	84	21,9	-4,05	-21,0	-1,17
5	Subt.	14/12/2017		6,5	703	0	420,4	50,4	4,8	25,1	8,9	32,8	74	11,6	-5,00	-27,5	-0,91
6	Sup.	14/12/2017		7,4	559	0	235,0	80,5	9,4	17,1	4,2	27,1	95	10,1	-3,80	-19,0	-1,46
7	Subt.	14/12/2017		6,5	470	0	130,6	69,9	38,3	12,7	3,2	8,7	69	7,2	-3,95	-21,0	-1,81
8	Subt.	14/12/2017		6,7	503	0	234,2	50,1	10,7	7,5	5,1	16,9	61	5,8	-3,90	-20,0	-1,36

Tabla 4.2 (continuación)

9	Subt.	14/12/2017		6,8	957	0	351,7	148,1	4,4	26,6	10,8	30,0	127	17,7	-5,10	-28,0	-0,91
10	Sup.	14/12/2017		7,1	558	0	232,4	71,3	8,4	16,4	4,8	25,7	84	13,8	-3,70	-18,0	-1,40
11	Subt.	14/12/2017		6,3	653	0	235,9	67,1	11,3	18,1	6,5	17,2	91	3,3	-4,05	-23,0	-1,26
12	Sup.	14/12/2017		7,1	554	0	202,8	73,4	9,1	16,9	5,2	25,0	68	10,5	-3,90	-19,0	-1,42
13	Subt.	14/12/2017		6,4	479	0	162,8	59,8	37,2	16,4	4,1	15,1	70	7,4	-3,50	-19,5	-1,62
RDLP	Río	14/12/2017		8,3	322	0	110,5	37,9	8,9	10,6	4,7	14,5	27	9,5	-3,80	-19,5	-1,68
1	Subt.	25/01/2018	3,0	7,7	14650	0	1279,6	4239,0	1962,1	38,2	280,4	332,6	2830	121,0	nd	nd	0,54
11	Subt.	25/01/2018	(CM)	6,6	462	0	192,4	63,1	16,6	13,3	12,0	8,0	73	6,1	nd	nd	-1,07
12	Sup.	25/01/2018		6,9	307	0	111,4	51,9	40,9	8,6	15,6	9,8	28	20,6	nd	nd	-1,19
13	Subt.	25/01/2018		6,4	408	0	140,1	49,6	71,7	14,0	18,2	0,0	69	11,1	nd	nd	-1,04
1	Subt.	03/07/2018	2,38	7,4	11620	0	1214,4	2957,7	824,4	40,8	170,2	229,2	2590	26,0	nd	nd	0,39
4	Subt.	03/07/2018	(CM)	6,6	461	0	126,2	61,6	49,5	7,2	13,3	7,5	73	2,4	nd	nd	-1,22
5	Subt.	03/07/2018		6,6	398	0	128,4	59,8	11,7	5,6	3,7	2,1	73	15,0	nd	nd	-1,72
6	Sup.	03/07/2018		6,8	431	0	143,6	50,3	8,3	3,9	5,7	14,0	66	7,2	nd	nd	-1,50
7	Subt.	03/07/2018		7,1	435	0	153,6	50,8	56,5	4,6	0,1	7,7	86	2,1	nd	nd	nd
8	Subt.	03/07/2018		7,2	478	0	187,2	49,6	37,7	5,5	5,8	9,3	56	3,9	nd	nd	-1,40
9	Subt.	03/07/2018		6,6	474	0	153,2	59,8	10,7	4,5	0,1	7,3	72	6,4	nd	nd	nd
10	Sup.	03/07/2018		6,7	442	0	134,9	52,3	8,2	5,6	4,3	14,9	58	7,3	nd	nd	-1,65
11	Subt.	03/07/2018		7,1	732	0	311,2	91,7	26,5	6,7	0,1	6,6	138	3,0	nd	nd	nd
12	Sup.	03/07/2018		6,5	436	0	154,5	50,8	8,4	3,6	8,9	10,5	69	7,3	nd	nd	-1,28
13	Subt.	03/07/2018		6,5	497	0	146,2	61,4	34,9	7,5	0,1	5,8	93	1,7	nd	nd	nd
RDLP	Río	03/07/2018		6,8	401	0	134,9	46,8	26,6	2,5	8,1	6,8	55	6,7	nd	nd	-1,38

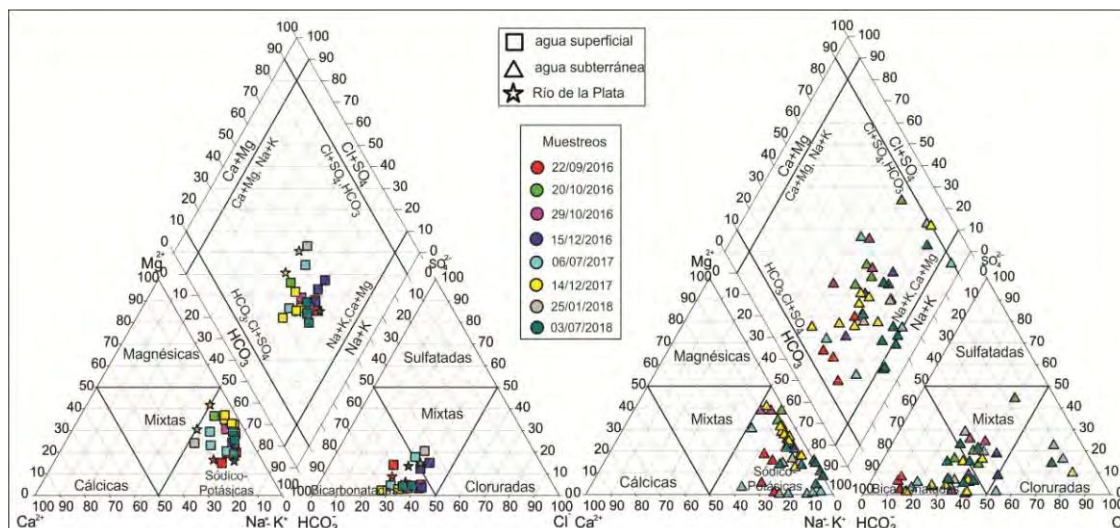


Figura 4.4: Diagramas Piper para la clasificación de agua superficial (izquierda) y subterránea (derecha) para los diferentes muestreos en la reserva.

La composición química mayoritaria tanto del arroyo Las Cañas como del agua freática se ve afectada por las fluctuaciones del flujo mareal que caracterizan este ambiente. Los muestreos del 22 de Septiembre de 2016, 06 de Julio de 2017 y 14 de Diciembre de 2017, representan situaciones hidrológicas en donde en los días previos al muestreo, el flujo mareal no había inundado el área de estudio (las alturas de las pleamares fueron inferiores a 1,60 m s.n.m. el día de la toma de las muestras). En éstos se observa que el agua del arroyo presenta un pH promedio de 7,1 y una CE promedio de 567 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=10$; Tabla 4.2). La composición química mayoritaria está dominada por los iones Na^+ y HCO_3^- con concentraciones de Na^+ que varían entre 33,0 y 154,0 mg/L y de HCO_3^- entre 97,9 y 330,8 mg/L (Tabla 4.2). En el Río de la Plata también dominan los iones Na^+ y HCO_3^- los cuales presentan concentraciones promedio de 52,6 mg/L y 151,6 mg/L respectivamente, con un pH promedio alcalino de 8,1 y una CE promedio de 393 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=3$; Tabla 4.2). En lo que respecta al agua subterránea, los valores de pH varían entre 5,9 y 7,6 y los de CE varían entre 345 y 1568 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=17$; Tabla 4.2). Al igual que en el agua superficial, los iones dominantes son Na^+ y HCO_3^- en la mayoría de las muestras, salvo algunas excepciones (e.g. muestra 2 en la Fig. 4.5 b) donde dominan los iones Na^+ y Cl^- . La variabilidad en el contenido iónico para los muestreos anteriormente descritos puede observarse en las figuras 4.5 a - c.



Figura 4.5: Variación espacial de la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea en un sector prístino de la planicie costera (Reserva Natural Punta Lara). a, b y c) pleamar inferior a 1,60 m s.n.m.; d) y pleamar de 2,38 m s.n.m.

El muestreo efectuado el 3 de Julio de 2018 representa un evento donde la pleamar previa a la toma de muestras fue de 2,38 m s.n.m., situación que propicia su propagación por el cauce pero sólo inunda los sectores topográficamente más bajos del albardón. Esto determina que el agua superficial del arroyo presente facies Na - HCO₃ y contenidos de iones mayoritarios similares a los registrados en el Río de la Plata, mientras que en el agua subterránea, si bien la señal de la composición química mayoritaria es similar, presenta contenidos iónicos levemente más altos (Tabla 4.2; Fig. 4.5 d).

Por otro lado, los muestreos correspondientes al 20 de Octubre de 2016, 29 de Octubre de 2016, 15 de Diciembre de 2016 y 25 de Enero de 2018, fueron efectuados uno o dos días después de eventos de pleamares extraordinarias (pleamar superior a 2,80 m s.n.m.), donde la altura de la pleamar sobrepasó la cota del albardón inundándolo. En estas condiciones, el agua del arroyo presenta un pH promedio de 7,0 y una CE promedio de 357 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (n=6; Tabla 4.2). Los iones dominantes son Na⁺ con Mg²⁺ subordinado y HCO₃⁻ (Fig. 4.6). Por otro lado, las muestras de agua subterránea presentan valores de pH entre 5,6 y 6,8 y una CE que varía entre 256 y 1060 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (n=14; Tabla 4.2). Al igual que en las muestras superficiales, presentan mayormente una composición química dominada por iones Na⁺ (59,3 mg/L promedio) y HCO₃⁻ (136,3 mg/L promedio), excepto algunas muestras en las que el anión dominante es el

Cl^- (e.g. muestra 8 en Fig. 4.6 a y muestra 9 en Fig. 4.6 c). En esta situación también se observó que en algunas muestras el SO_4^{2-} presenta valores elevados (e.g. muestra 13 en Fig. 4.6 d). Si se compara el contenido en iones mayoritarios de todas las muestras superficiales y subterráneas para estos cuatro muestreos se observa que los contenidos iónicos son muy similares entre todas las muestras (Fig. 4.6).



Figura 4.6: Variación espacial de la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea en muestreos donde los flujos mareales habían inundado el área de estudio (pleamar superior a 2,80 m s.n.m.).

El análisis en conjunto de todos los muestreos evidencia que tanto la química del agua superficial como de la subterránea es muy variable y que parte de esta variabilidad estaría dada por la influencia mareal. En rasgos generales se aprecia que los eventos de pleamares extraordinarias ocasionan una dilución en la química del agua superficial y subterránea la cual tiende a ir diferenciándose en los periodos en que el nivel de la pleamar se mantiene en cotas por debajo de la del albardón.

El agua subterránea de la zona de antigua llanura de marea (e.g., muestra 1, sector que sólo se inunda en pleamares extraordinarias), presenta mayor salinidad con un promedio de CE de $15037 \mu\text{S}/\text{cm}$ y un pH promedio de 7,5 ($n=4$; Tabla 4.2). En ella dominan los iones Na^+ y Cl^- con valores promedios de $3245,5 \text{ mg}/\text{L}$ y $4111,8 \text{ mg}/\text{L}$, respectivamente (Fig. 4.4 y Fig. 4.7). El alto contenido iónico y la escasa variabilidad química son notorios en todos los muestreos realizados en este sector (6 de Julio de 2017, 14 de Diciembre de 2017, 25 de Enero de 2018 y 3 de Julio de 2018) respecto a

las muestras obtenidas en la zona de albardón costero. Nótese que a diferencia de los gráficos Stiff anteriores, la escala de los diagramas en este caso llega a 70 meq/L (Fig. 4.7).



Figura 4.7: Composición química mayoritaria del agua freática en la antigua llanura de marea (muestra 1).

4.4.2. Elementos traza

La concentración de algunos elementos, como Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb, V, As entre otros, obtenidos en muestras de agua subterránea y superficial se presentan en la Tabla 4.3. Los datos se muestran para dos muestreos, uno correspondiente a Julio de 2017, sin influencia mareal y otro a Julio de 2018, con influencia mareal. La variación de los valores de pH, conductividad eléctrica y concentración de algunos elementos traza determinados en las dos fechas indicadas en el área de estudio, puede verse en los diagramas de cajas y bigotes de la Fig. 4.8. Cabe aclarar que para el muestreo de Julio de 2017 también se incluyeron los valores de carbono orgánico disuelto (COD) (Tabla 4.3).

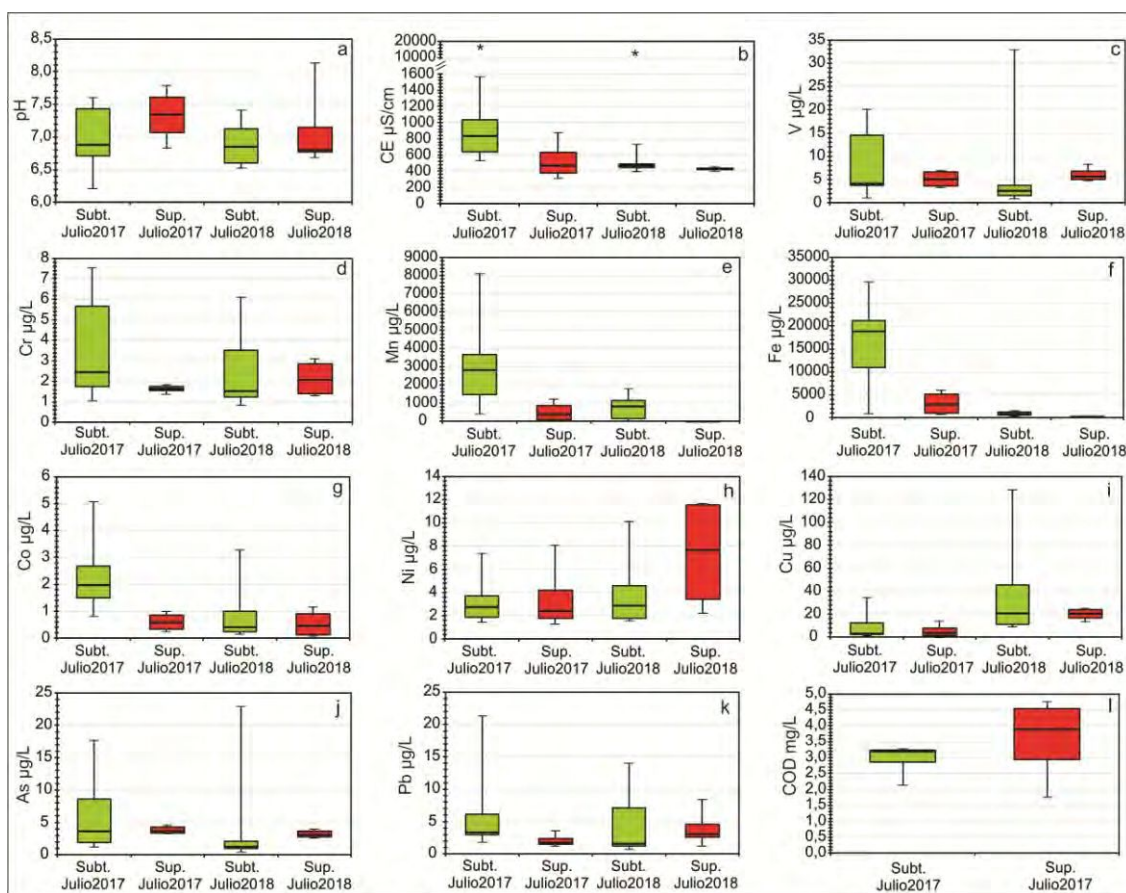


Figura 4.8: Diagramas de cajas y bigotes para los valores de pH, conductividad eléctrica, elementos traza y carbono orgánico disuelto para muestras superficiales y subterráneas.

Las muestras de agua subterránea registraron valores de pH más ácidos que los valores de las muestras de agua superficial en ambos muestreos (Fig. 4.8 a). La conductividad eléctrica registró valores mayores tanto en el agua subterránea como superficial en Julio de 2017 y se observaron valores máximos (indicados con un asterisco en la Fig. 4.8 b) en algunas muestras subterráneas de 11620 $\mu\text{S/cm}$ para Julio 2018 y de 16620 $\mu\text{S/cm}$ para Julio 2017 que corresponden a la muestra ubicada en el sector de antigua llanura de marea (Fig. 4.8 b).

Tabla 4.3: Elementos traza en agua subterránea y superficial para dos muestreos en la Reserva Natural Punta Lara y Río de la Plata, y contenido de Carbono Orgánico Disuelto (COD) en uno de los muestreos. dld: debajo del límite de detección; nd: no determinado. SM: sin influencia mareal; CM: con influencia mareal.

Muestra	Fecha	Marea (m s.n.m.)	pH	CE (µS/cm)	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	COD (mg/L)
1	06/07/2017	1,6	7,6	16620	17,9	6,6	391,0	852,9	2,4	3,8	34,5	dld	5,4	dld	1,8	3,18
2	06/07/2017	(SM)	6,8	1568	1,0	1,0	3885,0	19637,9	2,8	3,4	3,9	46,7	1,9	dld	3,1	3,26
3	06/07/2017		6,8	546	3,4	1,7	1228,0	6041,9	0,8	1,9	0,8	15,2	4,1	0,3	1,2	4,47
8	06/07/2017		6,7	643	4,5	2,2	8091,0	29527,9	1,6	2,2	2,7	8,1	17,7	dld	2,9	3,23
9	06/07/2017		7,6	529	3,6	2,8	1048,0	8505,9	0,8	1,8	2,6	15,1	1,2	dld	6,9	2,77
10	06/07/2017		7,5	309	6,7	1,6	26,7	748,9	0,2	1,3	1,7	0,8	3,4	dld	1,6	3,32
11	06/07/2017		7,0	1032	3,9	1,6	2679,0	18137,9	1,5	1,4	2,0	0,8	1,9	dld	3,7	3,24
12	06/07/2017		7,1	876	3,7	1,4	726,3	4859,9	0,9	8,1	13,8	33,8	4,6	2,6	3,6	4,75
13	06/07/2017		6,2	838	20,1	7,5	2986,0	21617,9	5,1	7,4	15,1	71,8	9,6	1,2	21,3	2,14
RDLP	06/07/2017		7,8	401	6,7	1,8	83,2	1078,9	0,4	2,9	6,1	22,8	3,4	0,4	2,0	1,77
1	03/07/2018	2,38	7,4	11620	32,9	1,1	5,64	995,5	1,3	10,1	128,4	nd	22,9	0,6	1,4	nd
4	03/07/2018	(CM)	6,6	461	3,3	3,4	1117,4	1180,6	0,5	2,7	15,9	17,6	1,0	0,01	1,8	nd
5	03/07/2018		6,6	398	3,3	1,7	42,4	637,4	0,2	1,5	9,0	9,5	1,1	dld	1,5	nd
6	03/07/2018		6,8	431	5,1	1,3	8,9	297,8	0,1	2,2	13,2	12,2	2,7	dld	1,2	nd
7	03/07/2018		7,1	435	2,1	1,4	552,2	1116,3	0,3	3,2	98,7	1958,8	1,6	0,05	6,9	nd
8	03/07/2018		7,2	478	0,9	1,3	1772,8	328,8	0,4	1,8	10,3	9,5	0,8	dld	0,7	nd
9	03/07/2018		6,6	474	0,9	0,8	212,2	410,9	0,1	1,7	11,8	9,2	0,4	dld	0,7	nd
10	03/07/2018		6,7	442	4,8	1,4	6,46	294,5	0,1	11,6	24,7	29,9	2,8	dld	3,0	nd
11	03/07/2018		7,1	732	1,8	3,7	1156,3	1496,6	0,9	3,9	28,0	28,1	1,6	0,7	14,0	nd
12	03/07/2018		6,5	436	6,3	2,8	11,66	371,1	0,8	3,8	18,1	26,9	3,5	0,8	3,2	nd
13	03/07/2018		6,5	497	5,3	6,1	1171,0	740,2	3,3	6,7	25,9	28,5	3,6	3,3	7,9	nd
RDLP	03/07/2018		6,8	401	8,1	3,1	12,18	288,8	1,1	11,5	23,4	25,7	3,9	1,0	8,4	nd

Las muestras de agua superficial del arroyo se caracterizan en general por presentar bajos contenidos en elementos, como V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, As y Pb, en comparación con las muestras de agua subterránea en ambos muestreos (Fig. 4.8 c - g y i - k). Una excepción la constituye el Ni, el cual se presenta en Julio de 2017 con concentraciones similares a las registradas para el agua subterránea en ambos muestreos, pero con elevados valores en las muestras de agua superficial en Julio de 2018 (Fig. 4.8 h). Las concentraciones de elementos tales como Zn, Cu, Cr, Mn y Pb determinadas en las aguas superficiales supera los valores máximos permitidos (30, 2, 2, 100 y 1 $\mu\text{g/L}$ para Zn, Cu, Cr, Mn y Pb respectivamente) para asegurar la protección de la vida acuática en agua dulce superficial (Ley N° 24051).

Respecto al agua subterránea, se observa que elementos como V, Cr, Mn, Fe, Co y As se presentan en mayores concentraciones en el muestreo de Julio de 2017 (Fig. 4.8 c - g y j), mientras que el Cu y Pb presentan mayores concentraciones en el muestreo de Julio de 2018 (Fig. 4.8 i y k). Los valores de Ni para ambos muestreos son similares aunque los valores máximos son mayores en Julio de 2018 (Fig. 4.8 h). Por otro lado, la muestra de agua subterránea recolectada en el pozo 13 (Fig. 4.3), dentro del albardón costero, presenta los valores más elevados de V, Cr, Co, Ni, As y Pb en ambos muestreos, en algunos casos duplicando o hasta triplicando los valores descriptos para el resto de las muestras del albardón costero.

La muestra de agua subterránea ubicada en la antigua llanura de marea presenta elevadas concentraciones de algunos elementos trazas respecto a los obtenidos en las muestras de agua subterránea del albardón costero. Por ejemplo, las concentraciones de Cu en ambos muestreos, son entre uno a dos órdenes de magnitud superiores que los valores obtenidos en el sector de albardón costero.

La concentración de COD, sólo fue determinada en las muestras tomadas en Julio 2017. Los resultados indican que las mayores concentraciones se presentan en las muestras de agua superficial con valores que hasta duplican a los obtenidos en las muestras de agua subterránea (Tabla 4.3; Fig. 4.8 l). Por su parte, las concentraciones de Fe y Mn en el agua son notoriamente elevadas en las aguas de este sector y, en general, se observa que las concentraciones de estos dos elementos tienden a aumentar a medida que disminuye el pH (Fig. 4.9).

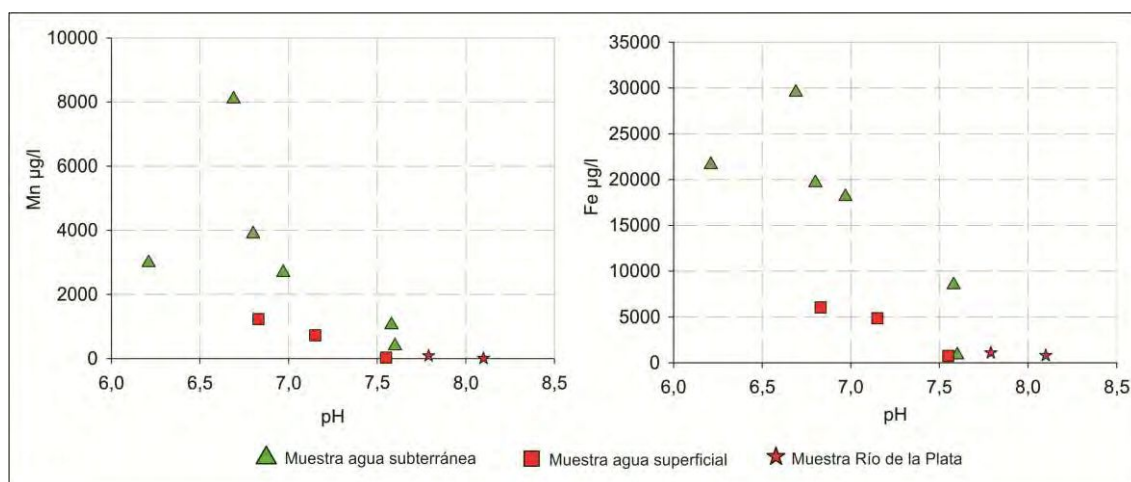


Figura 4.9: Variación de las concentraciones de a) Mn y b) Fe en solución con el pH en muestras de aguas superficiales y subterráneas de la Reserva Natural Punta Lara y Río de la Plata.

4.4.3. Elementos de Tierras Raras

Los valores de concentración de Elementos de Tierras Raras (ETR) determinados en las muestras de aguas superficiales y subterráneas para los muestreos efectuados en Diciembre de 2017, sin influencia mareal y Julio de 2018, con influencia mareal, se muestran en la Tabla 4.4, así como algunas relaciones elementales usualmente utilizadas en el análisis de estos elementos. Se incluye a modo de referencia el patrón normalizado de ETR del Río Paraná informado por Campodónico et al., 2015 dado que este río es el principal tributario al Río de la Plata.

La sumatoria de elementos de tierras raras (\sum ETR) presenta un promedio de 9,20 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua subterránea y de 2,83 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua superficial para el muestreo de Diciembre 2017. Por otro lado, para el muestreo de Julio de 2018 la \sum ETR presenta un promedio de 3,51 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua subterránea y de 0,72 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua superficial (Tabla 4.4). Respecto al Río de la Plata la \sum ETR es de 3,58 $\mu\text{g/L}$ para Diciembre 2017 y de 0,99 $\mu\text{g/L}$ para Julio 2018.

Tabla 4.4: Concentraciones de Elementos de Tierras Raras (ETR), pH, \sum ETR, anomalías de Eu y Ce y relación La_N / Yb_N . Las anomalías de Eu y Ce se calcularon de la siguiente manera: $(Eu / Eu^*)_N = Eu / (Sm * Gd)^{0,5}$ y $(Ce / Ce^*)_N = Ce / (1/3Nd + 2/3La)$. SM: sin influencia mareal; CM: con influencia mareal. (*) tomado de Campodónico et al. 2015.

Muestra	Fecha	Marea (m s.n.m.)	$\mu\text{g/L}$														pH	\sum ETR	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Ce/Ce^*)_N$	La_N/Yb_N
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
2			0,80	1,73	0,20	0,84	0,21	0,06	0,23	0,03	0,17	0,03	0,09	0,01	0,08	0,01	6,9	4,51	1,19	0,94	0,76
3			0,47	0,90	0,11	0,47	0,13	0,04	0,15	0,02	0,11	0,02	0,07	0,01	0,05	0,01	7,0	2,56	1,26	0,85	0,63
4			1,79	3,53	0,50	2,09	0,52	0,13	0,60	0,08	0,47	0,09	0,26	0,04	0,22	0,03	6,7	10,37	1,12	0,83	0,59
5			0,17	0,23	0,03	0,13	0,06	0,03	0,04	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	6,5	0,76	2,80	0,65	0,80
6			0,52	1,07	0,13	0,56	0,15	0,04	0,17	0,02	0,13	0,03	0,07	0,01	0,07	0,01	7,4	2,97	1,30	0,89	0,58
7		1,6	2,55	4,91	0,60	2,52	0,62	0,15	0,69	0,09	0,53	0,10	0,29	0,04	0,24	0,04	6,5	13,37	1,10	0,86	0,77
8	Diciembre 2017	(SM)	0,97	1,99	0,25	1,08	0,28	0,08	0,30	0,04	0,24	0,05	0,14	0,02	0,12	0,02	6,7	5,57	1,27	0,88	0,58
9			0,13	0,20	0,03	0,11	0,08	0,04	0,03	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	6,8	0,70	4,03	0,72	0,69
10			0,49	1,02	0,13	0,56	0,15	0,04	0,17	0,02	0,12	0,02	0,07	0,01	0,06	0,01	7,1	2,89	1,26	0,89	0,58
11			1,03	2,30	0,30	1,25	0,32	0,08	0,37	0,05	0,28	0,06	0,16	0,02	0,13	0,02	6,3	6,38	1,14	0,92	0,56
12			0,50	1,04	0,13	0,56	0,15	0,04	0,16	0,02	0,13	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	7,1	2,92	1,33	0,89	0,59
13			5,66	11,25	1,45	6,19	1,51	0,37	1,80	0,25	1,43	0,29	0,81	0,11	0,70	0,11	6,4	31,93	1,06	0,86	0,60
RDLP			0,62	1,37	0,16	0,68	0,17	0,05	0,19	0,02	0,14	0,03	0,07	0,01	0,06	0,01	8,3	3,58	1,24	0,95	0,73

Tabla 4.4 (continuación)

4			0,76	1,52	0,20	0,79	0,21	0,05	0,22	0,03	0,17	0,03	0,10	0,01	0,09	0,01	6,6	4,21	1,15	0,88	0,59
5			0,49	0,98	0,12	0,51	0,12	0,03	0,13	0,02	0,11	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	6,6	2,67	1,27	0,88	0,65
6			0,12	0,21	0,03	0,11	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	6,8	0,61	1,60	0,81	0,60
7			1,89	3,75	0,43	1,78	0,43	0,11	0,48	0,07	0,36	0,07	0,19	0,02	0,16	0,02	7,1	9,77	1,13	0,90	0,88
8			0,17	0,23	0,03	0,12	0,04	0,02	0,04	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,2	0,73	1,99	0,69	0,66
9	Julio 2018	2,38 (CM)	0,05	0,09	0,01	0,06	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	6,6	0,31	2,52	0,74	0,39
10			0,15	0,21	0,03	0,12	0,04	0,01	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	6,7	0,68	1,54	0,68	0,68
11			0,57	0,28	0,04	0,15	0,05	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,1	1,26	1,90	0,30	2,14
12			0,20	0,31	0,04	0,14	0,04	0,01	0,04	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	6,5	0,87	1,44	0,75	0,90
13			1,39	1,91	0,23	1,02	0,23	0,06	0,26	0,03	0,20	0,04	0,12	0,02	0,11	0,02	6,5	5,65	1,17	0,68	0,93
RDLP			0,44	0,21	0,03	0,15	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	6,8	0,99	1,71	0,29	2,32
Río Paraná (*)			0,24	0,54	0,07	0,29	0,07	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,1	1,40	1,30	0,92	0,99

Las Figuras 4.10 y 4.11 corresponden a los diagramas multielementales de ETR disueltos, normalizados a la Corteza Continental Superior (McLennan, 2001), medidos en aguas subterráneas y superficiales de la Reserva Natural Punta Lara para ambos muestreos, como así también en las aguas del Río de la Plata y Río Paraná. En estos se observa que, cuando no hay un efecto de marea sobre los caudales del arroyo Las Cañas y las aguas subterráneas del albardón, los patrones de ETR muestran un ligero enriquecimiento en ETR medios, mientras que el enriquecimiento de ETR pesados (ETRP) frente a los ETR ligeros (ETRL) es muy sutil en la mayoría de las muestras de aguas subterráneas y superficiales del área de estudio, incluyendo las aguas del Río de la Plata y las del tramo medio del Río Paraná (Fig. 4.10). En consonancia, la relación La_N/Yb_N (donde el subíndice N indica valores normalizados a la CCS) de estas muestras es menor a 1, con valores que varían entre 0,56 y 0,77 para las muestras de agua subterránea y entre 0,58 y 0,63 para las muestras de agua superficial (Tabla 4.4). Las muestras de agua tomadas en los pozos 5 y 9 extraídas de freáticos que se encuentran ubicados en la margen del cauce del arroyo Las Cañas, por el contrario, presentan patrones diferentes, caracterizados por una fuerte anomalía positiva de Eu y relaciones La_N/Yb_N entre 0,69 y 0,80 (Tabla 4.4). Además, en estas muestras, las concentraciones de ETR totales son menores en relación al resto. Asimismo, se observa que la concentración de ETR en la mayoría de las muestras de agua subterránea son mayores que las concentraciones medidas en el Río Paraná.

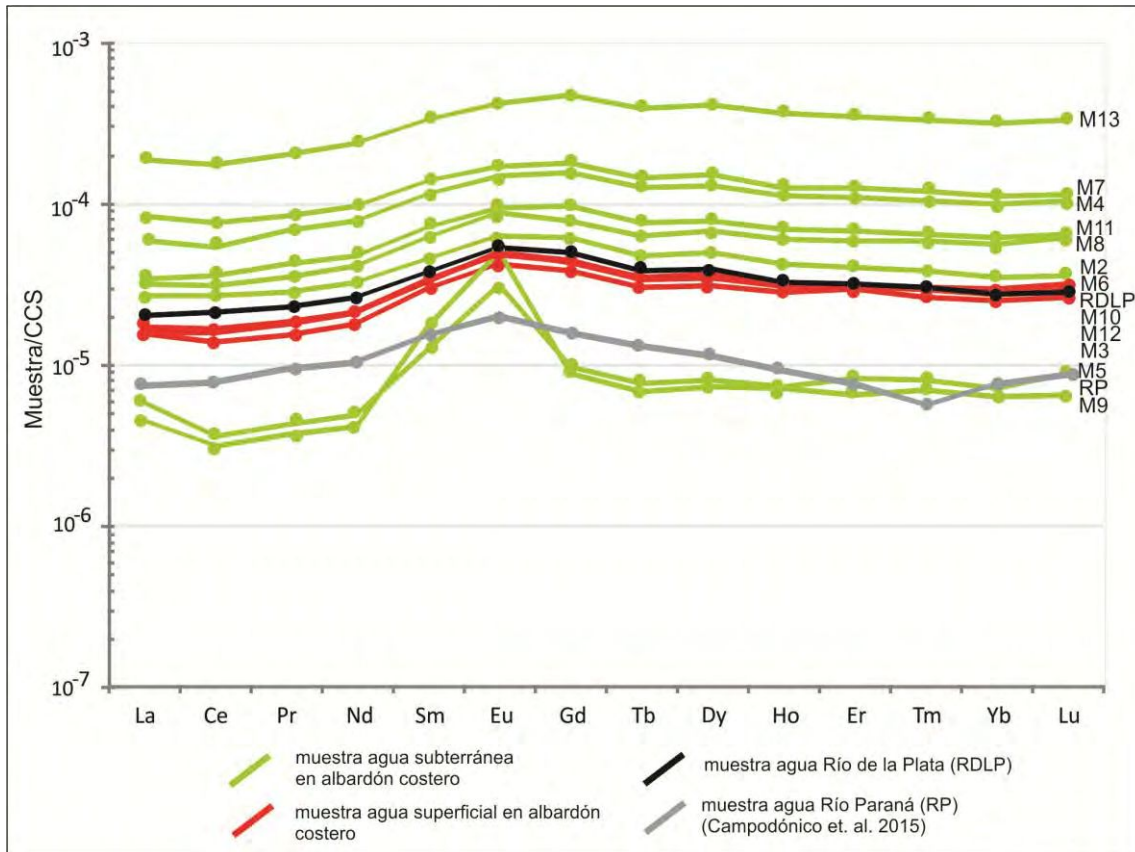


Figura 4.10: Diagrama multielemental normalizado a corteza continental superior (McLennan, 2001), para aguas superficiales y subterráneas en condiciones en que las pleamares previas al muestreo fueron por debajo de 1,60 m s.n.m. (Diciembre 2017).

En condiciones donde la pleamar previa fue de 2,38 m s.n.m., situación en que la marea se propaga por el arroyo pero que no inunda la totalidad del albardón, las concentraciones de ETR son ligeramente menores, pero los patrones siguen mostrando distribuciones similares a las descritas para condiciones de pleamar <1,60 m s.n.m., con fraccionamiento entre los elementos de tierras raras livianos y pesados (relaciones de La_N/Yb_N entre 0,39 y 2,14 para las muestras de agua subterránea, y entre 0,60 y 0,90 para las muestras de agua superficial) (Tabla 4.4).

Las muestras de agua subterránea 7, 13, 4 y 5, presentan patrones similares entre sí y al del patrón del Río Paraná, aunque con mayores concentraciones. El resto de las muestras de agua subterránea y las muestras de agua superficial, incluido el Río de la Plata, muestran patrones muy similares entre sí presentando una fuerte anomalía de Eu y un ligero enriquecimiento en ETRP, excepto las muestras 11 y la del Río de la Plata que presentan un fuerte enriquecimiento en ETRL (Fig. 4.11).

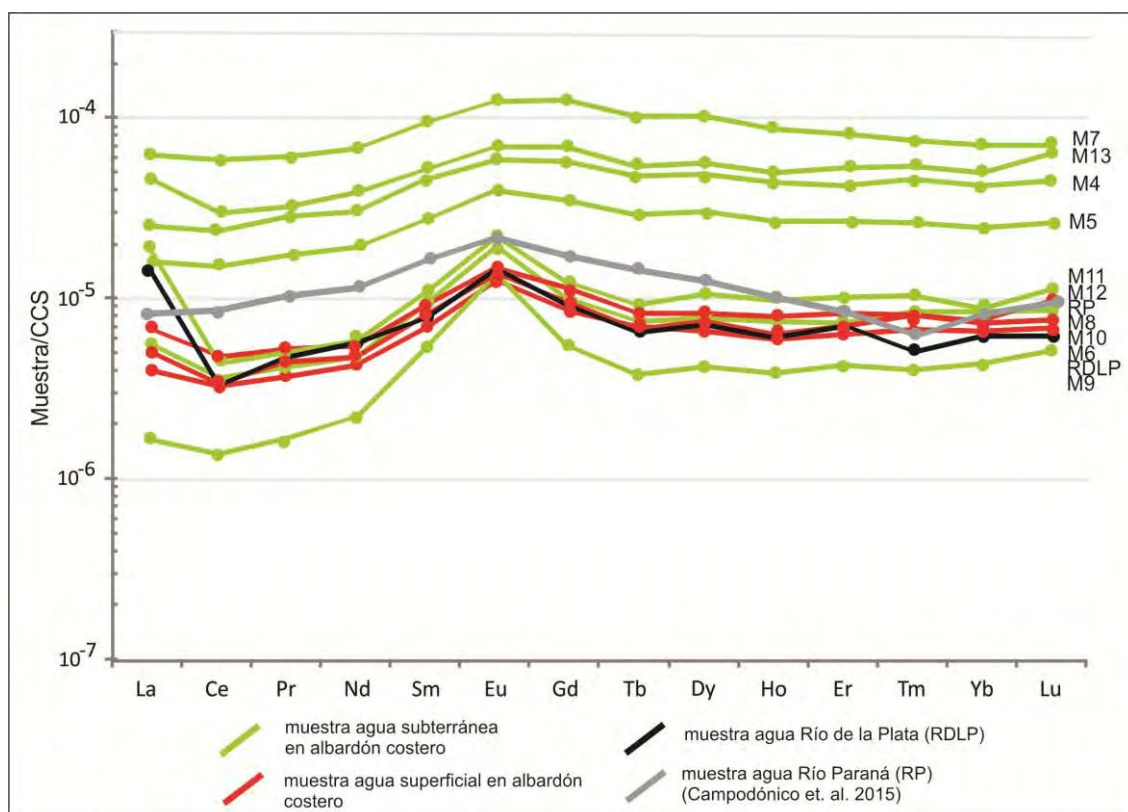


Figura 4.11: Diagrama multielemental normalizado a corteza continental superior (McLennan, 2001), para aguas superficiales y subterráneas en condiciones donde la pleamar previa fue de 2,38 m s.n.m. condición en que la marea se propaga por el arroyo pero que no inunda la totalidad del albardón (Julio 2018).

4.4.4. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios

El valor de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ determinado en las muestras de agua tomadas en la Reserva Natural Punta Lara en Julio y Diciembre de 2017, sin influencia mareal, se indican en la Tabla 4.2. El análisis de isótopos estables de la molécula de agua evidencia que tanto las muestras de agua superficial del arroyo Las Cañas como las subterráneas presentan contenidos isotópicos que se ubican en torno a los valores registrados en el Río de la Plata para el mismo periodo de muestreo (Fig. 4.12 a). Asimismo, la composición isotópica presenta la misma señal que la de las lluvias, dado que las mismas se ubican en torno a la línea meteórica mundial y a la local definida por Dapeña y Panarello (2004) en el gráfico de $\delta^2\text{H}$ en función de $\delta^{18}\text{O}$. La similitud en la señal isotópica del agua subterránea y del arroyo con la del Río de la Plata y la precipitación, confirma que tanto el agua del arroyo como la subterránea reciben aportes principalmente del Río de la Plata y en menor medida de la precipitación (ver sección 4.2). Asimismo, se observa que ninguna de las muestras analizadas está afectada por importantes procesos de evaporación.

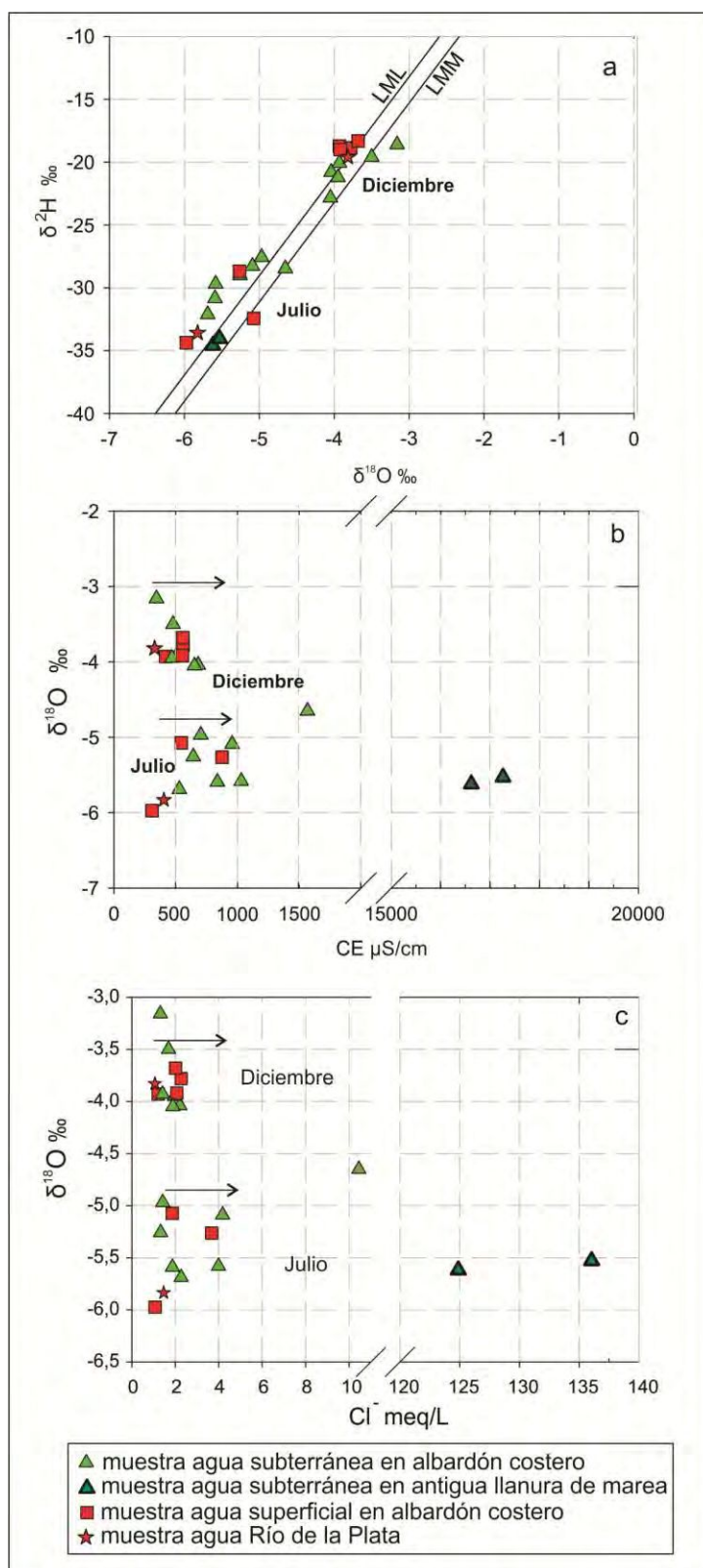


Figura 4.12: a) Relación $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$; b) Relación $\delta^{18}\text{O}$ vs. conductividad eléctrica (CE) y c) Relación $\delta^{18}\text{O}$ vs. contenido de cloruros en las muestras de agua superficial y subterránea de la zona de estudio. Las flechas de los gráficos son indicativas de tendencias de disolución/alteración mineral. Muestreos realizados el 6 Julio 2017 y 14 Diciembre 2017. LMM: Línea Meteorica Mundial; LML: Línea Meteorica Local.

El muestreo del día 14 de Diciembre de 2017 se realizó en condiciones de ausencia de lluvias y sin influencia mareal, pero los flujos mareales habían inundado el sector de albardón tres días antes del muestreo. El muestreo del 6 de Julio se realizó sin registro de lluvias antes del muestreo y sin influencia mareal (aproximadamente un mes sin flujos mareales inundando el sector de albardón). Las muestras tomadas durante el verano (Diciembre 2017) son las que presentan el mayor enriquecimiento isotópico y al mismo tiempo, las que muestran menor variabilidad y mayor similitud con la señal isotópica del Río de la Plata. Por el contrario, las muestras tomadas durante los meses de invierno (Julio 2017) presentan señales isotópicas más empobrecidas y más variables entre ellas.

En los gráficos de $\delta^{18}\text{O}$ vs CE y $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl^- , se observa que a excepción de una muestra de agua superficial, existe una tendencia de aumento de la CE y cloruros a partir de la muestra del Río de la Plata. Esta tendencia se produce sin o con leves variaciones en el contenido isotópico (Fig. 4.12 b y c), lo que indica que el aumento en el contenido iónico de las muestras de agua se debe a un proceso de disolución - meteorización de los minerales presentes en el sedimento más que a la evaporación del agua.

A fin de analizar el aporte de solutos por la disolución - meteorización de minerales, se efectuó un análisis de las relaciones entre CE frente a H_4SiO_4 y aniones mayoritarios determinadas en las muestras tomadas en Julio y Diciembre de 2017 (Fig. 4.13). Como valor de referencia, se tomaron las concentraciones iónicas medidas en el Río de la Plata dado que estas aguas recargan al acuífero freático.

Los gráficos de dispersión de la Figura 4.13 muestran que existe un aumento en las concentraciones en H_4SiO_4 , HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} conforme aumenta la CE (Fig. 4.13 a - d). Esto indica que luego de que el flujo mareal infiltra en el albardón ocurre la disolución - meteorización de minerales de los sedimentos que aportarían estos iones al agua subterránea. En el caso del HCO_3^- es probable que éste provenga tanto de la disolución de $\text{CO}_{2(g)}$ en la zona no saturada del acuífero como desde la atmósfera o bien de la disolución de carbonatos diseminados en los sedimentos o por la meteorización de aluminosilicatos.

Los valores de los índices de saturación de calcita determinados en todas las muestras ubicadas en el albardón son negativos, indicando condiciones de subsaturación, mientras que en el sector de antigua llanura de marea los valores son

positivos indicando condiciones de sobresaturación de calcita en los periodos muestreados (Tabla 4.2). Respecto a este último sector, se han identificado eflorescencias salinas en los sedimentos, las cuales se forman en los periodos secos por la evaporación de agua de lluvia y/o del agua mareal acumulada luego de eventos de inundación. En consecuencia, las mayores concentraciones de Cl^- y Na^+ determinadas en la muestra de agua subterránea de este sector (Tabla 4.2) serían consecuencia de la disolución de dichas eflorescencias (principalmente halita).

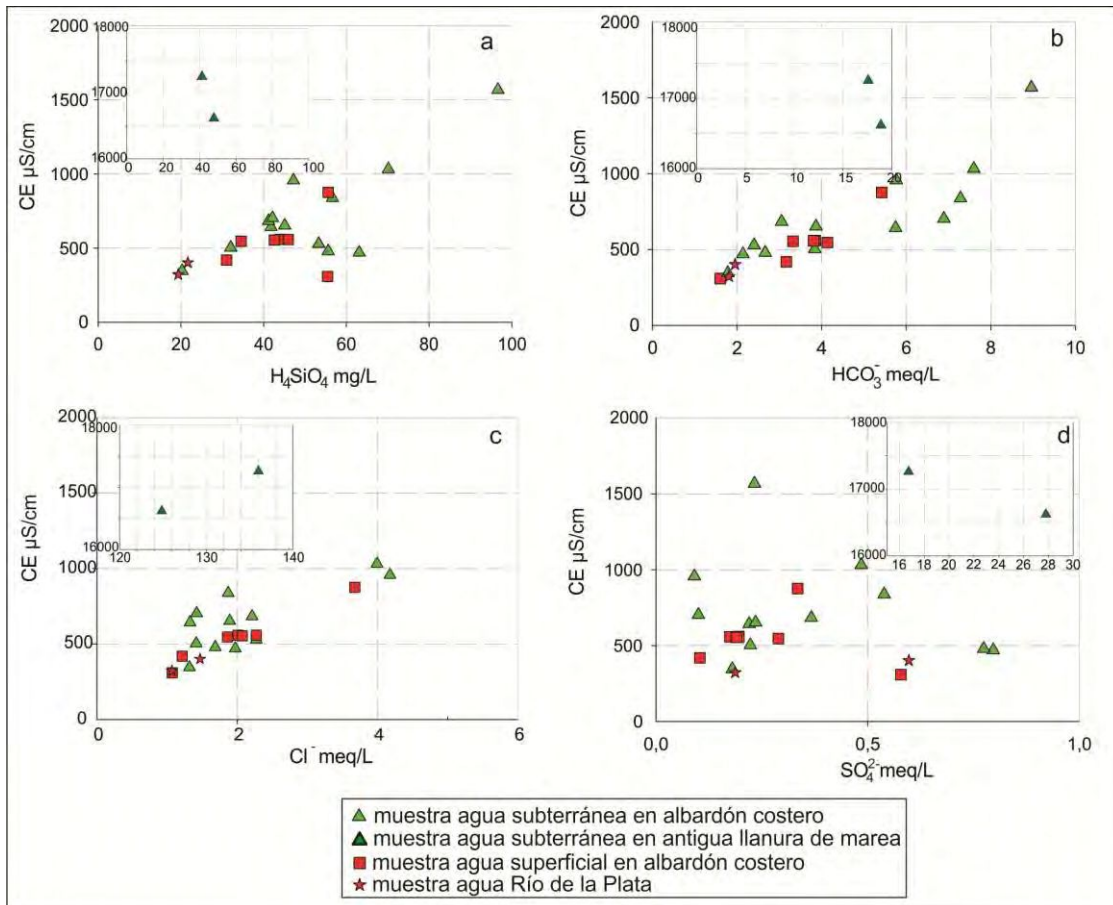


Figura 4.13: Relaciones de CE frente a H_4SiO_4 y aniones mayoritarios. Debido a la diferencia de escala, en un recuadro más pequeño se muestran las relaciones para las muestras de agua subterránea en el sector de antigua llanura de marea. Muestreos realizados el 6 Julio 2017 y 14 Diciembre 2017.

El diagrama de la Fig 4.14 permite identificar la principal fuente de solutos a partir de las relaciones entre los iones $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ determinados en las muestras de agua. Estas relaciones iónicas calculadas para las muestras de agua subterránea del albardón indican que la disolución de silicatos es el proceso geoquímico que permite explicar la composición química mayoritaria del agua en el sistema. A su vez, en el sector de antigua llanura de marea las muestras de agua

subterránea caen más próximas al campo de las evaporitas, sugiriendo que principalmente la disolución de estas fases explica la composición observada.

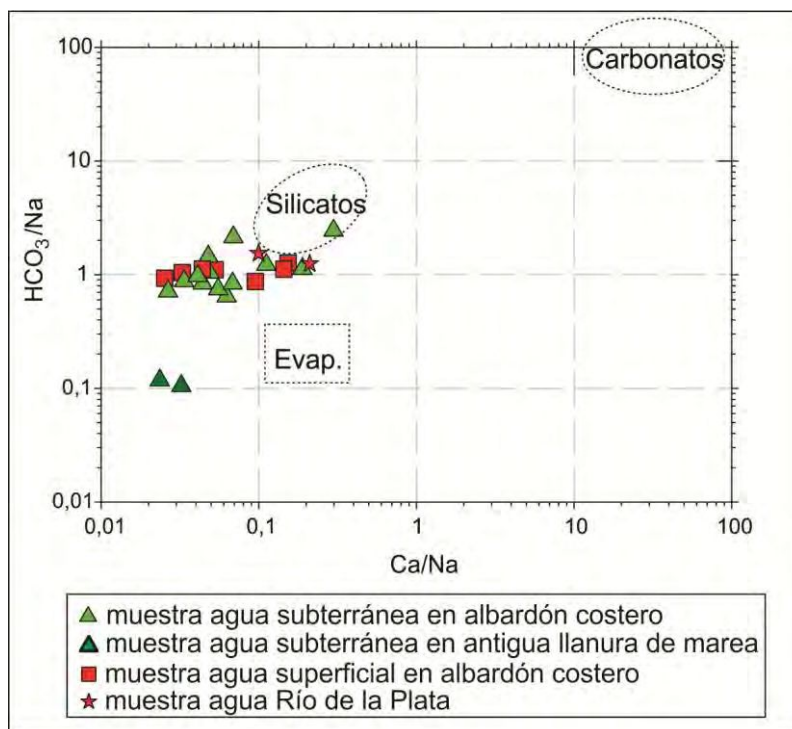


Figura 4.14: Relación molar $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$. Modificado de Gaillardet et al., 1999.

4.5. Composición química de los sedimentos actuales acumulados en el área de albardón costero

La composición química de las aguas prístinas está regulada por las reacciones que ocurren durante la interacción de las mismas con los sedimentos con los que se encuentran en contacto. Debido a esto, en este apartado se describe la composición química y mineralógica de los sedimentos más modernos acumulados en el albardón costero.

4.5.1. Características litológicas

Para definir las características litológicas del área del albardón se efectuó una descripción en detalle de cuatro sondeos efectuados a profundidades entre 140 y 190 cm. Las muestras de sedimentos fueron recolectadas de los pozos numerados como 2, 7, 11 y 13 en la Fig. 4.15, los cuales se ubican en las cercanías de la cabecera, sector medio y desembocadura del arroyo Las Cañas. En cada uno de los pozos muestreados se describieron las características litológicas en profundidad.



Figura 4.15: Puntos de muestreo de agua en la zona de albardón costero, y ubicación del muestreo de sedimentos en los pozos 2, 7, 11 y 13.

El perfil 2, de 178 cm de profundidad, está ubicado en la cabecera del arroyo Las Cañas y consiste en una alternancia de sedimentos limosos y arcillosos (Fig. 4.16 a). Los primeros 50 cm consisten en limos y limos con arcillas subordinadas, con colores rojizos por sectores y abundantes restos de vegetación, sobre todo en los primeros 30 cm de profundidad. Por debajo, se encuentra una capa de sedimentos grises arcillosos, que se caracteriza, entre los 50 y 110 cm de profundidad, por la presencia de recubrimientos rojizos de óxi - hidróxidos de Fe y Mn. En profundidad se encuentran niveles de arcillas hasta los 150 cm donde se observa un nivel negro de residuos vegetales o nivel carbonoso que se extiende hasta los 170 cm de profundidad. En la parte inferior del perfil y hasta los 178 cm de profundidad, se observa una capa de arcillas grises con arenas y limos subordinados.

El perfil 7, ubicado en las cercanías del sector medio del arroyo, tiene una profundidad de 195 cm y consiste en niveles alternantes de arenas y arcillas (Fig. 4.16 b). Este perfil tiene texturas variables, desde arenosas en la parte superior hasta arcillosas en profundidad. Entre los 90 y 160 cm de profundidad, los sedimentos son arcillosos de color gris a pardo-rojizo y tienen características que indican condiciones de aireación variables, como ser los colores gley y la presencia de recubrimientos de óxi - hidróxidos de Fe y Mn (por ej. como recubrimientos, nódulos) que muestran signos de condiciones redox fluctuantes asociadas con variaciones en el nivel freático. Por debajo de este nivel continúan arcillas grises y cerca de los 195 cm de profundidad se presentan arcillas con arenas subordinadas.

Los perfiles 11 y 13 (Fig. 4.16 c y d) están ubicados en ambos márgenes del arroyo Las Cañas cerca de la desembocadura en el Río de la Plata. El perfil en el pozo 11 tiene una profundidad de 145 cm, presentando texturas arenosas en la parte superior, cambiando en profundidad a texturas limosas con arcillas subordinadas. A partir de los 60 cm de profundidad el sedimento limo arcilloso presenta recubrimientos rojizos de óxi - hidróxidos de Fe hasta los 70 cm, los cuales continúan hasta los 110 cm de profundidad pero en sedimentos arcillosos. El perfil en el pozo 13 tiene una profundidad de 175 cm y los primeros 65 cm corresponden a sedimentos arenosos con limos subordinados. Debajo, se encuentra una secuencia de sedimentos limosos con arenas y arcillas alternantes, los cuales muestran abundantes recubrimientos de óxi - hidróxidos de Fe rojizos y concreciones de Fe - Mn entre los 100 y 165 cm de profundidad. En la parte inferior del perfil, los sedimentos más profundos corresponden a arcillas grises.

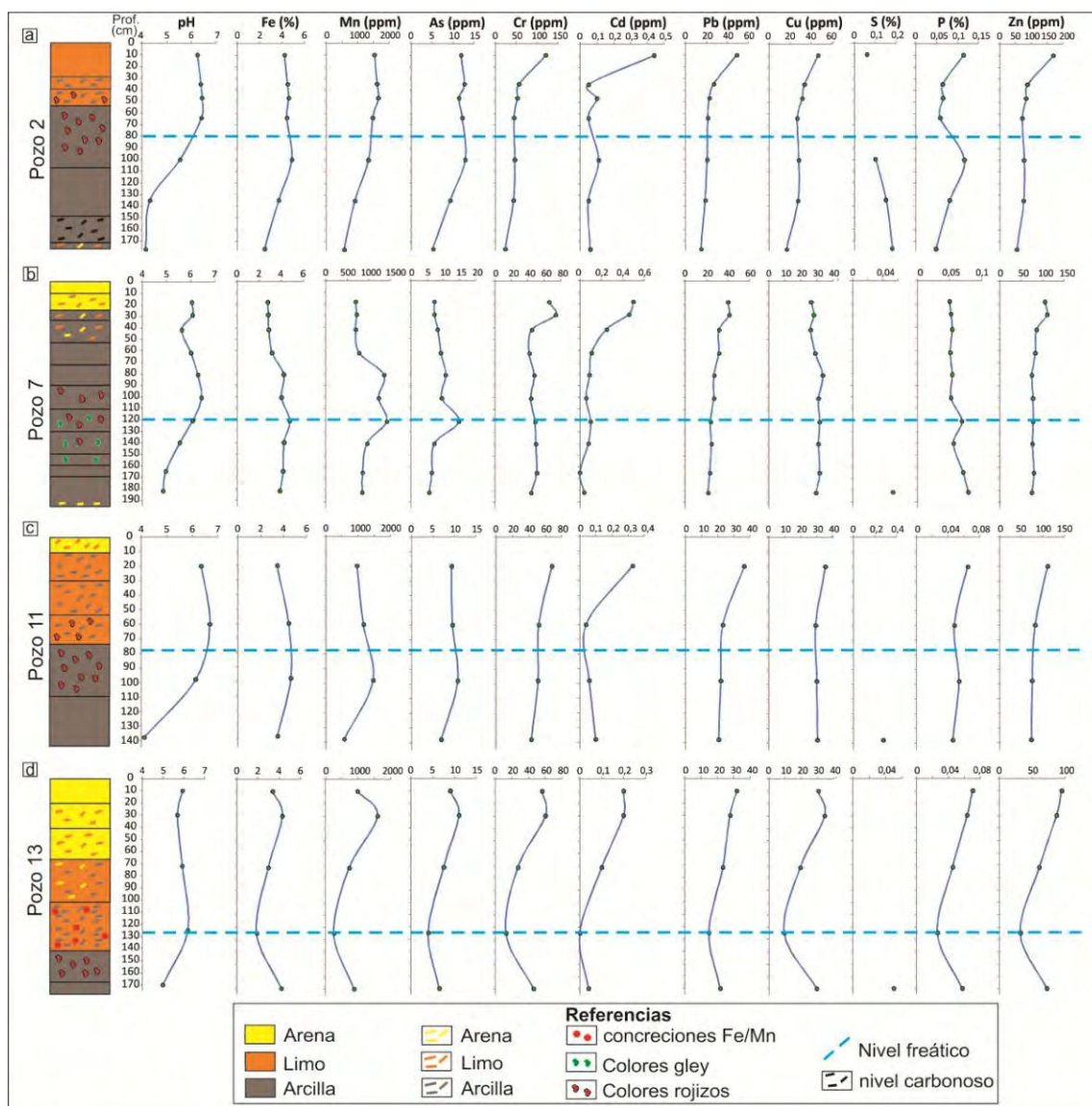


Figura 4.16: Litología y variación de algunos parámetros físico - químicos en los perfiles del área de estudio.

4.5.2. Parámetros fisicoquímicos y contenido de metales

La composición química de las muestras de sedimento recolectadas en los cuatro perfiles estudiados, para los cuales se recolectaron un total de 7, 10, 4 y 5 muestras en profundidad, se presenta en la Tabla 4.5. La distribución en profundidad de parámetros tales como pH en pasta y contenido de metales (Fe, Mn, As, Cr, Cd, Pb, Cu, S, P y Zn) se muestran en la Figura 4.16.

Tabla 4.5: Análisis químico de las muestras de sedimento recolectadas en el área de albardón costero en la Reserva Natural Punta Lara, nd: no determinado; dld: debajo del límite de detección.

	Prof.	pH en	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	S	P ₂ O ₅	Mn	As	Cr	Cd	Pb	Cu	Zn
			%										mg/kg						
Perfil 2	10	6,2	49,18	14,59	6,35	1,46	1,17	0,96	2,23	4,24	0,06	0,27	1542	11,9	121	0,44	49,2	46,8	171,0
	35	6,4	55,07	16,11	6,59	1,51	1,01	1,24	2,39	4,52	dld	0,15	1621	12,7	57	0,05	27,2	33,8	88,5
	47	6,4	55,14	15,91	6,89	1,51	1,03	1,23	2,32	4,62	dld	0,15	1666	11,4	53	0,10	23,0	31,6	84,3
	64	6,4	57,39	15,76	6,61	1,37	1,35	1,64	2,38	4,45	dld	0,14	1487	12,2	45	0,05	21,5	26,9	72,0
	100	5,5	56,29	15,54	7,25	1,32	1,17	1,46	2,32	4,90	0,10	0,26	1348	12,9	47	0,11	20,9	28,3	77,9
	135	4,3	55,94	15,09	5,64	1,16	1,25	1,64	2,33	3,73	0,15	0,20	921	9,3	44	0,05	19,1	27,6	76,3
	176	4,1	63,27	13,91	3,62	0,83	1,93	2,46	2,26	2,46	0,18	0,11	583	5,2	24	0,06	15,0	16,7	54,8
Perfil 7	18	6,1	63,98	14,62	4,05	1,01	2,27	2,71	2,26	2,79	dld	0,12	697	7,3	66	0,50	39,8	26,4	105,4
	29	6,1	63,94	14,23	4,11	1,00	2,11	2,58	2,19	2,84	dld	0,12	720	7,3	74	0,46	41,1	28,1	110,7
	42	5,6	63,92	14,63	4,22	1,01	2,14	2,65	2,26	2,88	dld	0,11	701	8,3	45	0,25	31,7	26,0	86
	62	6,0	62,74	14,90	4,67	1,08	1,93	2,47	2,25	3,18	dld	0,11	776	9,3	42	0,11	31,4	29,0	82,9
	81	6,3	57,81	15,51	6,21	1,37	1,51	1,67	2,25	4,24	dld	0,11	1359	10,8	48	0,09	27,0	33,7	74,9
	101	6,5	58,26	15,55	6,01	1,34	1,57	1,79	2,28	4,04	dld	0,12	1236	9,6	44	0,06	26,7	31,0	77,5
	121	6,1	56,37	15,83	7,05	1,37	1,25	1,38	2,32	4,79	dld	0,15	1424	14,9	49	0,10	23,7	31,7	77,7
	140	5,6	57,27	15,96	6,39	1,41	1,31	1,42	2,35	4,27	dld	0,12	964	7,3	50	0,08	24,6	31,0	76,2
	165	5,0	56,87	15,81	6,41	1,36	1,22	1,38	2,41	4,19	dld	0,18	861	6,5	51	dld	23,1	31,7	79,6
182	4,9	57,06	15,67	5,96	1,31	1,32	1,53	2,40	3,9	0,05	0,18	850	5,7	44	0,04	21,3	29,4	74,9	
Perfil 11	20	6,4	58,43	14,90	5,28	1,30	1,70	1,80	2,26	3,43	dld	0,15	962	9,4	68	0,33	36,5	35,3	112,2
	60	6,7	56,73	15,87	6,52	1,51	1,16	1,15	2,27	4,43	dld	0,11	1164	9,6	52	0,04	23,3	29,3	83,2
	98	6,1	57,36	15,92	6,85	1,38	1,25	1,40	2,24	4,62	dld	0,13	1463	10,8	51	0,06	22,1	30,0	76,3
	138	4,1	59,47	15,46	5,23	1,24	1,36	1,65	2,36	3,47	0,28	0,11	572	7,0	43	0,10	20,7	30,4	74,5
Perfil 13	10	5,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,39	dld	0,15	986	9,0	56	0,20	32,0	30,3	95,0
	30	5,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,31	dld	0,14	1597	11,0	60	0,20	27,9	34,2	87,0
	72	5,9	64,37	14,53	4,36	0,99	2,06	2,57	2,3	2,99	dld	0,10	732	7,5	27	0,10	23,4	19,3	60,9
	125	6,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,89	dld	0,09	264	4,0	13	dld	14,9	9,5	32,0
	170	5,0	56,97	15,37	6,13	1,27	1,28	1,47	2,21	4,22	0,05	0,13	877	6,5	46	0,04	21,8	29,3	72,2

El pH en pasta de los sedimentos varía entre 6,7 y 4,1. En general, los valores de pH más altos y menos variables se determinaron en los sectores más superficiales del perfil sedimentario dentro de la zona no saturada. A la inversa, por debajo del nivel freático, el pH en pasta disminuye con la profundidad alcanzando valores cercanos a 4 en profundidades próximas a 140 cm o mayores (Fig. 4.16).

Los contenidos de materia orgánica (MO) y humedad se determinaron en los sedimentos más superficiales de cada uno de los 8 sondeos donde se instalaron freatómetros (freatómetros 2, 4, 5, 7, 8, 9, 11 y 13 en la Figura 4.15) a una profundidad entre 10 y 40 cm aproximadamente. Como se observa en la Tabla 4.6, se pueden distinguir dos tendencias. Por un lado, los contenidos más altos de MO se encuentran en los horizontes superiores (0 - 10 cm), y por otro lado, los contenidos tanto de humedad como de MO en los sedimentos cercanos a la superficie tienden a disminuir aguas abajo, mostrando los valores más altos en los sedimentos de las cabeceras del arroyo (perfil 2), valores intermedios en el sector medio (perfil 7) y valores más bajos cerca de la desembocadura del arroyo (perfil 13). Una excepción a esta tendencia se observa en el perfil 11, donde los contenidos de materia orgánica y humedad son aproximadamente tres veces más altos que los valores determinados en el perfil 13.

Tabla 4.6: Humedad y materia orgánica (MO) en muestras de sedimentos recolectadas en el área de albardón costero.

	Profundidad (cm.)	Humedad (%)	Materia Orgánica (MO) (%)
Freatómetro 2	10	9,59	14,90
	25	7,62	8,63
Freatómetro 4	15	6,71	12,74
	45	7,12	7,47
Freatómetro 5	15	5,97	6,47
	45	8,31	10,38
Freatómetro 7	5	3,01	4,42
	18	2,86	3,31
Freatómetro 8	15	6,63	11,05
	40	7,40	4,77
Freatómetro 9	15	3,50	4,10
	45	14,73	6,75
Freatómetro 11	5	3,65	7,12
	20	5,31	6,08
Freatómetro 13	5	1,73	2,59
	20	1,65	1,80

Los metales más abundantes en todos los perfiles son Fe, Mn, Zn, Cr, Cu y Pb en orden decreciente de abundancia (Tabla 4.5). Las concentraciones de Fe y Mn, dos elementos que son muy sensibles a cambios en las condiciones redox del sistema, varían entre 1,89 y 4,90%, y 264 y 1666 mg/kg respectivamente. En las cabeceras del arroyo, las concentraciones de ambos elementos permanecen casi constantes hasta ~ 60 cm de profundidad, disminuyendo sus concentraciones hasta la parte inferior del perfil. En el tramo medio del arroyo y en la desembocadura, las concentraciones son en general las más altas, particularmente a una profundidad comprendida entre los 80 y 120 cm. Por debajo del nivel del agua, el contenido de ambos elementos disminuye levemente, excepto en el perfil 13 que presenta una tendencia a aumentar (Fig. 4.16). En general, casi todas las concentraciones de Fe y Mn son similares en los perfiles ubicados a lo largo del arroyo.

A fin de evaluar la existencia de algún grado de contaminación antrópica en estos sedimentos, se calcularon los Índices de Geoacumulación (Tabla 4.7), detallado en el Capítulo 2, sección 2.6.1. Para ello, se tomaron como valores de fondo las concentraciones respectivas determinadas en la Corteza Continental Superior (CCS).

Tabla 4.7: Igeo calculados en los sedimentos recolectados en el área de albardón costero. nd: no determinado.

	Prof. (cm)	Igeo As	Igeo Pb	Igeo S	Igeo Cr	Igeo Cu	Igeo Zn	Igeo Fe
Perfil 2	10	2,403	0,947	-0,635	-0,041	0,320	0,683	-0,308
	35	2,497	0,095	nd	-1,127	-0,150	-0,267	-0,216
	47	2,341	-0,148	nd	-1,232	-0,247	-0,337	-0,184
	64	2,439	-0,245	nd	-1,468	-0,479	-0,565	-0,239
	100	2,519	-0,285	0,102	-1,405	-0,406	-0,451	-0,100
	135	2,047	-0,415	0,687	-1,501	-0,442	-0,481	-0,493
	176	1,209	-0,763	0,950	-2,375	-1,167	-0,959	-1,094
Perfil 7	18	1,698	0,642	nd	-0,916	-0,506	-0,015	-0,912
	29	1,698	0,687	nd	-0,751	-0,416	0,056	-0,886
	42	1,883	0,313	nd	-1,468	-0,528	-0,308	-0,866
	62	2,047	0,301	nd	-1,568	-0,371	-0,361	-0,723
	81	2,263	0,084	nd	-1,375	-0,154	-0,508	-0,308
	101	2,093	0,064	nd	-1,501	-0,275	-0,459	-0,378
	121	2,727	-0,103	nd	-1,345	-0,242	-0,455	-0,132
	140	1,698	-0,053	nd	-1,316	-0,275	-0,483	-0,298
	165	1,531	-0,144	nd	-1,288	-0,242	-0,420	-0,325
182	1,341	-0,259	-0,898	-1,501	-0,351	-0,508	-0,429	
Perfil 11	20	2,063	0,519	nd	-0,873	-0,087	0,075	-0,614
	60	2,093	-0,131	nd	-1,260	-0,356	-0,356	-0,245
	98	2,263	-0,209	nd	-1,288	-0,322	-0,481	-0,184
	138	1,637	-0,302	1,588	-1,534	-0,303	-0,516	-0,597
Perfil 13	10	2,000	0,328	nd	-1,153	-0,308	-0,165	-0,631
	30	2,290	0,130	nd	-1,053	-0,133	-0,292	-0,285
	72	1,737	-0,122	nd	-2,205	-0,958	-0,806	-0,812
	125	0,830	-0,775	nd	-3,260	-1,981	-1,735	-1,474
	170	1,531	-0,224	-0,898	-1,436	-0,356	-0,561	-0,315

Los mayores valores de Igeo corresponden al elemento As, presentando un promedio de 1,957. Estos valores en su mayoría pertenecen a la clase 3 ($2 < I_{geo} < 3$) indicando un sedimento de moderado a fuertemente contaminado, aunque en algunos casos pertenecen a la clase 2 ($1 < I_{geo} < 2$), indicando un sedimento moderadamente contaminado (Tabla 4.7). Cabe aclarar que los valores de As promedio de la CCS son inferiores respecto a los que normalmente se encuentran en los sedimentos que dominan en el área de estudio. Los valores de Igeo en Pb corresponden a la clase 0 ($I_{geo} < 0$), en los sedimentos más profundos, y a la clase 1 ($0 < I_{geo} < 1$) en los sedimentos más superficiales de todos los perfiles, mostrando que los mismos se encuentran en un rango de prácticamente no contaminados a moderadamente contaminados. Respecto al S, la mayoría de las concentraciones medidas están por debajo del límite de detección, por lo cual el Igeo no pudo determinarse. Sin embargo, los valores obtenidos, en su mayoría en los sedimentos más profundos de los perfiles, muestran valores de Igeo que se corresponden a las clases 0, 1 y 2 según el perfil. Los elementos Cu y Zn muestran valores de Igeo correspondientes a la clase 1 en algunos sedimentos superficiales, pasando a la clase 0 en los sedimentos profundos. Por otro lado, para los elementos Cr y Fe para los cuatro perfiles analizados y en todas las profundidades evaluadas, los valores de Igeo están por debajo de 0, lo que significa que, según la clasificación, los sedimentos prácticamente no están contaminados (Tabla 4.7).

4.5.3 Elementos de Tierras Raras

En la Tabla 4.8 se presenta la concentración de ETR y algunas relaciones elementales para los sedimentos obtenidos de los perfiles estudiados, así como de los sedimentos de cauce en el sector de cabeceras, tramo medio y desembocadura del arroyo Las Cañas, y también para sedimentos loessicos y sedimentos suspendidos del Río Paraná. Estos dos últimos son las principales fuentes de aporte de sedimentos y solutos al área de estudio, es por ello que las mismas fueron las consideradas al momento de analizar los gráficos de ETR.

En la Figura 4.17 se muestran los patrones de distribución de ETR promedio de los sedimentos muestreados para cada uno de los perfiles estudiados normalizados a la CCS (McLennan, 2001). Las muestras presentan un patrón de distribución de ETR relativamente plano ($La_N/Yb_N \approx 1$; Tabla 4.8), con anomalía positiva de Eu ($(Eu/Eu^*)_N$ promedio de 1,22, Tabla 4.8). Es posible observar además que los sedimentos del albardón costero preservan la señal de ETR de los sedimentos suspendidos del Río Paraná, aunque con concentraciones más bajas, y son disímiles a los sedimentos loessicos (Figura 4.17).

Tabla 4.8: Concentraciones de Elementos de Tierras Raras (ETR) promedio en sedimentos de los perfiles 2, 7, 11 y 13 y sedimentos de cauce en cabeceras, tramo medio y desembocadura del arroyo Las Cañas en la Reserva Natural Punta Lara, y en sedimentos loessicos y sedimentos suspendidos (SS) del Río Paraná; Σ ETR, anomalías de Eu y Ce y relación La_N / Yb_N . Las anomalías de Eu y Ce se calcularon de la siguiente manera: $(Eu / Eu^*)_N = Eu / (Sm * Gd)^{0,5}$ y $(Ce / Ce^*)_N = Ce / (1/3Nd + 2/3La)$. (*) tomado de Pasquini et al., 2017; (**) tomado de Campodónico et al., 2016.

Muestra	mg/kg														Σ ETR	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Ce/Ce^*)_N$	La_N/Yb_N	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
Promedio	29,23	62,94	7,27	29,01	5,60	1,31	5,19	0,59	3,76	0,76	2,06	0,30	2,00	0,27	150,28	1,15	0,96	1,07	
pozo 2																			
Promedio	29,36	61,70	7,47	28,91	5,90	1,43	5,21	0,68	4,28	0,83	2,30	0,33	2,16	0,32	150,88	1,21	0,94	1,00	
pozo 7																			
Promedio	29,53	62,62	7,53	29,28	5,75	1,43	5,10	0,60	4,25	0,80	2,23	0,30	2,00	0,33	151,72	1,24	0,95	1,08	
pozo 11																			
Promedio	29,37	62,42	7,42	29,07	5,75	1,39	5,17	0,62	4,10	0,80	2,19	0,31	2,05	0,31	150,96	1,20	0,95	1,05	
pozo 13																			
Sed. cauce	24,70	52,12	6,00	23,90	4,60	1,00	4,20	0,50	3,10	0,60	1,50	0,20	1,60	0,20	124,22	1,07	0,95	1,13	
cabeceras																			
Sed. cauce	20,80	43,00	4,80	19,80	4,20	1,10	4,10	0,40	2,90	0,70	1,60	0,20	1,40	0,20	105,20	1,25	0,94	1,09	
tramo medio																			
Sed. cauce	13,90	28,06	3,30	14,50	3,10	0,90	2,90	0,30	2,30	0,50	1,40	0,20	1,10	0,20	72,66	1,41	0,89	0,93	
desemboc.																			
Sedimento	29,30	61,30	7,79	27,90	5,80	1,18	5,54	0,91	5,28	1,08	3,12	0,46	3,05	0,53	153,24	0,98	0,95	0,70	
Loess (*)																			
SS Río	43,60	96,30	10,40	38,20	7,40	1,74	7,00	1,10	6,40	1,20	3,60	0,52	3,40	0,51	221,37	1,14	1,03	0,94	
Paraná (**)																			

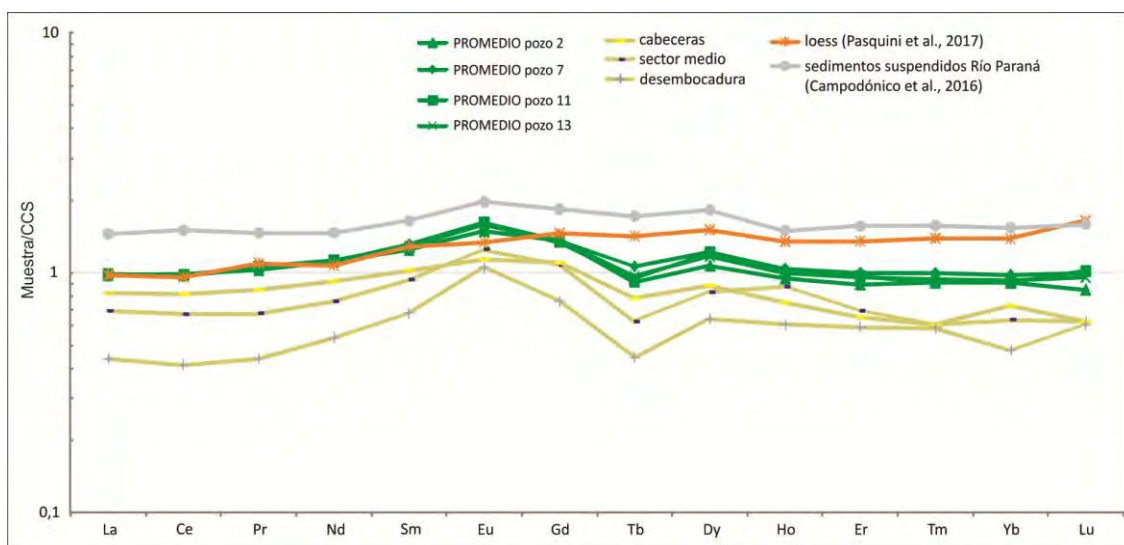


Figura 4.17: Distribución de ETR promedio normalizados a la CCS (McLennan, 2001) de las muestras de los perfiles 2, 7, 11 y 13, de sedimentos de cauce del arroyo Las Cañas en el sector de cabecera, medio y desembocadura del mismo, de sedimentos de loess y sedimentos suspendidos del Río Paraná.

Los patrones de ETR normalizados a CCS de los sedimentos de cauce del arroyo Las Cañas en los sectores cabecera, medio y desembocadura también se muestran en la Figura 4.17. Al igual que las muestras de los cuatro perfiles en el albardón costero, estas muestras presentan un patrón de distribución de ETR relativamente plano ($La_N/Yb_N \approx 1$; Tabla 4.8), con anomalía positiva de Eu ($(Eu/Eu^*)_N$ promedio de 1,24, Tabla 4.8). De acuerdo con esta figura, los patrones para las muestras de cauce en los tres sectores son similares entre sí, pero las concentraciones de ETR disminuyen en el sentido del flujo.

4.6. Composición mineralógica de los sedimentos

Se analizaron un total de 42 difractogramas de rayos X. Los difractogramas representativos se muestran en la Figura 4.18 para diferentes profundidades en tres pozos seleccionados: freaímetro 2 entre 120 y 150 cm de profundidad, freaímetro 7 entre 10 y 20 y entre 170 y 195 cm de profundidad, y freaímetro 13 entre 30 y 42 cm de profundidad.

Los minerales mayoritarios identificados por DRX en la fracción total de los sedimentos del albardón son cuarzo, plagioclasa y feldespato potásico, mientras que los minerales accesorios identificados fueron calcita y pirita (Fig. 4.18 a, c, e y g). En la fracción arcillosa, por su parte, se determinaron interestratificados de illita/esmectita, illita y caolinita (Fig. 4.18 b, d, f y h). En los suelos salinos de la planicie costera ubicada detrás del albardón, en el sector de antigua llanura de marea, se reconoció la

presencia de eflorescencias salinas de halita, sin embargo este mineral no ha sido identificado en los difractogramas, dado su inestabilidad ante la humedad relativa del área de estudio.

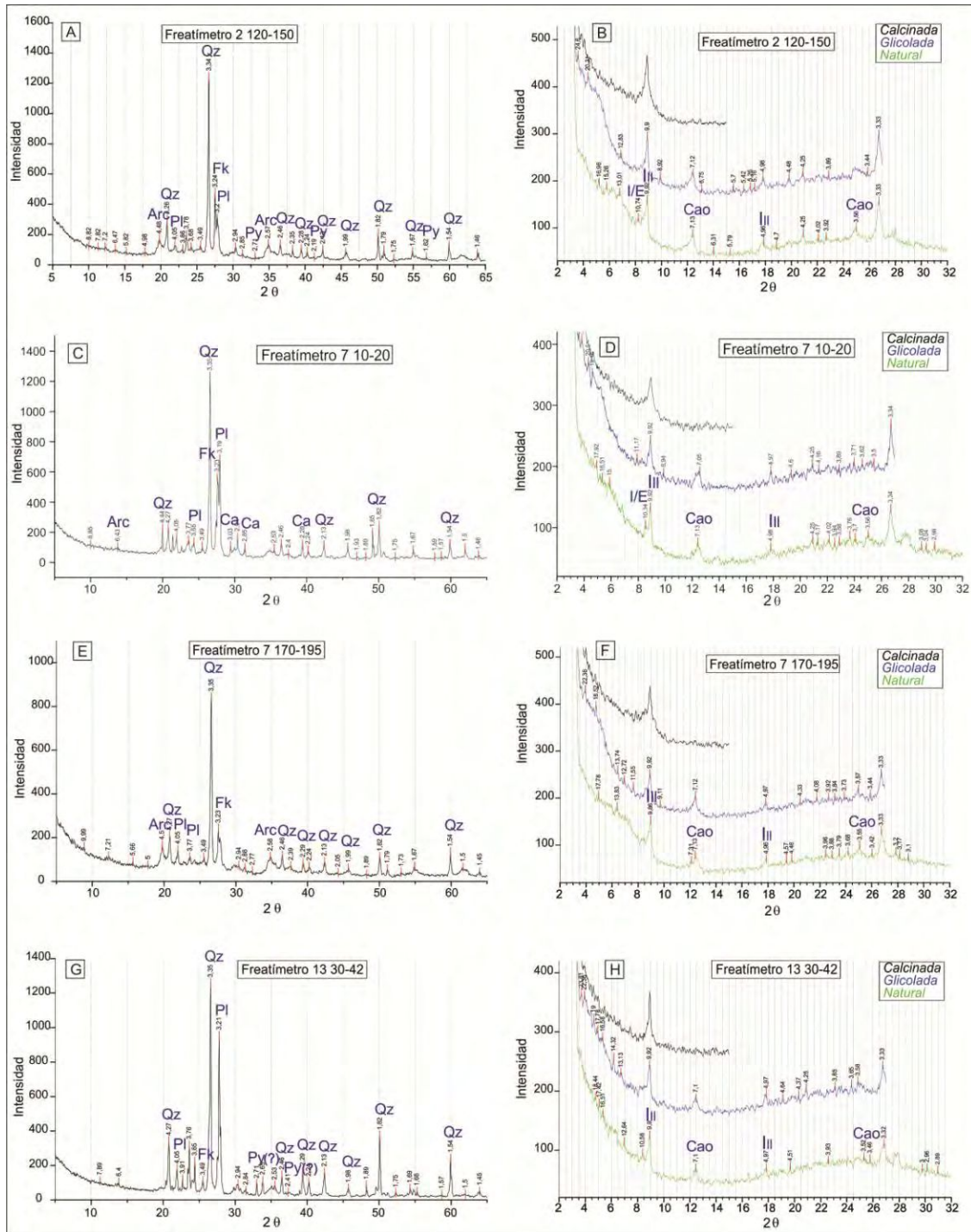


Figura 4.18: Difracción de rayos X en roca total (a, c, e y g) y arcillas (b, d, f y h). Qz: cuarzo, Pl: plagioclase, Fk: feldspato potásico, Py: pirita, Ca: calcita. Arc: arcillas, I/S: interestratificados illita/esmectita, Ill: Illita, Cao: caolinita.

La alteración de los minerales presentes en los sedimentos, especialmente silicatos y sulfuros, da lugar a la formación de minerales secundarios, principalmente fases de arcillas y óxi - hidróxidos de Fe, Mn y Al amorfos que no pueden identificarse mediante difracción de rayos X. Tanto las arcillas como los óxidos de Fe pueden observarse mediante MEB/EDAX formando recubrimientos o como agregados alrededor de granos de silicatos alterados (Fig. 4.19). Nótese que el espectro muestra picos de S y de Fe que sugieren la formación de pirita secundaria, asociada a los granos de silicatos. Cabe aclarar que la presencia de Au en el espectro es debido al metalizado realizado con este metal en las muestras para su análisis en el equipo de medición.

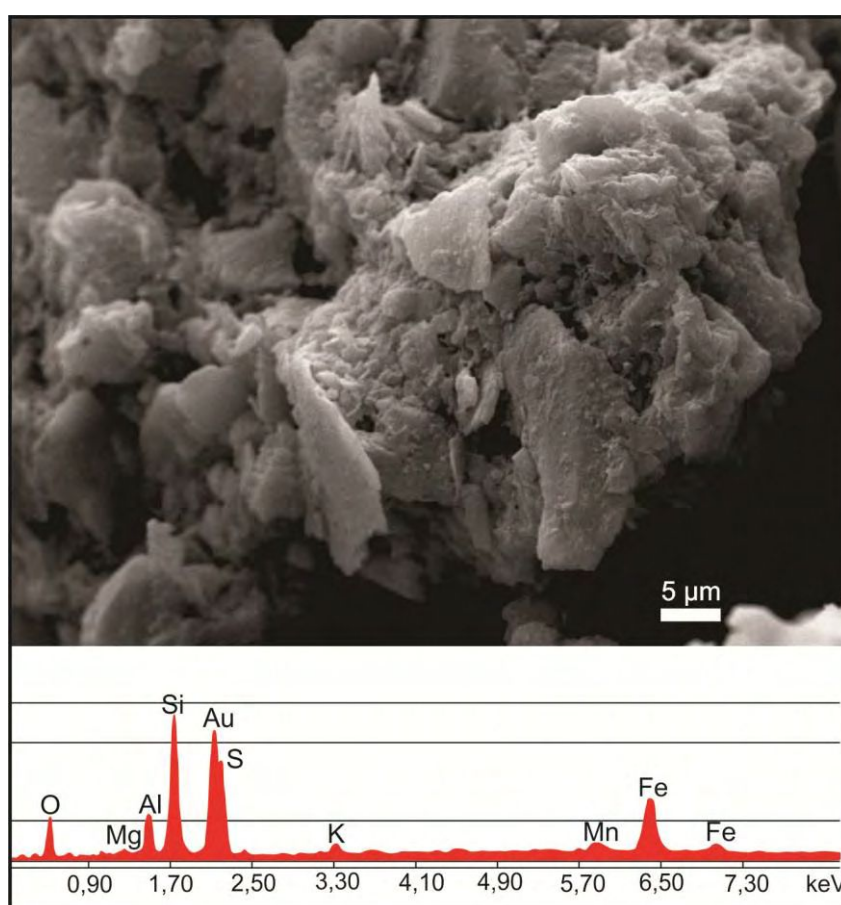


Figura 4.19: Imagen MEB y espectro EDAX en sedimento extraído del freático 7 a 113 - 130 cm de profundidad.

4.7. Geoquímica del agua y sedimentos en relación a la dinámica hidrológica en la Reserva de Punta Lara

En los sectores prístinos de la planicie costera del Río de la Plata, las inundaciones mareales son recurrentes y, por lo tanto, controlan fuertemente la composición química del agua superficial y subterránea (Carol y Kruse, 2012; Carol et

al., 2013). El análisis de los niveles de agua, datos de lluvia, composición de isótopos ^{18}O y ^2H y actividad ^{222}Rn , evidencian la fuerte interacción que existe entre los flujos de agua superficial y subterránea, los que presentan cambios a corto plazo (de semanal a diario) entre los procesos de recarga y descarga.

Si bien ésta es una región de clima húmedo y se esperaría que el acuífero dentro del albardón se recargara principalmente por la infiltración del agua de lluvia en los sedimentos arenosos, el análisis de los niveles de agua subterránea en comparación con las lluvias muestra que esto solo ocurre durante las lluvias abundantes. Cuando la lluvia es escasa, el agua es principalmente interceptada por la densa vegetación de la selva presente y, en consecuencia, no constituye una recarga para el acuífero (Fig. 4.20 a). De esta manera, la recarga del acuífero por infiltración de la lluvia ocurre solo cuando ésta excede los 40 mm de agua, registrándose en este caso un aumento en el nivel freático del acuífero en el albardón costero (Fig. 4.20 b).

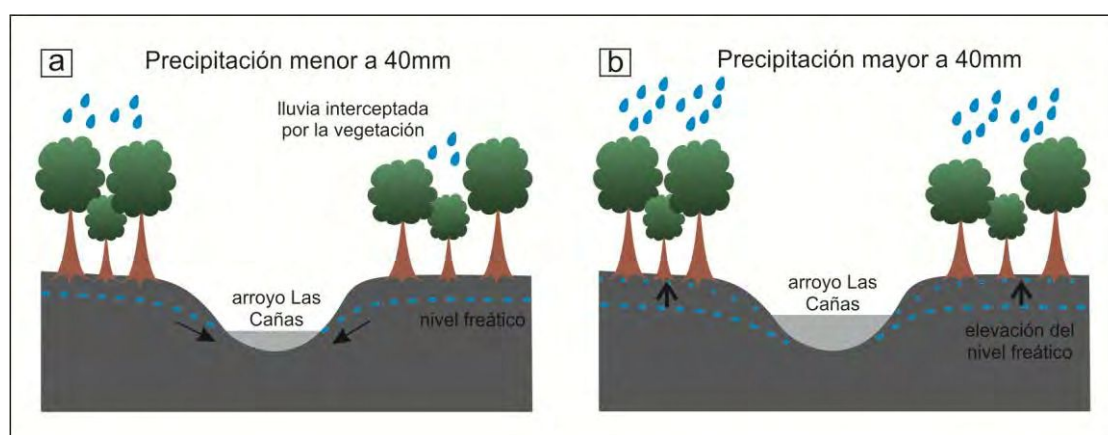


Figura 4.20: Esquemas mostrando un corte transversal del albardón costero en el arroyo Las Cañas. a) Precipitación inferior a 40 mm, la lluvia es principalmente interceptada por la abundante vegetación de la selva marginal. b) Precipitación superior a 40 mm, que genera un aumento en el nivel freático del acuífero.

La relación entre los niveles de agua subterránea y agua superficial muestra que en condiciones de bajamar o pleamares por debajo del nivel freático, ocurre la descarga del agua subterránea desde el albardón hacia el arroyo Las Cañas y, por consiguiente, hacia el Río de la Plata (Fig. 4.1). Cuando la marea alcanza niveles cercanos a 2,50 m s.n.m. y principalmente en mareas extraordinarias (nivel por encima de 2,80 m s.n.m.) el albardón es inundado por los flujos mareales. En estas situaciones el agua mareal infiltra en los sedimentos arenosos que componen al albardón recargando al acuífero, característica que se evidencia por un ascenso del nivel freático.

La recarga del acuífero freático no se produce de manera homogénea en todo el albardón, su alcance depende de la altura de la marea. Durante los eventos regulares de marea alta, el agua del Río de la Plata se propaga a través del arroyo Las Cañas y causa el aumento del nivel freático en los sectores del albardón adyacente al cauce (Fig. 4.21 b). En estos casos, la interacción agua superficial - agua subterránea es local, lo que conduce a una rápida disminución en los niveles de agua subterránea durante la marea baja (Fig. 4.21 a), donde el agua subterránea vuelve a descargar al arroyo. En los eventos de mareas que superan el nivel del albardón y el flujo mareal inunda el área de selva, todos los sectores del acuífero se recargan (Fig. 4.21 c). En estas condiciones, hay un aumento en el nivel freático en toda el área del albardón, que constituye la recarga neta del acuífero, y luego la disminución del nivel freático ocurre lentamente.

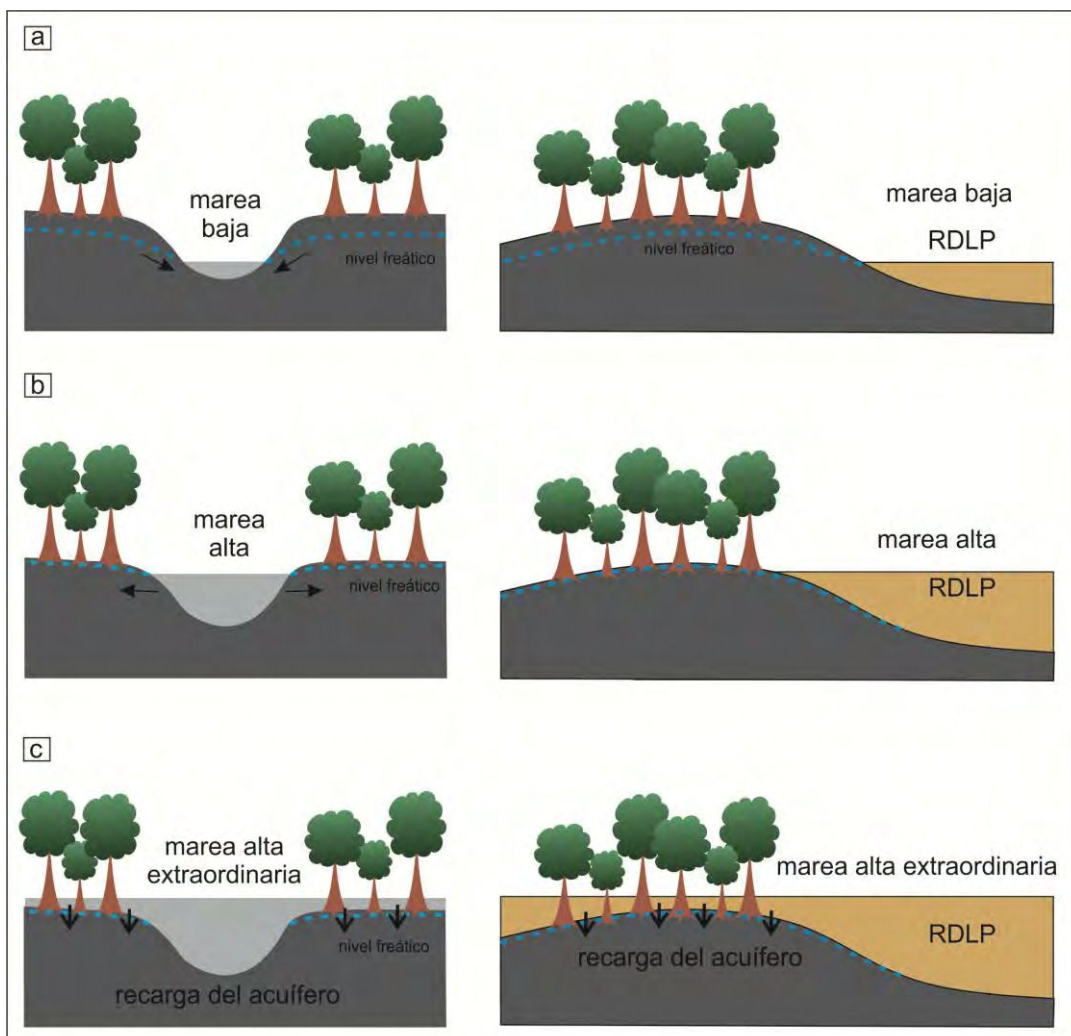


Figura 4.21: Esquemas mostrando a) Sección transversal del albardón costero en el arroyo Las Cañas y perfil en marea baja; b) Sección transversal del albardón costero en el arroyo Las Cañas y perfil en marea alta; c) Sección transversal del albardón costero en el arroyo Las Cañas y perfil en situación de marea alta extraordinaria.

La importancia de la infiltración del agua del estuario en la recarga del acuífero también se ve reflejada en los isótopos de ^{18}O y ^2H , que evidencia la similitud entre la composición isotópica del agua subterránea y la del Río de la Plata. Cabe destacar que el contenido isotópico del Río de la Plata registra variaciones estacionales que también fueron registradas en el agua subterránea (Fig. 4.12 a). Las muestras de agua subterránea tomadas durante el verano presentan un mayor enriquecimiento isotópico y al mismo tiempo, muestran menor variabilidad y mayor similitud con la señal isotópica del Río de la Plata, mientras que las muestras tomadas durante el invierno presentan señales isotópicas más empobrecidas y más variables entre ellas. La variabilidad en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ observada en las muestras de agua analizadas entre una estación y otra alcanza valores de hasta 2 ‰, lo cual está dentro del rango de fluctuación esperado para un acuífero freático (Clark, 2015).

El estudio de la relación agua superficial - agua subterránea mediante isótopos de ^{222}Rn permite cuantificar la descarga subterránea desde el albardón hacia el arroyo Las Cañas. Los porcentajes más altos de descarga de agua subterránea correspondieron a las mediciones efectuadas en Julio de 2018, situación en la que la mayor cota del nivel freático genera un mayor gradiente hídrico de descarga hacia el arroyo. Las actividades de ^{222}Rn medidas en el agua del arroyo y subterránea indican en estos casos caudales de descarga entre 12 y 32%. Por otro lado, en Julio de 2017, el nivel freático se encontraba a menor altura disminuyendo así el gradiente hídrico y el flujo de descarga, registrándose actividades de ^{222}Rn entre el agua superficial y subterránea que permiten estimar caudales de descarga entre 7 y 15%.

La alternancia a corto plazo de los procesos de recarga y descarga, junto con las variaciones naturales estacionales en el régimen hídrico y/o periódicas del régimen de mareas, determina que exista una gran variabilidad en la dinámica del agua subterránea y superficial la cual se ve reflejada en la química del agua. Así, la comprensión de la relación agua superficial - agua subterránea y de los procesos de recarga y descarga permite arribar a un mejor entendimiento de los procesos hidrogeoquímicos que condicionan el contenido iónico del agua subterránea (Craig et al., 2001). Por otro lado, la marcada variación en la relación entre el agua superficial y la subterránea, determina que los estudios hidrogeoquímicos requieran de una gran cantidad de muestreos a modo de evidenciar las fuertes variaciones en la química del agua a que estos ambientes están expuestos.

La composición química mayoritaria de las aguas superficiales y subterráneas, es principalmente de tipo bicarbonatada sódica, con contenidos promedio de sólidos totales disueltos de 363,5 mg/L. Los eventos de pleamares extraordinarias ocasionan una dilución en la química mayoritaria del agua superficial y subterránea producto de la propagación por el arroyo y/o la infiltración en los sedimentos del agua de baja salinidad procedente del flujo mareal del Río de la Plata. Posteriormente, en los periodos en que el nivel de la marea se mantiene en cotas por debajo de la del albardón, la interacción con los sedimentos y los flujos de descarga producen cambios en la química del agua la cual tiende a incrementar el contenido en sólidos totales disueltos. En ambientes con influencia mareal como el estudiado, la importante variación en las concentraciones iónicas entre las fechas de muestreo, está vinculada fuertemente a los eventos mareales. Esto, sumado al corto tiempo de tránsito de las aguas subterráneas llevan a asumir velocidades de recarga y condiciones de cambios químicos rápidos.

Diversos procesos tales como mezcla, disolución - alteración - precipitación mineral, intercambio catiónico y procesos redox modifican la química del agua en un acuífero (Schwartz y Muehlenbachs, 1979; Gonfiantini y Araguas, 1988). En el sector estudiado el agua de marea que infiltra interactúa con los sedimentos del albardón incorporando iones en la solución, lo que conduce a un aumento en la conductividad eléctrica y contenido de cloruros del agua sin variaciones considerables en el contenido isotópico (Fig. 4.12 b y c). De esta manera, y tomando como valor de referencia las concentraciones iónicas medidas en el Río de la Plata, las relaciones entre CE y aniones mayoritarios y sílice determinadas, evidencian la existencia de procesos de disolución - alteración de fases minerales, los cuales condicionan la química del agua subterránea (Fig. 4.13). La meteorización de los silicatos conduce a la formación de minerales de arcilla y libera H_4SiO_4 , HCO_3^- y cationes alcalinos y alcalinotérreos como Ca^{2+} , Na^+ y K^+ al agua (Appelo y Postma, 2005), la cual fue verificada mediante el gráfico de la relación HCO_3^-/Na^+ vs Ca^{2+}/Na^+ (Fig. 4.14; Gaillardet et al., 1999, Clark, 2015). Además, es posible que las mayores concentraciones de sílice disuelta estén asociadas a la alteración de material silíceo biogénico determinado en los sedimentos del área de albardón (Fig. 4.22) cuya solubilidad es mayor a la de la sílice cristalina (Martínez y Osterrieth, 2013).

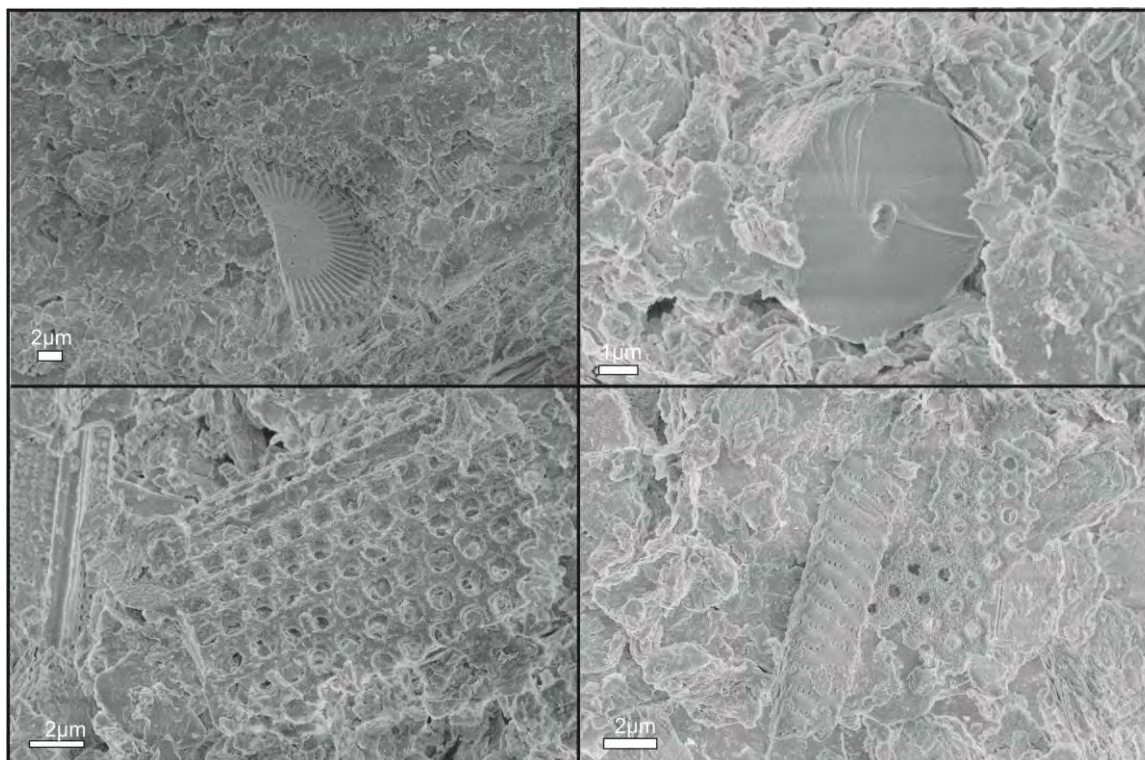


Fig. 4.22: Microfotografías de material silíceo biogénico determinado en los sedimentos de los freáticos 11 y 13 del área de albardón.

Por otro lado, en un sistema abierto, el aporte de $\text{CO}_{2(g)}$ es permanente y constantemente se incorpora al sistema en la zona no saturada del acuífero por descomposición de la materia orgánica, la respiración de las plantas o directamente desde la atmósfera (Meybeck, 1983; Clark, 2015). Así, el incremento de HCO_3^- asociado a mayores valores de CE puede explicarse por disolución de $\text{CO}_{2(g)}$ en la zona no saturada del acuífero, disolución de calcita y procesos de disolución - meteorización de silicatos. En consonancia, la disolución de calcita identificada mediante DRX en los sedimentos del albardón, aportaría parte de los iones Ca^{2+} a las aguas analizadas. Las mayores concentraciones de SO_4^{2-} registradas en algunas muestras de agua subterránea respecto de la composición del río, puede ser explicada por la oxidación de la pirita sedimentaria dispersa en la zona vadosa también descrita en estudios previos realizados en áreas costeras cercanas al área de estudio (Logan y Nicholson, 1998; Logan et al., 1999). Cabe destacar que la variabilidad que caracteriza al área del albardón no se registra en los sectores de la antigua llanura intermareal donde el agua subterránea presenta mayor contenido iónico y homogeneidad química respecto a las muestras obtenidas en el sector de albardón costero.

Por otro lado, la dinámica del nivel freático determina la saturación del sustrato y estado de oxidación de suelos y sedimentos y, a su vez, establece los procesos

geoquímicos que regulan la movilidad de los elementos en solución y nutrientes que sostienen la vegetación (Gambrell, 1994; Frohne et al., 2011). Los procesos redox y la presencia de ligandos orgánicos en los humedales pueden causar la transferencia de una amplia variedad de elementos traza desde los minerales del suelo al agua subterránea, y luego de ésta a las aguas superficiales (Olivie-Lauquet, et al., 2001). La importancia de los microorganismos en el control del potencial redox en este tipo de ambientes ha sido ampliamente estudiado, al igual que el rol que presentan las fluctuaciones de los niveles freáticos en la estimulación de la descomposición de la materia orgánica (McLatchey y Reddy, 1998). Los procesos redox y los cambios de pH asociados que ocurren en los suelos como resultado de procesos de inundaciones pueden afectar la retención y liberación de metales por minerales arcillosos, materia orgánica, óxidos de hierro y, en humedales costeros también por sulfuros (Gambrell, 1994). En el sector del albardón, las muestras de agua subterránea registraron valores de pH más ácidos que los valores de las muestras de agua superficial, y la conductividad eléctrica registró valores mayores tanto en el agua subterránea como superficial en el muestreo en que durante varios días previos los flujos mareales no habían inundado el albardón. Las condiciones alternantes de oxidación y reducción que ocurren en este sector y que son controladas por la oscilación de los niveles freáticos, determinan la presencia de altas concentraciones de metales disueltos en el agua subterránea o retenidos en los sedimentos. Así, en general las muestras de agua superficial del arroyo Las Cañas se caracterizan por presentar contenidos en elementos traza, como V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, As y Pb, en concentraciones más bajas que las registradas en las muestras de agua subterránea. Sin embargo, pese a este menor contenido, elementos traza tales como Zn, Cu, Cr, Mn y Pb superan los valores máximos permitidos para asegurar la protección de la vida acuática en agua dulce superficial según los límites establecidos por la Ley Nacional N° 24051. Asimismo, los contenidos de elementos traza en el agua del Río de la Plata se asemejan más a los obtenidos en las muestras del arroyo que a las de agua subterránea. Un comportamiento particular se observó en los contenidos de Ni los que se presentaron con elevados valores en las muestras de agua superficial respecto a las subterráneas en el muestreo donde los flujos mareales ingresaron al arroyo, por lo cual este elemento podría provenir del agua del Río de la Plata, la cual también se caracteriza por contener altas concentraciones en Ni (Tabla 4.3). Respecto al agua subterránea, se observa que, además de presentar mayores concentraciones de elementos traza respecto al agua superficial del arroyo, mayores contenidos de estos elementos se

registraron en el muestreo sin influencia mareal respecto del muestreo con influencia mareal. De este modo, se verifica al igual que como ocurre con los iones mayoritarios, que eventos de pleamares donde el agua del Río de la Plata inunda el arroyo y albardón, ocasionan una dilución en la química de los elementos traza tanto del agua superficial del arroyo como subterránea. Cabe aclarar que la muestra subterránea ubicada en la margen izquierda del arroyo y más cercana al Río de la Plata (muestra 13) presenta en todos los muestreos valores de elementos traza muy superiores al resto de las muestras analizadas. Esta situación podría explicarse por la oxidación de materia orgánica acumulada en ese sector que consume la totalidad del oxígeno disuelto, y en condiciones fuertemente reductoras la reacción de reducción progresa a partir de la disolución de óxi - hidróxidos de Fe y Mn dispersos en los sedimentos. Estas circunstancias, explicarían los menores contenidos de carbono orgánico disuelto en relación al resto de los pozos y las altas concentraciones de elementos traza del agua subterránea. Por su parte, la muestra de agua subterránea ubicada en la antigua llanura de marea presenta elevadas concentraciones de algunos elementos traza respecto a los obtenidos en las muestras de agua subterránea del albardón costero.

La importancia de los flujos mareales y principalmente de los eventos extraordinarios que inundan completamente al albardón no sólo radica en la recarga del acuífero, sino también en la acreción de sedimentos. En los estuarios de marea, algunas áreas se inundan con frecuencia durante largos períodos de tiempo, lo que resulta en una sedimentación continua de las partículas suspendidas (Du Laing et al., 2009). En el área estudiada, la depositación de sedimentos no sólo genera la formación del albardón, sino que también junto a ellos se depositan semillas, muchas de ellas provenientes de la selva misionera, lo que genera la conformación de la selva marginal. Por lo tanto, la composición química de los sedimentos del suelo y las aguas subterráneas en tales entornos costeros, está controlada por los procesos que ocurren durante la interacción agua - sedimento. Así, diversas propiedades físicas y químicas de los suelos afectan los procesos de movilización - inmovilización de metales en suelos frecuentemente inundados (Du Laing et al., 2009). Las propiedades físicas incluyen textura (proporción de arena, limo y arcilla) y, en cierta medida, el tipo de minerales arcillosos. Las propiedades químicas incluyen el potencial redox, pH, contenido de materia orgánica y de metales, salinidad y la presencia de algunos componentes químicos inorgánicos como los carbonatos y sulfuros (Beekman, 1991; Gambrell, 1994; Jones et. al., 1999; Sivan et al., 2005; Van Griethuysen et al., 2005; Du Laing et al., 2009c).

Los sedimentos en el albardón consisten principalmente en sedimentos fluviales recientes compuestos de arenas de grano fino a muy fino de color castaño claro, e intercalaciones de capas grises finas de colores azul verdoso con predominio de arcillas illíticas, con abundantes nódulos y moteados de óxidos de Fe y Mn y contenidos de materia orgánica. Los óxi - hidróxidos de Fe y Mn, junto con los minerales arcillosos y la materia orgánica, se comportan como un sumidero de muchos elementos traza en los suelos (Abd-Elfattah y Wada, 1981; Sposito, 1989; Fergusson, 1990; Trolard et al., 1995; Carroll et al., 1998), algunos de los cuales (por ejemplo, Cd, As) son tóxicos en concentraciones bajas (Fergusson, 1990; Oliver, 1997). En los sedimentos más superficiales, el oxígeno es utilizado como aceptor de electrones para la descomposición de la materia orgánica (respiración aeróbica). A medida que se avanza en profundidad, el oxígeno disminuye y bacterias específicas utilizan otros compuestos como aceptores de electrones (respiración anaeróbica). Después del oxígeno, el próximo mejor aceptor de electrones será el nitrato (NO_3^-), luego el dióxido de manganeso (MnO_2), hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sulfato (SO_4^{2-}) y, en condiciones extremas, carbohidratos (CH_2O) (Ponnemperuma, 1972; Davranche et al., 2015). Las poblaciones microbianas primero usan el oxidante que produce la mayor cantidad de energía hasta que se agota y solo entonces otro agente se convierte en el oxidante dominante (Schlesinger, 1997).

En un ambiente como el estudiado con inundaciones temporales, fuerte variación en el nivel freático y altas concentraciones de materia orgánica, los procesos de óxido - reducción adquieren relevancia. La descomposición de la materia orgánica en las áreas ocupadas por la selva marginal produce condiciones levemente ácidas y reductoras que favorecen la liberación al agua de algunos metales contenidos en el sedimento (Appelo y Postma, 2005). La oxidación de la materia orgánica en condiciones aeróbicas conduce a la reducción del oxígeno. Cuando éste es consumido, en condiciones anóxicas, la oxidación de la materia orgánica ocurre a partir de la reducción de nitratos y óxidos de Mn y Fe, en este último caso dando lugar a la generación de iones Fe^{2+} y Mn^{2+} en solución (Fig. 4.23). Esto explica las concentraciones elevadas de Mn y Fe medidas en las aguas subterráneas (Stumm y Sulzberger, 1992; De Vitre y Davison, 1993; Reddy y DeLaune, 2008) del albardón costero donde se desarrolla la selva marginal, la cual constituye una fuente continua de materia orgánica a los sedimentos. En condiciones más reductoras la materia orgánica puede oxidarse a partir de la transferencia de electrones con las especies sulfatadas dando lugar a la formación de sulfuros (Fig. 4.23). La presencia de pirita en

algunas muestras de sedimento del albardón evidencia que en algunos sectores existen condiciones redox que permiten la formación de estos sulfuros sedimentarios.

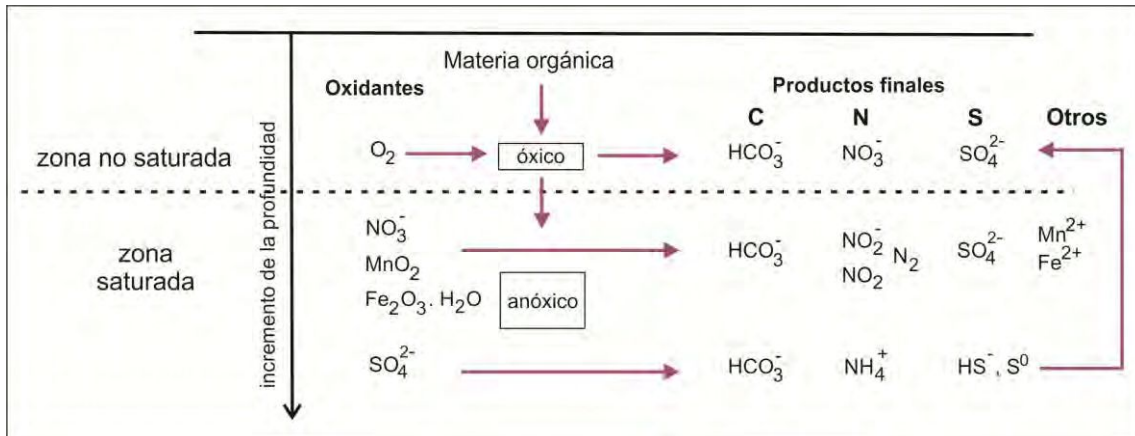


Figura 4.23: Degradación de la materia orgánica y aceptores de electrones.

En relación a los elementos traza presentes en los sedimentos, los valores más elevados de Igeo corresponden al elemento As, que se corresponden con sedimentos de moderado a altamente contaminados. Los sedimentos que dominan en el área de estudio contienen concentraciones de As superiores al valor promedio de la CCS, y a su vez son similares a las contenidas en los sedimentos suspendidos del Río Paraná (García M.G., datos no publicados). Según los valores de Igeo respecto al Pb, los sedimentos corresponden a no contaminados a moderadamente contaminados y respecto al S, los escasos valores de Igeo determinados, en su mayoría en los sedimentos más profundos de los perfiles, muestran valores que se corresponden a sedimentos no contaminados a moderadamente contaminados. Los elementos Cu y Zn muestran valores de Igeo correspondientes a sedimentos no contaminados a moderadamente contaminados en los sectores superficiales, pasando a no contaminados en los sedimentos profundos. Por otro lado, para los elementos Cr y Fe para los perfiles analizados y en todas las profundidades evaluadas, los valores de Igeo muestran que los sedimentos prácticamente no están contaminados. Según los Igeo obtenidos, si bien los sedimentos no se encuentran muy afectados antrópicamente, los valores que muestran algún tipo de contaminación, y en algunos casos más marcado en los sedimentos superficiales, puede estar asociada a los sedimentos suspendidos transportados por el Río de la Plata que se depositan frecuentemente en el sector de albardón durante las inundaciones. En consonancia, los sedimentos del albardón contienen similares concentraciones de Cr y Cu que los sedimentos suspendidos del Río de la Plata en el sector del estuario medio (Bilos et al., 1998).

Los patrones normalizados y relaciones de ETR permiten evidenciar la procedencia de los sedimentos del albardón y procesos geoquímicos producto de su interacción con el agua. Los patrones de distribución de ETR determinados en los sedimentos del albardón preservan la señal de ETR de los sedimentos suspendidos del Río Paraná, aunque con concentraciones más bajas, es decir los sedimentos están empobrecidos en ETR respecto a los sedimentos suspendidos del Río Paraná. Se observa, a su vez, que las concentraciones de ETR son menores en los sedimentos de cauce del arroyo Las Cañas del sector de cabeceras y aumentan hacia el sector de la desembocadura del arroyo en el Río de la Plata.

Los ETR en las muestras de agua superficial del arroyo Las Cañas y del Río de la Plata, así como la mayoría de las muestras de agua subterránea ubicadas dentro del albardón costero presentan patrones similares al del agua del Río Paraná, aunque con mayores concentraciones, estando las mismas enriquecidas respecto al Río Paraná. Se apartan de este comportamiento las muestras de agua subterránea extraídas de los freáticos que se encuentran ubicados en la margen del cauce del arroyo Las Cañas que presentan un patrón diferente al resto de las aguas en el sector de albardón. Estas últimas presentan una fuerte anomalía positiva del Eu, excepto una muestra obtenida bajo influencia mareal, reflejando la liberación preferencial de este elemento, probablemente a partir de la alteración de plagioclasas cálcicas que usualmente se encuentran enriquecidas en Eu debido a la sustitución de Ca^{2+} o Sr^{2+} por Eu^{2+} (por ej., Nagasawa, 1971; Hoshino et al., 2016). En relación al pH del agua, los ETR tienden a estar en solución a pH ácidos, mientras que a mayores valores de pH se favorece la complejación de superficie y la adsorción, especialmente de ETRL (Sholkovitz, 1995). De esta manera la acidificación del medio, producto de la descomposición de la materia orgánica favorecería al aumento de ETR en solución. Asimismo, los resultados obtenidos muestran que la concentración de ETR en agua subterránea disminuye al aumentar el pH, los cuales podrían ser adsorbidos por los óxidos - hidróxidos de Fe - Mn bajo condiciones alcalinas.

CAPITULO 5. HIDRODINÁMICA E HIDROGEOQUÍMICA EN CONDICIONES ANTROPIZADAS (POLO PETROQUÍMICO)

5.1. Introducción

La planicie costera del Río de la Plata constituye un área estratégica para el desarrollo industrial y de puertos comerciales. Uno de los sectores de mayor crecimiento de la actividad urbana e industrial en la planicie costera es el comprendido entre los partidos de Berisso y Ensenada, donde está emplazado el Puerto La Plata, inaugurado en 1890, y una de las refinerías de petróleo más importantes del país, la cual se estableció a partir de 1925. El Polo Petroquímico ocupa un área aproximada de 600 ha transversal a la costa del Río de la Plata y está limitado por tres canales (Conclusión, Este y Oeste) y por el puerto, ubicado hacia el norte. Debido a que este sector se veía originalmente afectado por continuas inundaciones, durante la construcción del Polo Petroquímico su cota fue elevada casi 2 m por encima del nivel natural con sedimentos loessicos.

La instalación del polo industrial y del puerto ha conducido a importantes modificaciones hidrológicas y a procesos de contaminación, problemática que es común en áreas costeras con este tipo de desarrollo económico (por ejemplo, Vecchioli, 1998; Pruden et al., 2006; Herlinger y Viero, 2007; Graber et al., 2008; Botté et al., 2010; Marcovecchio et al., 2010; Güler et al., 2012; Da et al., 2014; Wu et al., 2014; La Colla et al., 2015; Sá et al., 2015; Zhu et al., 2017). En muchas ocasiones, los suelos en estos sectores presentan elevadas concentraciones de metales como resultado de la acumulación y el vertido de los residuos que generan las actividades industriales (Dudka et al., 1996; Gallagher et al., 2008). Cuando estos residuos no son adecuadamente tratados y quedan abandonados al finalizar la actividad industrial, se convierten en pasivos ambientales que al ser expuestos a los agentes del intemperismo, liberan contaminantes a los suelos, acuíferos y cursos de agua superficial aledaños (Abraham, 1988; Boyd et al., 1996; Dickinson y Lepp, 1997; Dickinson et al., 2000; Dickinson, 2000; French et al., 2006). Entre los pasivos ambientales reconocidos en el área de estudio, se destacan los residuos abandonados por la antigua Fábrica Militar de Acido Sulfúrico establecida en 1952 en las proximidades del Polo Petroquímico. A lo largo de la década de 1970, la fábrica fue cerrada y los residuos quedaron diseminados en un sector adyacente a la misma, en las cercanías del Canal Este.

En este capítulo se analizan las características hidrodinámicas e hidrogeoquímicas del agua subterránea y superficial de este sector antropizado en la planicie costera del Río de la Plata. Asimismo, se presenta un análisis en detalle del impacto producido por los residuos industriales acumulados de la antigua fábrica de ácido sulfúrico sobre la composición química del agua superficial y subterránea y los sedimentos con los cuales interactúa en un sector ubicado en las inmediaciones del Canal Este.

5.2. Análisis de cambios de uso de suelo en relación al crecimiento industrial y la expansión urbana

Se estudiaron los cambios de uso de suelo en la zona de estudio producto del crecimiento industrial y la expansión urbana en el período comprendido entre los años 1936 y 2015, a partir del análisis de fotografías aéreas e imágenes satelitales (ver Capítulo 2, apartado 2.1). En la fotografía aérea del año 1936 ya se pueden observar los terrenos delimitados del Polo Petroquímico y las instalaciones industriales que se ubicaban dentro de estos terrenos que en ese año ocupaban unas 124 ha próximas al puerto (Fig. 5.1 a). En sus alrededores, las zonas urbanas eran escasas cubriendo las mismas un total de 456 ha, según pudo cuantificarse a partir del análisis realizado con fotografías aéreas del año 1940.

Para el año 1957, las instalaciones del Polo Petroquímico se expandieron hacia el sector suroeste del predio alcanzando 278 ha. En ese año ya se observan las primeras edificaciones en el Astillero Naval, que comenzó a funcionar en el año 1953, en el noroeste del sector industrial principal, y en la Fábrica Militar de Acido Sulfúrico, establecida en el año 1952. El desarrollo de urbanizaciones en los alrededores del polo industrial fue en aumento, alcanzando las 916 ha según se desprende del análisis de la fotografía aérea correspondiente al año 1963 (Fig. 5.1 b).

De acuerdo con lo observado en la imagen satelital del año 1984, el sector industrial se expandió aun más hacia el suroeste cubriendo la totalidad del predio originalmente demarcado por los canales Este, Oeste y Conclusión. Asimismo, se observan nuevas instalaciones hacia el oeste del predio industrial, cubriendo un área total de 505 ha. En la periferia, tanto hacia el este como el oeste del complejo industrial las zonas urbanas aumentaron para el año 1984 a un total de 1274 ha (Fig. 5.1 c).

En el año 2015, la imagen permite visualizar un gran desarrollo en las instalaciones de la destilería, así como también la expansión de urbanizaciones en sus alrededores. La zona industrial en ese año, ocupaba un área de 605 ha incluyendo las instalaciones de la destilería y las plantas petroquímicas instaladas (por ejemplo, destilería de Repsol - YPF, Petroken - Petroquímica Ensenada S.A, Copetro, Gases Ensenada, Ipako S.A, Air Liquide Argentina). La expansión urbana alcanzó las 1475 ha cubiertas para el mismo año, siendo la misma muy cercana al polo industrial (Fig. 5.1 d). El agravante de esta ocupación poblacional es que gran parte de los nuevos asentamientos se desarrollaron ocupando terrenos bajos, inundables, sin servicios públicos en muchos casos y linderos a la zona industrial.

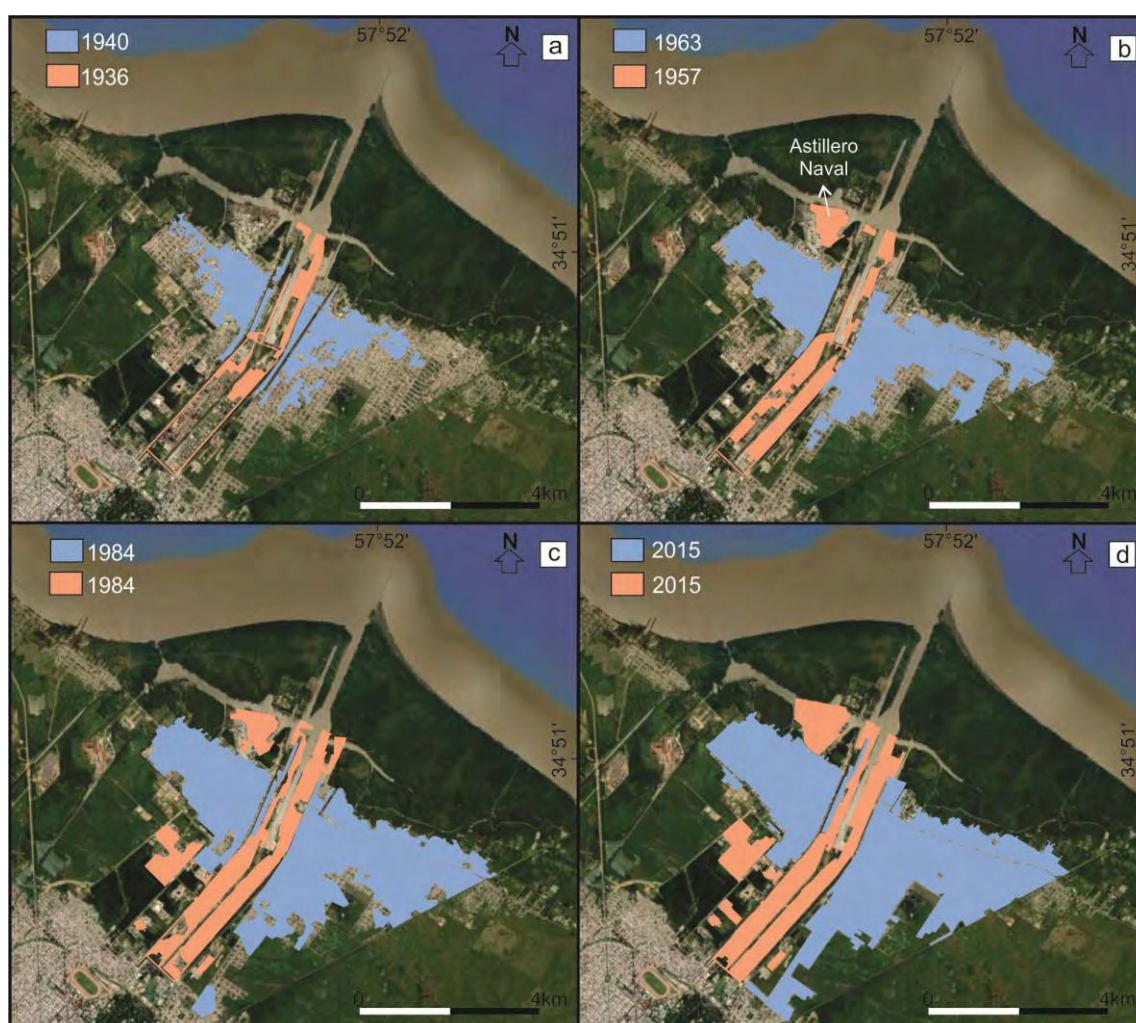


Figura 5.1: Cambios de uso de suelo en el sector urbano a lo largo de los años 1940, 1963, 1984 y 2015 y en el sector industrial para los años 1936, 1957, 1984 y 2015. Se presenta en color celeste el crecimiento urbano y en color salmón el crecimiento industrial. La imagen de fondo es del año 2019 y fue obtenida del software Google Earth Pro.

Los resultados obtenidos del análisis de las fotografías aéreas e imágenes satelitales seriadas mediante el uso del software QGIS 2.8.3., evidencian que el área

destinada a uso urbano aumentó significativamente en los primeros años analizados (1940 - 1984) y luego la tasa de crecimiento se desaceleró en los años más recientes (1984 - 2015). El área de uso industrial muestra una tendencia similar, con un rápido desarrollo durante los primeros años estudiados (1936 - 1984) y una desaceleración en los últimos años analizados (1984 - 2015) (Fig. 5.2).

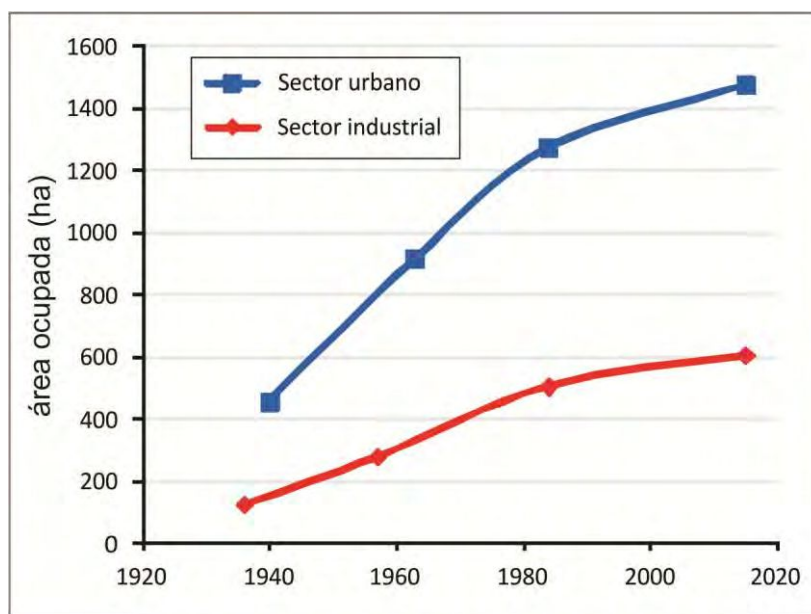


Figura 5.2: Variación de las áreas ocupadas por el sector urbano y el sector industrial en el tiempo.

5.3. Hidrodinámica del agua subterránea en las inmediaciones del Polo Petroquímico

Si bien a escala regional el flujo de agua subterráneo es desde la llanura continental hacia el Río de la Plata (ver Capítulo 3), en la zona del Polo Petroquímico y casco urbano asociado, la elevación de la cota topográfica mediante el relleno del terreno para evitar inundaciones, ha modificado el flujo subterráneo. En la zona con relleno, la superficie freática se eleva generando un área local de recarga con un flujo subterráneo de descarga divergente hacia el Río de la Plata y hacia las áreas de antigua llanura intermareal actualmente ocupada por bañados (Bañado Maldonado hacia el sur - sureste y Bañado de Ensenada hacia el noroeste) (Fig. 5.3). Nótese que en los sectores de planicie costera que no han sido rellenados, el nivel freático se encuentra por debajo de 1 m s.n.m mientras que en los sectores con relleno alcanza valores de hasta 2,1 m s.n.m.



Figura 5.3: Mapa de flujo isofreático.

5.4. Composición química del agua superficial y subterránea en las inmediaciones del Polo Petroquímico.

5.4.1. Composición química mayoritaria

La composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea del sector del Polo Petroquímico determinada en el mes de Diciembre de 2015 se presenta en la Tabla 5.1. El agua superficial en los canales del Polo Petroquímico (Fig. 5.4 a) presenta valores de pH entre 7,5 y 8,2 y una conductividad eléctrica (CE) que varía entre 941 y 1793 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.1). Su composición química está dominada por los iones Na^+ y HCO_3^- (Fig. 5.4 b, Tabla 5.1).

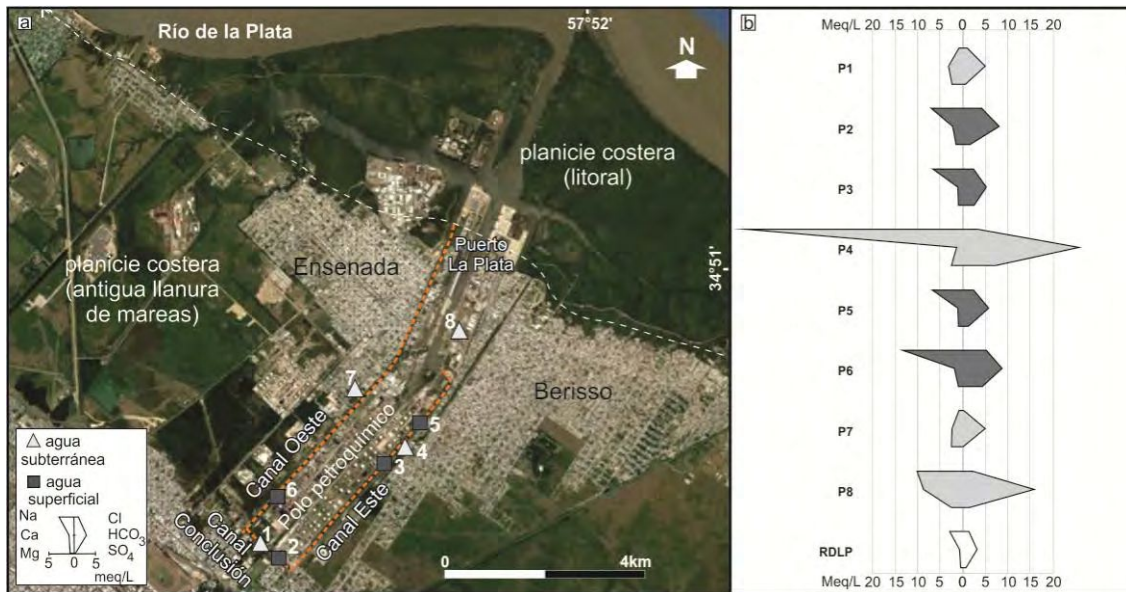


Figura 5.4: a) Ubicación de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea en el sector de Polo Petroquímico. b) Diagramas de Stiff mostrando la variabilidad espacial de la composición química mayoritaria en el área de estudio. Los datos corresponden al mes de Diciembre de 2015.

El agua subterránea del acuífero freático en el sector industrial (Fig. 5.4 a) presenta valores de pH entre 7,9 y 8,5 y de CE entre 588 y 5870 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.1). La composición es variable según la ubicación espacial de los pozos. Las muestras 1 y 7, ubicadas en las inmediaciones del Canal Conclusión y Canal Oeste respectivamente presentan una composición similar, presentando a los iones $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y HCO_3^- como dominantes. La muestra 8, con mayor contenido iónico (CE 1777 $\mu\text{S}/\text{cm}$), está ubicada cercana al Puerto La Plata, y su composición química mayoritaria está dominada por los iones Na^+ y HCO_3^- (Fig. 5.4 b). En los diagramas de Stiff de la Figura 5.4 b resalta la muestra 4, ubicada en las cercanías del Canal Este, dado que presenta la mayor salinidad (CE 5870 $\mu\text{S}/\text{cm}$), las mayores concentraciones de Na^+ y HCO_3^- y una concentración de SO_4^{2-} , que es aproximadamente un orden de magnitud mayor que la de las muestras subterráneas anteriormente descritas (Fig. 5.4 b, Tabla 5.1).

Por su parte, el pH del Río de la Plata para el período muestreado es 8,1 y la CE es 392 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con dominancia de iones Na^+ y HCO_3^- (Fig. 5.4 b, Tabla 5.1).

Tabla 5.1: Parámetros físico - químicos, iones mayoritarios, isótopos estables para las muestras superficiales (sup.) y subterráneas (subt.) de la zona del Polo Petroquímico y Río de la Plata (RDLP). nd: no determinado. dld: debajo del límite de detección. Muestreo Diciembre de 2015.

Muestra	Tipo	Fecha	pH	CE	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Si	Cu	V	As	Zn	Mn	Cr	δ ¹⁸ O	δ ² H
				(μS/cm)	(mg/L)							(μg/L)							(‰)	(‰)
1	Subt.	04/12/ 2015	8,5	824	299,0	28,0	32,0	z31,0	68,0	5,0	20,0	27584	2,6	9,8	96,5	4,3	2,7	17,8	-5,90	-34,0
2	Sup.	04/12/ 2015	7,5	1126	490,6	76,5	147,2	19,9	48,8	16,1	157,2	17230	7,5	20,5	13,6	4,3	0,1	10,3	-4,60	-24,0
3	Sup.	04/12/ 2015	7,9	941	314,1	118,7	82,8	13,4	23,9	8,7	150,6	5414	1,3	4,8	5,5	1,6	0,2	9,6	-1,35	-16,0
4	Subt.	04/12/ 2015	7,9	5870	1566,3	351,6	116,1	32,0	28,4	30,0	1088,0	nd	dld	120,0	60,0	dld	11,0	70,0	-5,10	-29,0
5	Sup.	04/12/ 2015	8,0	958	350,6	56,1	85,2	12,9	23,7	8,5	152,9	5019	1,9	7,5	6,0	2,4	0,3	9,4	-1,25	-16,0
6	Sup.	04/12/ 2015	8,2	1793	528,7	206,7	183,9	13,3	39,8	12,7	301,4	9650	2,4	8,1	35,8	13,1	0,2	15,4	nd	nd
7	Subt.	04/12/ 2015	7,9	588	299,0	0,5	5,0	32,0	50,0	2,0	20,0	18039	5,0	8,1	3,3	16,1	1,4	13,8	-6,30	-43,0
8	Subt.	04/12/ 2015	7,9	1777	957,0	69,0	80,0	33,0	177,0	60,0	200,0	31381	4,0	6,9	21,8	2,1	1273,6	41,8	-5,95	-30,0
RDLP	Río	04/12/ 2015	8,1	392	199,1	31,2	45,6	6,6	16,1	7,2	67,2	9100	5,7	11,9	6,6	5,7	5,9	7,4	-3,60	-22,0

5.4.2. Elementos traza

La concentración de algunos elementos traza determinados en las muestras de agua superficial y subterránea del sector del Polo Petroquímico recolectadas en Diciembre de 2015, se presentan en la Tabla 5.1. Las concentraciones de Cu varían entre 1,3 y 7,5 $\mu\text{g/L}$, encontrándose este último valor en el agua superficial del Canal Conclusión. Las concentraciones de Cr varían entre 9,4 y 70,0 $\mu\text{g/L}$, correspondiendo este último valor a la muestra de agua subterránea obtenida en las cercanías de Canal Este. La concentración de contaminantes geogénicos, como As y V, oscila entre 3,3 y 96,5 $\mu\text{g/L}$, y entre 4,8 y 120,0 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, encontrándose los valores más altos en muestras de agua subterránea recolectadas en las cercanías del Canal Conclusión para el As y del Canal Este para el V. Las concentraciones de Zn medidas tanto en muestras de agua superficial y subterránea recolectadas en las cercanías del Canal Oeste (muestras 6 y 7) fueron aproximadamente tres a cuatro veces más altas que las medidas en las muestras restantes, mientras que concentraciones muy elevadas de Mn se encontraron en el área del puerto La Plata (Tabla 5.1). Respecto al Río de la Plata, el agua presenta concentraciones variables de los elementos traza, siendo V y Mn los más elevados en relación a los contenidos medidos en las demás muestras (Tabla 5.1).

En la mayoría de las muestras de agua superficial, las concentraciones de Cu y Cr están por encima de los valores de referencia nacionales (2 $\mu\text{g/L}$ tanto para Cu como para Cr) para la protección de la vida acuática en agua dulce superficial (Ley N° 24051). Específicamente, las concentraciones de Cu superan los límites mencionados en las muestras de agua superficial del Canal Conclusión y Canal Oeste, mientras que las concentraciones de Cr superan los límites en todas las muestras de agua superficial del área de estudio (Tabla 5.1).

5.4.3. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios

Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ determinados en las muestras de agua superficial y subterránea, tomadas en Diciembre de 2015 en el área de estudio, se muestran en la Tabla 5.1. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ medidos en las muestras de agua superficial varían entre $-4,60\text{‰}$ y $-1,25\text{‰}$, mientras que los de $\delta^2\text{H}$ oscilan entre $-24,0$ y $-16,0\text{‰}$. En las muestras de agua subterránea, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ varían entre $-6,30\text{‰}$ y $-5,10\text{‰}$, y $-43,0\text{‰}$ y $-29,0\text{‰}$ respectivamente. La Fig. 5.5 a muestra la firma isotópica de las muestras de agua superficial y subterránea analizadas, y también del

Río de la Plata. La mayoría de las muestras de agua subterránea, así como la muestra de agua superficial del Canal Conclusión se ubican en torno a la línea meteórica local (LML), definida como $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 14$ (Dapeña y Panarello, 2004). Por el contrario, la muestra de agua subterránea recolectada en el Canal Oeste se ubica debajo de la LML y las dos muestras de agua superficial del Canal Este están enriquecidas isotópicamente debido probablemente a procesos de evaporación, ubicándose ambas muestras sobre la línea de evaporación (LEV) (Fig. 5.5 a).

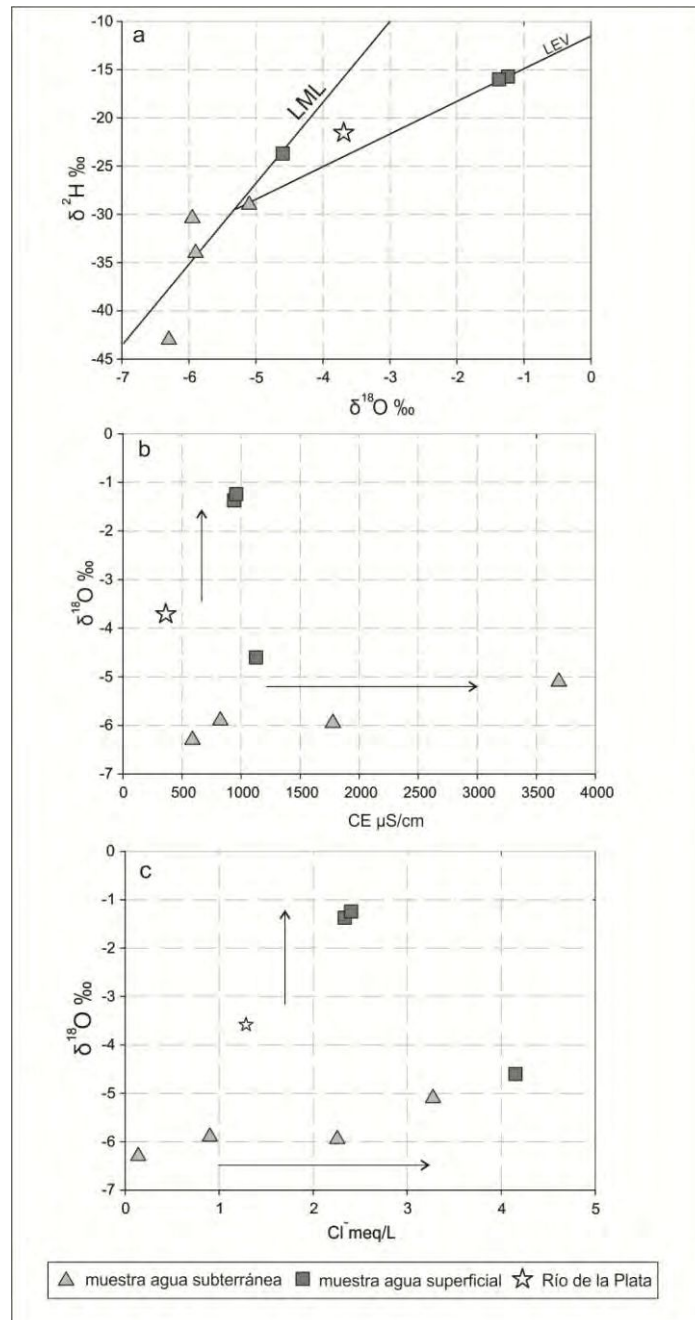


Figura 5.5: a) Relación $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$, b) $\delta^{18}\text{O}$ vs. conductividad eléctrica (CE) y c) $\delta^{18}\text{O}$ vs. cloruros. Las flechas son indicativas de tendencias de evaporación y disolución/alteración de minerales. Muestreo Diciembre de 2015.

El aumento tanto de la CE como del contenido en cloruros sin variaciones en el contenido isotópico en las muestras de agua subterránea evidenciaría procesos de disolución de minerales. Por su parte, las muestras de agua superficial y la muestra del Río de la Plata, presentan enriquecimientos isotópicos asociados a escasos aumentos en el contenido iónico, con tendencias de evaporación (Fig. 5.5 b y c).

Con el fin de analizar el aporte de solutos por la disolución - meteorización de minerales del sedimento, se efectuó un análisis de las relaciones entre CE frente a H_4SiO_4 y aniones mayoritarios (Fig. 5.6). Los gráficos de la Figura 5.6 a - d, muestran que el aumento en las concentraciones de estos compuestos en las muestras de agua subterránea ocurren conforme aumenta la CE. Esta característica estaría indicando aportes de iones al agua producto de la disolución - alteración de minerales. Específicamente para el caso del SO_4^{2-} , la muestra con las mayores concentraciones (Fig. 5.6 d) fue tomada en un sector cercano a la antigua fábrica de ácido sulfúrico emplazada en el área del Polo Petroquímico (muestra 4 en la Fig. 5.4).

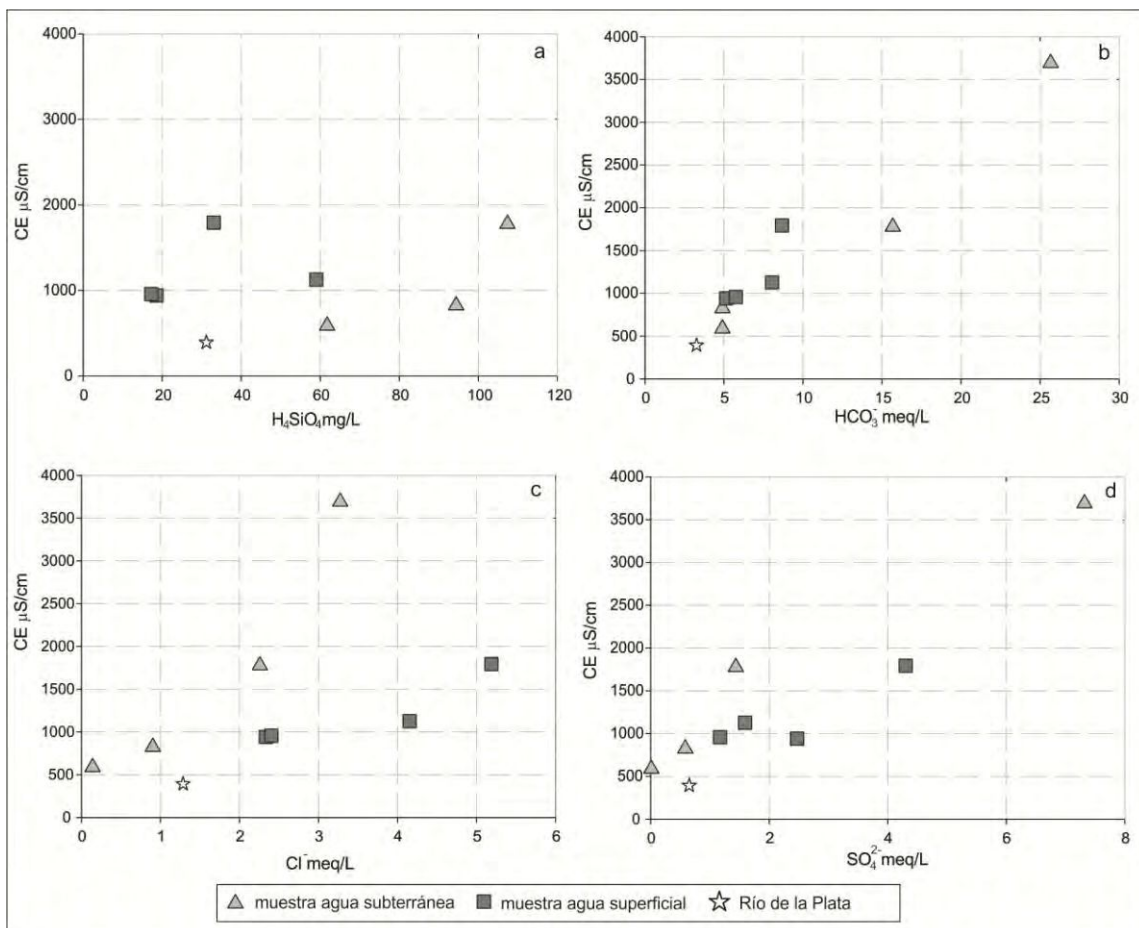


Figura 5.6: Relaciones de CE frente a H_4SiO_4 y aniones mayoritarios. Muestreo realizado en Diciembre 2015.

El diagrama de la Fig 5.7 permite identificar la principal fuente de solutos a partir de las relaciones entre los iones $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ determinados en las muestras de agua. Estas relaciones iónicas calculadas para las muestras de agua subterránea indican que la disolución de aluminosilicatos es el proceso geoquímico que permite explicar la composición química mayoritaria del agua en el sistema. Algunas de las muestras de agua subterránea, sin embargo, se desvían hacia el campo dominado por la disolución de carbonatos.

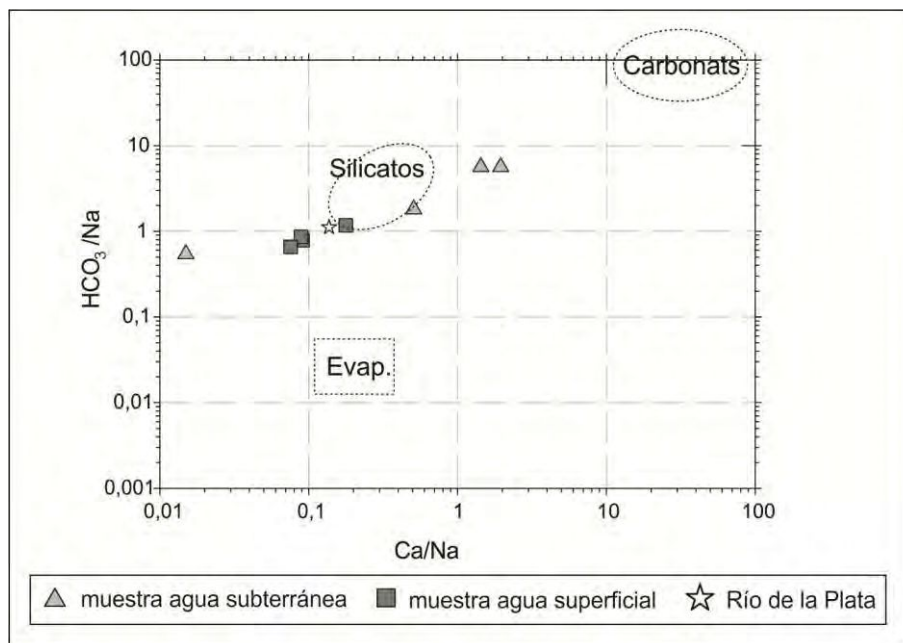


Figura 5.7: Relación molar $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$. Modificado de Gaillardet et al., 1999.

5.5. Hidrodinámica de la relación agua superficial - agua subterránea en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico

La relación entre el agua superficial y el agua subterránea en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, se analizó a partir de la comparación de los datos horarios de los niveles freáticos medidos en un freatómetro ubicado en las cercanías del Canal Este y del nivel del Río de la Plata, junto con los datos diarios de precipitación para el período comprendido entre los meses de Noviembre y Diciembre de 2015 (Fig. 5.8; ver Capítulo 2, sección 2.3.3). Los datos del nivel del Río de la Plata corresponden a registros del mareógrafo ubicado en las proximidades del Polo Petroquímico y los de precipitación a aquellos registrados en la estación meteorológica del Observatorio de La Plata.

Como se mencionó en el Capítulo 4, los niveles del Río de la Plata oscilan en función del régimen mareal del estuario, con pleamares de sicigia que alcanzan los 2,50 m s.n.m. y eventos de pleamares extraordinarias que sobrepasan los 2,80 m s.n.m. El agua superficial del Canal Este descarga en el Río de la Plata durante marea baja, mientras que en marea alta el agua del río ingresa al canal, llegando a sectores más distantes según la magnitud de la marea. En el tramo del Canal Este donde se encuentra el pasivo ambiental proveniente de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, sólo ingresa el escurrimiento superficial desde la zona del pasivo y los flujos mareales sin existir aportes desde otros sectores.

En el gráfico de la Figura 5.8 se observa que el nivel freático registra leves ascensos durante los eventos de pleamar cuya amplitud se mantiene relativamente constante independientemente de la altura de la pleamar. Este comportamiento se corresponde con el efecto mecánico que ejerce la masa de agua durante la pleamar sobre el acuífero freático en el área de plataforma y no a la propagación de la onda de marea en los sedimentos, ni a la infiltración por inundación del terreno el cual se encuentra hasta 4 m.s.n.m. aproximadamente. Por otro lado, si se comparan los niveles freáticos con las precipitaciones, se observa que lluvias diarias cercanas a 45 mm, o dos días continuados con una lluvia acumulada de similar magnitud producen un ascenso en el nivel freático. Esto muestra que, la infiltración de la lluvia en los sedimentos del suelo aledaño al Canal Este constituye la fuente de recarga para el acuífero freático.

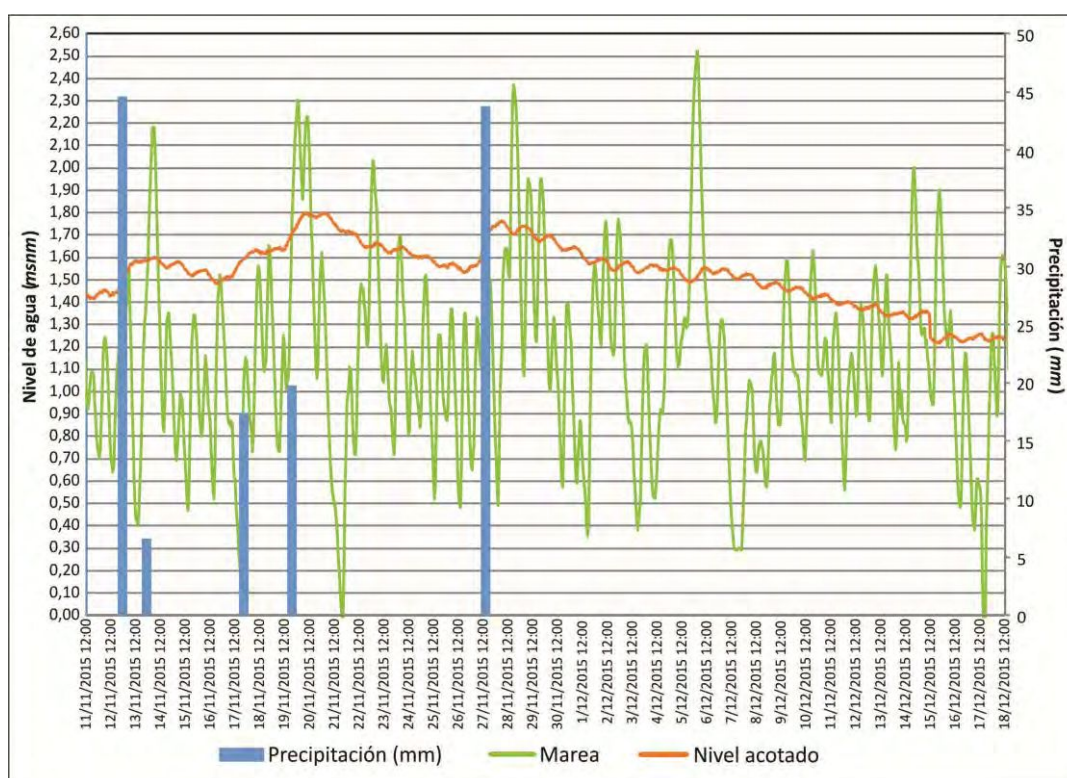


Figura 5.8: Variación de los niveles de agua registrados en el Río de la Plata, nivel freático en un freatómetro localizado en las cercanías de la antigua fábrica de ácido sulfúrico en el Canal Este en el período Noviembre - Diciembre de 2015. Las barras azules corresponden a las precipitaciones (mm).

5.6. Composición química del agua superficial y subterránea en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico

5.6.1. Composición química mayoritaria

Se definió una red de monitoreo de agua superficial y subterránea somera que comprende puntos de medición y muestreo en las adyacencias del Canal Este, lugar donde se ubica el pasivo ambiental proveniente de la antigua fábrica de ácido sulfúrico (ver Capítulo 2, sección 2.3.3). Los puntos de muestreo de agua superficial se ubican en el cauce del Canal Este y en uno de los caños de drenaje de efluentes que se vierten en el canal, mientras que los puntos de muestreo de agua subterránea corresponden a seis pozos de exploración someros adyacentes al Canal Este.

La composición química mayoritaria de las aguas superficiales, subterráneas y del efluente salino presente en el sector estudiado (Fig. 5.9), para diferentes fechas de muestreo se presenta en la Tabla 5.2.



Figura 5.9: a) Puntos de muestreo de agua subterránea y superficial en el Polo Petroquímico, b) Detalle de puntos de muestreo en el sector de la antigua fábrica de ácido sulfúrico.

De acuerdo con la composición química mayoritaria, las aguas subterráneas del acuífero freático son muy variables, siendo de tipo sulfatadas a mixtas sódicas (Fig. 5.10). Los valores de pH y CE promedio son 6,6 y 10628 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente ($n=33$), con registros periódicos de pH y CE que indican que los valores de pH oscilan entre 3,4 y 7,8, mientras que la CE varía entre 5010 y 15230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.2).

El agua superficial recolectada del Canal Este es también muy variable siendo principalmente de tipo sódica mixta (Fig. 5.10). Esta es ligeramente ácida (pH promedio 6,6; $n=6$) y presenta una CE promedio de 1649 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=6$). Los registros periódicos de pH y CE en el canal indican que los valores de pH oscilan entre 3,5 y 7,5, mientras que la CE varía entre 430 y 6840 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.2).

El agua del efluente varía de tipo clorurada sódica a sulfatada magnésica (Fig. 5.10). Esta es ácida (pH promedio 4,8; $n=5$) y presenta una CE promedio de 6436 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($n=5$). Los registros periódicos de pH y CE en el efluente indican que los valores de pH oscilan entre 3,3 y 7,0, mientras que la CE varía entre 468 y 17590 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La composición de iones mayoritarios determinada en el Río de la Plata para el muestreo del 3 de Julio de 2018 está dominada por iones HCO_3^- y Na^+ donde el pH es de 6,8 y la CE de 401 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.2; Fig. 5.10).

La composición química mayoritaria del agua en el Canal Este se ve afectada por las fluctuaciones del flujo mareal que caracterizan este ambiente. Los muestreos

del 2 y 9 de Septiembre de 2016 y del 10 de Enero de 2018, representan situaciones hidrológicas en donde en los días previos al muestreo, el flujo mareal no había ingresado al Canal Este (las alturas de las pleamares fueron inferiores a 1,90 m s.n.m. el día de la toma de las muestras). Por otro lado, los muestreos correspondientes al 15 de Diciembre de 2016, 25 de Enero de 2018 y 3 de Julio de 2018, representan muestreos efectuados un día después de eventos de pleamares en las que los flujos mareales ingresaron al canal (pleamar entre 2,38 y 3,22 m s.n.m.). La composición química mayoritaria del agua del sector también se ve afectada por la presencia de eventos de lluvia, por lo cual, éstos fueron considerados al analizar los resultados de los muestreos para diferentes fechas.

Tabla 5.2: Parámetros físico - químicos, iones mayoritarios, isótopos estables para las muestras superficiales (sup.), subterráneas (subt.) y efluente (Efl.) del sector de antigua fábrica de ácido sulfúrico y Río de la Plata (RDLP) para diferentes fechas de muestreo. nd: no determinado.

Muestra	Tipo	Fecha	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
					(mg/L)										
1	subt.	02/09/2016	7,4	14610	0	3195,2	1100,2	3229,3	6,8	969,7	231,7	3910	103	nd	nd
2	subt.	02/09/2016	7,0	12240	0	1814,6	1065,5	4677,8	7,9	955,0	196,1	3120	68	nd	nd
3	subt.	02/09/2016	5,6	7660	0	127,7	372,9	2997,7	65,7	1146,0	953,6	890	107	nd	nd
4	subt.	02/09/2016	3,4	5410	0	0,1	115,8	1880,4	43,2	866,8	427,8	500	73	nd	nd
5	subt.	02/09/2016	7,6	14890	0	5013,6	2744,8	1825,9	14,4	602,4	588,2	3900	79	nd	nd
6	subt.	02/09/2016	7,3	8890	0	4232,9	1403,6	422,4	13,3	1204,8	187,1	2200	72	nd	nd
7	sup.	02/09/2016	6,8	792	0	277,0	105,4	109,0	14,0	26,0	17,5	146	8	nd	nd
8	Efl.	02/09/2016	5,0	17590	0	93,6	4817,8	2043,9	5,5	360,1	543,6	3690	122	nd	nd
1	subt.	09/09/2016	7,5	14190	293,7	2718,1	1216,0	3447,4	7,4	852,2	329,7	3800	97	nd	nd
2	subt.	09/09/2016	6,9	12910	0	2019,1	1158,1	4578,3	7,0	1263,5	17,8	3300	72	nd	nd
3	subt.	09/09/2016	6,1	7830	0	597,3	377,3	2542,6	62,2	1351,7	606,0	840	103	nd	nd
4	subt.	09/09/2016	4,0	9430	0	0,1	266,4	3624,5	109,9	1087,2	1318,9	1340	111	nd	nd
5	subt.	09/09/2016	7,2	15230	0	4812,9	2779,5	1880,4	15,1	955,0	320,8	3830	77	nd	nd
6	subt.	09/09/2016	7,3	8660	329,6	2215,4	1423,7	549,1	12,6	764,0	53,5	1790	69	nd	nd
7	sup.	09/09/2016	3,5	6840	0	64,9	254,8	5034,8	53,1	1131,3	730,8	240	68	nd	nd
8	Efl.	09/09/2016	3,3	3590	0	0,1	337,0	714,8	2,0	333,1	155,9	400	23	nd	nd
2	subt.	15/12/2016	7,5	13820	0	1499,9	871,7	1730,5	3,1	327,7	1104,2	2200	140	nd	nd
3	subt.	15/12/2016	6,4	7700	0	574,9	577,4	2248,3	5,0	373,3	1003,5	1290	160	nd	nd
5	subt.	15/12/2016	7,1	15050	0	3630,0	2366,2	1607,9	14,0	180,0	1093,9	3300	100	nd	nd
7	sup.	15/12/2016	7,1	550	76,2	8,7	71,7	54,5	2,3	11,0	125,8	90	19	nd	nd
8	Efl.	15/12/2016	4,5	4700	0	0,1	667,9	374,7	44,9	50,0	705,8	416	64	nd	nd
1	subt.	10/01/2018	7,5	11500	342,5	1434,6	7,7	4455,7	8,3	73,5	376,1	2660	114	-6,20	-34,0
2	subt.	10/01/2018	6,9	12980	0	1263,9	744,1	5293,7	8,3	208,7	452,7	3890	99	-5,10	-30,0
3	subt.	10/01/2018	5,5	6890	0	66,2	608,8	4668,2	15,4	399,7	657,7	750	153	-5,35	-30,0
4	subt.	10/01/2018	5,3	9530	0	231,5	202,9	1362,6	5,5	179,3	1085,5	1030	161	-3,80	-19,0

Tabla 5.2 (continuación)

5	subt.	10/01/2018	6,9	14770	0	3760,6	22,5	3523,7	18,6	91,1	474,1	3220	82	-5,70	-31,0
6	subt.	10/01/2018	7,8	7990	0	2794,3	14,7	249,3	11,1	41,1	201,4	1790	68	-5,40	-30,0
7	sup.	10/01/2018	7,5	710	0	181,1	2,2	29,9	6,5	11,2	17,6	90	20	-2,20	-13,5
8	Efl.	10/01/2018	4,3	5830	0	13,1	2,0	4115,0	8,6	170,5	538,3	250	61	-4,40	-23,5
1	subt.	25/01/2018	7,3	11090	18,8	1671,4	714,8	3918,8	6,7	144,0	281,6	3140	295	nd	nd
2	subt.	25/01/2018	6,8	12670	0	1254,4	680,9	5304,6	7,4	376,2	335,1	3470	282	nd	nd
3	subt.	25/01/2018	5,6	6390	0	61,8	270,6	4462,5	50,8	1019,8	326,2	780	370	nd	nd
4	subt.	25/01/2018	4,6	5010	0	62,7	187,1	3052,2	9,0	179,3	425,9	690	232	nd	nd
5	subt.	25/01/2018	7,3	14430	15,4	2768,2	1700,1	2888,7	17,6	185,2	390,3	3130	254	nd	nd
6	subt.	25/01/2018	7,3	7780	21,4	1906,4	832,0	722,2	9,9	102,9	160,4	1870	233	nd	nd
7	sup.	25/01/2018	7,3	430	0	131,4	49,6	58,1	7,0	17,0	8,6	78	22	nd	nd
8	Efl.	25/01/2018	7,0	468	0	121,9	76,7	60,4	7,1	17,6	12,3	55	22	nd	nd
1	subt.	03/07/2018	4,2	11350	0	2010,9	800,5	1199,1	5,1	80,8	300,9	2480	98	nd	nd
2	subt.	03/07/2018	6,6	11810	0	981,5	547,1	1308,1	8,0	265,5	311,5	2390	67	nd	nd
3	subt.	03/07/2018	7,3	6640	0	21,8	310,9	1220,9	57,7	360,7	734,9	560	110	nd	nd
4	subt.	03/07/2018	7,0	10040	0	208,9	34,5	2357,3	19,0	138,5	790,9	770	140	nd	nd
5	subt.	03/07/2018	7,1	14620	0	3007,6	2274,7	899,3	20,1	57,7	398,9	3070	85	nd	nd
6	subt.	03/07/2018	7,4	6730	0	1601,7	980,1	376,1	28,4	86,6	122,5	1320	58	nd	nd
7	sup.	03/07/2018	7,5	573	0	161,5	82,5	23,6	3,1	5,5	12,8	78	9	nd	nd
RDLP	Río	03/07/2018	6,8	401	0	134,9	46,8	26,6	2,5	8,1	6,8	55	6	nd	nd

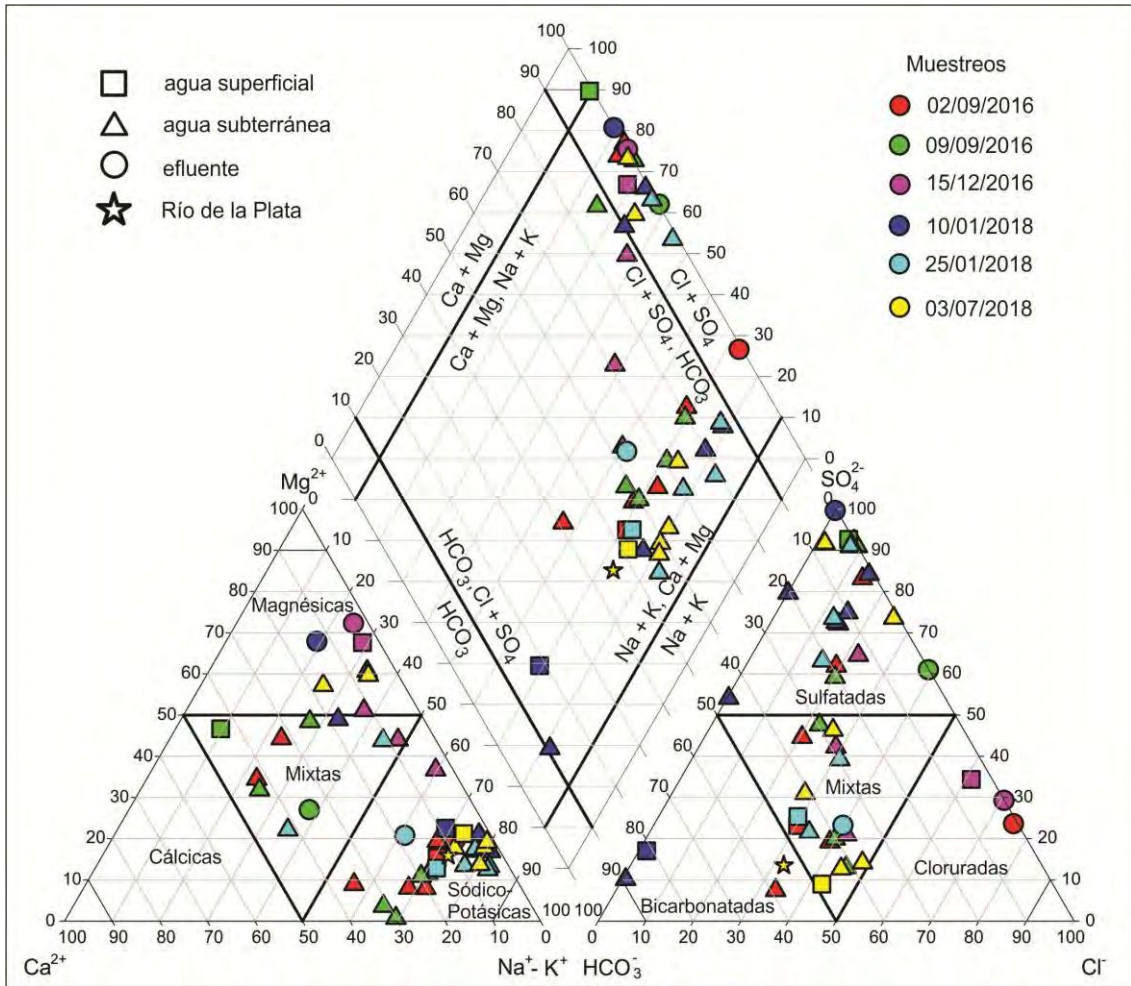


Figura 5.10: Diagramas Piper para la clasificación de agua superficial, subterránea y efluente del sector impactado por el pasivo ambiental de la antigua fábrica de ácido sulfúrico.

5.6.2. Elementos traza

La concentración de algunos elementos, como V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Cd, Pb y Zn, obtenidos en muestras de agua subterránea, superficial y efluente se presentan en la Tabla 5.3. Los datos se muestran para tres muestreos, uno correspondiente al 10 de Enero de 2018 (alturas de las pleamares inferiores a 1,70 m s.n.m. y sin efecto de eventos de precipitaciones), otro realizado el 25 de Enero de 2018 (alturas de las pleamares de 3,22 m s.n.m., y donde se registró un evento de precipitación de 11 mm el día previo) y otro del 3 Julio de 2018 (donde la pleamar previa a la toma de muestras fue de 2,38 m s.n.m. y no se registraron eventos de precipitaciones).

Tabla 5.3: Elementos traza en agua subterránea (subt.), superficial (sup.) y efluente (Efl.) para tres muestreos en el sector de antigua fábrica de ácido sulfúrico y Río de la Plata. nd: no determinado.

Muestra	Tipo	Fecha	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Cu	As	Cd	Pb	Zn
1	subt.	10/01/2018	7,5	11500	10,6	nd	1046,6	2563,6	2,9	12,1	325,2	54,0	0,6	4,1	99,6
2	subt.	10/01/2018	6,9	12980	5,8	0,3	4571,3	5769,8	4,2	16,1	324,9	6,5	1,0	40,7	160,0
3	subt.	10/01/2018	5,5	6890	9,3	4,5	50781,4	690307,6	76,9	86,0	154,4	63,8	2,2	14,9	158,4
4	subt.	10/01/2018	5,3	9530	116,7	2,8	98475,5	413651,2	503,2	504,9	149,5	12,4	0,9	10,0	933,4
5	subt.	10/01/2018	6,9	14770	19,2	4,7	3468,0	1282,2	1,9	8,8	351,5	19,2	0,4	0,0	nd
6	subt.	10/01/2018	7,8	7990	13,5	2,1	1470,3	2621,0	2,1	6,2	230,5	11,8	0,9	6,2	1297,3
7	sup.	10/01/2018	7,5	710	8,3	5,5	553,3	941,5	5,0	7,3	65,4	12,1	4,0	8,2	67,6
8	Efl.	10/01/2018	4,3	5830	111,3	41,3	47332,2	401547,7	136,8	283,2	176,1	20,7	34,2	15,4	33924,9
1	subt.	25/01/2018	7,3	11090	8,1	1,7	1258,7	2843,8	3,1	10,7	383,1	22,9	1,3	4,4	56,0
2	subt.	25/01/2018	6,8	12670	9,8	3,4	7936,6	5301,5	8,5	20,2	424,2	9,8	2,5	16,0	1603,8
3	subt.	25/01/2018	5,6	6390	6,7	3,8	45118,9	717288,3	94,6	112,4	182,4	37,9	4,5	12,8	254,8
4	subt.	25/01/2018	4,6	5010	35,2	3,9	46318,3	202452,6	174,8	187,5	199,2	8,8	2,7	13,9	889,3
5	subt.	25/01/2018	7,3	14430	23,5	3,3	4056,7	1337,3	2,4	9,9	400,0	21,4	0,7	0,7	nd
6	subt.	25/01/2018	7,3	7780	15,4	2,1	1413,5	2252,8	3,1	7,4	249,6	14,0	1,4	9,5	60,8
7	sup.	25/01/2018	7,3	430	6,9	1,0	105,2	599,6	0,4	3,2	60,3	3,8	0,1	2,9	68,8
8	Efl.	25/01/2018	7,0	468	6,7	1,0	119,0	939,6	0,5	3,7	54,9	3,9	0,1	2,7	68,9
1	subt.	03/07/2018	4,2	11350	12,3	nd	409,8	1770,8	2,5	11,2	318,4	19,1	0,4	0,3	956,7
2	subt.	03/07/2018	6,6	11810	5,5	nd	4461,3	2526,9	2,8	17,5	314,5	4,2	0,6	3,1	951,0
3	subt.	03/07/2018	7,3	6640	2,3	nd	40957,8	570085,6	74,7	93,8	79,6	3,9	0,7	1,3	84,9
4	subt.	03/07/2018	7,0	10040	6,8	2,6	135614,0	493628,3	726,9	687,9	170,1	16,5	2,4	25,2	3637,0
5	subt.	03/07/2018	7,1	14620	27,1	1,1	1411,4	1016,8	1,4	10,4	376,0	20,0	0,3	0,5	909,5
6	subt.	03/07/2018	7,4	6730	8,7	0,2	1395,2	914,4	2,2	6,7	162,6	11,5	0,7	0,9	1040,3
7	sup.	03/07/2018	7,5	573	6,2	1,9	7,7	272,7	0,7	2,3	11,9	3,7	0,7	1,3	9,3
RDLP	RDLP	03/07/2018	6,8	401	8,4	3,2	12,4	288,8	1,2	11,5	23,9	4,3	1,1	8,5	25,7

La variación de los valores de pH, conductividad eléctrica y concentración de algunos elementos traza determinados en las muestras de agua subterránea, agua superficial del Canal Este y del efluente en las tres fechas indicadas en el área de estudio, puede verse en los diagramas de cajas y bigotes de la Fig. 5.11. No se incluye en ellos la muestra del efluente que correspondería a Julio de 2018 debido a que no presentaba flujo de descarga al canal en ese momento.

Las muestras de agua subterránea registraron valores de pH más ácidos que los de las muestras de agua superficial del canal en los tres muestreos; sin embargo, el efluente presentó los valores de pH más ácidos en el muestreo del 10 de Enero (Fig. 5.11 a). En el agua subterránea se registraron los mayores valores de conductividad eléctrica respecto al efluente y al agua del canal, siendo esta última la que registró los valores más bajos (Fig. 5.11 b).

Las muestras de agua superficial del canal se caracterizan en general por presentar bajos contenidos en los elementos V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As y Zn en comparación con las muestras de agua subterránea (Tabla 5.3; Fig. 5.11 c y e - j). En general, el Cr, Cd y Pb presentaron valores similares a los presentes en las aguas subterráneas, salvo en el muestreo del 25 de Enero donde son menores, y en el muestreo del 10 de Enero el Cr y Cd superaron los valores presentes en éstas. Las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Mn, Zn y Pb determinadas en el agua superficial del canal superan, en la mayoría de las muestras, los valores máximos permitidos (0,2; 2; 2; 100; 30 y 1 $\mu\text{g/L}$ para Cd, Cr, Cu, Mn, Zn y Pb respectivamente) para asegurar la protección de la vida acuática en agua dulce superficial (Ley N° 24051).

Respecto al agua subterránea, se observa que los elementos V, Cr, As y Pb se presentan en mayores concentraciones en el muestreo del 10 de Enero (Fig. 5.11 c, d, j y l), mientras que el Fe, Cu y Cd en el muestreo del 25 de Enero (Fig. 5.11 f, i y k), y el Mn, Co, Ni y Zn en el muestreo de Julio (Tabla 5.3; Fig. 5.11 e, g y h).

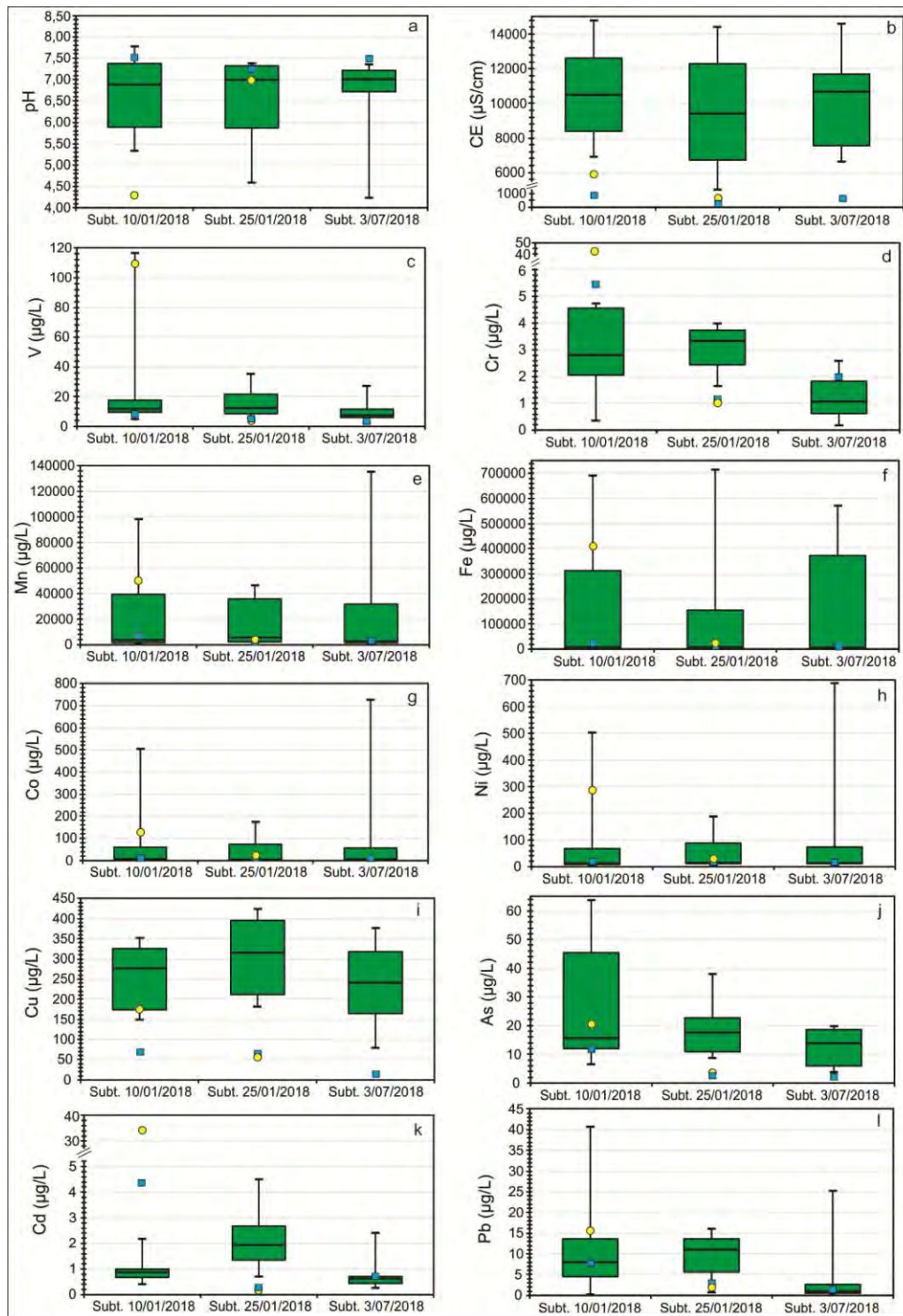


Figura 5.11: Diagramas de cajas y bigotes para los valores de pH, conductividad eléctrica y algunos elementos traza para muestras de agua subterránea. Los valores para agua superficial del canal se muestran en cuadrado celeste y para el efluente en círculo amarillo.

Para la fecha de muestreo del 10 de Enero, los elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn superan considerablemente los valores máximos permitidos en el efluente el cual descarga hacia el canal, con valores de 34,21, 41,35, 176,07, 47332,2, 15,45 y 33924,98 $\mu\text{g/L}$ respectivamente (Tabla 5.3; Fig. 5.11 k, d, i, e y l). Además, a diferencia de los valores obtenidos para el agua del canal, en esta fecha, los elementos Ni y V están presentes en elevadas concentraciones en el efluente con valores de 283,23 y 111,33 $\mu\text{g/L}$ respectivamente superando los valores máximos permitidos (25 $\mu\text{g/L}$ para Ni y 100 $\mu\text{g/L}$ para V) para la protección de la vida acuática (Fig. 5.11 h y c). La muestra correspondiente al efluente tomada el 25 de Enero presenta concentraciones mucho menores de los elementos mencionados.

5.6.3. Elementos de Tierras Raras

En las muestras de agua subterránea somera, superficial y del efluente recolectadas en el sector aledaño al pasivo ambiental de la antigua industria de ácido sulfúrico, se determinó la concentración de Elementos de Tierras Raras (ETR) (Tabla 5.4). Los datos corresponden a los muestreos descritos en el apartado 5.6.2. (dos muestreos en Enero y uno en Julio de 2018). Se incluye a modo de referencia el patrón normalizado de ETR del Río Paraná informado por Campodónico et al., 2015 dado que este río es el principal tributario al Río de la Plata.

Para el muestreo realizado el 10 de Enero 2018, la sumatoria de elementos de tierras raras ($\sum\text{ETR}$) presenta un promedio de 1319,34 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua subterránea, mientras que la $\sum\text{ETR}$ para la muestra de agua superficial del Canal Este es de 2,08 $\mu\text{g/L}$ y para la muestra obtenida del efluente es muy elevada, presentando un valor de 1558,7 $\mu\text{g/L}$. Para el muestreo del 25 de Enero de 2018, la $\sum\text{ETR}$ presenta un promedio menor que el anteriormente descrito para las muestras de agua subterránea (436,44 $\mu\text{g/L}$), y la $\sum\text{ETR}$ también es menor tanto para la muestra de agua superficial del canal (1,99 $\mu\text{g/L}$), como para el efluente (2,55 $\mu\text{g/L}$). Por otro lado, para el muestreo del 3 Julio de 2018, la $\sum\text{ETR}$ presenta un promedio de 2125,05 $\mu\text{g/L}$ para las muestras de agua subterránea, y la $\sum\text{ETR}$ es de 1,46 $\mu\text{g/L}$ para la muestra del canal (Tabla 5.4). Respecto al Río de la Plata, la $\sum\text{ETR}$ es de 0,99 $\mu\text{g/L}$.

Las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 corresponden a los diagramas multielementales de la distribución de ETR disueltos, normalizados a la Corteza Continental Superior (CCS, McLennan, 2001) medidos en aguas subterráneas, superficiales y efluente para los muestreos mencionados, como así también en agua del Río de la Plata y Río Paraná.

Bajo condiciones de pleamar inferior a 1,70 m s.n.m. y sin efecto de eventos de precipitaciones (muestreo del 10 de Enero de 2018), los patrones de ETR normalizados a la CCS muestran un sutil enriquecimiento de ETR pesados (ETRP) en la mayoría de las muestras de aguas subterráneas y superficial del área de estudio (Fig. 5.12). A modo de comparación, se incluyen en esta figura, los patrones correspondientes de las aguas del tramo medio del Río Paraná. En consonancia, la relación La_N/Yb_N (donde el subíndice N indica valores normalizados a la CCS) de estas muestras es menor a 1, con valores que varían entre 0,29 y 0,93, marcándose un fraccionamiento más notorio en una muestra subterránea ubicada aguas arriba del pasivo respecto del Canal Este (M5), y en el efluente (Tabla 5.4). Las mayores concentraciones de ETR total se determinaron en la muestra de agua subterránea tomada desde un freatómetro ubicado frente al pasivo ambiental estudiado (M4) y en la muestra del efluente (Fig. 5.12), evidenciando un impacto directo del pasivo sobre la concentración de estos elementos en el acuífero freático. Asimismo, se observa que la concentración de ETR en la mayoría de las muestras de agua subterránea, superficial y efluente son mayores que las concentraciones medidas en el Río Paraná.

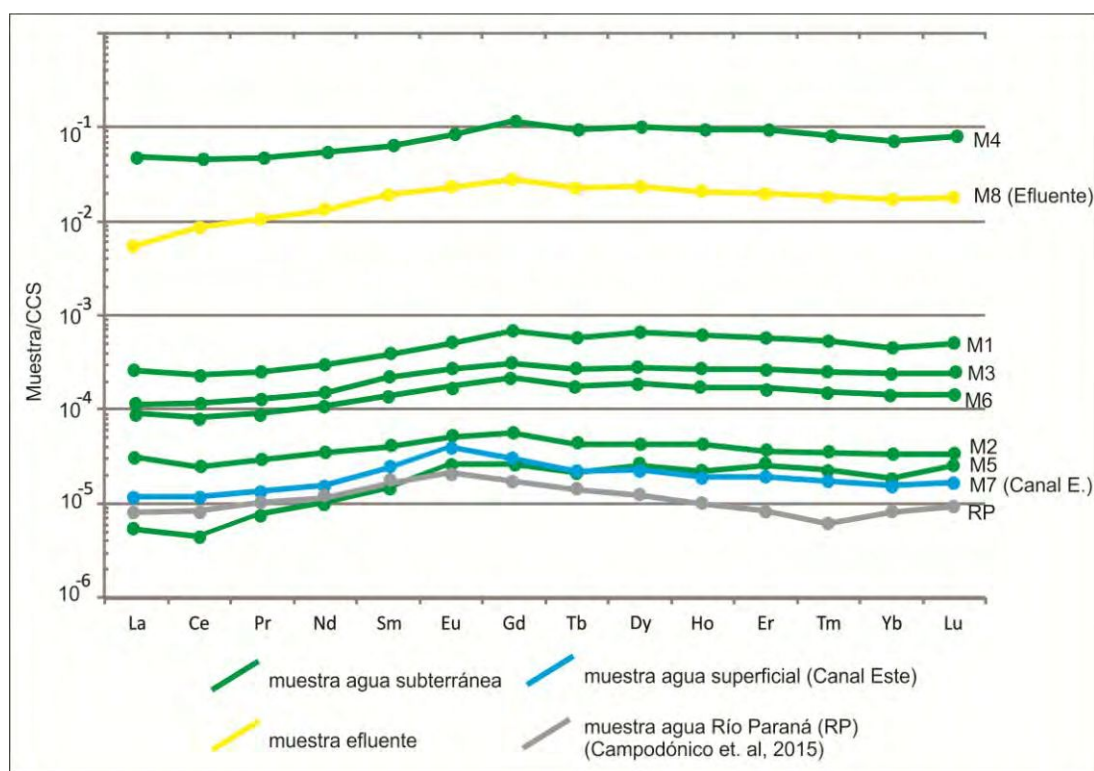


Figura 5.12: Diagrama multielemental normalizado a corteza continental superior (McLennan, 2001), para aguas superficiales, subterráneas y efluente, con pleamar inferior a 1,70 m s.n.m. y sin efecto de eventos de precipitaciones (10 Enero de 2018). La ubicación de las muestras se muestra en la figura 5.8.

Tabla 5.4: Concentraciones de Elementos de Tierras Raras (ETR), pH, ΣETR, anomalías de Eu y Ce y relación La_N / Yb_N . Las anomalías de Eu y Ce se calcularon de la siguiente manera: $(Eu / Eu^*)_N = Eu / (Sm * Gd)^{0,5}$ y $(Ce / Ce^*)_N = Ce / (1/3Nd + 2/3La)$. dld: debajo del límite de detección. C.E.: muestra superficial del Canal Este. Efl. muestra del efluente. (*) tomado de Campodónico et al. 2015.

Muestr	Fech	µg/L														pH	ΣETR	(Eu/Eu*)	(Ce/Ce*)	La _N /Yb
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
1		7,65	14,98	1,79	7,81	1,70	0,44	2,63	0,37	2,29	0,49	1,35	0,18	1,00	0,16	7,5	42,84	0,98	0,87	0,56
2		0,94	1,54	0,20	0,90	0,18	0,04	0,21	0,03	0,15	0,03	0,08	0,01	0,07	0,01	6,9	4,42	1,08	0,74	0,93
3		3,42	7,38	0,93	3,93	0,97	0,23	1,17	0,17	0,99	0,21	0,61	0,08	0,52	0,08	5,5	20,70	1,03	0,91	0,48
4	10 Enero 18	1468,9	2886,5	336,9	1419,5	281,7	71,39	446,5	61,3	358,5	76,64	214,1	27,1	157,4	25,0	5,3	7832,09	0,95	0,89	0,68
5		0,16	0,29	0,05	0,27	0,06	0,02	0,10	0,01	0,09	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01	6,9	1,20	1,35	0,64	0,29
6		2,79	5,20	0,65	2,81	0,62	0,15	0,83	0,11	0,65	0,14	0,40	0,05	0,31	0,05	7,8	14,77	1,01	0,83	0,65
C.E.		0,36	0,77	0,10	0,41	0,11	0,03	0,11	0,01	0,08	0,02	0,04	0,01	0,03	0,00	7,5	2,08	1,46	0,91	0,76
Efl.		165,89	551,75	76,52	344,63	86,06	20,34	106,1	14,6	81,33	16,22	45,23	6,05	38,14	5,70	4,3	1558,7	1,00	1,06	0,32
1		2,54	4,85	0,70	2,56	0,61	0,16	0,86	0,12	0,74	0,16	0,44	0,06	0,37	0,05	7,3	14,13	1,02	0,85	0,51
2		0,80	1,59	0,22	0,97	0,23	0,06	0,27	0,04	0,21	0,04	0,13	0,02	0,11	0,02	6,8	4,72	1,16	0,83	0,54
3		1,45	2,90	0,43	1,98	0,49	0,12	0,61	0,08	0,49	0,10	0,28	0,04	0,23	0,03	5,6	9,22	1,07	0,79	0,47
4	25 Enero 18	502,05	988,03	103,5	399,96	97,76	24,28	150,8	20,9	122,6	26,63	74,74	9,52	53,92	8,34	4,6	2583,22	0,94	0,95	0,68
5		dld	dld	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	7,3	0,14	3,57	-	-
6		1,32	2,59	0,33	1,39	0,31	0,09	0,39	0,05	0,33	0,07	0,17	0,03	0,15	0,02	7,3	7,24	1,17	0,86	0,64
C.E.		0,36	0,71	0,09	0,38	0,10	0,03	0,11	0,01	0,08	0,02	0,05	0,01	0,04	0,00	7,3	1,99	1,37	0,86	0,74
Efl.		0,42	0,89	0,12	0,51	0,13	0,04	0,15	0,02	0,11	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	7,0	2,55	1,28	0,87	0,59
1		3,86	6,46	0,78	3,34	0,80	0,19	1,16	0,17	0,97	0,21	0,61	0,08	0,46	0,07	7,4	19,16	0,93	0,78	0,61
2		0,64	dld	dld	dld	dld	0,01	dld	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	7,0	0,68	-	-	4,18
3		0,90	0,20	0,04	0,14	0,04	0,01	0,07	0,01	0,07	0,02	0,05	0,01	0,04	0,01	6,6	1,60	1,17	0,14	1,81
4	3 Julio 18	2225,3	4777,6	565,5	2346,1	476,9	117,5	700,9	98,2	566,7	121,5	347,4	46,1	279,5	44,1	4,2	12713,9	0,96	0,94	0,58
5		2,54	2,83	0,35	1,51	0,37	0,10	0,52	0,07	0,45	0,10	0,29	0,03	0,22	0,03	7,5	9,42	1,03	0,58	0,85
6		1,93	1,44	0,18	0,77	0,19	0,05	0,27	0,04	0,24	0,05	0,15	0,02	0,11	0,02	7,1	5,47	1,14	0,43	1,26
C.E.		0,26	0,50	0,06	0,27	0,07	0,02	0,09	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	7,0	1,46	1,20	0,84	0,52
RDLP		0,44	0,21	0,03	0,15	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	7,3	0,99	1,71	0,29	2,32
Río Paraná (*)		0,24	0,54	0,07	0,29	0,07	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	7,1	1,40	1,30	0,92	0,99

La mayoría de las muestras tomadas en condiciones de pleamares de 3,22 m s.n.m., y donde el día previo se registró una lluvia de 11 mm (25 Enero de 2018) presentan patrones con distribuciones similares a las descritas en el caso anterior, sin anomalías evidentes, excepto una muestra subterránea tomada aguas arriba del pasivo ambiental respecto al canal (M5), que presenta una marcada anomalía positiva en Eu (Fig. 5.13). Las relaciones de La_N/Yb_N varían entre 0,47 y 0,68 para las muestras de agua subterránea, siendo la misma de 0,74 para la muestra de agua superficial del canal y 0,59 para el efluente (Tabla 5.4). Al igual que lo observado en condiciones de pleamar inferior a 1,70 m s.n.m., las mayores concentraciones de ETR se midieron en la muestra de agua subterránea tomada en las inmediaciones del pasivo ambiental (M4), no así en el caso del efluente, cuyas concentraciones de ETR son menores debido probablemente a un efecto de dilución como consecuencia de la precipitación. Además, como en el caso previo, la concentración de ETR en la mayoría de las muestras de agua subterránea (excepto la M5), superficial y efluente son mayores que las concentraciones medidas en el Río Paraná.

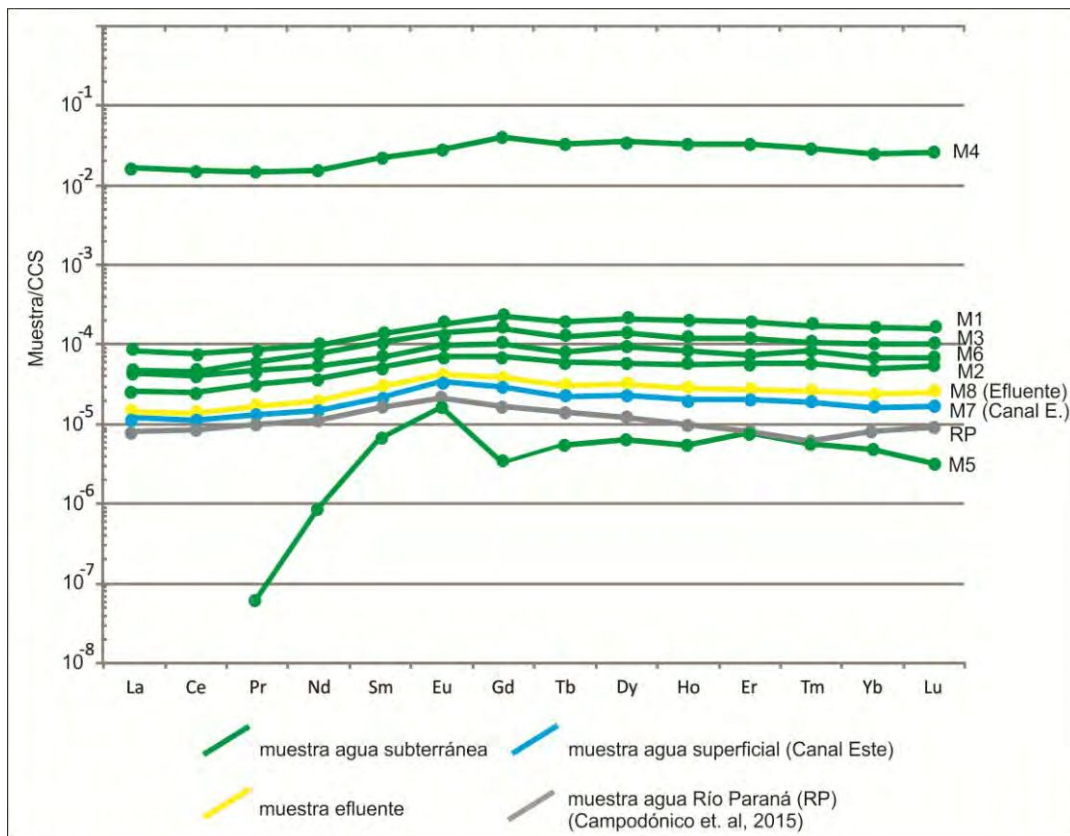


Figura 5.13: Diagrama multielemental normalizado a corteza continental superior (McLennan, 2001), para aguas superficiales, subterráneas y efluente, con pleamares de 3,22 m s.n.m., y donde el día previo se registró una lluvia de 11 mm (25 Enero de 2018). La ubicación de las muestras se muestra en la figura 5.8.

Las muestras del 3 de Julio de 2018 presentan patrones similares a los anteriormente descritos sin anomalías destacadas. Las relaciones de La_N/Yb_N varían entre 0,58 y 4,18 para las muestras de agua subterránea, siendo la misma de 0,52 para la muestra de agua superficial del canal y 2,32 para la muestra del Río de la Plata. Así, según las relaciones de La_N/Yb_N , algunas muestras subterráneas sin una distribución en particular (M2, M3 y M6) y la del Río de la Plata presentan un fuerte enriquecimiento en ETRL respecto de ETRP (Tabla 5.4). La muestra tomada en las inmediaciones del pasivo ambiental (M4), al igual que en los dos gráficos anteriores presenta las mayores concentraciones de ETR respecto las demás muestras (Fig. 5.14). Como en los casos previos, la concentración de ETR en la mayoría de las muestras, excepto una muestra ubicada aguas abajo del pasivo respecto del canal (M2) y Río de la Plata en este caso, son mayores que las concentraciones medidas en el Río Paraná. Bajo estas condiciones hidrológicas, la muestra de agua superficial del canal presenta un patrón similar a los que presenta el agua del Río de la Plata, aunque registrando mayores concentraciones.

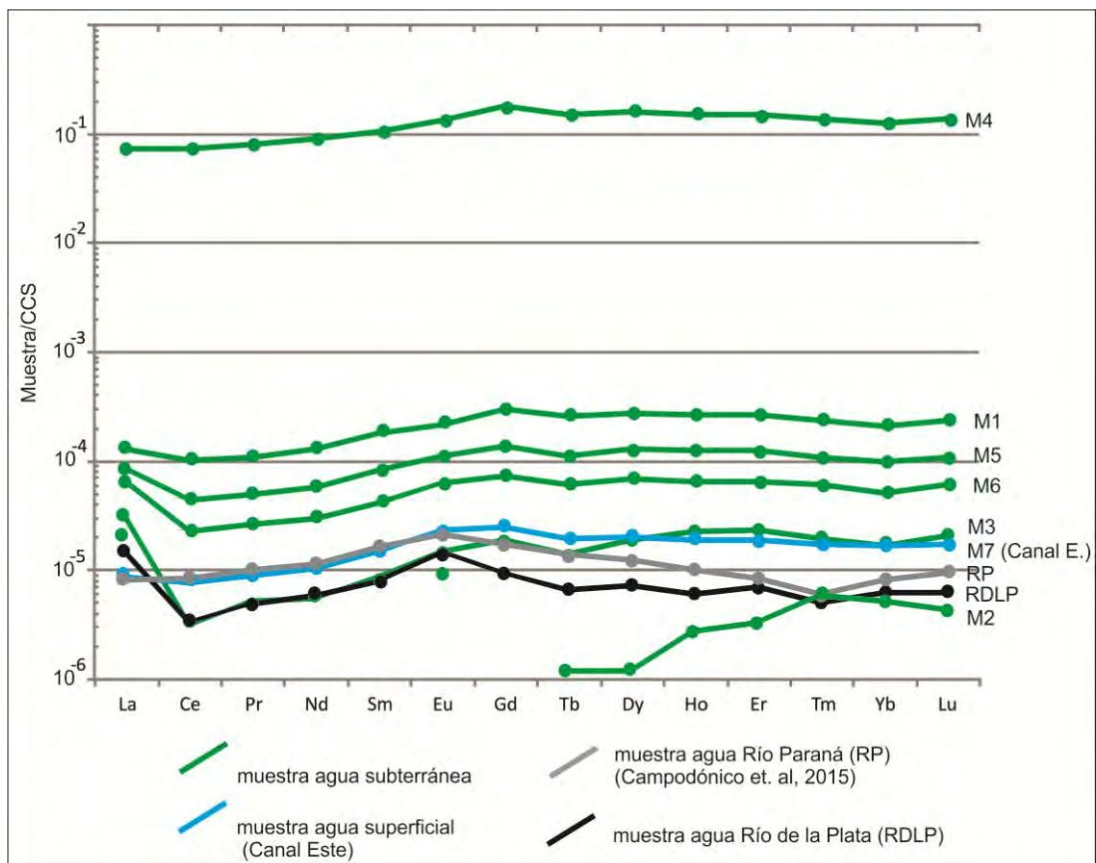


Figura 5.14: Diagrama multielemental normalizado a corteza continental superior (McLennan, 2001), para aguas superficiales, subterráneas y efluente, con pleamar de 2,38 m s.n.m. y sin efecto de eventos de precipitaciones (3 Julio de 2018). La ubicación de las muestras se muestra en la figura 5.8.

5.7. Isótopos estables del agua y su relación con elementos mayoritarios

Los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y de iones mayoritarios determinados en las muestras de agua subterránea, agua superficial del Canal Este y efluente en el sector del pasivo ambiental tomada en Enero de 2018 se indican en la Tabla 5.2. Los valores medidos en el agua superficial del canal fueron $-2,20\text{‰}$ y $-13,5\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ respectivamente. Las muestras de agua subterránea, presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, los cuales varían entre $-3,80\text{‰}$ y $-6,20\text{‰}$ y entre $-19,0\text{‰}$ y $-34,0\text{‰}$ respectivamente. La muestra del efluente presentó un valor de $-4,40\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ y de $-23,5\text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$. En la Fig. 5.15 se observa la firma isotópica de las muestras de agua superficial, subterránea y efluente. La mayoría de las muestras de agua subterránea se ubican en torno a la línea meteórica local (LML), definida como $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 14$ (Dapeña y Panarello, 2004), lo cual confirma que éstas reciben aportes principalmente de las precipitaciones. Por el contrario, una muestra de agua subterránea, la muestra de agua superficial del Canal Este y la muestra del efluente, se desvían de la línea meteórica local, mostrando un enriquecimiento isotópico, ubicándose las mismas cercanas a la línea de evaporación (Fig. 5.15 a).

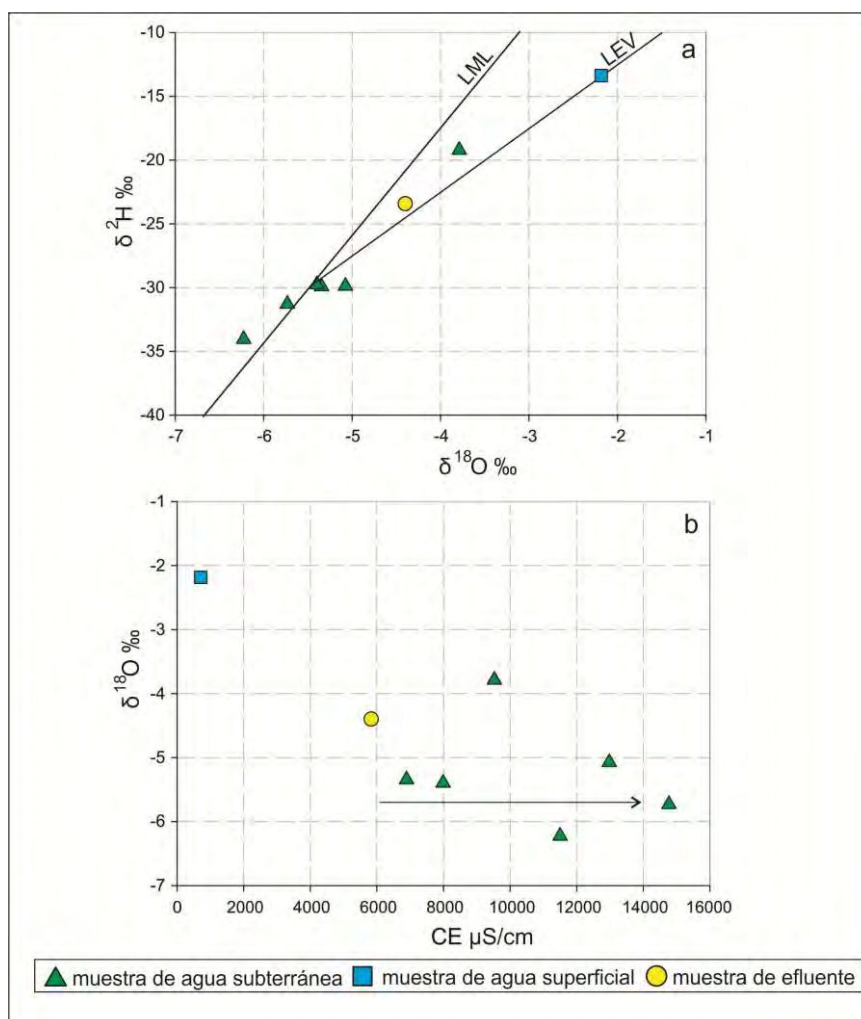


Figura 5.15: a) Relación de $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, b) Relación de $\delta^{18}\text{O}$ vs. conductividad eléctrica (CE). La flecha es indicativa de tendencia de disolución/alteración mineral. LML: Línea Meteorica Local, LEV: Línea Evaporación. Muestreo realizado el 10 de Enero 2018 en el sector ocupado por la antigua industria de ácido sulfúrico en el sector del Canal Este.

En el gráfico de relación $\delta^{18}\text{O}$ vs. CE, se observa que las muestras de agua subterránea muestran una tendencia de aumento de CE, la cual se produce sin variaciones en el contenido isotópico (Fig. 5.15 b), lo que indicaría procesos de disolución - alteración de los minerales en el sedimento.

Debido a que el ión SO_4^{2-} domina la composición química de las aguas en este sector, el aumento de la CE en las mismas está asociado a incrementos de este ión (Fig. 5.16 a). Este comportamiento sugiere el aporte de este ión a partir de la disolución o alteración de minerales de azufre diseminados en el sedimento. Esta influencia no es tan notable en el agua superficial del Canal Este la cual presenta los menores valores de salinidad y bajos contenidos en sulfato.

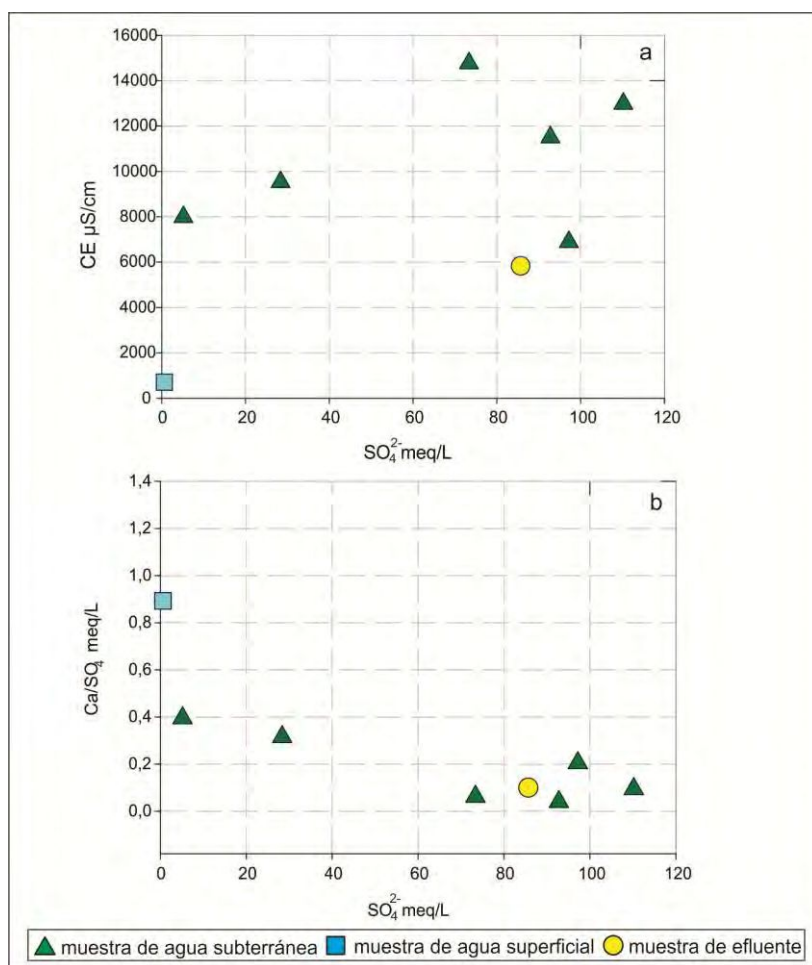


Figura 5.16: a) Relación de CE frente a SO₄²⁻. b) Relación Ca²⁺/SO₄²⁻ vs SO₄²⁻. Muestreo realizado el 10 de Enero 2018.

El yeso ha sido tradicionalmente asociado al aporte de iones SO₄²⁻ en las aguas naturales. Sin embargo, en el área de estudio los valores de la relación iónica Ca²⁺/SO₄²⁻ son menores a 1 en todas las muestras analizadas (Fig. 5.16 b), lo cual sugiere el aporte de iones SO₄²⁻ asociados a otras fuentes presentes en el pasivo.

5.8. Residuos industriales como fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas

Los resultados presentados en este apartado corresponden a dos muestreos realizados en Septiembre de 2016 entre los cuales ocurrió un evento de lluvias de 29 mm. El primer muestreo (02/09/2016) se utilizó para evaluar la composición del agua en condiciones de nivel base y el segundo (09/09/2016) para evaluar los efectos de dilución o lavado de residuos después de los eventos de lluvias.

En el muestreo realizado el 2 de Septiembre de 2016, antes del evento de lluvia, el agua superficial en el Canal Este mostró un valor de pH de 6,8, con una CE

de 792 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Además, en el efluente se determinó una CE de 17590 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y pH ácido (pH 5,0). Las muestras de agua subterránea tomadas en la proximidad del canal y del pasivo ambiental presentaron valores de pH entre 3,4 y 7,6 y valores de CE entre 5410 y 14890 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.2).

Las mayores concentraciones iónicas medidas en el agua superficial del canal fueron las de Na^+ y HCO_3^- , presentando la misma un contenido de SO_4^{2-} de 109 mg/L, mientras que en el efluente dominaron los iones Na^+ y Cl^- , presentando valores de SO_4^{2-} de 2043 mg/L (Fig. 5.17). La composición química mayoritaria de las muestras de agua subterránea ubicadas aguas abajo del pasivo respecto al canal (M1, M2 y M3), está dominada por los iones Na^+ y SO_4^{2-} , con concentraciones subordinadas de Mg^{2+} (Tabla 5.2). La muestra ubicada en las inmediaciones del pasivo (M4) está dominada por los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} . Por el contrario, en las muestras subterráneas ubicadas aguas arriba del pasivo respecto al canal (M5 y M6; Fig. 5.17), los iones dominantes son Na^+ y HCO_3^- y las concentraciones de SO_4^{2-} son bajas (422 y 1825 mg/L) en relación al resto de las muestras de agua subterránea (contenidos de SO_4^{2-} entre 1880 y 4677 mg/L).

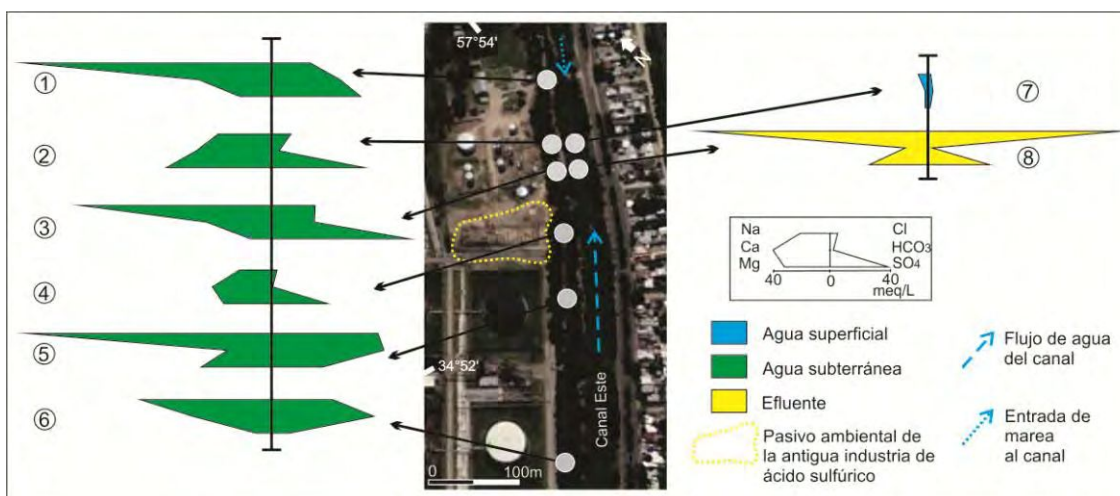


Figura 5.17: Variación espacial de la composición química mayoritaria del agua superficial, subterránea y del efluente en las cercanías de la antigua industria de ácido sulfúrico en el sector del Canal Este (muestreo del 02/09/2016).

Luego de producirse un evento de lluvias, el pH del agua del Canal del Este disminuye, y al mismo tiempo se produce un incremento notable de la CE. Esto pudo observarse en el muestreo del 9 de Septiembre de 2016, cuando se registraron valores de pH de 3,5 y CE de 6840 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Por su parte, el efluente proveniente del pasivo ambiental también presenta valores de pH ácido (pH 3,3) y una CE de 3590

$\mu\text{S}/\text{cm}$. Las muestras de agua subterránea presentan valores de pH entre 4,0 y 7,5, y de CE que varía entre 7830 y 15230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabla 5.2).

Luego del evento de lluvia, la composición química mayoritaria del agua superficial del Canal Este pasó a estar dominada por los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} con Ca^{2+} subordinado y un contenido de SO_4^{2-} de 5034 mg/L, mientras que en el efluente la composición química mayoritaria no presentó grandes cambios en relación con lo determinado en el muestreo previo, aunque se observaron contenidos mucho menores de SO_4^{2-} , presentando un valor de 714 mg/L (Tabla 5.2; Fig. 5.18). Como en el caso anterior, la composición química mayoritaria de las muestras de agua subterránea ubicadas aguas abajo del pasivo respecto al canal (M1, M2 y M3), está dominada por los iones Na^+ y SO_4^{2-} , y con concentraciones subordinadas de Ca^{2+} (Tabla 5.2). La muestra ubicada en las inmediaciones del pasivo (M4) está dominada por los iones Mg^{2+} y SO_4^{2-} . Por el contrario, en las muestras subterráneas ubicadas aguas arriba del pasivo respecto al canal (M5 y M6; Fig. 5.18), los iones dominantes son Na^+ y HCO_3^- y las concentraciones de SO_4^{2-} son bajas (549 y 1880 mg/L) en relación al resto de las muestras de agua subterránea (contenidos de SO_4^{2-} entre 2542 y 4578 mg/L).

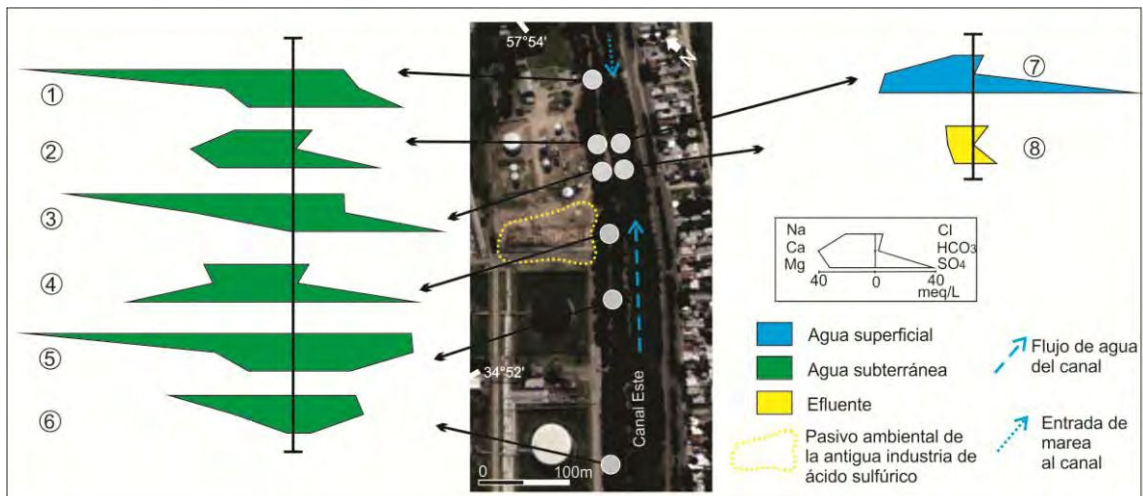


Figura 5.18: Variación espacial de la composición química mayoritaria del agua superficial, subterránea y del efluente en las cercanías de la antigua industria de ácido sulfúrico en el sector del Canal Este (muestreo del 09/09/2016).

El aumento del contenido iónico en el agua del canal producido después de un evento de lluvias responde a un proceso típico de lavado y arrastre hacia el canal de los elementos asociados a las fracciones más lábiles presentes en los residuos del pasivo ambiental. Es notorio sin embargo, que el efluente proveniente de ese sector de la fábrica esté más diluido en relación a los contenidos determinados en otros muestreos. Esto quizás se deba a la mezcla del efluente con el agua de lluvia en el

sistema de drenajes pluviales de este sector del Polo Petroquímico. Si bien al Canal Este puede ingresar el flujo mareal desde el Río de la Plata, esta influencia no fue considerada en el análisis de los datos debido a que entre los dos muestreos efectuados las cotas de las pleamares fueron inferiores a la del drenaje del canal (pleamares inferiores a 1,96 m s.n.m.).

Por su parte, las lluvias parecen no influir en la composición química de las aguas subterráneas, dado que no se han observado cambios significativos en los dos momentos analizados, salvo en sectores más cercanos al pasivo ambiental (M4), donde se han determinado valores de pH mayores y un aumento en la conductividad eléctrica respecto a las demás muestras de agua subterránea luego del evento de precipitaciones (Tabla 5.2, Fig. 5.18). Esto es consistente con el análisis de niveles previamente realizado donde la infiltración de agua de lluvia hacia el acuífero sólo se registra cuando las precipitaciones son cercanas a 45 mm (sección 5.5).

Por otro lado, del análisis de la composición mayoritaria del agua en el acuífero semiconfinado se desprende que en el sector del Canal Este, cerca de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, el contenido de SO_4^{2-} aumenta considerablemente respecto a las demás muestras. Esto se observa en el punto de muestreo (P5) en el acuífero semiconfinado, tanto para el muestreo de Junio de 2015 como para Septiembre de 2016 (ver Capítulo 3, Tabla 3.1). Se demuestra así que los residuos de la antigua industria de ácido sulfúrico, que fueron abandonados hace medio siglo, siguen siendo una fuente de contaminación del agua subterránea, llegando la misma hasta el acuífero semiconfinado más profundo.

5.9. Composición química de los sedimentos en el sector de la antigua industria de ácido sulfúrico

La composición química del agua subterránea está controlada por las reacciones que ocurren durante la interacción de la misma con los sedimentos con los que se encuentra en contacto. En este apartado se describe la composición química y mineralógica de los sedimentos acumulados en el sector del Polo Petroquímico aledaño al Canal Este, en las inmediaciones de la antigua industria de ácido sulfúrico (Fig. 5.19 a).

Las muestras de sedimento fueron recolectadas de una perforación de 185 cm de profundidad realizada en el suelo cubierto por los residuos del pasivo ambiental, ubicado en uno de los márgenes del Canal Este, y además se extrajeron muestras de

un testigo de 66 cm de profundidad dentro del cauce del Canal Este (Fig. 5.19 b). En la perforación se recolectó un total de 8 muestras en profundidad y del testigo del cauce del canal se obtuvieron 2 muestras, una superficial y otra profunda.

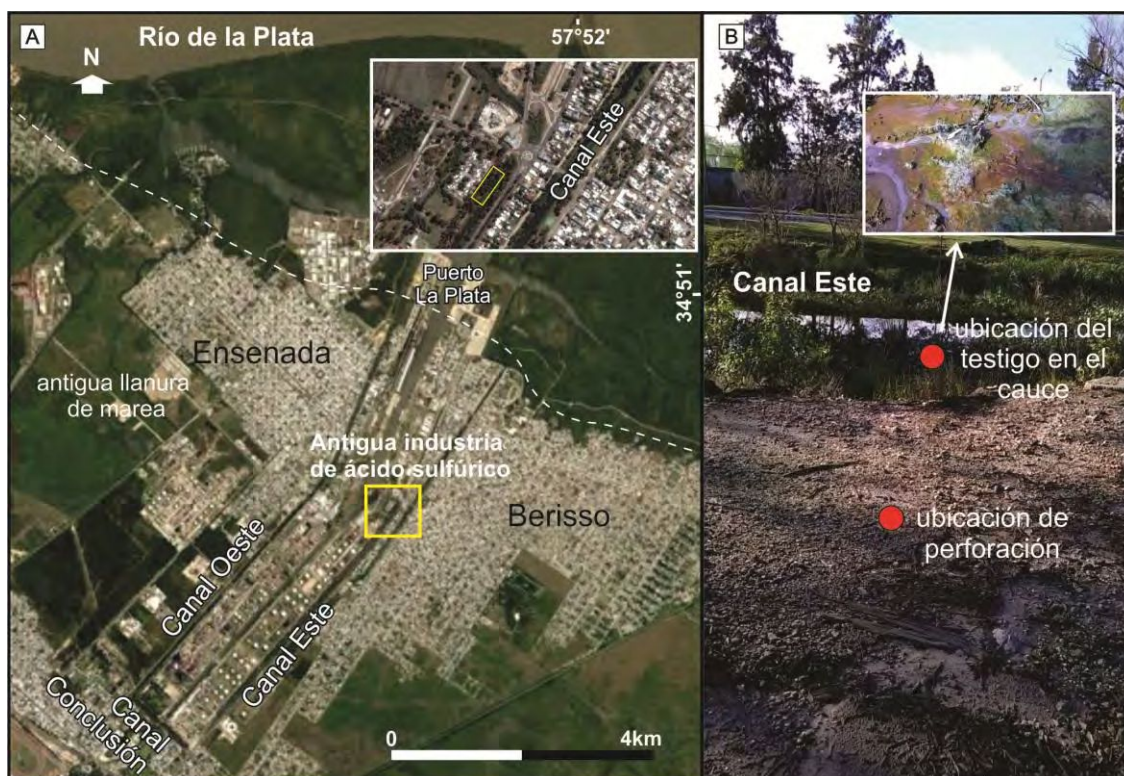


Figura 5.19: a) Área de estudio y detalle del sector de muestreo de sedimentos en el Canal Este; b) Ubicación de la perforación y del testigo obtenido en un sector del cauce que se muestra en detalle.

Los sedimentos de la perforación (Fig. 5.19 b) consisten en su mayor parte en material loessico mezclado con los residuos dispuestos en el suelo. Estos últimos están compuestos principalmente por fragmentos de azufre nativo, a los que acompañan escombros de construcción, probablemente procedentes de la demolición de la antigua industria de ácido sulfúrico. Por otro lado, el testigo obtenido del cauce del Canal Este (Fig. 5.19 b) se compone de sedimentos limo - arcillosos y restos vegetales.

5.9.1 Parámetros fisicoquímicos y contenido de metales

La composición química de las muestras de sedimento recolectadas en la perforación y en el testigo del cauce del Canal Este se presenta en la Tabla 5.5, mientras que la variación en profundidad de las concentraciones de algunos metales (Fe, Mn, As, Cr, Pb, Cu, S, P y Zn) y del pH en pasta se muestran en la Figura 5.20.

Tabla 5.5: Análisis químico de los sedimentos acumulados hasta los 185 cm de profundidad en el margen del Canal Este y hasta los 66 cm de profundidad en el cauce del canal.

	Prof. (cm)	pH en pasta	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	S	P ₂ O ₅	Mn	As	Cr	Pb	Cu	Zn
			%											mg/kg				
Perforación	15	2,1	63,33	2,67	0,42	0,10	2,04	0,40	0,75	0,22	4,37	0,02	66	1,4	10	96,9	5,2	76,0
	25	2,5	73,33	3,44	0,70	0,12	2,72	0,55	0,91	0,30	2,75	0,02	87	1,0	15	116,4	7,2	69,0
	51	2,9	63,45	9,54	5,40	0,39	2,7	1,81	2,56	3,65	2,70	0,12	138	8,2	21	25,0	15,5	18,6
	80	3,2	56,13	12,31	7,84	0,68	2,64	1,92	2,61	5,16	2,67	0,13	190	8,0	30	18,0	46,4	46,6
	120	3,4	55,47	14,49	7,63	1,09	2,27	2,05	2,03	4,84	1,90	0,17	278	6,1	41	17,7	83,5	85,9
	148	3,7	56,48	16,00	5,19	1,05	2,15	1,95	2,16	3,43	1,20	0,12	296	6,3	51	18,7	34,3	79,7
	163	3,6	55,02	16,22	5,26	1,11	1,32	1,32	2,08	3,46	1,11	0,16	333	6,1	49	20,9	33,2	100,5
185	3,4	42,66	15,44	6,39	1,30	1,26	0,80	1,72	4,15	4,37	0,09	411	5,7	39	27,2	33,0	80,4	
Testigo	36	3,2	70,13	8,12	3,02	0,46	1,35	1,02	1,59	1,94	1,27	0,09	194	8,1	26	69,7	22,7	28,8
	66	3,2	53,98	13,01	3,81	0,74	1,31	1,30	2,01	2,36	2,05	0,09	383	10,4	55	43,5	69,0	57,7

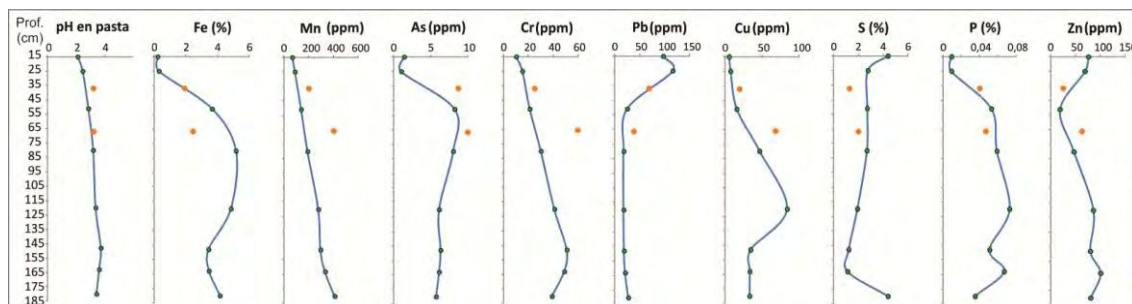


Figura 5.20: Variación de las concentraciones de algunos elementos seleccionados y del pH en profundidad en sedimentos del margen del canal impactados por los residuos industriales (línea azul) y en sedimentos acumulados en el cauce del Canal Este (puntos naranjas).

El pH en pasta de los sedimentos del margen del canal es muy ácido en todo el rango de profundidad analizado, variando entre 2,1 y 3,7. En general, los valores de pH más bajos se determinaron en los sedimentos superficiales, y por el contrario, en los sedimentos más profundos el pH aumenta, llegando a un valor máximo de 3,7 (Fig. 5.20, Tabla 5.5). En los sedimentos del cauce, los valores de pH son también muy ácidos (pH = 3,2), pero a diferencia de lo que ocurre en las márgenes, el pH permanece constante en los primeros 66 cm de profundidad (Fig. 5.20; Tabla 5.5).

Los metales en el perfil de la perforación son en orden decreciente de abundancia, Mn, Zn, Pb, Cr, Cu y As con valores máximos de 411,0, 100,50, 116,36, 51,0, 83,50 y 8,20 mg/kg respectivamente (Fig. 5.20, Tabla 5.5). En general, los contenidos de Mn, Zn, Cr y Cu aumentan con la profundidad, sin embargo, los de Cr y Cu disminuyen en los últimos centímetros del perfil. El As presenta bajos contenidos en el sector más superficial y aumenta abruptamente alrededor de los 55 cm, manteniéndose constante en profundidad. A la inversa, el Pb presenta mayores contenidos en el sector superficial y disminuye hacia los 55 cm, siendo constante en profundidad. El Fe y S son los elementos que se presentan en mayor concentración, siendo los valores máximos 5,16% y 4,37% respectivamente y ambos aumentan en profundidad.

Al igual que en el perfil, en los sedimentos de cauce los metales más abundantes son Mn, Pb, Cu, Zn, Cr y As con valores máximos de 383,0, 69,67, 69,0, 57,70, 55,0 y 10,40 mg/kg respectivamente (Fig. 5.20, Tabla 5.5). Los elementos mencionados excepto Pb aumentan con la profundidad en el testigo. El Fe y S son los elementos que se presentan en mayor concentración con valores máximos de 2,36% y 2,05% respectivamente y ambos aumentan en profundidad.

Con la finalidad de evaluar la existencia de algún grado de contaminación antrópica en estos sedimentos, se calcularon los Índices de Geoacumulación (ver Capítulo 2, sección 2.6.2; Tabla 5.6). Para tal fin, se tomaron como valores de fondo las concentraciones respectivas determinadas en la Corteza Continental Superior (CCS).

Tabla 5.6: Igeo calculados en los sedimentos recolectados en el área de antigua industria de ácido sulfúrico.

	Prof. (cm)	Igeo As	Igeo Pb	Igeo S	Igeo Cr	Igeo Cu	Igeo Zn	Igeo Fe
Perforación	15	-0,7	1,9	5,6	-3,6	-2,9	-0,5	-4,6
	25	-1,2	2,2	4,9	-3,1	-2,4	-0,6	-4,1
	51	1,9	0,0	1,5	-2,6	-1,3	-2,5	-0,5
	80	1,8	-0,5	1,5	-2,1	0,3	-1,2	0,0
	120	1,4	-0,5	1,0	-1,6	1,2	-0,3	-0,1
	148	1,5	-0,4	0,4	-1,3	-0,1	-0,4	-0,6
	163	1,4	-0,3	0,3	-1,3	-0,2	-0,1	-0,6
	185	1,3	0,1	2,2	-1,7	-0,2	-0,4	-0,3
Testigo (cauce)	36	1,8	1,5	3,8	-2,3	-0,7	-1,9	-1,4
	66	2,2	0,8	4,5	-1,2	0,9	-0,9	-1,2

El S muestra los mayores valores de Igeo principalmente en los sedimentos más superficiales de la perforación (clase 6; $5 < I_{geo}$: suelos extremadamente contaminados, ver Capítulo 2, Tabla 2.1), mientras que en profundidad los valores son menores y permiten clasificar estos sedimentos como de clase 2 ($1 < I_{geo} < 2$) y clase 1 ($0 < I_{geo} < 1$), indicando sedimentos de moderadamente contaminado a no contaminado. En el cauce del canal, los valores de Igeo calculados para las concentraciones de S corresponden, en la parte superficial del testigo, a la clase 4 ($3 < I_{geo} < 4$) y clase 5 en profundidad ($4 < I_{geo} < 5$) indicando la presencia de sedimentos fuertemente a extremadamente contaminados (Tabla 5.6).

Los valores de Igeo calculados para el Pb corresponden a la clase 2 y 3 ($1 < I_{geo} < 2$ y $2 < I_{geo} < 3$) en los sedimentos más superficiales, siendo los mismos de

moderado a fuertemente contaminados y, a la clase 0 ($I_{geo} < 0$) en los sedimentos más profundos de la perforación mostrando que los mismos se encuentran prácticamente no contaminados. En el cauce del canal los valores corresponden a la clase 2, mostrando sedimentos moderadamente contaminados (Tabla 5.6). Los valores de I_{geo} en As corresponden a la clase 0 en los sedimentos superficiales de la perforación, pasando a la clase 2 en profundidad indicando sedimentos moderadamente contaminados, situación que también se presenta en los sedimentos del cauce del canal.

El Cu muestra valores de I_{geo} correspondientes a la clase 0 en la mayoría de los sedimentos analizados, aunque pasa a la clase 1 y 2 en los sedimentos de la perforación comprendidos entre 80 y 120 cm de profundidad y en los sedimentos más profundos del cauce del canal, mostrando sedimentos no contaminados a moderadamente contaminados. Por otro lado, para los elementos Cr, Zn y Fe, tanto para los sedimentos de la perforación como del testigo analizados y en todas las profundidades evaluadas, los valores de I_{geo} están por debajo de 0, lo que significa que, según la clasificación, los sedimentos prácticamente no están contaminados (Tabla 5.6).

5.9.2. Elementos de Tierras Raras

En la Tabla 5.7 se presenta la concentración de ETR y algunas relaciones elementales para los sedimentos del margen y del cauce del Canal Este, como así también para sedimentos loessicos y sedimentos suspendidos del Río Paraná. Dado que éstos dos últimos son las principales fuentes de aporte de sedimentos y solutos al área de estudio, las mismas fueron las consideradas al momento de analizar los gráficos de ETR.

En la Figura 5.21 se muestran los patrones de distribución de ETR promedio, máximo y mínimo de los sedimentos del sector estudiado normalizados a la CCS (McLennan, 2001). Las muestras presentan valores de La_N/Yb_N promedio de 1,21 y 1,44 en el margen y el cauce del Canal Este respectivamente, que reflejan un ligero enriquecimiento de ETR livianos (ETRL) frente a los ETR pesados (ETRP). Los valores de la anomalía de Eu ($(Eu/Eu^*)_N$ promedio) son 1,27 y 1,47 para cada uno de los sectores analizados (Tabla 5.7). Es posible observar además, que los patrones normalizados de los sedimentos del sector de estudio son disímiles a los sedimentos loessicos y a los sedimentos suspendidos del Río Paraná, los cuales a su vez, presentan mayores concentraciones de ETR (Figura 5.21).

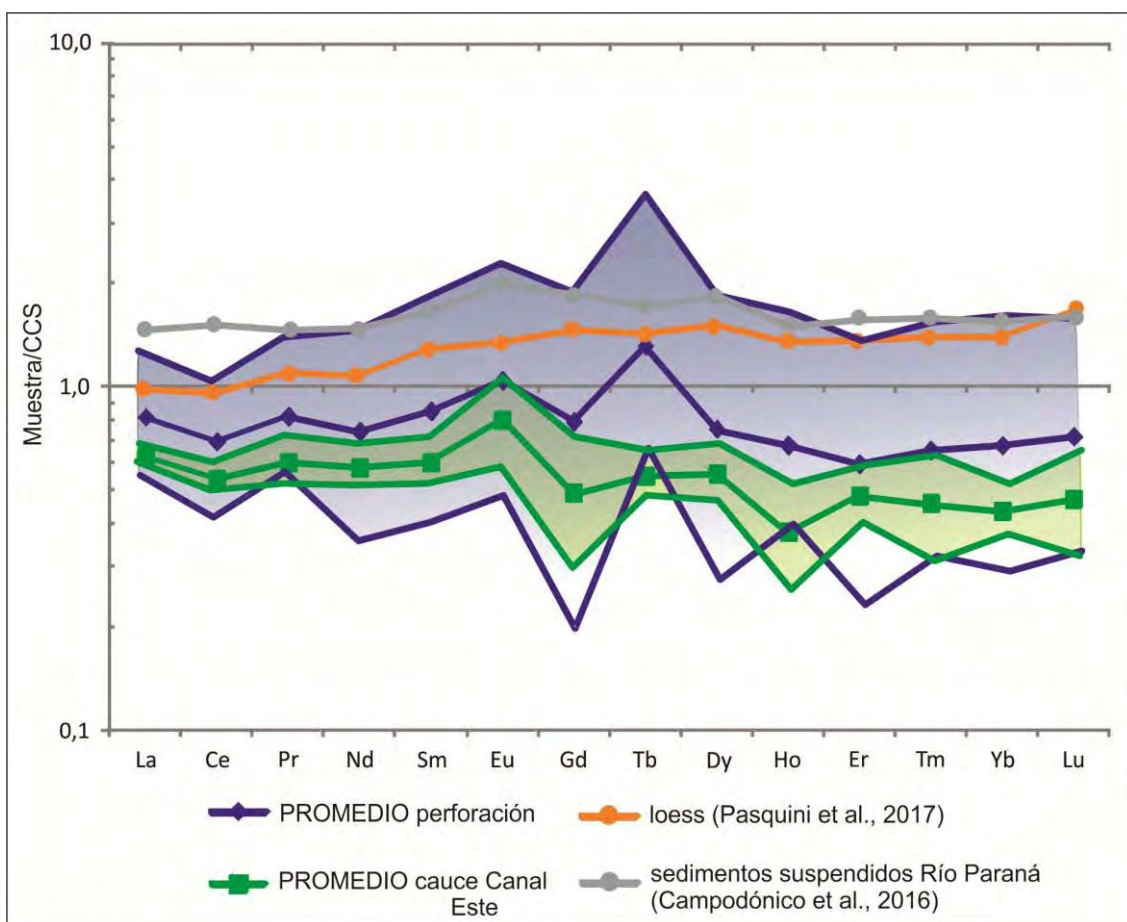


Figura 5.21: Distribución de ETR promedio normalizados a la CCS (McLennan, 2001) de los sedimentos del margen y del cauce del Canal Este. El sombreado azul corresponde al rango entre los valores máximos y mínimos para los sedimentos de la perforación y el sombreado verde al de los sedimentos de cauce del canal. Los patrones de loess y sedimentos suspendidos del Río Paraná se incluyen a modo de referencia.

Tabla 5.7: Concentraciones de Elementos de Tierras Raras (ETR) promedio en sedimentos del margen del canal extraídos de la perforación, en sedimentos de cauce del Canal Este y en sedimentos loessicos y sedimentos suspendidos (SS) del Río Paraná; \sum ETR, anomalías de Eu y Ce y relación La_N / Yb_N . Las anomalías de Eu y Ce se calcularon de la siguiente manera: $(Eu / Eu^*)_N = Eu / (Sm * Gd)^{0.5}$ y $(Ce / Ce^*)_N = Ce / (1/3Nd + 2/3La)$. (*) tomado de Pasquini et al., 2017; (**) tomado de Campodónico et al., 2016.

mg/kg																		
Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	\sum ETR	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Ce/Ce^*)_N$	La_N/Yb_N
Promedio	24,34	44,11	5,78	19,21	3,80	0,91	2,99	0,84	2,63	0,54	1,36	0,21	1,48	0,23	108,41	1,27	0,88	1,21
Perforación																		
Promedio																		
Testigo (cauce)	18,70	34,21	4,25	15,05	2,70	0,70	1,85	0,35	1,95	0,30	1,10	0,15	0,95	0,15	82,41	1,47	0,88	1,44
Sedimento Loess (*)	29,30	61,30	7,79	27,90	5,80	1,18	5,54	0,91	5,28	1,08	3,12	0,46	3,05	0,53	153,24	0,98	0,95	0,70
SS Río Paraná (**)	43,60	96,30	10,40	38,20	7,40	1,74	7,00	1,10	6,40	1,20	3,60	0,52	3,40	0,51	221,37	1,14	1,03	0,94

5.9.3. Composición mineralógica de los sedimentos

Dentro del área de la antigua fábrica de ácido sulfúrico y sector circundante (Fig. 5.22 a y b), los sedimentos superficiales presentan abundantes granos de azufre nativo, que se reconocen hasta los 12 cm de profundidad (Fig 5.22 c y d).

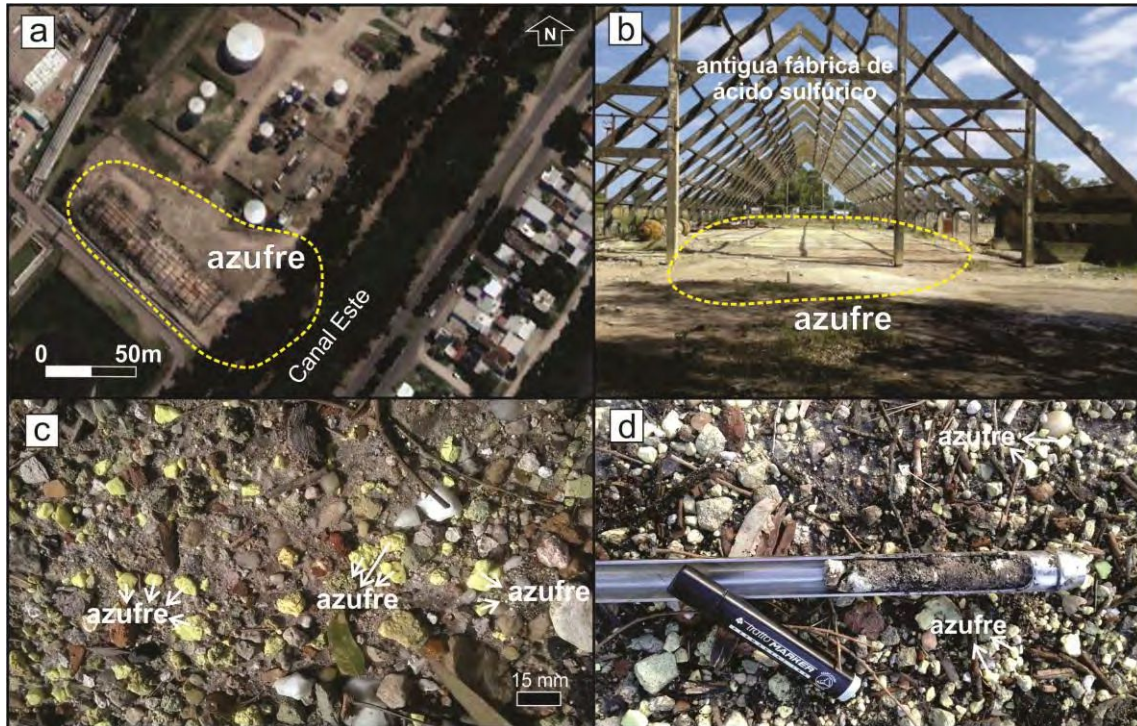


Figura 5.22: a) Ubicación de la estructura de la antigua fábrica de ácido sulfúrico en las inmediaciones del Canal Este, b) Estructura de la fábrica de ácido sulfúrico abandonada y residuos dispersos en la superficie, c) y d) Granos de azufre diseminados en los sedimentos superficiales.

Los minerales identificados mediante difracción de rayos X en la fracción total de los sedimentos más superficiales del suelo son cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, anhidrita, jarosita, yeso, azufre, calcita y hematita (Fig. 5.23 a, b y c).

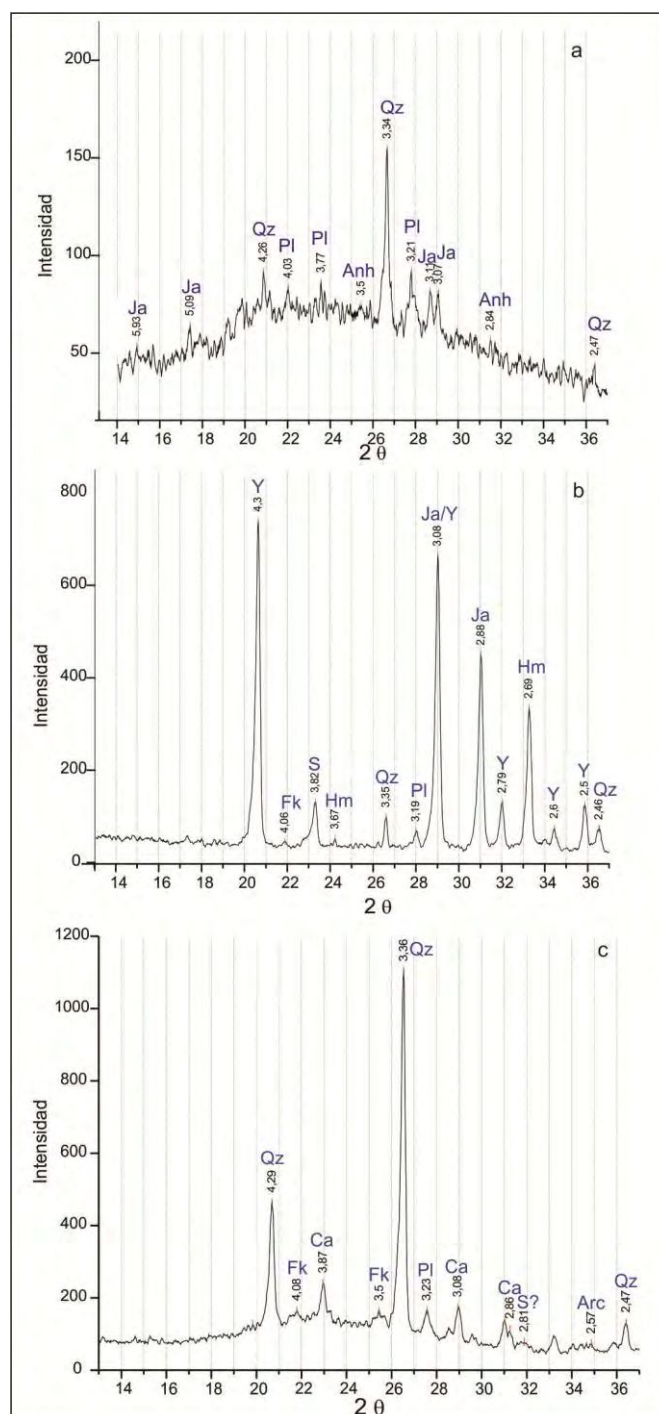


Figura 5.23: Difractogramas correspondientes a muestras de sedimento superficial extraídas entre el sector comprendido entre la fábrica de ácido sulfúrico y el Canal Este (a 10 cm de profundidad aproximadamente). Qz: cuarzo, Pl: plagioclasa, Fk: feldespato potásico, Anh: anhidrita, Ja: jarosita, Y: yeso, S: azufre, Hm: hematita, Ca: calcita, S: azufre, Arc: arcillas.

En el microscopio óptico los granos de azufre (S) se ven fracturados o presentan características de alteración mostrando pátinas en sus bordes (Fig. 5.24). A lo largo de las fracturas y bordes de los granos de azufre, se forma un mineral pardo, cuyo color y hábito (Fig. 5.24 a) permite suponer que se trata de jarosita (Ja), también identificada mediante DRX. Del mismo modo, cuando los granos de azufre están en

contacto con los óxi - hidróxidos de hierro (Ox), la jarosita, tiende a estar presente y formar una zona de transición entre los granos de azufre y los óxidos de hierro (Fig. 5.24 b), lo cual es frecuente en todos los cortes delgados analizados.

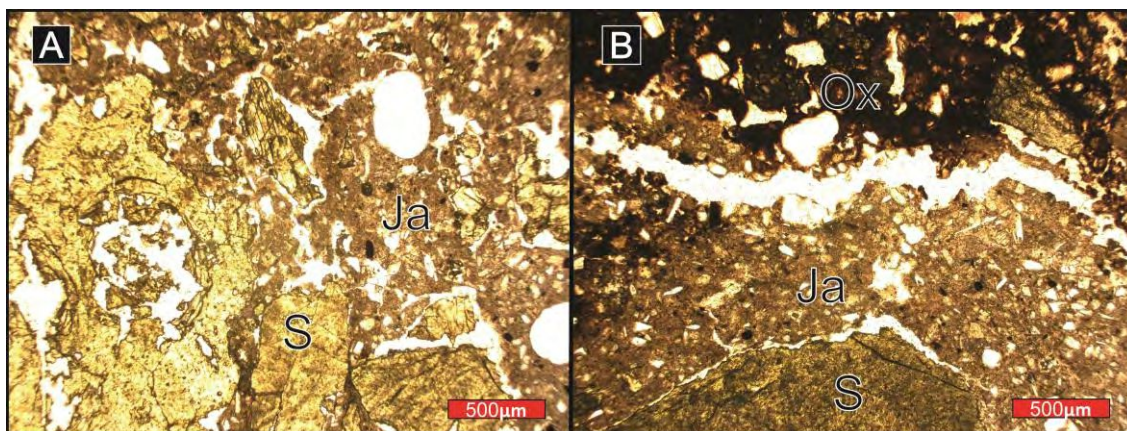


Figura 5.24: Fotografías de los cortes delgados observados a microscopio óptico en una muestra de sedimento superficial extraída entre el sector comprendido entre la fábrica de ácido sulfúrico y el Canal Este (a 10 cm de profundidad aproximadamente). S: azufre, Ja: jarosita, Ox: óxi - hidróxidos de hierro.

La presencia de las fases de alteración antes mencionadas, pudo corroborarse a partir de observaciones en el microscopio electrónico y el análisis multielemental de los granos (Fig. 5.25). La jarosita ($K Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6$) está presente formando agregados de pequeños cristales prismáticos alargados, que a veces alcanzan mayor tamaño con forma de tablillas (señalado como B, F y G en la Fig. 5.25). Cuando no se registran picos de K, las altas intensidades detectadas en Fe, S y O posiblemente indiquen la presencia de otros sulfatos u óxidos de hierro (Fig. 5.25 d). Cabe aclarar que la presencia de Au en los espectros es debido al metalizado realizado con este metal en las muestras para su análisis en el equipo de medición.

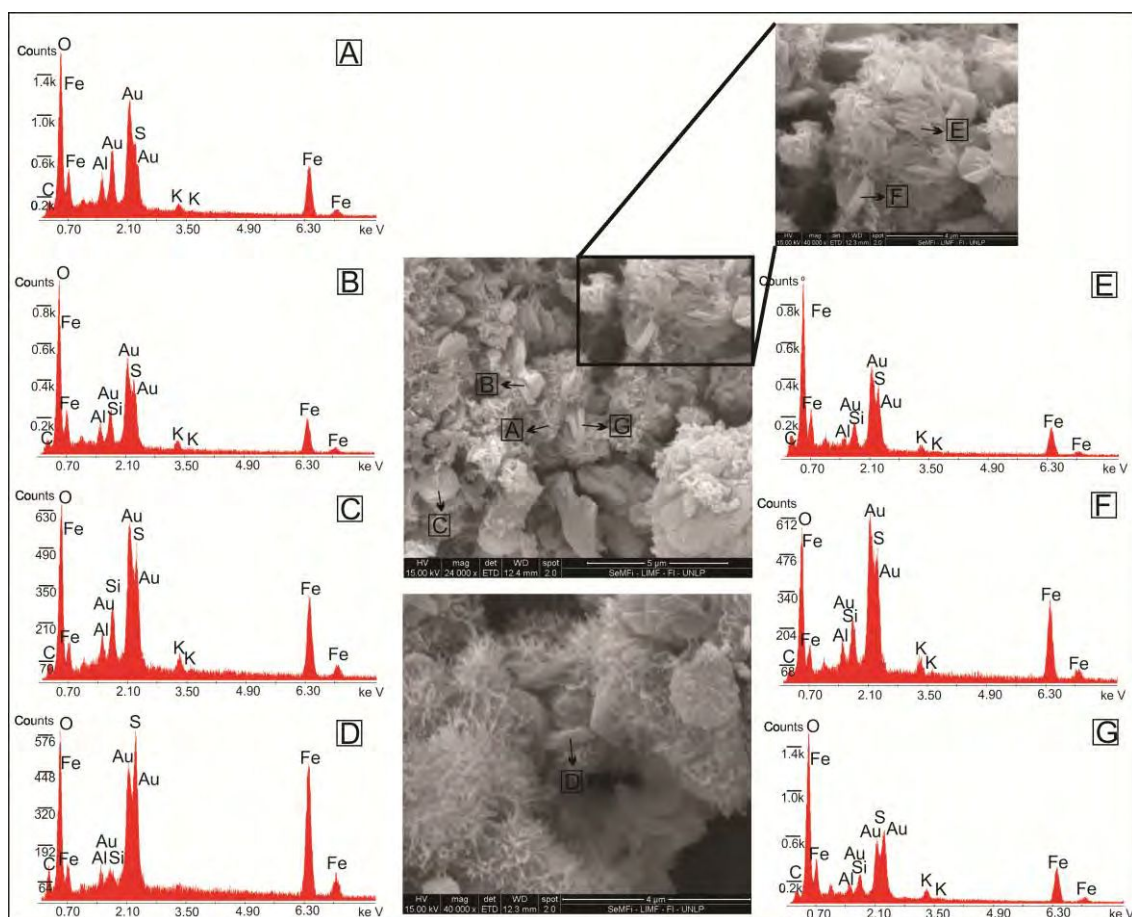


Figura 5.25: Imágenes MEB y espectros EDAX que muestran la presencia de jarosita y sulfatos u óxi - hidróxidos de Fe en los sedimentos impactados por los residuos de la planta de ácido sulfúrico.

5.10. Influencia de las modificaciones antrópicas en la relación agua superficial - agua subterránea y en la composición química de los sedimentos y del agua

El sector costero comprendido en los partidos de Berisso y Ensenada ha sido fuertemente modificado por el desarrollo socioeconómico. El análisis de cambios de uso de suelo en el tiempo permite reconocer el notable incremento del sector industrial, el cual fue acompañado por una importante expansión urbana adyacente. El establecimiento de industrias conlleva a un aumento de los potenciales focos de contaminación y, a su vez, el crecimiento urbano sin una regulación y control conduce a que, áreas ambientalmente sensibles como lo es la planicie costera del Río de la Plata sean ocupadas, lo que estaría poniendo en riesgo la calidad de vida y salud de sus habitantes. En el sector petroquímico, la expansión tanto industrial como urbana, acompañada de la elevación de la cota del terreno mediante relleno y la realización de canalizaciones, resultaron en fuertes cambios en la hidrodinámica superficial y subterránea así como también han alterado la composición química y mineralógica del

sustrato sedimentario. Como consecuencia, la química del agua subterránea en este sector fue modificada por la limitación de la interacción del agua subterránea con los flujos mareales, cambios en los componentes minerales que interactúan con el agua subterránea y el aporte de residuos y/o efluentes.

En las zonas donde la cota del terreno fue elevada casi 2 m por encima del nivel natural mediante el relleno con sedimentos loessicos para evitar inundaciones, la superficie freática se eleva generando un área local de recarga con un flujo subterráneo de descarga divergente hacia el Río de la Plata y hacia las áreas de antigua llanura intermareal actualmente ocupada por los bañados Maldonado y de Ensenada (Fig. 5.3). Por su parte, y a diferencia de lo que ocurre en el sector prístino, la relación entre niveles de agua superficial y subterránea evidencia que no existe una recarga del agua subterránea asociada al flujo mareal, sino que se debe a la infiltración del agua de lluvia, característica que se observa también en la composición isotópica. En general, la firma isotópica del agua acumulada en los canales del Polo Petroquímico revela contribuciones de la lluvia y del Río de la Plata, así como una evaporación debido a las bajas velocidades de flujo. En el Canal Conclusión, por ejemplo, la firma isotópica es la de las precipitaciones locales dado que este canal recibe las descargas de escorrentía pluvial de áreas urbanizadas cercanas. Además, en el Canal Este, las contribuciones de agua provienen de la lluvia así como también de los eventos de marea extraordinarios que provocan la entrada de agua del Río de la Plata en el canal. El agua almacenada en este canal es drenada lentamente debido al bajo gradiente hidráulico y, por lo tanto, permanece expuesta a evaporación como lo revela su firma isotópica. Si bien la relación entre los niveles de agua subterránea y el superficial sugiere que existe una descarga de agua subterránea en el canal, las diferencias en la composición química e isotópica entre las muestras de agua superficial y subterránea sugiere que esta debe ser escasa, lo cual estaría asociado a la compactación de los sedimentos.

La interacción del agua subterránea con los sedimentos mediante la disolución - alteración de minerales se evidencia en el aumento de CE sin variaciones en $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 5.5 b). La influencia del relleno loessico rico en carbonatos (Teruggi, 1957) probablemente condiciona la química dominada por los iones $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ y HCO_3^- del agua subterránea en algunos sectores del área de estudio. Asimismo, otros minerales pueden controlar la composición química del agua en este sector. La composición mineralógica del acuífero freático está dominada por silicatos y también abundan

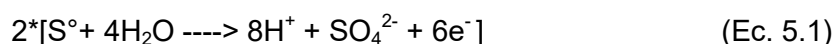
fragmentos de vidrio volcánico. La alteración de estas fases minerales, que conduce a la formación de minerales arcillosos y libera H_4SiO_4 , HCO_3^- y cationes alcalinos y alcalinotérreos al agua (Appelo y Postma, 2005), puede contribuir al aumento de solutos en el agua subterránea del sector. En el gráfico de $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ (Gaillardet et al., 1999; Clark, 2015), las muestras se agrupan en torno al campo indicativo de alteración de silicatos, con desvíos en algunas muestras hacia el campo de disolución de carbonatos verificando la disolución de estos minerales (Fig. 5.7). Asimismo, aumentos en SO_4^{2-} se registran en una muestra de agua subterránea freática localizada en el margen del Canal Este cercana a la antigua fábrica de ácido sulfúrico, cuyas elevadas concentraciones estarían asociadas a procesos de disolución - meteorización de los residuos de esta fábrica.

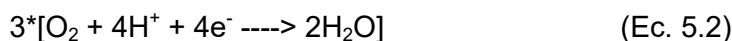
Asimismo, en las inmediaciones del sector petroquímico, las altas concentraciones de los elementos Cu, Cr, As, V, Mn y Zn determinadas en el agua se asociarían principalmente con fuentes puntuales de contaminación antrópica. En el agua del canal, los elementos Cu y Cr superan los valores máximos permitidos para asegurar la protección de la vida acuática en agua dulce superficial según los límites establecidos por la Ley Nacional N° 24051. Por otro lado, concentraciones elevadas de V y As fueron detectadas en el agua subterránea del área de estudio. La presencia de estos elementos en el agua está asociada a contaminantes geogénicos (Nicolli et al., 2012; Borgnino et al., 2013; García et al., 2014), los cuales son liberados al agua en condiciones de pH ligeramente alcalino (ver Tabla 5.1), durante la alteración de fragmentos de vidrio volcánico presentes en los sedimentos loessicos (Bia et al., 2015). Los óxi - hidróxidos de Fe, como la magnetita, ilmenita, goethita y hematita, y los óxidos de Mn pueden adsorber estos elementos o liberarlos por desorción (Smedley et al., 2000; Hasan et al., 2008; Reza et al., 2010; García et al., 2014). A un pH entre 7,3 y 8,6, el As puede derivar de la desorción de óxidos de Fe - Mn, proceso que ha sido estudiado en otros sectores donde el loess interactúa con el agua subterránea (Smedley et al., 2000). Cabe señalar que el proceso de desorción de As requiere un flujo lento de agua subterránea, lo cual ocurriría debido al bajo gradiente hidráulico que presenta el sector estudiado. Por otro lado, las mayores concentraciones de Mn, se presentan en el agua subterránea en el sector cercano al puerto suponiendo el vertido de efluentes como fuentes puntuales de contaminación. De esta manera, se muestra que la variación en la composición química y el contenido de elementos traza en el agua del Polo Petroquímico es, en parte, el resultado del conjunto de varias fuentes de contaminación.

Como consecuencia de las actividades industriales, muchos sectores urbanos han sido contaminados en diversas áreas del mundo (Dudka et al., 1996; Adger et al., 2005; Lotze et al., 2006; Halpern et al., 2008; Gallagher et al., 2008). En la zona de estudio, se determinó que un pasivo ambiental asociado a una antigua fábrica de ácido sulfúrico genera una contaminación del suelo y del agua. Los residuos que fueron abandonados en las inmediaciones de la antigua fábrica de ácido sulfúrico afectan gravemente al suelo en donde se encontraron abundantes fragmentos de azufre y yeso, de aproximadamente 15 mm de diámetro. En consonancia, los mayores valores de Igeo corresponden al elemento S presentando valores que, en los sedimentos superficiales del margen del canal, demuestran estar extremadamente contaminados, al igual que en el cauce del mismo donde los sedimentos están de fuerte a extremadamente contaminados. Por debajo de los residuos dispuestos sobre el suelo y en los sedimentos más profundos muestreados en la margen del canal, los sedimentos loessicos también registran valores de IGeo moderadamente contaminados respecto de As. A diferencia del S que proviene de los residuos industriales, el As se asocia a los minerales dispersos en el loess, los cuales naturalmente presentan concentraciones más altas que el valor promedio de la CCS.

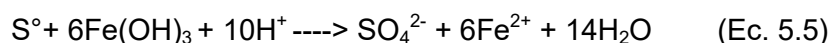
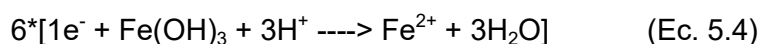
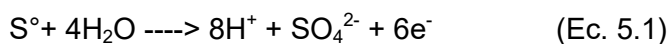
Este pasivo también afecta a la química del agua subterránea y superficial. Las muestras de agua subterránea registraron valores de pH más ácidos y mayor CE respecto al agua superficial. El aumento de CE en las muestras de agua subterránea, sin variaciones isotópicas indica la disolución - alteración de los minerales diseminados en el sedimento, destacándose entre los iones mayoritarios el aumento en el contenido de sulfatos. El estudio detallado de las fases minerales que están presentes en los sedimentos del suelo y las características fisicoquímicas del agua, permiten interpretar los procesos geoquímicos que tienen lugar en el suelo y que causan las altas concentraciones de sulfatos en el agua subterránea.

Dentro de la zona no saturada, se genera una reacción redox en la cual los granos de azufre, que entran en contacto con el agua de lluvia, se oxidan generando iones SO_4^{2-} (ecuación 5.1), mientras que el $\text{O}_{2(g)}$ disuelto en el agua se reduce (ecuación 5.2). La reacción redox total se muestra en la ecuación 5.3. De acuerdo con esta ecuación, la oxidación de los granos de S a expensas del oxígeno disuelto en el agua ocurre liberando protones en solución, lo que causa la acidificación del medio (ecuación 5.3).





Por otro lado, en condiciones anóxicas, los aceptores de electrones serían los óxidos de Fe identificados en los sedimentos, ya sea como granos individuales o pátinas de alteración recubriendo minerales primarios. En este caso la oxidación del S⁰ a sulfato (ecuación 5.1) ocurrirá junto con la reducción de los óxidos de Fe (III) a iones Fe²⁺ (ecuación 5.4). Esta reacción redox, también libera protones a la solución, lo que causa la acidificación del medio. Las reacciones del par redox que explican estos procesos dan lugar a la ecuación 5.5.



Además, los óxidos de hierro tienden a disolverse bajo condiciones de pH ácido, generando iones Fe³⁺ (ecuación 5.6) los cuales reaccionan con el SO₄²⁻, y en presencia de iones K⁺ presentes en el agua, dan lugar a la formación de jarosita (KFe₃(OH)₆(SO₄)₂), un mineral de muy baja solubilidad que se forma en condiciones de pH ácido (Bigham, 1994; Lin, 1997; Poch et al., 2009). Esta reacción se comprueba por medio de las observaciones realizadas con microscopio óptico, donde la jarosita se puede ver ocupando los espacios entre los granos de azufre y los óxidos de hierro (Fig. 5.24 a y b).



Las reacciones químicas que tienen lugar en los sedimentos y que causan las elevadas concentraciones de sulfato en el agua subterránea y la acidez del medio se muestran simplificadas en el esquema de la Fig. 5.26.

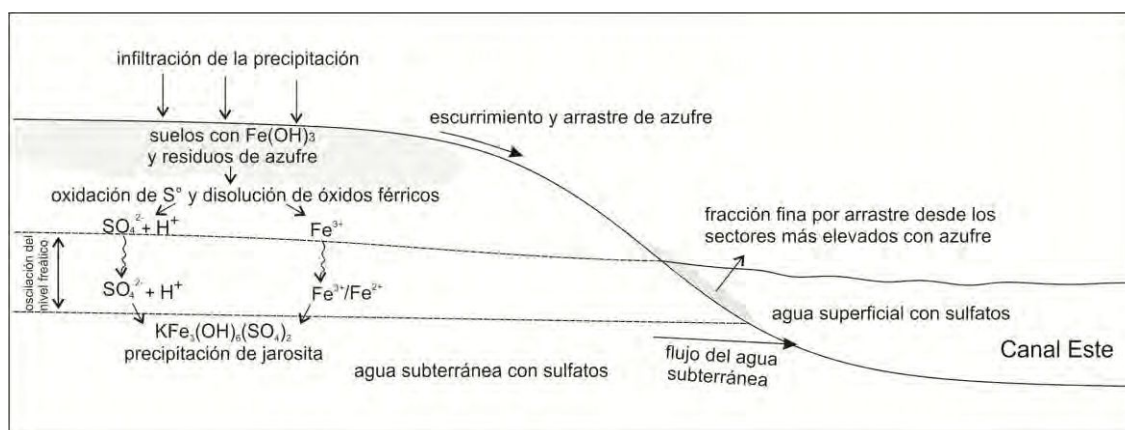


Figura 5.26: Diagrama esquemático de los procesos geoquímicos que ocurren en el suelo y que causan las elevadas concentraciones de sulfato en el agua subterránea.

Las elevadas concentraciones de iones sulfato medidas en el agua subterránea en las inmediaciones del pasivo ambiental, favorecen no sólo la precipitación de jarosita, sino también de yeso (Fig. 5.23) cuando la concentración de Ca^{2+} es lo suficientemente alta como para superar el producto de solubilidad de este mineral. Si bien la oxidación de S genera mucha acidez que es liberada a la solución, los valores de pH medidos en el agua subterránea son ligeramente alcalinos en algunos casos (Tabla 5.2), probablemente debido al efecto de neutralización que ejercen los carbonatos diseminados en los sedimentos loessicos (Teruggi, 1957) que rellenan el subsuelo del Polo Petroquímico. Con respecto al agua superficial, las mismas reacciones pueden ocurrir debido a que los granos de azufre pueden ser arrastrados por el escurrimiento superficial durante los eventos de lluvia. Depósitos de partículas de grano fino proveniente del arrastre desde los sectores más elevados, con altos porcentajes de azufre nativo, fueron identificados en las márgenes del Canal Este después de un evento de lluvia. Además, la descarga del agua subterránea hacia el canal puede proporcionar iones SO_4^{2-} y protones, que pueden reaccionar con los óxidos de hierro presentes en los sedimentos del canal (Fig. 5.26). Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, el flujo de descarga subterránea es escaso, por cuanto este proceso podría minimizarse. Cabe destacar que, a pesar de que los residuos industriales han sido depositados en el suelo por más de 50 años, el área afectada por la contaminación de sulfatos en el agua subterránea somera es escasa. La extensión espacial de la contaminación resultante es limitada debido a que el flujo de agua subterránea es extremadamente lento. Así, debido a las bajas velocidades del flujo de agua subterránea, se estima que el tiempo de tránsito es mayor que en el área pristina y que las reacciones propuestas no están limitadas por la cinética. Los altos contenidos de SO_4^{2-} registrados en el acuífero semiconfinado podrían ser debidos a la

infiltración desde el acuífero freático. Este es un proceso lento ya que la conexión entre los acuíferos está limitada por una capa acuitarda (ver Capítulo 3). La contaminación registrada también podría atribuirse a la explotación y monitoreo de perforaciones que se han hecho al acuífero semiconfinado en la zona industrial, en las cuales la cementación que separa a ambos acuíferos podría estar ausente. Bajo estas condiciones, el espacio anular es un conducto directo para la migración de contaminantes desde el acuífero freático hacia el acuífero semiconfinado. Por otro lado, el análisis de las concentraciones de los iones antes y después de un evento de lluvia, mostró diferentes comportamientos en los contenidos iónicos del agua superficial y subterránea freática. En relación al agua superficial, la muestra tomada en Canal Este después de la lluvia presenta un mayor contenido iónico debido al arrastre de los residuos hacia el canal. Por otro lado, la muestra de agua del efluente tomada después del evento de lluvia presenta menor contenido iónico, que podría deberse a la dilución con el agua de lluvia en el sistema de drenajes pluviales. En las muestras de agua subterránea freática, en general, no hubo cambios significativos en la composición debido al escaso volumen de agua de lluvia infiltrado hacia el acuífero.

Los suelos sulfato - ácidos asociados a la formación de jarosita y la presencia de altas concentraciones de SO_4^{2-} en aguas subterráneas son comunes tanto en ambientes naturales como en áreas de residuos mineros (Jennings et al., 2000; Ludwig et al., 2001; Devasahayam, 2006; Nieva et al., 2016; Idaszkin et al., 2017; Lecomte et al., 2017; Nieva et al., 2018; Nieva et al., 2019). La oxidación de S^0 o minerales que contengan S^{2-} (principalmente pirita) en ambientes superficiales exógenos, genera altas concentraciones de sulfatos en el agua. Problemas de contaminación similares fueron registrados en otros sitios semejantes (Lin y Qvarfort, 1996; Lin, 1997; Yang et al., 2009), lo que significa que las actividades industriales han dado lugar a paisajes urbanos contaminados en muchas zonas del mundo. Los resultados de la evolución de estos sistemas químicos, una vez que se ha excedido la capacidad neutralizante del medio ambiente, son aguas con grandes cantidades de sulfato disuelto, Fe y otros elementos, como As, Cd, Co, Cu, Pb, Zn, etc. (Bigham y Nordstrom, 2000). La alta concentración de STD está determinada por la mayor velocidad de disolución mineral que normalmente se asocia con ambientes ácidos (Nordstrom, 2011; Nordstrom y Campbell, 2014; Nordstrom et al., 2015). Numerosos estudios han documentado el rol de los óxi - hidróxidos de hierro en la retención y transformación de elementos traza (Lövgren et al., 1990; Schwertmann y Fitzpatrick, 1993; Turner y Kramer, 1992; Konner, 1993). Se ha demostrado que elementos como

Al, Cu, Mg, Si, Zn y S, son retenidos en los óxi - hidróxidos de hierro mediante co - precipitación y adsorción. Estos óxi - hidróxidos de hierro pueden ser posteriormente una fuente potencial de contaminantes, ya que pueden disolverse liberando estos elementos al agua (Lin, 1997).

Respecto a los elementos traza, las muestras de agua subterránea registran elevadas concentraciones en la zona de la antigua fábrica respecto a los valores registrados en otros sectores Polo Petroquímico (Tabla 5.3). Las muestras del Canal Este adyacente a la antigua fábrica se caracterizan por presentar contenidos de V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As y Zn en concentraciones más bajas que las registradas en las muestras de agua subterránea. Sin embargo, pese a este menor contenido, los elementos Cd, Cr, Cu, Mn, Zn y Pb superan los valores máximos permitidos para asegurar la protección de la vida acuática en agua dulce superficial según los límites establecidos por la Ley Nacional N° 24051.

Por su parte, el estudio de los ETR es de suma importancia en el análisis de la procedencia de los sedimentos y de los distintos tipos de aguas (Sholkovitz, 1995; Davranche et al., 2005; Laveuf et al., 2008). Los patrones de distribución de ETR determinados en los sedimentos del sector de pasivo ambiental, son disímiles respecto tanto al patrón de los sedimentos loésicos como al de los sedimentos suspendidos del Río Paraná. Esto muestra la fuerte componente de fases minerales procedente de los residuos industriales que componen al sustrato sedimentario en dicho sector. En las muestras de agua subterránea los patrones no presentan grandes variaciones en relación a la cercanía del pasivo. Sin embargo es de destacar que el agua en la perforación más próxima al pasivo ambiental, en todos los muestreos realizados, presentó concentraciones de ETR muy superiores a las demás muestras. Esto podría explicarse por los pH ácidos que se registran en dicha perforación, que favorecen la desorción de los ETR, mientras que a mayores valores de pH se favorece la adsorción de los mismos (Sholkovitz, 1995). En el agua superficial del Canal Este se registra la influencia del agua del Río de la Plata, dado que ambos presentan patrones similares, aunque las concentraciones son mayores en el canal debido al aporte del efluente y pasivo ambiental.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FINALES

El presente estudio constituye una evaluación de la interacción del agua superficial - agua subterránea en un sector de la planicie costera del Río de la Plata, como condicionante de los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua. La planicie costera del Río de la Plata se desarrolla en la margen derecha del río, en el litoral noreste y este de la provincia de Buenos Aires, presentando características geológicas y geomorfológicas variables a lo largo de su extensión. Estos cambios espaciales sumados a los propios de la dinámica mareal del estuario y a aquellos producto de las modificaciones antrópicas determinan que existan distintos grados de interacción entre el agua superficial y el agua subterránea. Esto condiciona los procesos geoquímicos que regulan la calidad del agua, explicando el por qué de la fuerte variabilidad hidroquímica que caracteriza al ambiente de planicie costera.

El área de planicie costera estudiada limita con un ambiente de llanura continental formada por depósitos loessicos correspondientes a los Sedimentos Pampeanos, los cuales se apoyan sobre las arenas cuarzosas de origen fluvial de la Fm. Puelches. Entre ambas formaciones se reconoce regionalmente la presencia de una capa limo - arcillosa de escaso espesor la cual tiende a estar ausente en algunos sectores del área de estudio. Los Sedimentos Pampeanos están constituidos por limos y limos - arcillosos compuestos por cuarzo, feldespatos, anfíboles, vidrio volcánico, illita y concreciones de carbonato. Hacia el estuario, dentro del ámbito de la planicie costera estos sedimentos se acuñan y sobre ellos se depositan los Sedimentos Postpampeanos los cuales pueden agruparse en dos principales ambientes de depositación. En los sectores más continentales de la planicie costera dominan los depósitos asociados a ambientes de antiguas llanuras de marea que presentan granulometría limo - arcillosa y, por sectores, intercalaciones de arenas finas, compuestos principalmente por cuarzo, feldespatos, anfíboles, illita, caolinita y conchillas. En el sector más costero se desarrolla una planicie con cordones y barras litorales asociada a depósitos recientes de albardón predominantemente arenosos.

Dentro del área de estudio, el acuífero freático está alojado tanto en los Sedimentos Pampeanos como en los Postpampeanos y el acuífero semiconfinado subyacente está contenido en las arenas de la Fm. Puelches. Los balances hídricos anuales muestran una clara dominancia de la precipitación por sobre la evapotranspiración. En la llanura continental y sector de planicie costera de antigua llanura mareal, la infiltración del agua de lluvia recarga directamente al acuífero

freático, mientras que el semiconfinado se recarga indirectamente a partir del freático. De acuerdo a su composición química mayoritaria, el agua del acuífero freático es principalmente de tipo bicarbonatada a clorurada sódica. La composición química del agua del acuífero semiconfinado se caracteriza por ser de tipo clorurada sódica en todo el sector de planicie costera registrándose un aumento en los contenidos iónicos hacia la zona más litoral. La señal química e isotópica del acuífero semiconfinado indica contribuciones de agua marina, más que una influencia directa desde el Río de la Plata, lo que podría interpretarse como una paleo intrusión marina. La preservación actual de un porcentaje de agua de mar procedente de las intrusiones marinas cuaternarias, evidencia el muy lento flujo subterráneo lo cual se verifica con los gradientes hídricos extremadamente bajos del área. Las características anteriormente descritas se muestran en el modelo hidrogeológico conceptual de la Figura 6.1.

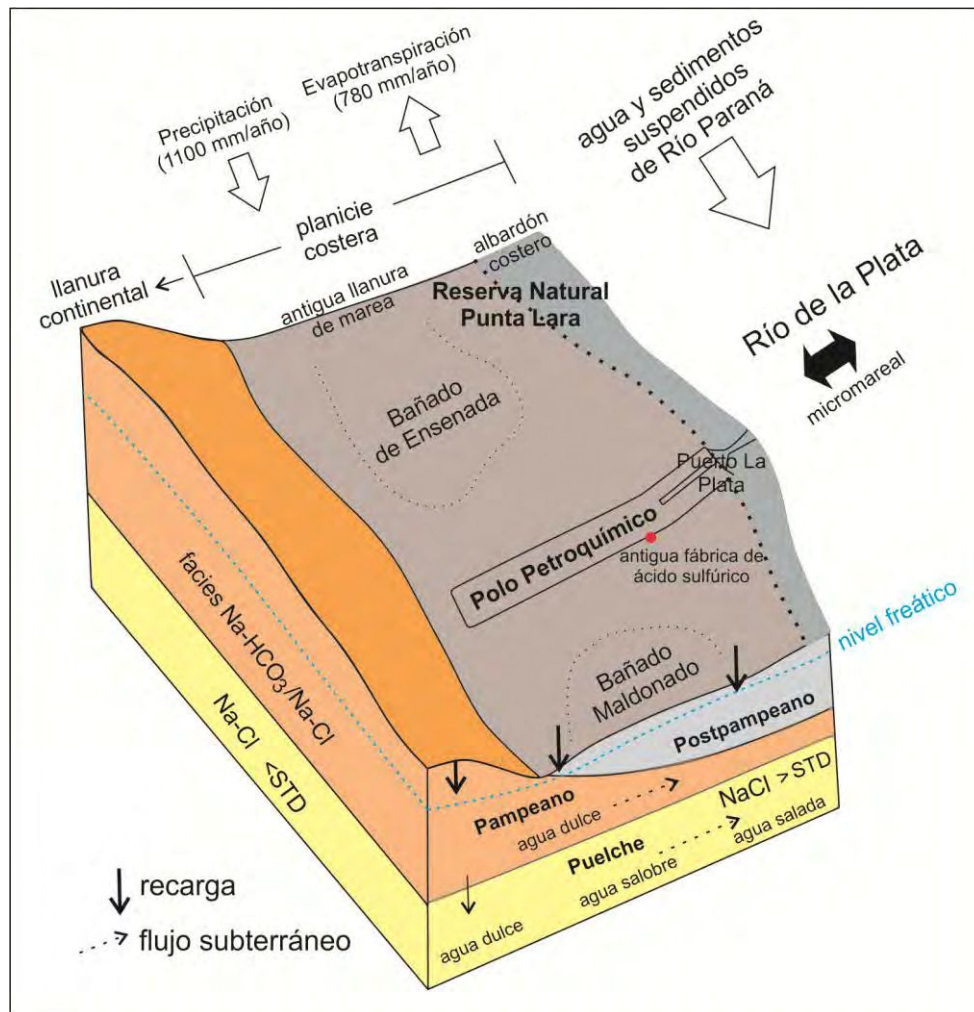


Figura 6.1: Modelo hidrogeológico regional conceptual.

En el área de planicie costera más litoral, donde el acuífero freático se aloja en los sedimentos arenosos del albardón, la recarga por infiltración del agua de lluvia resulta de menor relevancia y sólo ocurre en los eventos de lluvia mayores a 40 mm. En este sector la inundación del flujo mareal constituye la principal fuente de recarga al acuífero freático, característica que fue identificada a partir de mediciones hidrodinámicas, hidroquímicas e isotópicas en la Reserva Natural Punta Lara, donde se preservan las condiciones prístinas. En la Reserva, las recurrentes inundaciones mareales ingresan por el arroyo las Cañas e inundan al albardón recargando el acuífero freático. La recarga del acuífero no se produce de manera homogénea en todo el albardón sino que depende de la altura de la marea, adquiriendo importancia las mareas superiores a 2,5 m s.n.m y principalmente aquellas extraordinarias donde el nivel de la marea supera los 2,8 m s.n.m. Esto determina que los flujos mareales controlen la composición química del agua superficial y subterránea. Así, bajo condiciones de inundación por flujo mareal, la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea es principalmente de tipo bicarbonatada sódica y presenta menores contenidos iónicos debido a la baja salinidad del Río de la Plata. La influencia del río también queda evidenciada en los patrones de ETR normalizados a CCS del agua freática en el albardón y del arroyo Las Cañas que son muy similares tanto a los del Río de la Plata, como a los del Río Paraná que imprime su señal geoquímica en el Río de la Plata.

La importancia de los flujos mareales y principalmente de los eventos extraordinarios que inundan completamente al albardón no sólo radica en que produce la recarga del acuífero, sino también en la acreción de sedimentos que terminan depositándose en el albardón. Los patrones de ETR normalizados a la CCS de los sedimentos del sector sugieren una proveniencia asociada a la depositación del material suspendido aportado por el Río Paraná. Este aporte de sedimentos, principalmente arenosos, y su posterior sedimentación genera el progresivo entierro de la hojarasca proveniente de la vegetación de la selva marginal. Debido a esto, la materia orgánica no se descompone rápidamente, sino que su oxidación es lenta y ocurre en la mayoría de los casos en ausencia de oxígeno. En este ambiente, donde también hay intercalaciones de capas grises finas con predominio de arcillas con abundantes nódulos y moteados, los óxidos de Fe y Mn actúan como aceptores de electrones, generando condiciones reductoras, ligeramente ácidas en el agua de poro y los sedimentos. Este proceso explica las elevadas concentraciones de algunos metales que son insolubles bajo condiciones oxidantes o alcalinas, como Mn y Fe

medidas en el agua del acuífero freático. El conjunto de procesos geoquímicos y las condiciones hidrodinámicas anteriormente descriptas para el área de Reserva Natural Punta Lara se resumen en el modelo conceptual de la Figura 6.2.

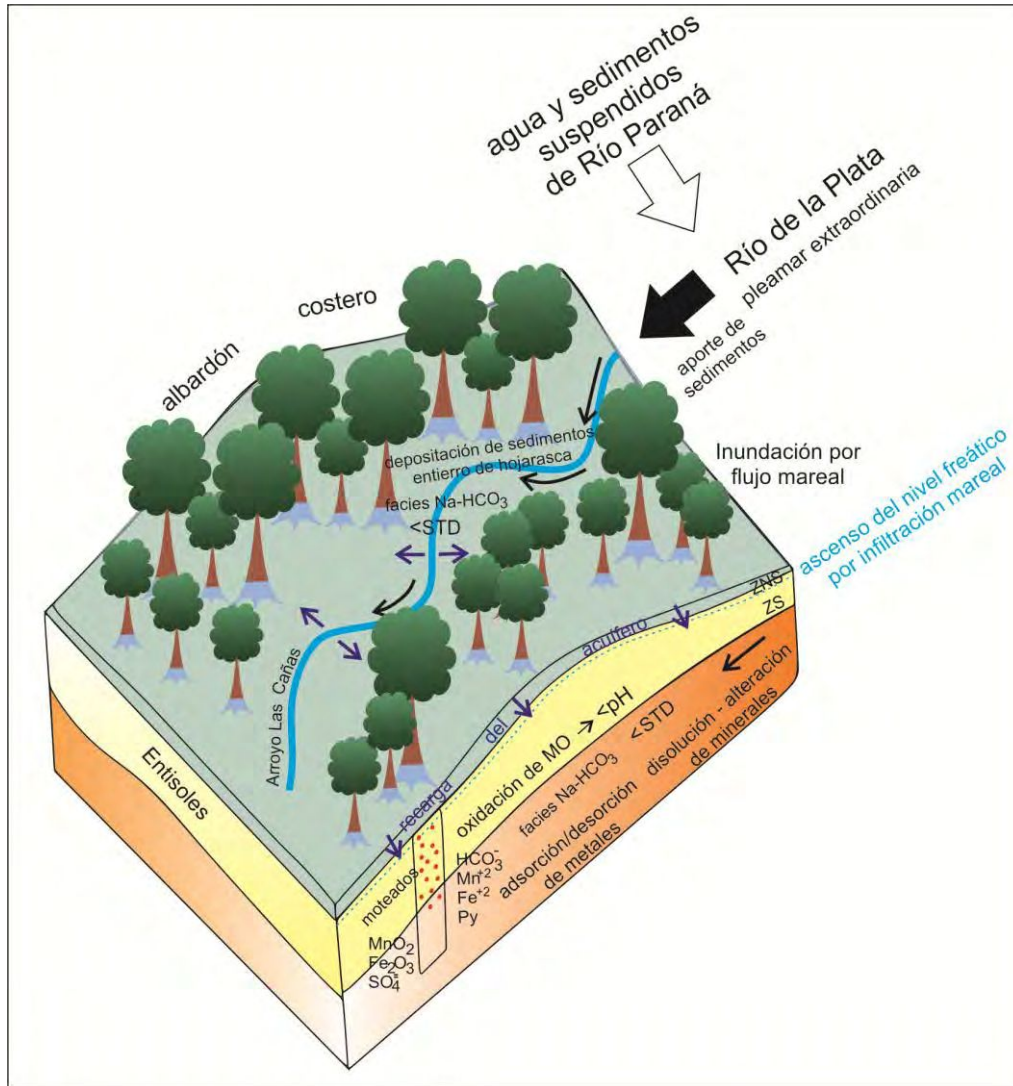


Figura 6.2: Modelo conceptual del funcionamiento hidrodinámico e hidrogeoquímico para la Reserva Natural Punta Lara, en situación de inundación por flujo mareal.

En condiciones de bajamar o de pleamar por debajo del nivel freático ocurre la descarga del agua subterránea desde el albardón hacia el arroyo Las Cañas drenando el agua a través de éste hacia el Río de la Plata. Los modelos que aplican la actividad de ²²²Rn para calcular los porcentajes de descarga, indican que en condiciones de bajamar, la descarga del agua subterránea al arroyo varía entre 7 y 32%. Bajo estas condiciones, la composición química mayoritaria del agua superficial y subterránea, al

igual que en el caso anterior con influencia mareal, es principalmente de tipo bicarbonatada sódica. Sin embargo, cuando el nivel de la marea se mantiene en cotas por debajo de la del albardón, la interacción con los sedimentos produce cambios en la química del agua que tiende a incrementar el contenido en sólidos totales disueltos por disolución o alteración de los minerales. En estos procesos, las condiciones redox reguladas por la descomposición de materia orgánica y las condiciones alternantes de aireación producto de la oscilación de los niveles freáticos determinan, por ejemplo y tal como fue explicado precedentemente, las elevadas concentraciones de Fe y Mn en el agua. En condiciones reductoras, estos metales son liberados al agua debido a la disolución reductiva de sus óxidos, mientras que en condiciones oxidantes forman pátinas que recubren los granos minerales en los sedimentos del albardón. El conjunto de los procesos geoquímicos y las condiciones hidrodinámicas cuando la marea oscila por debajo de la cota del albardón se resumen en el modelo conceptual de la Figura 6.3.

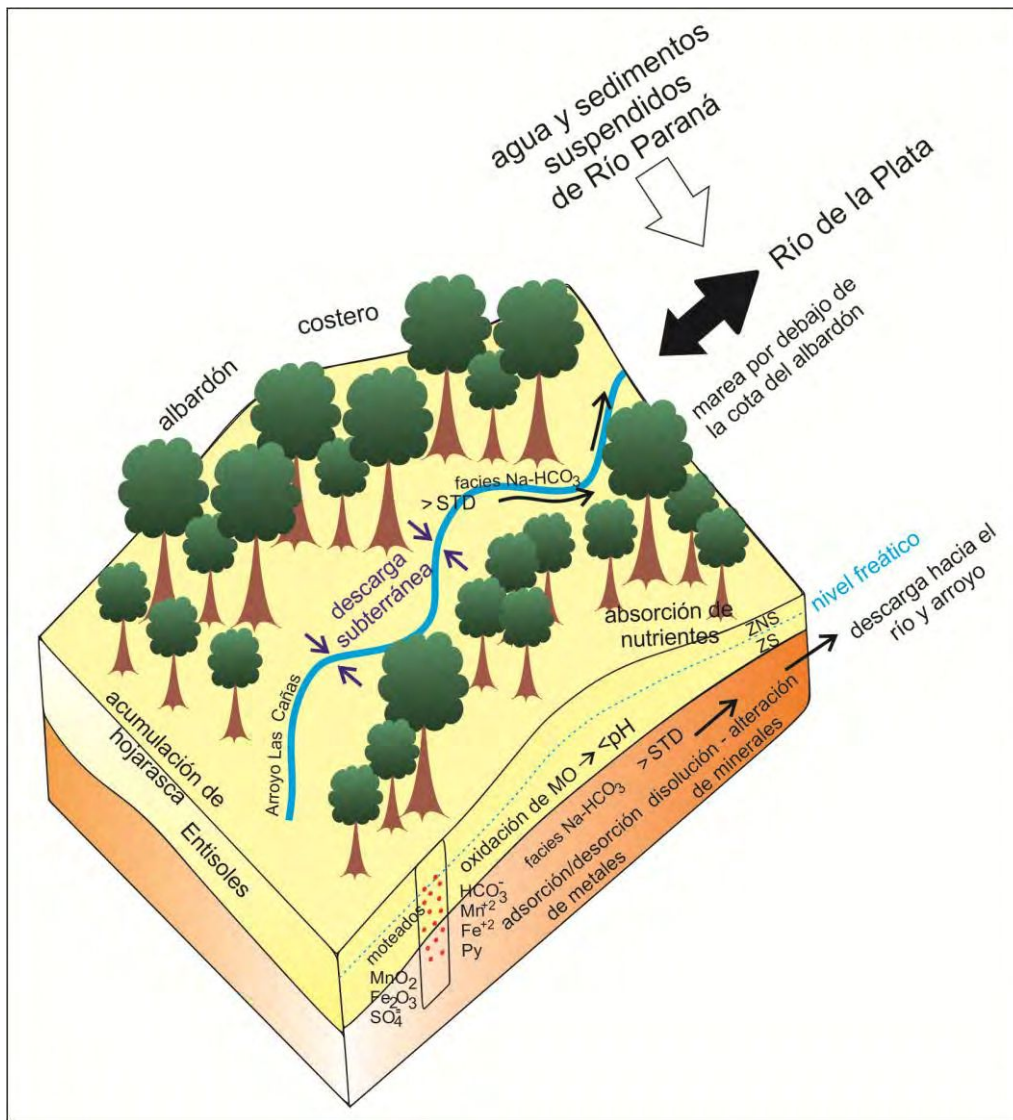


Figura 6.3: Modelo conceptual del funcionamiento hidrodinámico e hidrogeoquímico para la Reserva Natural Punta Lara, en situación donde la marea está por debajo de la cota del albardón.

En los sectores antropizados de la planicie costera, se ha observado una modificación de la hidrodinámica del área a través de la elevación del terreno mediante relleno y la realización de canalizaciones. En las zonas donde el terreno ha sido rellenado, la superficie freática se eleva generando un área local de recarga con un flujo subterráneo de descarga divergente hacia el Río de la Plata y hacia áreas deprimidas dentro de la antigua llanura intermareal. Como consecuencia, la química del agua subterránea en este sector fue modificada por la limitación de la interacción del agua con los flujos mareales. Estos cambios, junto con el aporte de residuos y/o

efluentes derivados de la actividad industrial, también dieron lugar a modificaciones en la química del agua superficial y subterránea. A diferencia de lo que ocurre en el sector prístino, la relación entre niveles de agua superficial y subterránea evidencia que no existe una recarga del agua subterránea asociada al flujo mareal, sino que el acuífero freático se recarga únicamente por la infiltración del agua de lluvia. En este sector, el impacto antrópico produce una marcada variabilidad de la composición química mayoritaria del agua la cual registra facies $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ y $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$. Asimismo, el agua presenta un notorio incremento en las concentraciones de algunos elementos traza tales como Cu, Cr, Zn y Mn derivados de la actividad industrial desarrollada en el Polo Petroquímico. Además, el uso de sedimentos loessicos para elevar la cota de terreno en este sector, sería responsable de las concentraciones elevadas de contaminantes naturales determinadas en el área de estudio tales como As y V que están asociados a los fragmentos de vidrio volcánico diseminados en estos sedimentos.

Más allá de la influencia de la actividad industrial que se desarrolla actualmente en este sector de la planicie costera, se ha evaluado el impacto de un pasivo ambiental ubicado en el predio de la antigua fábrica de ácido sulfúrico, abandonado hace medio siglo. El residuo consiste principalmente en fragmentos de azufre diseminados en la superficie del predio ocupado por la fábrica y sectores aledaños. De acuerdo con la composición química mayoritaria, el agua subterránea del acuífero freático en las adyacencias al pasivo es de tipo sulfatada a mixta sódica. Los valores elevados de CE y de SO_4^{2-} , asociados con valores muy bajos de pH en el agua subterránea, son el resultado de la disolución oxidativa de los residuos de azufre. La elevada acidez generada, favorece la disolución de óxi - hidróxidos de hierro, dando lugar a la formación de jarosita, que aparece como componente de los sedimentos o bien como recubrimientos de los granos de azufre. Por otro lado, la elevada acidez produce la liberación de algunos elementos traza al agua, aumentando sus concentraciones en relación a las medidas en otros sectores de la planicie costera. Tal es el caso de los ETR y algunos elementos como Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Zn.

La firma isotópica del agua acumulada en el Canal Este, revela que las contribuciones de agua provienen de la lluvia y de los eventos de marea extraordinarios que provocan la entrada de agua del Río de la Plata en el canal. Esta firma también muestra la evaporación del agua debido a las bajas velocidades de flujo. El agua en el canal presenta facies muy variables siendo principalmente de tipo sódica

mixta y ligeramente ácida. El canal recibe también aportes de un efluente que drena el pluvial del pasivo ambiental cuya composición varía de tipo clorurada sódica a sulfatada magnésica, con valores de pH generalmente ácidos. Asimismo, residuos sólidos ingresan al canal producto del arrastre de las fracciones más finas durante los eventos de lluvia en las que se reconoce, al igual que en el pasivo ambiental, un importante porcentaje de S°.

Si bien la relación entre los niveles de agua subterránea y el superficial sugiere que existe una descarga de agua subterránea en el canal, las diferencias en la composición química e isotópica entre las muestras de agua superficial y subterránea sugiere que los aportes subterráneos al canal deben ser escasos, debido probablemente a la fuerte compactación de los sedimentos en ese sector. Al no generarse la inundación del sector por flujos mareales, como ocurre en los sectores no modificados de la planicie, el lixiviado proveniente del pasivo no llega a diluirse en ningún momento y por lo tanto, las elevadas concentraciones de SO_4^{2-} permanecen restringidas a la zona aledaña a los residuos. El registro de altas concentraciones de sulfato en el acuífero semiconfinado, sugiere un transporte vertical de los contaminantes, probablemente a través de espacios interanulares mal sellados de los pozos de monitoreo. El conjunto de procesos descritos para el área de pasivo ambiental se resumen en la Figura 6.4.

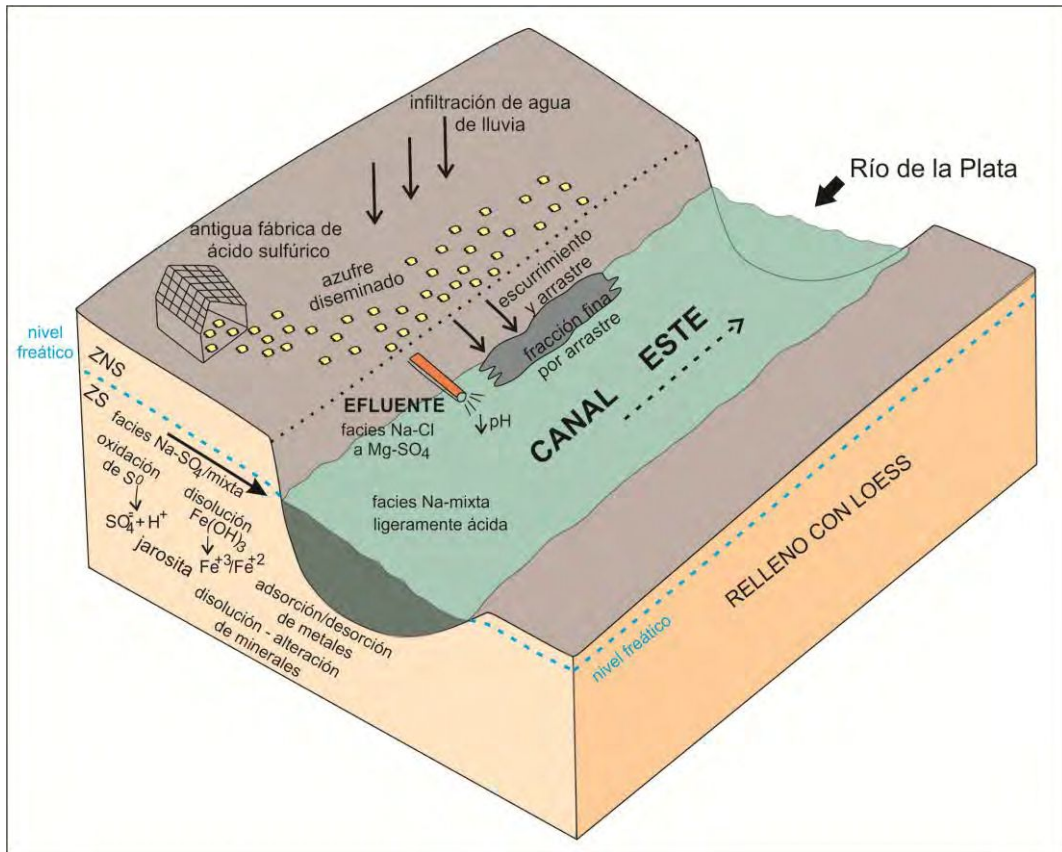


Figura 6.4: Modelo conceptual del funcionamiento hidrodinámico e hidroquímico para el sector impactado por el pasivo ambiental de la antigua fábrica de ácido sulfúrico.

A modo de síntesis, el siguiente cuadro comparativo resume las principales características hidrodinámicas e hidroquímicas de los acuíferos semiconfinado y freático del sector de la planicie costera del Río de la Plata estudiado. Estas características reflejan la fuerte dependencia observada entre las condiciones hidrodinámicas del sector y la química del agua tanto en los sectores prístinos como antropizados del área de estudio.

Ambiente	Prístino	Antropizado	
		Pasivo ambiental	
Ambiente geomorfológico	albardón costero	antigua llanura de marea	
Influencia mareal	inunda	no inunda	
Vegetación / uso del suelo	selva marginal (acumulación de hojarasca, descomposición de MO)	sin cobertura vegetal natural - instalaciones Polo Petroquímico - Puerto La Plata	instalaciones y residuos abandonados de antigua fábrica de ácido sulfúrico
Acuífero semiconfinado-litología	Arenas Puelches		

Dinámica del acuífero semiconfinado	recarga indirectamente a través del acuífero freático - movimiento del agua desde llanura continental hacia el RDLP desplazando cuña salina cuaternaria hacia el estuario		
Señal geoquímica del acuífero semiconfinado	clorurada sódica con gradiente de salinidad creciente desde la llanura continental hacia el RDLP - pH promedio =7,8; CE promedio = 12192 $\mu\text{S/cm}$	mayor aporte de SO_4^{2-} provenientes de la lixiviación del pasivo ambiental a través del espacio anular de las perforaciones	
Señal isotópica del acuífero semiconfinado ($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$)	sin relación con el agua del RDLP. Se explica por la mezcla del agua dulce proveniente desde la llanura continental y agua de mar		
Acuífero freático - litología	sedimentos arenosos a limo-arcillosos depositados por acreción y flujo mareal	relleno con loess	
Dinámica del acuífero freático	recarga desde el RDLP - descarga hacia el Arroyo Las Cañas	recarga por infiltración de agua de lluvia y descarga escasa hacia los canales que rodean el Polo Petroquímico (por la fuerte compactación de los sedimentos)	
Proveniencia de los sedimentos	material suspendido aportado por el Río Paraná (según patrones de ETR)	relleno con loess	sedimentos loésicos con presencia de residuos de S nativo, óxidos férricos y jarosita
Composición mineralógica de sedimentos	- cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, calcita, pirita - interestratificados illita/esmectita, illita y caolinita	- cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, calcita, fragmentos de vidrio volcánico, anfíbol -interestratificados illita/esmectita e illita	- cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, calcita, anhidrita, jarosita, yeso, azufre, hematita - arcillas
Características físico-químicas y composición química mayoritaria del agua del acuífero freático	rango pH: 4,4 a 7,6 rango CE: 256 a 1568 $\mu\text{S/cm}$	rango pH: 7,9 a 8,5 rango CE: 588 a 5870 $\mu\text{S/cm}$	rango pH: 3,4 a 7,8 rango CE: 5010 a 15230 $\mu\text{S/cm}$
	facies $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ con bajos valores de STD en condiciones de inundación por flujo mareal facies $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ con	facies $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ y $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$	facies $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}/$ mixta

	mayor STD en condiciones de <i>bajamar o de pleamar por debajo del nivel freático</i>		
Elementos traza en el agua	elevadas concentraciones de Fe y Mn disuelto en el agua subterránea bajo condiciones reductoras	- presencia de Cu, Cr, Zn y Mn derivados de la actividad industrial - presencia de As y V asociada a la alteración del vidrio volcánico diseminado en el loess	concentraciones elevadas de metales pesados (Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Zn) y As
Elementos de tierras raras (ETR) disueltos	patrones normalizados a CCS similares a los del RDLP		
Procesos geoquímicos que controlan la composición del agua subterránea	-procesos redox producidos por la alternancia de flujos mareales y la oxidación de la materia orgánica - adsorción/desorción de metales en oxi-hidróxidos de Fe y Mn y en MO	- hidrólisis/ disolución de aluminosilicatos - disolución de carbonatos	- disolución oxidativa de residuos de S nativo: liberación de SO_4^{2-} y acidez al agua - disolución de óxi-hidróxidos de hierro (jarosita)
Agua superficial	arroyo Las Cañas - RDLP	Canales Este - Conclusión - Oeste	Canal Este - efluente
Características fisico-químicas y composición química mayoritaria del agua del agua superficial	rango de pH: 6,5 a 7,6	rango de pH: 7,5 a 8,2	Canal E: rango de pH: 3,5 a 7,5 rango CE: 430 a 6840 $\mu S/cm$
	rango CE: 258 a 876 $\mu S/cm$	rango CE: 941 a 1793 $\mu S/cm$	Efluente: rango de pH: 3,3 a 7,0 rango de CE: 468 a 17590 $\mu S/cm$
	facies $Na^+ - HCO_3^-$ con bajos valores de STD en condiciones de <i>inundación por flujo mareal</i> facies $Na^+ - HCO_3^-$ con mayor STD en condiciones de <i>bajamar o de pleamar por debajo del nivel freático</i>	facies $Na^+ - HCO_3^-$	Canal Este: facies variables, principalmente Na^+ mixta Efluente: facies $Na^+ - Cl^-$ a $Mg^{2+} - SO_4^{2-}$

Los datos presentados ponen en evidencia la importancia que adquiere la interacción entre el agua superficial y subterránea en ambientes influenciados por flujos mareales en la composición química del agua. Los estudios realizados en áreas prístinas proveen las bases para comprender el funcionamiento ecohidrológico de ambientes como la Reserva Natural Punta Lara, proporcionando antecedentes para la generación de pautas para su preservación. Dada la importancia de los flujos mareales en la hidrodinámica e hidroquímica que determina las condiciones ambientales de la selva marginal, es importante destacar que la construcción de obras de ingeniería que limiten totalmente el ingreso del flujo mareal, como las realizadas en el Partido de Berisso, conducirían a cambios en el funcionamiento hidrogeoquímico natural del sistema pudiendo afectar gravemente a este ecosistema. Por otro lado, identificar los signos de contaminación asociados a la fuerte presión antrópica y la comprensión de los procesos geoquímicos y mecanismos que controlan la distribución de contaminantes inorgánicos entre los sedimentos y el agua en el sector del Polo Petroquímico, es vital para el desarrollo de pautas de gestión ambiental y la implementación de medidas de mitigación para estos entornos sensibles.

Los resultados de este trabajo constituyen una base de información hidrodinámica y geoquímica necesaria para establecer planes adecuados de manejo del recurso agua que garanticen la sustentabilidad del mismo, la preservación ecohidrológica de los distintos ambientes que integran la planicie costera, como así también el desarrollo socioeconómico del área.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA (American Public Health Association) (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, DC.
- Abd-Elfattah, A. L. Y., Wada, K. (1981). Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science*, 32(2), 271-283.
- Abraham, K. S. (1988). Environmental liability and the limits of insurance. *Colum. L. Rev.*, 88, 942.
- Acha, E. M., Mianzan, H., Guerrero, R., Carreto, J., Giberto, D., Montoya, N., Carignan, M. (2008). An overview of physical and ecological processes in the Rio de la Plata Estuary. *Continental shelf research*, 28(13), 1579-1588.
- Adam, P. (2002). Saltmarshes in a time of change. *Environmental conservation*, 29(1), 39-61.
- Adger, W. N., Arnell, N. W., Tompkins, E. L. (2005). Successful adaptation to climate change across scales. *Global environmental change*, 15(2), 77-86.
- Ainchil, J., Kruse, E. (2002). Características hidrogeológicas de la Planicie Costera en el Noreste de La Plata, Buenos Aires, Argentina. *Groundwater and Human Development. Mar del Plata (Argentina)*, 606-612.
- Ainchil, J., Calahorra Fuertes, P., Kruse, E. (2004). Variaciones químicas del flujo subterráneo en la planicie costera próxima a La Plata, Argentina. *Groundwater Flow Understanding (XXXIII Congress IAH)*.
- Ainchil, J., Kruse, E., Mazzoldi, A. (2008). Caracterización hidrogeológica en un área industrial en el Noreste de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. *IX Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea*.
- Alcalá, F. J., Custodio, E. (2008). Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359(1-2), 189-207.
- Allen, J. R. L., Pye, K. (1992). *Coastal saltmarshes: their nature and importance. Salt Marshes, Morphodynamics, Conservation and Engineering Significance*. Cambridge University Press, Cambridge, 1-18.
- Álvarez, M. P., Carol, E., Dapeña, C. (2015). The role of evapotranspiration in the groundwater hydrochemistry of an arid coastal wetland (Península Valdés, Argentina). *Science of The Total Environment*, 506, 299-307.
- Anderson, J. T., Davis, C. A. (2013). *Wetland Techniques: Volume 1: Foundations*. vol. 1 Springer Science & Business Media.
- Andreu, V., Gimeno-García, E., Pascual, J.A., Vazquez-Roig, P., Picó, Y. (2016). Presence of pharmaceuticals and heavy metals in the waters of a Mediterranean coastal wetland: potential interactions and the influence of the environment. *Sci. Total Environ.* 540, 278–286.

- Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, Netherlands, AA Balkema. Segunda Edición.
- Barbier, E. B. (2013). Valuing ecosystem services for coastal wetland protection and restoration: Progress and challenges. *Resources*, 2(3), 213-230.
- Bazán, J., Janiot, L. (1991). Zona de máxima turbidez y su relación con otros parámetros del Río de la Plata. Documento Técnico del Departamento de Oceanografía, Servicio Hidrografía Naval (65/91).
- Bazán, J., Arraga, E. (1993). El Río de la Plata, un sistema fluvio-marítimo frágil: acercamiento a una definición de calidad de sus aguas. *Conferencias de Limnología*.
- Beauchard, O., Jacobs, S., Cox, T., Maris, T., Vrebos, D., Van Braeckel, A., Meire, P. (2011). A new technique for tidal habitat restoration: Evaluation of its hydrological potentials. *Ecological Engineering* 37, 1849– 1858
- Beekman, H. E. (1991). Ion chromatography of fresh-and seawater intrusion: multicomponent dispersive and diffusive transport in groundwater. Febo.
- Bia, G., Borgnino, L., Gaiero, D. M., Garcia, M. G. (2015). Arsenic-bearing phases in South Andean volcanic ashes: implications for As mobility in aquatic environments. *Chemical Geology* 393-384, 26-35.
- Bianchi, T. (2006) *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford University. Press, Oxford
- Bigham, J. M. (1994). Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. *Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, 22, 103-132.
- Bigham, J. M. y Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 40 (1), 351-403.
- Bilos, C., Colombo, J. C., Presa, M. J. (1998). Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Pollution*, 99(1), 1-11.
- Bonfils, C. G. (1966). Rasgos principales de los suelos pampeanos.
- Borgnino, L., Garcia, M. G., Bia, G., Stupar, Y. V., Le Coustumer, P., Depetris, P. J. (2013). Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region. *Science of the Total Environment*, 443, 245-255.
- Botté, S. E., Freije, R. H., Marcovecchio, J. E. (2010). Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Water Air Soil Pollut.* 210, 371–388.
- Boyd, J., Harrington, W., Macauley, M. K. (1996). The effects of environmental liability on industrial real estate development. *The Journal of Real Estate Finance and Economics*, 12(1), 37-58.
- Bracaccini, O. I. (1980). Cuenca del Salado. In: Segundo Simposio de Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, II.
- Brinson, M. M. (1993). A hydrogeomorphic classification for wetlands. East Carolina Univ. Greenville NC.

- Brinson, M. M., Malvárez, A. I. (2002). Temperate freshwater wetlands: types status, and threats. *Environ. Conserv.* 29, 115-133.
- Burnett, W. C., Dulaiova, H. (2003). Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of environmental radioactivity*, 69(1-2), 21-35.
- Burnett, W. C., Dulaiova, H. (2006). Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Continental Shelf Research*, 26(7), 862-873.
- C.A.R.P. (1989) Estudio para la evaluación de la contaminación en el Río de la Plata. Comisión Administradora del Río de la Plata. Montevideo, Buenos Aires, 422 pp.
- CISAGUA (2005). Elaboración y Transferencia de Cartografía Temática e Implementación de un Sistema de Información Geográfica para el Planeamiento (Partido de Berisso).
- Cabral, M. G. (2000). Geomorfología del Partido de La Plata, Provincia de Buenos Aires. Presentado en el IX Simposio Latinoamericano de Percepción Remota. Sociedad de Especialistas Latinoamericanos en Percepción Remota y Sistemas de Información Espacial (Capítulo Argentina). Puerto Iguazú, Misiones. Inédito.
- Cabrera, A. L., Dawson, G. (1944). La selva marginal de Punta Lara en la ribera argentina del Río de La Plata. Universidad Nacional de La Plata, Instituto del Museo.
- Cahoon, D. R., Hensel, P. F., Spencer, T., Reed, D. J., McKee, K. L., Saintilan, N. (2006) Coastal wetland vulnerability to relative sea-level rise: wetland elevation trends and process controls. In: *Wetlands and natural resource management*, pp 271–292
- Calahorra Fuertes, P., Kruse, E., Ainchil, J. (2005). Características hidroquímicas del agua freática en Berisso y Ensenada (Provincia de Buenos Aires). IV Congreso Argentino de Hidrogeología.
- Campodonico, V. A., García, M. G., Pasquini, A. I. (2015). The dissolved chemical and isotopic signature downflow the confluence of two large rivers: The case of the Parana and Paraguay rivers. *Journal of Hydrology*, 528, 161-176.
- Campodonico, V. A., García, M. G., Pasquini, A. I. (2016). The geochemical signature of suspended sediments in the Parana River basin: Implications for provenance, weathering and sedimentary recycling. *Catena*, 143, 201-214.
- Cappannini, D. A., Dominguez, O. (1961). Los principales ambientes geodafológicos de la provincia de Buenos Aires. *Idia*.
- Carol, E., Kruse, E., Pousa, J. (2008). Environmental hydrogeology of the southern sector of the Samborombón bay wetland, Argentina. *Environmental Geology* 54, 95-102.
- Carol, E., Kruse, E., Mas Pla, J. (2009). Hydrochemical and isotopical evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. *J. Hydrol.* 365, 335–345.
- Carol, E., Kruse, E., Pousa, J. (2011). Influence of the geologic and geomorphologic characteristics and of crab burrows on the interrelation between surface water and groundwater in an estuarine coastal wetland. *Journal of Hydrology*, 403: 234 – 241.

- Carol, E. S., Kruse, E. E. (2012). Hydrochemical characterization of the water resources in the coastal environments of the outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 37, 113–121.
- Carol, E. S., Kruse, E. E., Laurencena, P. C., Rojo, A., Deluchi, M. H. (2012). Ionic exchange in groundwater hydrochemical evolution. Study case: the drainage basin of El Pescado creek (Buenos Aires province, Argentina). *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 421-428.
- Carol, E., Kruse, E., Tejada, M. (2013). Surface water and groundwater response to the tide in coastal wetlands: Assessment of a marsh in the outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research*, 65, 1098 - 1103.
- 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, 21–30. doi:10.1016/J.JSAMES.2015.03.002
- Carol, E. S., Álvarez, M. P., Borzi, G. (2016). Assessment of factors enabling halite formation in a marsh in a humid temperate climate (Ajó Marsh, Argentina). *Marine pollution bulletin*, 106(1-2) 323-328.
- Carol, E., Braga, F., Donnici, S., Kruse, E., Tosi, L. (2017). The hydrologic landscape of the Ajó coastal plain, Argentina: An assessment of human-induced changes. *Anthropocene*, 18, 1-14.
- Carol, E., del Pilar Alvarez, M., Idaszkin, Y. L., Santucci, L. (2019). Salinization and plant zonation in Argentinian salt marshes: Natural vs. anthropic factors. *Journal of Marine Systems*, 193, 74-83.
- Carroll, S. A., O'day, P. A., Piechowski, M. (1998). Rock– Water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, US Tri-state Mining District. 2. Geochemical interpretation. *Environmental science & technology*, 32(7), 956-965.
- Castañeda, M. E., Barros, V. (1994). Las tendencias de la precipitación en el Cono Sur de América al este de los Andes. *Meteorológica*, 19(1), 23-32.
- 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(2), 353-367.
- Cavallotto, J. L. (1995). Evolución geomorfológica de la llanura costera ubicada en el margen sur del Río de la Plata. 138 f. Tesis Doctoral -Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
- Cavallotto, J. L. (1996). Estratigrafía del Holoceno de la llanura costera del margen sur del Río de la Plata. En XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos (pp. 51-68).
- Cavallotto, J. L. (2002). Evolución holocena de la llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geologica Argentina* 57(4), 376–388.

- Cellone, F., Tosi, L., Carol, E. (2018). Estimating the freshwater-lens reserve in the coastal plain of the middle Río de la Plata Estuary (Argentina). *Science of the total environment*, 630, 357-366.
- 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, 104143.
- Cellone, F. A. (2019). Evaluación de los recursos hídricos en un sector de la planicie costera del Río de la Plata. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata.
- Clark, I. (2015). *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC press.
- Compagnucci, R. H., Vargas, W. M. (1983). Análisis espectral de las series de precipitación estival. *Meteorologica*, XIV, No. 12, 213-224.
- Constantz, J., Cox, M. H., Su, G. W. (2003). Comparison of heat and bromide as ground water tracers near streams. *Groundwater*, 41(5), 647-656.
- Cook, P. G., Favreau, G., Dighton, J. C., Tickell, S. (2003). Determining natural groundwater influx to a tropical river using radon, chlorofluorocarbons and ionic environmental tracers. *Journal of Hydrology*, 277(1-2), 74-88.
- Cortezzi, C. (1993). Sobre la edad de los depósitos de conchilla que afloran en las proximidades de Puente de Pascua, partido de Castelli, provincia de Buenos Aires. In 12 Congreso Geológico Argentino (pp. 249-251).
- Costanza, R., Pérez-Maqueo, O., Martínez, M. L., Sutton, P., Anderson, S. J., Mulder, K. (2008). The value of coastal wetlands for hurricane protection. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 37(4), 241-249.
- Craig, P., Birkeland, C., Belliveau, S. (2001). High temperatures tolerated by a diverse assemblage of shallow-water corals in American Samoa. *Coral Reefs*, 20(2), 185-189.
- Cumba, A., Imbellone, P. (2004). Micromorphology of paleosols at the continental border of the Buenos Aires province, Argentina. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(1), 18-29.
- Custodio, E., Llamas, M. (1976). *Hidrología Subterránea*. Omega, Madrid.
- Cvetkovic, M., Chow-Fraser, P. (2011). Use of ecological indicators to assess the quality of Great Lakes coastal wetlands. *Ecological Indicators*, 11(6), 1609-1622.
- D'Onofrio, E. E., Fiore, M. M., Romero, S. I. (1999). Return periods of extreme water levels estimated for some vulnerable areas of Buenos Aires. *Continental Shelf Research*, 19(13), 1681-1693.
- Da, C., Liu, G., Yuan, Z. (2014). Analysis of HCHs and DDTs in a sediment core from the Old Yellow River estuary, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 100, 171-177.
- Da Lio, C., Tosi, L., Zambon, G., Vianello, A., Baldin, G., Lorenzetti, G., Manfè, G., Teatini, P. (2013). Long-term groundwater dynamics in the coastal confined aquifers of Venice (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 135, 248-259.

- Dapeña, C., Panarello, H. O. (2004). Composición isotópica de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrológicos pampeanos. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología* 4, 17–25.
- Daus, F. A. (1949). *Geografía física de la Argentina*. Buenos Aires: Estrada.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Le Coz-Bouhnik, M. (2005). Adsorption of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(20), 4825-4835.
- Davranche, M., Gruau, G., Dia, A., Marsac, R., Pédrot, M., Pourret, O. (2015). Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. *Aquatic geochemistry*, 21(2-4), 197-215.
- De Franco, R., Biella, G., Tosi, L., Teatini, P., Lozej, A., Chiozzotto, B., Giada, M., Rizzetto, F., Claude, C., Mayer, A., Bassan, V., Gasparetto-Stori, G. (2009). Monitoring the saltwater intrusion by time lapse electrical resistivity tomography: the Chioggia test site (Venice Lagoon, Italy). *J. Appl. Geophys.* 69 (3–4):117–130.
- De Louw, P. G. B., van der Velde, Y., and van der Zee, S. E. (2011). Quantifying water and salt fluxes in a lowland polder catchment dominated by boil seepage: a probabilistic end-member mixing approach. *Hydrology and Earth System Sciences* 15, 2101–2117. doi:10.5194/HESS-15-2101-2011
- De Vitre, R. R., Davison, W. (1993). Manganese particles in freshwaters. In *Revival: Environmental Particles (1993)* (pp. 317-352). CRC Press.
- Depetris, P. J., Griffin, J. J. (1968). Suspended load in the Río de la Plata drainage basin. *Sedimentology*, 11(1-2), 53-60.
- Devasahayam S. (2006). Chemistry of acid production in black coal mine washery wastes. *International Journal of Mineral Processing*, 79:1-8.
- Díaz, E. L. (1959). Fluctuaciones de la continentalidad y en las lluvias. *Anal. Soc. Cient.* 157:73-97.
- Dickinson, N. M., Lepp, N. W. (1997). Metals and trees: impacts, responses to exposure and exploitation of resistance traits. In *Contaminated soils: 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, Paris, France, 15-19 May, 1995 (pp. 247-254). Institut National de la Recherche Agronomique (INRA).
- Dickinson, N. M. (2000). Strategies for sustainable woodland on contaminated soils. *Chemosphere*, 41(1-2), 259-263.
- Dickinson, N. M., Mackay, J. M., Goodman, A., Putwain, P. (2000). Planting trees on contaminated soils: issues and guidelines. *Land Contamination & Reclamation*, 8(2), 87-102.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.

- Dudka, S., Piotrowska, M., Terelak, H. (1996). Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: a field study. *Environmental Pollution*, 94(2), 181-188.
- Durrige Radon Instrumentation (2013). Big bottle RAD H2O user manual. DUIRRIDGE Company Inc Billerica, USA
- Ellins, K. K., Roman-Mas, A., Lee, R. (1990). Using ²²²Rn to examine groundwater/surface discharge interaction in the Rio Grande de Manati, Puerto Rico. *Journal of Hydrology*, 115(1-4), 319-341.
- Etchevehere, P. (1975). Suelos. In *Relatorio Geología de la Provincia de Buenos Aires. VI Congreso Geológico Argentino, Bahía Blanca* (pp. 219-229).
- Fergusson, J. E. (1990). *Heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon.
- Fidalgo, F., Colado, U., De Francesco, F. (1973). Sobre intrusiones marinas cuaternarias en los partidos de Castelli, Chascomús y Magdalena (Provincia de Buenos Aires). In: *V Congreso Geológico Argentino, vol. 4*.
- Fidalgo, F., De Francesco, F., Pascual, R. (1975). Geología superficial de la llanura bonaerense. In: *VI Congreso Geológico Argentino*.
- Fidalgo, F., Martinez, O. (1983). Algunas características geomorfológicas dentro del partido de La Plata, Provincia de Buenos Aires. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 38(2), 263-279.
- Framiñan, M. B., Brown, O. B. (1996). Study of the Río de la Plata turbidity front, Part I: spatial and temporal distribution. *Continental Shelf Research* 16(10), 1259–1282.
- French, C. J., Dickinson, N. M., Putwain, P. D. (2006). Woody biomass phytoremediation of contaminated brownfield land. *Environmental pollution*, 141(3), 387-395.
- Frenguelli, J. (1950). Rasgos generales de la morfología y geología de la provincia de Buenos Aires. Provincia de Buenos aires, Ministerio de Obras Públicas de la Provincia de Buenos Aires. *Lab. Ensayos Materiales Invest. Tecnol. (LEMIT), Ser. II*, 33 1-72.
- Frohne, T., Rinklebe, J., Diaz-Bone, R. A., Du Laing, G. (2011). Controlled variation of redox conditions in a floodplain soil: impact on metal mobilization and biomethylation of arsenic and antimony. *Geoderma*, 160(3-4), 414-424.
- Fucks, E., Aguirre, M. L., Schnack, E., Erra, G., Ramos, N. (2006). Rasgos litológicos y fosilíferos de la Formación Pascua (Pleistoceno Tardío) en su localidad tipo, provincia de Buenos Aires. In *Actas III Congreso Argentino de Cuaternario y Geomorfología, Córdoba, Argentina (Vol. 2, p. 727e736)*.
- Fucks, E., Huarte, R., Carbonari, J., Figini, A. (2007). Geocronología, paleoambientes y paleosuelos holocenos en la Región Pampeana. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 62(3), 425-433.

- Fucks, E., Deschamps, C. M. (2008). Depósitos continentales cuaternarios en el noroeste de la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 63(3), 326-343.
- Fucks, E. E., D'amico, G. M., Pisano, M. F., Nuccetelli, G. (2017). Evolución geomorfológica de la región del gran la plata y su relación con eventos catastróficos.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1-4), 3-30.
- Gallagher, F. J., Pechmann, I., Bogden, J. D., Grabosky, J., Weis, P. (2008). Soil metal concentrations and vegetative assemblage structure in an urban brownfield. *Environmental Pollution*, 153(2), 351-361.
- Gambrell, R. P. (1994). Trace and toxic metals in wetlands—a review. *Journal of environmental Quality*, 23(5), 883-891.
- García, M. G., Borgnino L., Bia G., Depetris P. J. (2014). Mechanisms of arsenic and fluoride release from Chacopampean sediments (Argentina). *International Journal of Environment and Health* 7 (1): 41-57.
- Gonfiantini, R. (1978). Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature*, 271(5645), 534.
- Gonfiantini, R., Araguás, L. (1988). Los isótopos ambientales en el estudio de la intrusión marina. In *Tecnología de la intrusión en acuíferos costeros* (pp. 135-190).
- González Bonorino, F. (1965). Mineralogía de las fracciones arcilla y limo del pampeano en el área de la Ciudad de Buenos Aires y su significado estratigráfico y sedimentológico.
- Graber, E. R., Laor, Y., Ronen, D. (2008). Aquifer contamination by chlorinated-VOCs: the case of an urban metropolis megasite overlying the Coastal Plain aquifer in Israel. *Hydrogeol. J.* 16, 1615–1623.
- Groeber, P. (1945). Las aguas surgentes y semisurgentes del norte de la Provincia de Buenos Aires. *Rev. La Ingeniería*, 49(6) 371-387.
- Guerrero, R. A., Acha, E. M., Framin, M. B., Lasta, C. A. (1997a). Physical oceanography of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Continental Shelf Research*, 17(7), 727-742.
- Guerrero, R. A., Lasta, C. A., Acha, E. M., Mianzan, H., Framinan, M. (1997b). Atlas hidrográfico del Río de la Plata. Comisión Administradora del Río de la Plata, Buenos Aires.
- Güler, C., Kurt, M. A., Alpaslan, M., Akbulut, C. (2012). Assessment of the impact of anthropogenic activities on the groundwater hydrology and chemistry in Tarsus coastal plain (Mersin, SE Turkey) using fuzzy clustering, multivariate statistics and GIS techniques. *J. Hydrol.* 414, 435–451.
- Halpern, B. S., Walbridge, S., Selkoe, K. A., Kappel, C. V., Micheli, F., D'agrosa, C., Bruno, J. F., Keneth, S. C., Ebert, C., Fox, H. E., Fujita, R., Heinemann, D., Lenihan, H. S.,

- Madin, E. M. P., Perry, M. T., Selig, E. R., Spalding, M., Steneck, R., Watson, R. (2008). A global map of human impact on marine ecosystems. *Science*, 319(5865), 948-952.
- Harvey, J. W., Odum, W. E. (1990). The influence of tidal marshes on upland groundwater discharge to estuaries. *Biogeochemistry*, 10(3), 217-236.
- Hasan, M. A., Bhattacharya, P., Sracek, O., Ahmed, K. M., von Brömssen, M., Jacks, G. (2008). Geological controls on groundwater chemistry and arsenic mobilization: hydrogeochemical study along an E-W transect in the Meghna basin, Bangladesh. *J. Hydrol.*, 378 105-118.
- Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of paleolimnology*, 25(1), 101-110.
- Hem, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. US Geological Survey Water Supply Paper 2254, 263 pp.
- Herlinger, R., Viero, A. P. (2007). Groundwater vulnerability assessment in coastal plain of Rio Grande do Sul State, Brazil, using drastic and adsorption capacity of soils. *Environmental geology*, 52(5), 819-829.
- Hoffmann, J. A. (1970). Características de las series de precipitación en la República Argentina. *Meteorológica*, 1, 166-190.
- Hoffmann, J. A., Núñez, S., Gómez, A. (1987). Fluctuaciones de la precipitación en la Argentina, en lo que va del siglo. In II Congreso Interamericano de Meteorología, Buenos Aires, Centro Argentinos de Meteorólogos (pp. 1-20).
- Hoshino, M., Sanematsu, K., Watanabe, Y. (2016). REE mineralogy and resources. In *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths* (Vol. 49, pp. 129-291). Elsevier.
- Huang LB, Bai J, Chen B, Zhang KJ, Huang C, Liu PP. 2012. Two-decade wetland cultivation and its effects on soil properties in salt marshes in the Yellow River Delta, China. *Ecological Informatics*, 10, 49-55.
- Hurtado, M. A., Giménez, J. Y. (2006). Análisis ambiental del partido de La Plata. Aportes al ordenamiento territorial. MA Hurtado (ed.), CFI. La Plata, 134.
- Hurtado, M. A., Giménez, J. E., Cabral, M. G., Silva, M. D., Martínez, O. R., Camilión, M. C., Sánchez, C. A., Muntz, D., Gebhard, J. A., Forte, L., Boff, L., Crincoli, A., Lucesoli, H. (2006). Análisis ambiental del partido de La Plata. Aportes al ordenamiento territorial. CISAUA.
- Idaszkin, Y. L., Álvarez, M. P., Carol, E. (2017). Geochemical processes controlling the distribution and concentration of metals in soils from a Patagonian (Argentina) salt marsh affected by mining residues. *Science of the Total Environment*, 596, 230-235.
- Imbellone, P. A., Guichon, B. A., Giménez, J. E. (2009). Suelos hidromórficos de la planicie costera del Río de La Plata, Argentina. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 16(1).

- Introcaso, A., Ramos, V. (1984). La cuenca del salado: un modelo de evolución aulacogénica. In: IX Congreso Geológico Argentino, vol. 3.
- Isacch, J., Escapa, M., Fanjul, E., Iribarne, O. (2010). Valoración ecológica de bienes y servicios ecosistémicos en marismas del Atlántico Sudoccidental. Valoración de servicios ecosistémicos: conceptos, herramientas y aplicaciones para el ordenamiento territorial. Buenos Aires: INTA, 529-551.
- Isla, F., Rutter, N., Schnack, E., Zarate, M. (2000). La transgresión belgranense en Buenos Aires. Una revisión a cien años de su definición. *Revista Cuaternario y Ciencias Ambientales* 1, 3–14.
- Jennings S., Dollhopf D., Inskeep W. (2000). Acid production from sulphide using hydrogen peroxide weathering. *Applied Geochemistry* 15, 235-243.
- Jia, Z., Luo, W., Xie, J., Pan, Y., Chen, Y., Tang, S., Liu, W. (2011). Salinity dynamics of wetland ditches receiving drainage from irrigated agricultural land in arid and semi-arid regions. *Agricultural water management*, 100(1), 9-17.
- Jones, B. F., Vengosh, A., Rosenthal, E., Yechieli, Y. (1999). Geochemical investigations. In *Seawater intrusion in coastal aquifers—concepts, methods and practices* (pp. 51-71). Springer, Dordrecht.
- Karstens, S., Buczko, U., Jurasinski, G., Peticzka, R., Glatzel, S. (2016). Impact of adjacent land use on coastal wetland sediments. *Science of the Total Environment*, 550, 337-348.
- Kind, M. V. (2004). Desplazamiento del frente de salinidad del Río de la Plata debido al aumento del nivel medio del mar. Tesis de grado en Ingeniería Civil. Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires.
- Konner, Z. S. (1993) Comparative study of adsorption behaviour of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous system. *Environ Geol* 21: 242–250
- Köppen - Geiger (1900) Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt. *Geographische Zeitschrift*, 6(11) 593-611.
- Krepper, C. M., Scian, B. V., & Pierini, J. O. (1987). Variabilidad de la precipitación en la región sudoccidental pampeana. In *Actas II Congreso Interamericano de Meteorología*, Buenos Aires.
- Kruse, E., Laurencena, P. (2005). Aguas superficiales. Relación con el régimen subterráneo y fenómenos de anegamiento. In *Geología y recursos minerales de la provincia de Buenos Aires. Relatorio XVI Congreso Geológico Argentino* (pp. 313-326).
- La Colla, N., Negrin, V., Marcovecchio, J. E., Botté, S. E. (2015). Dissolved and particulate metals dynamics in a human impacted estuary from the SW Atlantic. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 166, 45–55.
- Ladouche, B., Weng, P. (2005). Hydrochemical assessment of the Rochefort marsh: Role of surface and groundwater in the hydrological functioning of the wetland. *J Hydrol* 314:22–42

- Laveuf, C., Cornu, S., Juillot, F. (2008). Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *Comptes Rendus Geoscience*, 340(8), 523-532.
- Lecomte, K. L., Maza, S. N., Collo, G., Sarmiento, A. M., Depetris, P. J. (2017). Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1630-1647.
- Lemly, A. D., Kingsford, R. T., Thompson, J. R. (2000). Irrigated agriculture and wildlife conservation: conflict on a global scale. *Environmental management*, 25(5), 485-512.
- LEY N° 24051 (1991). Residuos peligrosos. Boletín oficial de la Nación Argentina, Buenos Aires.
- Lin, Z. (1997). Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden. *Environmental Geology*, 30(3), 152-162.
- Logan, W., Rudolph, D. (1997). Microdepression-focused recharge in a coastal wetland, La Plata, Argentina. *Journal of Hydrology* 194, 221–238.
- Logan, W., Nicholson, R. (1998). Origin of dissolved groundwater sulphate in coastal plain sediments of the Rio de la Plata, Eastern Argentina. *Aquatic-Geochemistry* 3, 305–328.
- Logan, W. S., Auge, M. P., Panarello H. O. (1999). Bicarbonate, sulfate, and chloride water in a shallow, clastic-dominated coastal flow system, Argentina. *Ground water* 37, 287–295.
- López-Lanús, B., Marino, G. D. (2010). El charlatán (*Dolichonyx oryzivorus*) en América: Un resumen sobre la ecología y conservación de un viajero. En 11-15: López-Lanús, B. y G.D. Marino (eds). *Aportes al conocimiento de la ecología del Charlatán y su estado actual en la Provincia de Santa Fe, Argentina. Temas de Naturaleza y Conservación, Monografía de Aves Argentinas N° 7. Buenos Aires, Argentina.*
- Lotze, H. K., Lenihan, H. S., Bourque, B. J., Bradbury, R. H., Cooke, R. G., Kay, M. C., Kidwell, S. M., Kirby, M. X., Peterson, C. H., Jackson, J. B. (2006). Depletion, degradation, and recovery potential of estuaries and coastal seas. *Science*, 312(5781), 1806-1809.
- Lövgren, L., Sjöberg, S., Schindler, P. W. (1990). Acid/base reactions and Al (III) complexation at the surface of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5), 1301-1306.
- Ludwig, K. R. (2001). Users manual for Isoplot/EX (Rev. 2. 49): a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Special Publication, 1a, 55.
- Marcovecchio, J. E., Botté, S. E., Fernandez Severini, M., Delucchi, F. (2010). Geochemical control of heavy metal concentrations and distribution within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Aquat. Geochem.* 16, 251–266.
- Martínez, D. E., Bocanegra, E. M., (2002). Hydrochemistry and cationic exchange processes in the coastal aquifer of Mar del Plata.
- Martínez, D. E., Osterrieth, M. (2013). Hydrogeochemistry and pollution effects of an aquifer in Quaternary loess like sediments in the landfilling area of Mar del Plata, Argentina. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (66), 9-23.
- McLatchey, G. P., Reddy, K. R. (1998). Regulation of organic matter decomposition and nutrient release in a wetland soil. *Journal of Environmental Quality*, 27(5), 1268-1274.

- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2 Paper number 2000GC000109
- Meire, P., Ysebaert, T., Van Damme, S., Van den Bergh, E., Maris, T., Struyf, E. (2005). The Scheldt estuary: a description of a changing ecosystem. *Hydrobiologia* 540, 1–11.
- Melo, M. (2019). Geohidrología de la planicie costera del Río de la Plata medio, partido de Magdalena. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Naturales y Museo.
- Melo, M., Carol, E. S. (2019). Identificación de procesos geoquímicos en la planicie costera del Río de la Plata medio. En V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (RAGSU)
- Meybeck, M. (1983). Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships, (141), 173-192.
- Miaczynski C. R., Tschapek M. (1965). Los suelos de estepa de la región pampeana. *Rev. Inv. Agr. Serie Clima y Suelo*. Vol. II, n 3. INTA. Buenos Aires.
- Mianzan, H., Lasta, C., Acha, E., Guerrero, R., Macchi, G., Bremec, C. (2001). The Río de La Plata Estuary, Argentina-Uruguay. *Ecological Studies* 144, 204.
- Minetti, J. L. (1983). Comportamiento del borde anticiclónico subtropical en Sudamérica. I Parte. *Meteorológica*, 14, 645-656.
- Minetti, J. A., Sierra, E. M. (1984). La expansión de la frontera agrícola en Tucumán y el diagnóstico climático. *Rev. Ind y agrícola de Tucumán*, 61:645-656.
- Minetti, J. A., Sierra, E. M. (1989). The influence of general circulation patterns on humid and dry years in the Cuyo andean region of Argentina. *Intl. J. Clim.*, 9:55-68.
- Montalto, F. A., Steenhuis, T. S., Parlange, J. Y. (2006). The hydrology of Piermont Marsh, a reference for tidal marsh restoration in the Hudson river estuary, New York. *Journal of Hydrology*, 316(1-4), 108-128.
- Morris, J. T., Sundareshwar, P. V., Nietch, C. T., Kjerfve, B., Cahoon, D. R. (2002). Responses of coastal wetlands to rising sea level. *Ecology*, 83(10), 2869-2877.
- Moussa, A. B., Zouari, K., Marc, V. (2011). Hydrochemical and isotope evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Hammamet–Nabeul, north-eastern Tunisia. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/b/c*, 36(5-6), 167-178.
- Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*, 2, 108-118.
- NF ISO 10390 (1994). Soil Quality - Determination of pH. International Organization for standardization. Geneva, Switzerland, 5p.
- NF ISO 14869-2 (2002). Qualité du Sol. Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales. Partie, 2.
- Nagasawa, H. (1971). Partitioning of Eu and Sr between coexisting plagioclase and K-feldspar. *Earth and Planetary Science Letters*, 13(1), 139-144.

- Newton, A. C., Del Castillo, R. F., Echeverría, C., Geneletti, D., González Espinosa, M., Malizia, L. R., Premoli Il'grande, A. C., Rey Benayas, J. M., Smith Ramírez, C., Williams Linera, G. (2012). Forest landscape restoration in the drylands of Latin America.
- Nicholls, R.J., Woodroffe, C.D., Burkett, V., Hay, Wong, P., Nurse, L. (2011). Scenarios for coastal vulnerability assessment. In: van den Belt, M., Costanza, R. (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science Ecological Economics of Estuaries and Coasts* 12. Elsevier, Amsterdam, pp. 289–303.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. D. C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapena, C., Rusansky, J. E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. *Science of the Total Environment*, 429, 36-56.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., Locati, F., García, M. G. (2016). Mineralogical control on arsenic release during sediment–water interaction in abandoned mine wastes from the Argentina Puna. *Science of the Total Environment*, 550, 1141-1151.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., García, M. G. (2018). Long term metal release and acid generation in abandoned mine wastes containing metal-sulphides. *Environmental pollution*, 242, 264-276.
- Nieva, N. E., Borgnino, L., García, M. G. (2019). Estudios XANES y μ -FRX del arsénico y metales pesados en eflorescencias salinas asociadas con residuos mineros de la Mina Concordia (Salta). In V Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (RAGSU).
- Nordstrom, D. K. (2011). Mine waters: acidic to Circmneutral. *Elements*, 7(6), 393-398.
- Nordstrom, D. K., Campbell, K. M. (2014). Modeling low-temperature geochemical processes.
- Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, 57, 3-16.
- Odum, E. P. (1978). The value of wetlands: a hierarchical approach. PEJRC a. JEC Gresson (ed.) *Wetland Functions and Values: the State of Our Understanding*. American Water Resources Association.
- Oliver, M. A. (1997). Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48(4), 573-592.
- Olivie-Lauquet, G., Gruau, G., Dia, A., Riou, C., Jaffrezic, A., Henin, O. (2001). Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water research*, 35(4), 943-952.
- Parker, G., Violante, R. A. (1993). Río de la Plata y regiones adyacentes. *El Holoceno en la Argentina*. CADINQUA, 2, 163-216.
- Parker, G., Violante, R. A., Paterlini, C. M., Costa, I. P., Marcolini, S. I., Cavallotto, J. L. (2008). Las secuencias depositacionales del Plioceno-Cuaternario en la plataforma submarina adyacente al litoral del este bonaerense. *Latin American journal of sedimentology and basin analysis*, 15(2), 105-124.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse

- geochemical calculations: US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, p310.
- Pascual-Aguilar, J., Andreu, V., Gimeno-García, E., Picó, Y. (2015). Current anthropogenic pressures on agro-ecological protected coastal wetlands. *Science of the Total Environment*, 503, 190-199.
- Pasquini, A. I., Depetris, P. J. (2007). Discharge trends and flow dynamics of South American rivers draining the southern Atlantic seaboard: An overview. *Journal of hydrology*, 333(2-4), 385-399.
- Pasquini, A. I., Campodonico, V. A., Rouzaut, S., Giampaoli, V. (2017). Geochemistry of a soil catena developed from loess deposits in a semiarid environment, Sierra Chica de Córdoba, central Argentina. *Geoderma*, 295, 53-68.
- Perillo, G. M., Wolanski, E., Cahoon, D. R., Brinson, M. M. (Eds.). (2009). *Coastal wetlands: an integrated ecosystem approach*. Elsevier.
- Piper, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Am. Geophys. Union*, 25 914–928.
- Poch, R. M., Thomas, B. P., Fitzpatrick, R. W., Merry, R. H. (2009). Micromorphological evidence for mineral weathering pathways in a coastal acid sulfate soil sequence with Mediterranean-type climate, South Australia. *Soil Research*, 47(4), 403-422.
- Ponnemperuma, F. N. (1972). The chemistry of submerged soil. *Advances in Agronomy* 24, 29–96.
- Portnoy, J. W., Nowicki, B. L., Roman, C. T., Urish, D. W. (1998). The discharge of nitrate-contaminated groundwater from developed shoreline to marsh-fringed estuary. *Water Resources Research*, 34(11), 3095-3104.
- Portnoy, J. W. (1999). Salt marsh diking and restoration: biogeochemical implications of altered wetland hydrology. *Environmental management*, 24(1), 111-120.
- Pousa, J., Tosi, L., Kruse, E., Guaraglia, D., Bonardi, M., Mazzoldi, A., Rizzetto, F., and Schnack, E. (2007). Coastal processes and environmental hazards: the Buenos Aires (Argentina) and Venetian (Italy) littorals. *Environmental Geology* 51, 1307–1316. doi:10.1007/S00254-006-0424-9
- Pruden, A., Pei, R., Storteboom, H., Carlson, K.H. (2006). Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7445–7450.
- Reddy, K. R., DeLaune, R. D. (2008). *Biogeochemistry of wetlands: science and applications*. CRC.
- Reza, A. S., Jean, J. S., Lee, M. K., Liu, C. C., Bundschuh, J., Yang, H. J., Lee, J. F., Lee, Y. C. (2010). Implications of organic matter on arsenic mobilization into groundwater: evidence from northwestern (Chapai-Nawabganj), central (Manikganj) and southeastern (Chandpur) Bangladesh. *Water Res.*, 44 5556–5574.

- Rotzoll, K., El-Kadi, A. I. (2008). Estimating hydraulic properties of coastal aquifers using wave setup. *Journal of Hydrology*, 353(1-2), 201-213.
- Rudnick, R. L., Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, 3, 659.
- Sá, F., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R., da Costa Machado, E., Lombardi, A. T. (2015). Arsenic fractionation in estuarine sediments: does coastal eutrophication influence As behavior? *Mar. Pollut. Bull.* 96, 496–501.
- Sala, J. (1975). Recursos Hídricos: Especial mención de las aguas subterráneas. En *Relatorio 6° Congreso Geológico Argentino*, 169-193.
- Sala, J., González, N., Hernández, M. (1978). Efectos de una barrera hidráulica natural en las aguas subterráneas del litoral de la Bahía de Samborombón. En: *Obra del Centenario del Museo de La Plata*, vol. IV, pp. 153e166.
- Santa Cruz, J. N. (1972). Estudio sedimentológico de la Formación Puelches en la provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 27(1), 5-62.
- Santucci, L., Carol, E., Kruse, E. (2017). Quaternary marine ingressions as indicated by hydrogeochemical evidence in the semi-confined aquifer of the littoral of the Río de la Plata, Argentina. *Quaternary Research*, 88(1), 160-167.
- Schnack, E., Isla, F., De Francesco, F., Fucks, E. (2005). Estratigrafía del Cuaternario Marino Tardío en la Provincia de Buenos Aires. In De Barrio, R., Etcheverry, R., Caballé, M. y Llambías E. (eds.) *Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires*, 16° Congreso Geológico Argentino, Relatorio 159–182, La Plata.
- Schwartz, F. W., Muehlenbachs, K. (1979). Isotope and ion geochemistry of groundwaters in the Milk River Aquifer, Alberta. *Water Resources Research*, 15(2), 259-268.
- Servicio de Hidrografía Naval 1993. *Derrotero argentino. Río de la Plata*. Buenos Aires, Argentina: Armada Argentina.
- Servicio de Hidrografía Naval 2001. *Derrotero argentino. Río de la Plata*. Buenos Aires, Argentina: Armada Argentina.
- Schlesinger, WH. 1997. *Biogeochemistry*. Academic Press. San Diego, California. USA.
- Schwerdtfeger, W., Vasino, C. (1954). La variación secular de las precipitaciones en el este y centro de la República Argentina. *Meteoros*, 4(3), 174-193.
- Schwertmann, U., Fitzpatrick, R. W. (1993). Iron minerals in surface environments. *Catena Supplement*, 21, 7-7.
- Shackleton, V. J. (2005). Validating the organizational climate measure: links to managerial practices, productivity and innovation.
- Sholkovitz, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1(1), 1-34.
- Sierra, E. M., Montecinos, E. R. (1991). Cronología de inundaciones y sequías en la Depresión del Salado. *Rev. Fac. Agr.*, 11(1):35-45.

- Sierra, E. M., Hurtado, R. H., Spescha, L. (1994). Corrimiento de las isoyetas anuales medias decenales en la Región Pampeana 1941-1990. *Revista de Facultad de Agronomía, Buenos Aires*, 14(2), 139-144.
- Sierra, E., Hurtado, R., Specha, L., Barnatan, I., Messina, C. (1995). Corrimiento de las isoyetas semestrales medias decenales (1941-1990) en la región pampeana. *Rev. Fac. Agr.*, 15(2-3), 137-143.
- Simionato, C., Dragani, W., Meccia, V., Nuñez, M. (2004). A numerical study of the barotropic circulation of the Río de la Plata estuary: sensitivity to bathymetry, the Earth's rotation and low frequency wind variability. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 61(2), 261–273.
- Simler, R. (2009). Diagrammes software. Downloadable at <http://www.lha.univavignon.fr/LHA-Logiciels.htm>
- Sivan, O., Yechieli, Y., Herut, B., Lazar, B. (2005). Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3), 579-592.
- Smedley, P. L., MacDonald, D. M. J., Nicolli, H. B., Barros, A. J., Tullio, J. O., Pearce, J. M. (2000). Arsenic and Other Quality Problems in Groundwater from Northern La Pampa Province, Argentina. *British Geological Survey Technical Report WC/99/36*.
- Spencer, T., Schürch, M., Nicholls, R. J., Hinkel, J., Lincke, D., Vafeidis, A. T., Reef R., McFadden L., Brown, S. (2016). Global coastal wetland change under sea-level rise and related stresses: The DIVA Wetland Change Model. *Global and Planetary Change*.
- Sposito, G. (1989). Surface-reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43(6), 169-176.
- Stiff, H.A. (1951). The interpretation of chemical analysis by means of patterns. *J Petrol Technol*, 3 (1951), pp. 15-17.
- Stumm, W., Sulzberger, B. (1992). The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3233-3257.
- Tanjal, C., Carol, E., 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(1-2), 426– 431.
- Tanjal, C. Galliari, M. J., Di Lello, C., Carol, E., Richiano, S. (2018). Estudio de los procesos de disolución mineral en lentes de agua dulce del litoral de Bahía Samborombón. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología, Salta.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.
- Teal, J. M., Weinstein, M. P. (2002). Ecological engineering, design, and construction considerations for marsh restorations in Delaware Bay, USA. *Ecol. Eng.* 18, 607–618

- Teatini, P., Tosi, L., Viezzoli, A., Baradello, L., Zecchin, M., Silvestri, S. (2011). Understanding the hydrogeology of the Venice Lagoon subsurface with airborne electromagnetics *Journal of Hydrology* 411, 342–354. doi:10.1016/J.JHYDROL.2011.10.017
- Teruggi, M. (1957). The nature and origin of the Argentine loess. *J. Sediment. Petrol.*, 27 322–332.
- Teruggi, M. (1962). Plan Regulador del desarrollo de la ciudad y partido de Berisso. Evolución Natural. Capítulos I a VII, pp.87-98. Municipalidad de Berisso.
- Thornthwaite, C. W., Mather, J. R. (1957). Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Publ. Climatol.*, 10 185–311.
- Tofalo, O. R., Etchichury, M. C., Fresina, M. (2005). Características texturales y petrofacies de depósitos neógenos, Bancalari, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 60(2), 316-326.
- Tosi, L., Teatini, P., Carbognin, L., Brancolini, G. (2009). Using high resolution data to reveal depth-dependent mechanisms that drive land subsidence: The Venice coast, Italy. *Tectonophysics*, 1(474), 271-284.
- Tosi, L., Teatini, P., & Strozzi, T. (2013). Natural versus anthropogenic subsidence of Venice. *Scientific reports*, 3, 2710.
- Tóth, J. (1999). Groundwater as a geologic agent: an overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology journal*, 7(1), 1-14.
- Tricart, J. (1973). Geomorfología de la Pampa deprimida como base para los estudios edáficos y agronómicos. Ediciones INTA. Colección científica XII. Buenos Aires, Argentina, 198.
- Trolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillon, A. J., Martin, H. (1995). Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1285-1297.
- Turner, L. J., Kramer, J. R. (1992). Irreversibility of sulfate sorption on goethite and hematite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 63(1-2), 23-32.
- Van Griethuysen, C., Luitwieler, M., Joziassse, J., Koelmans, A. A. (2005). Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. *Environmental Pollution*, 137(2), 281-294.
- Vecchioli, G. I. (1998). Degradación de mezclas complejas de hidrocarburos en suelo. Trabajo de Tesis. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
- Violante, R. A., Parker, G., Cavallotto, J. L. (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(1), 51-66.
- Weber, T. F. (1968). Tendencias de las lluvias en la Argentina en lo que va del siglo. INTA-Buenos Aires-IDIA no. 48 (Dic. 1951).
- Weishar L. L., Teal J. M., Hinkle R. (2005). Designing large-scale wetland restoration for Delaware Bay. *Ecological Engineering* 25, 231–239.

- Winter, T. C., Harvey, J. W., Franke, O. L., Alley, W. M. (1998). Groundwater and surface water: a single resource. U.S Geological Survey Circular 1139. U.S: Geological Survey. Denver. At: <https://pubs.usgs.gov/circ/1998/1139/report.pdf>
- Wolanski, E., Brinson, M. M., Cahoon, D. R., Perillo, G. M. (2009). Coastal wetlands: a synthesis. Coastal wetlands an integrated ecosystem approach. Elsevier. Amsterdam, Países Bajos. p, 1-62.
- Wu, G., Shang, J., Pan, L., Wang, Z. (2014). Heavy metals in surface sediments from nine estuaries along the coast of Bohai Bay, Northern China. *Mar. Pollut. Bull.* 82, 194–200.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P. A., Li, C., Chang, X., Wu, Y. (2009). Trace element transformations and partitioning during the roasting of pyrite ores in the sulfuric acid industry. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1), 835-845.
- Yrigoyen, M. (1975). Geología del subsuelo y plataforma continental. En *Relatorio 6º Congreso Geológico Argentino*, 139-168.
- Zhu, Y. G., Zhao, Y., Li, B., Huang, C. L., Zhang, S. Y., Yu, S., Chen, Y. S., Zhang, T., Gillings, M. R., Su, J. Q. (2017). Continental-scale pollution of estuaries with antibiotic resistance genes. *Nat. Microbiol.* 2, 16270.