

2019, Volumen 4, Número 1: 251-263

Distribución espacial de propiedades químicas del agua subterránea en la ciudad de Pergamino, provincia de Buenos Aires, Argentina

Kevin Murphy¹, Marta Alperín¹ e Inés Quiroz²

¹Cátedra de Estadística. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
kevin.murphy@fcnym.unlp.edu.ar; alperin@fcnym.unlp.edu.ar

²Municipalidad de Pergamino. Dirección de Obras Sanitarias. Departamento Control de Calidad, Argentina. nechiquiroz@gmail.com



Distribución espacial de propiedades químicas del agua subterránea en la ciudad de Pergamino, provincia de Buenos Aires, Argentina

Kevin Murphy¹, Marta Alperín¹ e Inés Quiroz²

¹Cátedra de Estadística. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina. kevin.murphy@fcnym.unlp.edu.ar; alperin@fcnym.unlp.edu.ar

²Municipalidad de Pergamino. Dirección de Obras Sanitarias. Departamento Control de Calidad, Argentina. nechiquiroz@gmail.com

RESUMEN. El objetivo general del trabajo es caracterizar la distribución espacial de las concentraciones de nitratos, sulfatos, fluoruros y arsénico total en las aguas del acuífero Pampeano de la ciudad de Pergamino, el único medio de aprovisionamiento de agua de la ciudad. Los datos fueron obtenidos por Obras Sanitarias de Pergamino y corresponden al promedio de las concentraciones de los iones en el agua de 53 pozos muestreados bimestralmente en el periodo 2006-2014. Se utilizaron métodos geoestadísticos para analizar el análisis. La distribución espacial de las concentraciones de sulfato, si bien no supera en ningún pozo los valores recomendados por la normativa provincial, son menores en el noroeste, fuera del área urbana (40 mg/l) y gradualmente aumentan y alcanzan los valores mayores en el centro y en el suroeste de la ciudad, próximos al Arroyo Pergamino (120 mg/l). Dos hipótesis no excluyentes explicarían este fenómeno: mezcla de aguas por ascenso vertical desde el acuífero Puelche y/o infiltración de aguas del arroyo a través de pozos con encamisado deficiente. La distribución de nitratos muestra en el centro de la ciudad las concentraciones más altas, con 18 pozos que exceden los límites admisibles (más de 100 mg/l), los tenores disminuyen gradualmente hacia la periferia; los altos valores en la ciudad podrían atribuirse a filtraciones de las cañerías de las cloacas cuya antigüedad es de casi 100 años. Existen 27 pozos que sobrepasan los límites permitidos con fluoruros, estos se ubican en el suroeste y en el norte (máximos 1,6 mg/l y 1,3 mg/l respectivamente), hacia el centro de la ciudad tenores disminuyen hasta alcanzar los límites permitidos. Cinco pozos tienen concentraciones de arsénico total mayor a lo normado, se encuentran en el sector suroeste y en el noreste de la ciudad (0,055 mg/l). El patrón espacial de fluoruros y arsénico podría vincularse con la presencia de vidrio volcánico presente en sedimentos y con la forma del acuífero que presenta lentes.

Palabras clave: *Agua potable, Hidroquímica, Acuífero Pampeano, Geoestadística*

ABSTRACT. *Distribution of chemical properties of underground water in the city of Pergamino, Buenos Aires province, Argentina.* The general goal of this work is to characterize the spatial distribution of

concentrations of nitrate, sulfate, fluoride and total arsenic in the waters of the Pampeano aquifer at Pergamino, the only source of water supply for the city. The data were obtained by Obras Sanitarias de Pergamino and correspond to the mean concentrations of ions in the water of 53 wells sampled bimonthly in the period 2006-2014. Spatial distribution was analyzed using geostatistical methods. Sulfate concentrations, although not exceeding the values recommended by provincial regulations in any well, are lower in the northwest, outside the urban area (40mg/l) and gradually increase to values in the center and southwest of the city, next to Pergamino creek (120mg/l). Two non-exclusive hypotheses would explain this phenomenon: mixing of water upward from the Puelche aquifer and / or infiltration of stream waters through shallow wells with deficient casing. Nitrate distribution has highest concentrations in the center of the city, with 18 wells that exceed admissible limits (more than 100mg/l), while nitrate content gradually decreases towards the periphery; the high values in the city could be attributed to leaks from sewer pipes that are almost 100 years old. There are 27 wells that exceed the limits allowed for fluorides, located in the southwest and north of the city (maximum 1.6mg/l and 1.3mg/l respectively); fluoride concentrations decrease towards the center of the city reaching permitted values. Five wells in the southwest and the northeast of the city have total arsenic concentrations higher than permitted values (0.055mg/l). The spatial pattern of fluorides and arsenic could be linked to the presence of volcanic glass present in sediments, and to the shape of the aquifer, which has lenses.

Key words: *Drinking water, Hydrochemistry, Pampeano Aquifer, Geostatistics*

RESUMO: Distribuição espacial de propriedades químicas da água subterrânea na cidade de Pergamino, província de Buenos Aires, Argentina. O objetivo geral do trabalho é caracterizar a distribuição espacial das concentrações de nitratos, sulfatos, fluoretos e arsênio total nas águas do aquífero Pampeano da cidade de Pergamino, único meio de abastecimento de água da cidade. Os dados foram obtidos pelas Obras Sanitárias de Pergamino e correspondem à média das concentrações dos íons na água de 53 poços amostrados bimestralmente no período de 2006-2014. Métodos geoestatísticos foram utilizados para analisar a distribuição espacial. A distribuição espacial das concentrações de sulfato, embora não excedam os valores recomendados pelas normativas provinciais em nenhum poço, é menor no noroeste, fora da área urbana (40mg/l), aumenta gradualmente e atinge os valores mais altos no centro e no sudoeste da cidade, próximo ao Arroyo Pergamino (120mg/l). Duas hipóteses não excludentes explicariam este fenômeno: mistura de águas por ascensão vertical do aquífero Puelche e/ou infiltração de águas do arroio através de poços com revestimento deficiente. A distribuição de nitratos mostra as maiores concentrações no centro da cidade, com 18 poços que excedem os limites admissíveis (mais de 100mg/l), e os teores diminuem gradualmente em direção à periferia; os altos valores da cidade poderiam ser atribuídos a vazamentos das tubulações de esgoto, com quase 100 anos de idade. São 27 os poços que ultrapassam os limites permitidos para os fluoretos, localizados no sudoeste e no norte (máximo 1,6mg/l e 1,3mg/l respectivamente), e em direção ao centro da cidade os teores diminuem até atingir os limites permitidos. Cinco poços apresentam concentrações de arsênio total superiores ao regulamentado, encontrados no setor sudoeste e no nordeste da cidade (0,055mg/l). O padrão espacial de fluoretos e arsênio poderia estar ligado à presença de vidro vulcânico nos sedimentos e à forma do aquífero, que apresenta lentes.

Palavras-chave: *Água Potável, Hidroquímica, Aquífero Pampeano, Geoestatística*

Introducción

El objetivo general del trabajo es caracterizar la distribución espacial de las concentraciones de nitratos, sulfatos, fluoruros y arsénico total en las aguas del acuífero Pampeano de la ciudad de Pergamino; la comprensión de los patrones espaciales contribuirá a profundizar del conocimiento del único medio de aprovisionamiento de agua de la ciudad.

El agua es vital para la vida humana. La Organización Mundial para la Salud (OMS) en su Guía para el agua (2006) declara que “El acceso al agua potable es fundamental para la salud, uno de los derechos humanos

básicos y un componente de las políticas eficaces de protección para la salud" y que se ha reconocido que consumir agua con fluoruro, arsénico y nitratos produce grandes efectos sobre la salud.

Las características, propiedades y concentraciones máximas de compuestos inorgánicos que debe tener el agua potable están pautadas en la guía de la OMS (2006) y son incorporados por el Código Alimentario Argentino (C.A.A) y por la normativa de la provincia de Buenos Aires (Ley 11.820). Si bien para sulfatos la OMS no recomienda un valor máximo admisible, el C.A.A. establece 400 mg/l. Para nitratos el máximo valor de referencia es 50 mg/l y para arsénico 0,05 mg/l. En el caso del fluoruro, los límites admisibles dependen de la temperatura media y para la ciudad de Pergamino se ubican en el intervalo 0,7 mg/l - 1,2 mg/l.

Las respuestas biológicas en los humanos que toman agua con concentraciones superiores a valores recomendados están relacionadas con el estado de salud y nutricional, con el consumo diario de la persona, entre otras. El sulfato, en concentraciones superiores a lo normado, genera efectos adversos sobre asmáticos, ancianos y otras personas susceptibles con problemas respiratorios, en tanto que en concentraciones que superen a 250 mg/l generan en el agua un sabor amargo y desagradable para beber, y en concentraciones mayores a 500 mg/l produce efectos gastrointestinales (OMS, 2006). La ingesta de aguas con tenores de nitratos que superan los admisibles, puede generar nitrosaminas que son cancerígenas y también contribuye a la metahemoglobinemia provocando cianosis en los lactantes, puesto que el nitrato se transforma en nitrito durante el metabolismo humano (OMS, 2006; García Roche *et al.* 1994). La ingesta excesiva y prolongada de flúor provoca, en concentraciones mayores a 1,5 mg/l, fluorosis del esmalte dentario (esmalte dental moteado) (Gómez Santos *et al.* 2002) y, en concentraciones superiores a 10 mg/l, fluorosis esquelética (el depósito de fluoruro de calcio en la trama ósea produce aumento de volumen, peso y fragilidad de los huesos); también complicaciones neurológicas secundarias, daño renal, desorden digestivo y nervioso (Pérez Patiño *et al.* 2007). En el agua subterránea el arsénico se encuentra en sus estados trivalente y pentavalente, su movilidad depende del pH y del Eh (Lillo 2008; Pariani *et al.* 2014); según Pérez Moreno *et al.* (2003) el arseniato (As^{+5}) es menos tóxico que el arsenito (As^{+3}). El consumo de agua con arsénico con concentraciones mayores a lo normado durante un tiempo prolongado produce Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). El HACRE está asociado a varios efectos crónicos de la piel (melanosis, queratosis y cáncer), vejiga, riñón, pulmón, diabetes, hipertensión y trastornos reproductivos (Smedley & Kinniburgh 2001; García 2011).

Existen numerosos antecedentes sobre la problemática del arsénico y de los fluoruros en nuestro país ya que afecta a todas las provincias de la llanura chaco-pampeana, Cuyo y Noroeste (Osicka *et al.* 2002; Villaalmil Lepori 2005; Bhattacharya *et al.* 2006; García 2011; Nicolli *et al.* 2010, 2012; Pariani *et al.* 2014; entre otros). Para la provincia de Buenos Aires entre los más recientes se encuentran los trabajos de Navoni *et al.* (2012) quienes construyeron un índice compuesto de salud para medir el riesgo sanitario combinando la exposición al arsénico y la vulnerabilidad social en la provincia de Buenos Aires. Auge *et al.* (2013) elaboraron una cartografía regional de la distribución del arsénico utilizando un set de datos de 640 análisis químicos de muestras tomadas en 159 localidades en acuíferos someros de la provincia de Buenos Aires. Espósito *et al.* (2013) estudiaron, en el sur de la provincia de Buenos Aires, la relación del flúor de las aguas superficiales (n=18) y subterráneas (freático, n=63) con el As, B y V; sus resultados muestran que el flúor está significativamente correlacionado con los tres oligoelementos y la distribución espacial en el freático depende de sus condiciones hidrológicas y geoquímicas.

Con referencia al estudio de la concentración de sulfatos en agua subterránea se cuenta con información a nivel local en los informes hidroquímicos de Pergamino realizados por Berthold (1986, 1988). Las referencias bibliográficas sobre la contaminación de las aguas subterráneas con nitratos son mayormente trabajos agronómicos que tratan tangencialmente el agua subterránea para la zona de Pergamino (*e.g.* Andriulo *et al.* 2000; Reynoso & Andriulo 2009).

Área de estudio

La ciudad de Pergamino es la cabecera del partido homónimo, tiene una población de 91.399 habitantes (INDEC, 2010). El agro y la confección constituyen las principales actividades productivas, sin embargo se encuentran industrias dedicadas al plástico, maderera (fabricación de muebles), alimenticia (lácteos y avícola), metalurgia (industria conexas del agro) (www.pergamino.gob.ar). La ciudad se encuentra atravesada por el Arroyo Pergamino que tiene su nacimiento 50 km al noroeste de la ciudad en los Esteros del Juncal y recorre 100 km, de NW a SE, hasta desembocar en el Río Arrecifes que desemboca en el Río Paraná (Herzer *et al.* 2003). Sobre la margen del arroyo, la ciudad posee un parque industrial de 70 ha y una planta de tratamiento de residuos y de aguas cloacales. La temperatura media anual es 16,4°C (10° en invierno y 25° en verano) y la precipitación media anual es de 970 mm (mínimas en invierno –Junio– y máximas en otoño –Marzo–) (Reynoso & Andriulo 2009). El acuífero Pampeano es el único medio de obtención de agua dulce para consumo humano en la zona, ya que las aguas del Arroyo Pergamino y del acuífero subyacente (Puelches) presentan un exceso de sales (Berthold 1986, 1988; Ruiz *et al.* 2017).

El acuífero Pampeano es semiconfinado y de tipo multicapa, ya que presenta capas permeables e impermeables intercaladas (Sainato & Losinno 2006). Está formado por una secuencia de sedimentos limo-arenosos, algo arcillosos, de color castaño con tonalidades amarillentas a rojizas, con intercalaciones calcáreas (nódulos o bancos continuos de tosca). De acuerdo con Zabala *et al.* (2015) y los trabajos allí citados, los sedimentos Pampeanos están formados por cuarzo, feldespato potásico, vidrio volcánico, calcita, ópalo, micas y algunos minerales pesados, en menor proporción piroxenos y anfíboles. Los minerales dominantes en las arcillas son illita y esmectita (Zarate 2003). Estos sedimentos exhiben una marcada anisotropía vertical y horizontal debido a la alternancia de capas arcillosas y limo arenosas (Zabala *et al.* 2015; Perdomo *et al.* 2016). Su espesor varía entre los 20 y 120 metros (Santa Cruz & Silva Busso 1995). El límite inferior del Pampeano es la Fm. Puelches y en algunos sectores por encima del Pampeano se encuentran sedimentos más modernos y de menor espesor denominados Post-pampeanos, ubicados generalmente en los valles de los ríos y en posiciones topográficas bajas. Las aguas del Pampeano son de origen meteórico, la variación temporal de los niveles piezométricos reproduce patrones estacionales de recarga (Zabala *et al.* 2015); son clasificadas como bicarbonatadas sódicas, y en menor proporción cálcicas-magnésicas con tenores de Flúor y Arsénico, y hacia la zona urbana bicarbonatadas cloruradas sódicas (Ruiz *et al.* 2017).

Varios autores estudiaron el acuífero Pampeano en el partido de Pergamino en los últimos 20 años. Losinno *et al.* (2005) utilizando métodos geoestadísticos, modelaron propiedades fisicoquímicas del agua subterránea. Reynoso *et al.* (2005) estudiaron la vulnerabilidad del acuífero Pampeano a la contaminación, usando la metodología Drastic determinaron que en Pergamino la vulnerabilidad es baja y aumenta a moderada en los períodos lluviosos. Galindo *et al.* (2007) analizaron la calidad del agua superficial y subterránea de la cuenca de los ríos Pergamino-Arrecifes; usando los principales iones, elementos traza y la relación $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ determinaron que la calidad se ve afectada por factores naturales y antropogénicos. Reynoso & Andriulo (2009) presentaron el estado de la calidad del agua de la cuenca del arroyo Pergamino. Heredia *et al.* (2014) caracterizaron fisicoquímicamente muestras de aguas superficiales y subterráneas (tanto del acuífero freático como de niveles semiconfinados) obtenidas en el año 2013 en la zona de Pergamino. Calahorra Fuertes *et al.* (2014) propusieron sistematizar los datos de las características fisicoquímicas del agua subterránea en los pozos relevados por Obras Sanitarias de Pergamino para monitorear su calidad generando mapas. Perdomo *et al.* (2016) evaluaron las características del acuífero Pampeano en la localidad de Pergamino utilizando polarización inducida, identifican variaciones litológicas que permitirían optimizar la ubicación de futuros pozos de abastecimiento. Ruiz *et al.* (2016 y 2017) estudiaron la vinculación entre el agua del arroyo Pergamino y subterránea usando Sondeo Eléctricos Verticales (SEV) y hallaron que la dinámica natural del flujo subterráneo se encuentra perturbada por los pozos de bombeo de la zona urbana e identificaron una zona donde, por la disminución de valores de potencial hidráulico, el arroyo tendría carácter influente.

Materiales y métodos

Los datos hidroquímicos (sulfatos, nitratos, fluoruros y arsénico total) de este trabajo, fueron obtenidos por Obras Sanitarias de Pergamino durante el periodo 2006-2014. Se trata de información relevada para monitorear la calidad del agua en los 53 pozos de explotación efectuados para obtener agua del acuífero Pampeano (Figura 1). La ubicación espacial de los pozos se obtuvo con GPS, con datum WGS 1984, hemisferio sur, faja 20 y se expresaron con el sistema de coordenadas UTM.

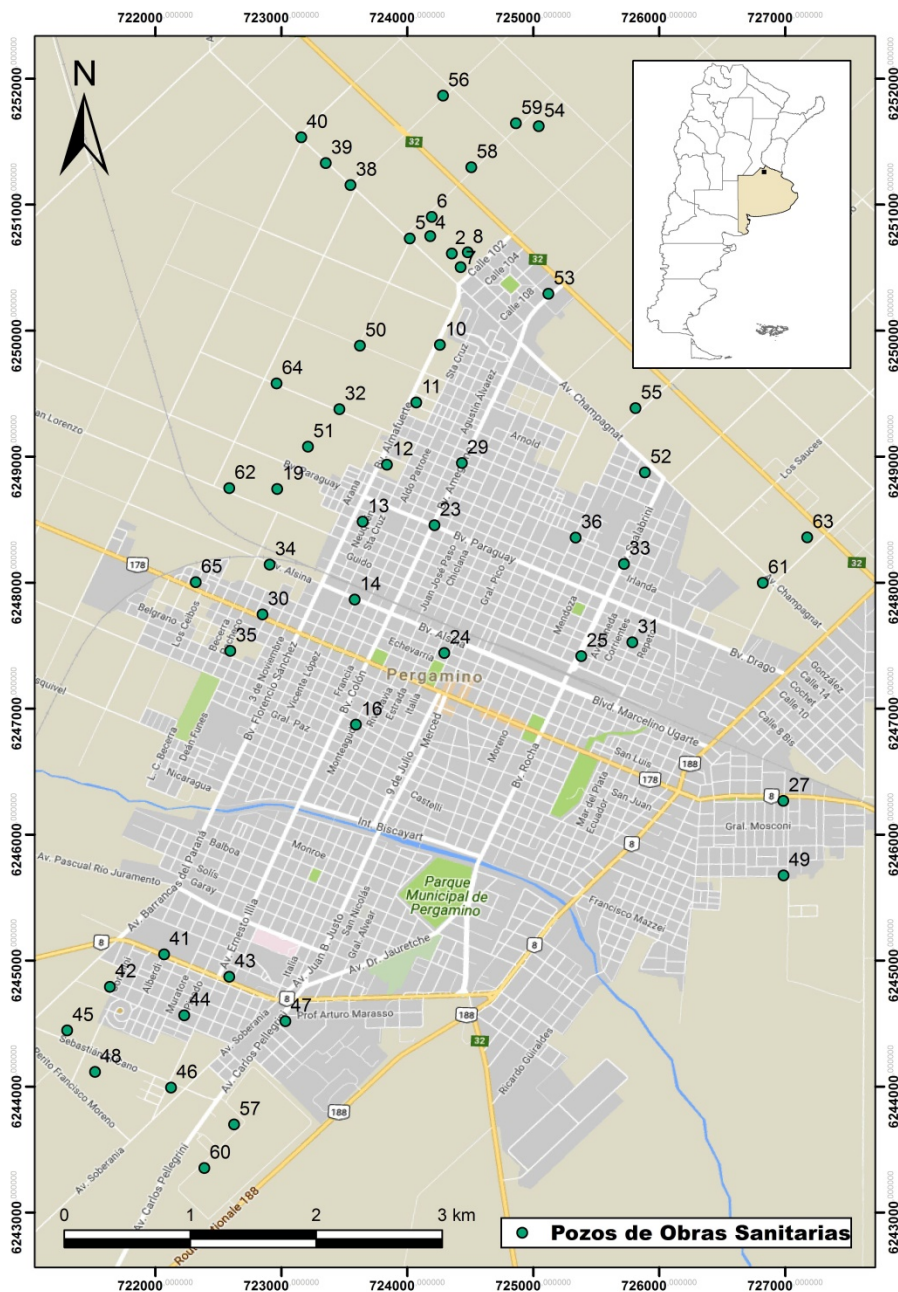


Figura 1. Mapa de ubicación de los pozos de monitoreo del agua potable de la ciudad de Pergamino analizados.

Las muestras de agua fueron tomadas en boca de pozo y analizadas con métodos analíticos estándar, SM-4500 F-B/D 20TH ED para sulfatos y nitratos (límite de detección de 1 mg/l), SM-4500 F-B/D 20TH ED para fluoruros (límite de detección de 0,1 mg/l) y SM-3500 As C para el arsénico (límite de detección de 0,01 mg/l). La recolección de datos fue bianual, con una muestra en verano y otra en invierno, comenzó en el invierno 2006 hasta el verano 2014. Catorce pozos (32, 41, 43, 49, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65) se pusieron en

funcionamiento en años posteriores a 2006; se excluyeron los datos obtenidos en el pozo 17 que fue cegado en el año 2010. Para el análisis de la variabilidad espacial se tomó el promedio de los valores obtenidos ($n = 16$, para la mayoría de los pozos) ya que se trata de obtener un diagnóstico general.

El análisis de la variabilidad espacial de las concentraciones de nitratos, sulfatos fluoruro y arsénico se realizó utilizando métodos geostatísticos. La Geoestadística es una rama de la estadística que estudia el comportamiento de las variables en el espacio conocidas como variables aleatorias regionalizadas (Samper & Carrera 1990). Las variables regionalizadas se caracterizan por poseer dos componentes, una estructurada que permite decir que los valores de dos mediciones cercanas se parecen, y otra aleatoria que impide predecir exactamente el valor que tendrán.

El análisis geostatístico fue realizado con el software ArcGis v10.2. En primer lugar se efectuó un análisis exploratorio para analizar la distribución estadística de los datos, luego se generaron variogramas experimentales direccionales con el objeto de encontrar las anisotropías. Los variogramas capturan la correlación espacial de la propiedad estudiada en función de la distancia (*i.e.* la variabilidad es el semi-promedio del cuadrado de la diferencia entre los valores de la propiedad distante una distancia h). A continuación, usando los modelos de referencia, se modelaron los variogramas correspondientes a la dirección de máxima anisotropía para obtener los parámetros que se usaron para el krigeado ordinario. El krigeado se utiliza para estimar la propiedad donde no se tienen datos; es un método de estimación lineal que calcula los estimados minimizando la varianza de los errores de estimación. Además el krigeado proporciona un error de estimación pues considera la variabilidad espacial de la propiedad, ya que dependen de la posición de los datos y de los parámetros del modelado del variograma experimental.

Resultados

La Tabla 1 muestra los estadísticos más importantes de las variables analizadas. Se destaca que los nitratos, sulfatos y fluoruros se ajustan mejor a modelos lognormales, en tanto el arsénico se comporta según un modelo normal, razón por la cual los análisis geostatísticos se realizaron con los datos log-transformados (Figura 2).

Tabla 1. Estadísticos más importantes, los valores se expresan en mg l^{-1} , entre paréntesis el número de pozo (P) con los valores máximos y mínimos.

	Sulfato	Nitrato	Fluoruro	Arsénico
Promedio	91,5	46,3	1,27	0,042
Mediana	86,6	34,9	1,25	0,042
Desvío estándar	52,6	27,2	0,22	0,007
Máximo	385 (P 19)	117,1(P 14)	1,85 (P 46)	0,059(P 46)
Mínimo	27,1 (P 56)	12,0(P 63)	0,81(P 31)	0,028 (P 19)

En la figura 3a se presenta la ubicación de los pozos que se encuentran dentro de los límites admisibles. Se destaca que para los sulfatos ningún pozo excede el límite establecido en 400 mg/l . En el caso de los nitratos se encuentran 18 pozos en el área urbana que superan los límites recomendados, mientras que los pozos con valores inferiores a tienden a estar en áreas periurbanas. Existen 27 pozos que sobrepasan los límites normados con fluoruros que se ubican en el suroeste y en el norte de la ciudad y, 4 pozos en la misma situación con arsénico en el sector suroeste y 1 en el noreste.

La figura 4 y la Tabla 2 muestran los parámetros de los modelos de los variogramas utilizados para estimar las concentraciones de los cuatro aniones.

Los mapas de concentraciones puntuales (Figura 3b) junto con las curvas de isoconcentraciones (Figura 5a) revelan que las mayores concentraciones de sulfatos se localizan en el sur y centro de la ciudad, mientras los nitratos se ubican en el centro de la ciudad (Figura 3b). El arsénico y el fluoruro tienen sus mayores concentraciones en el sector suroeste de la ciudad (Figura 3b).

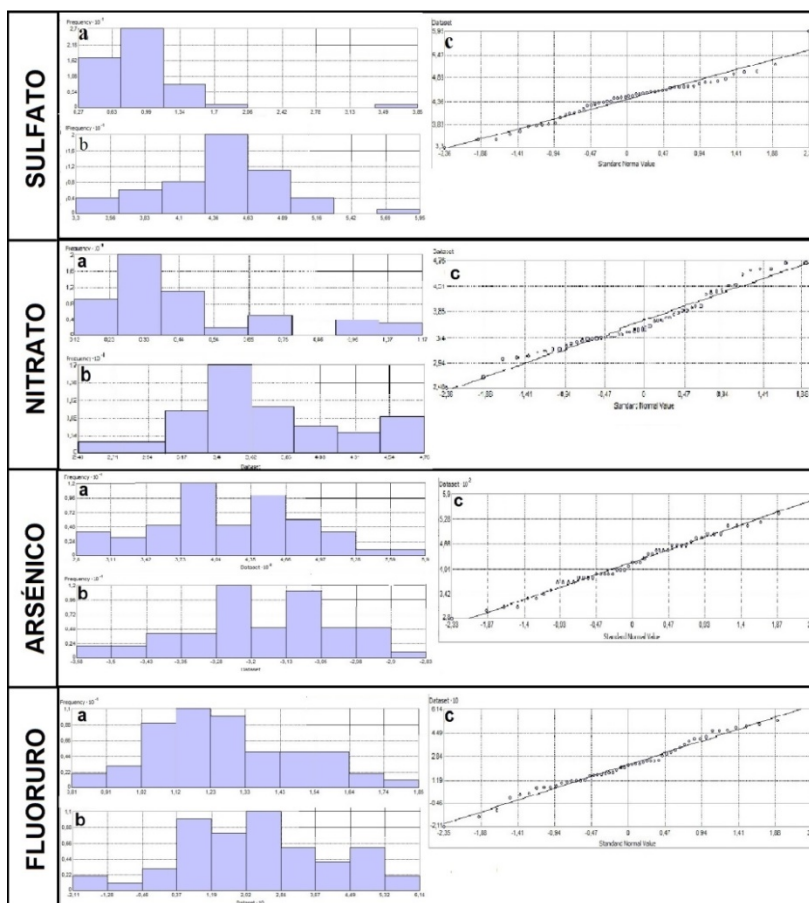


Figura 2. a) Histogramas de datos crudos, b) Histogramas de datos log-transformados, c) Q-Q-plots de los datos log-transformados.

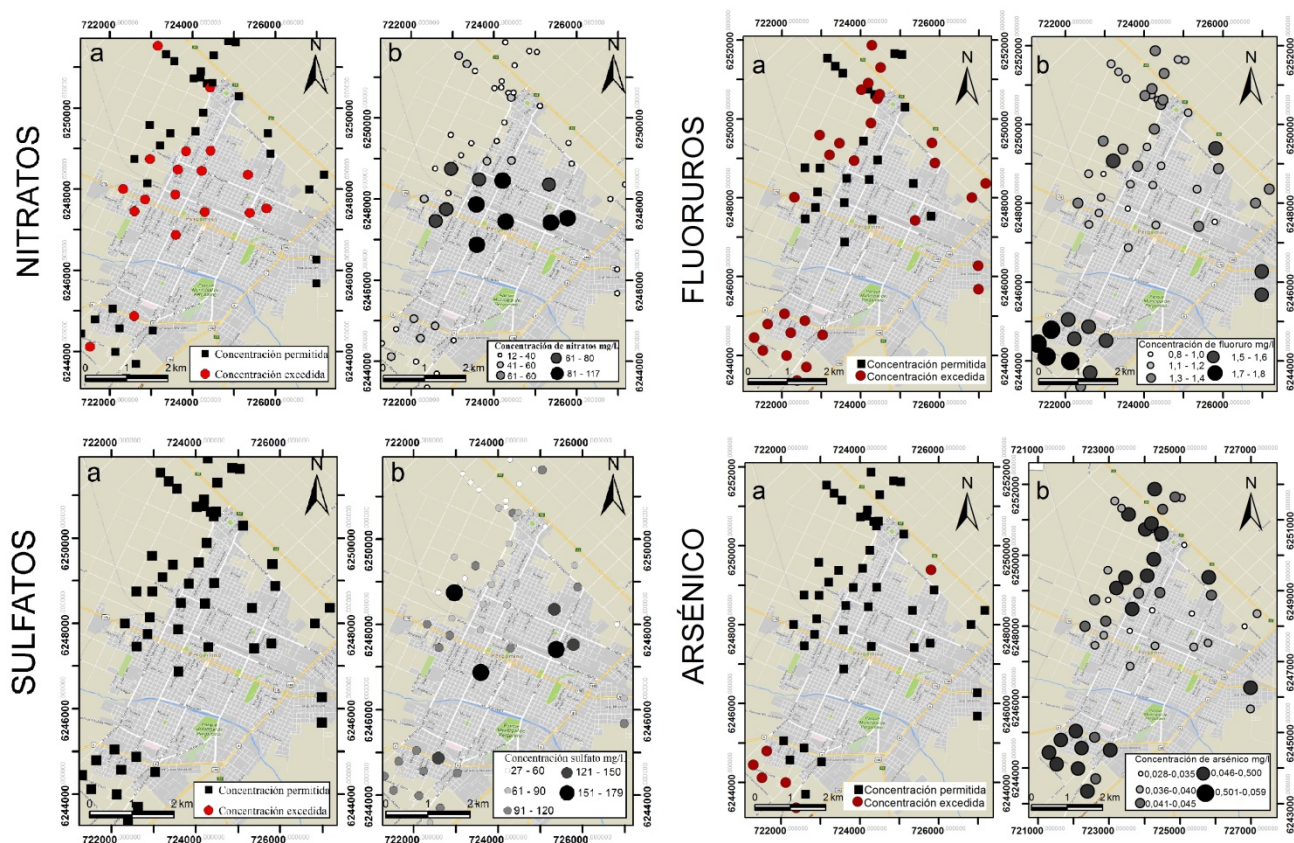


Figura 3. a) Mapas de ubicación de pozos con concentraciones por debajo y por encima de los límites establecidos por las normas. b) Mapas de concentraciones con símbolos graduados.

Tabla 2. Parámetros y modelos de los variogramas que mejor ajustan los datos log-transformados.

	Sulfatos	Nitratos	Fluoruros	Arsénico
Azimut	321°	36°	312°	5,5°
Modelo	Esférico	Gaussiano	Circular	Gaussiano
Efecto pepita	8,19E-02	6,29E-02	3,20E-03	2,71E-05
Alcance	9,62E+02	1,72E+03	7,37E+02	9,62E+02
Meseta	2,00E-02	1,19E-01	1,15E-02	7,40E-06

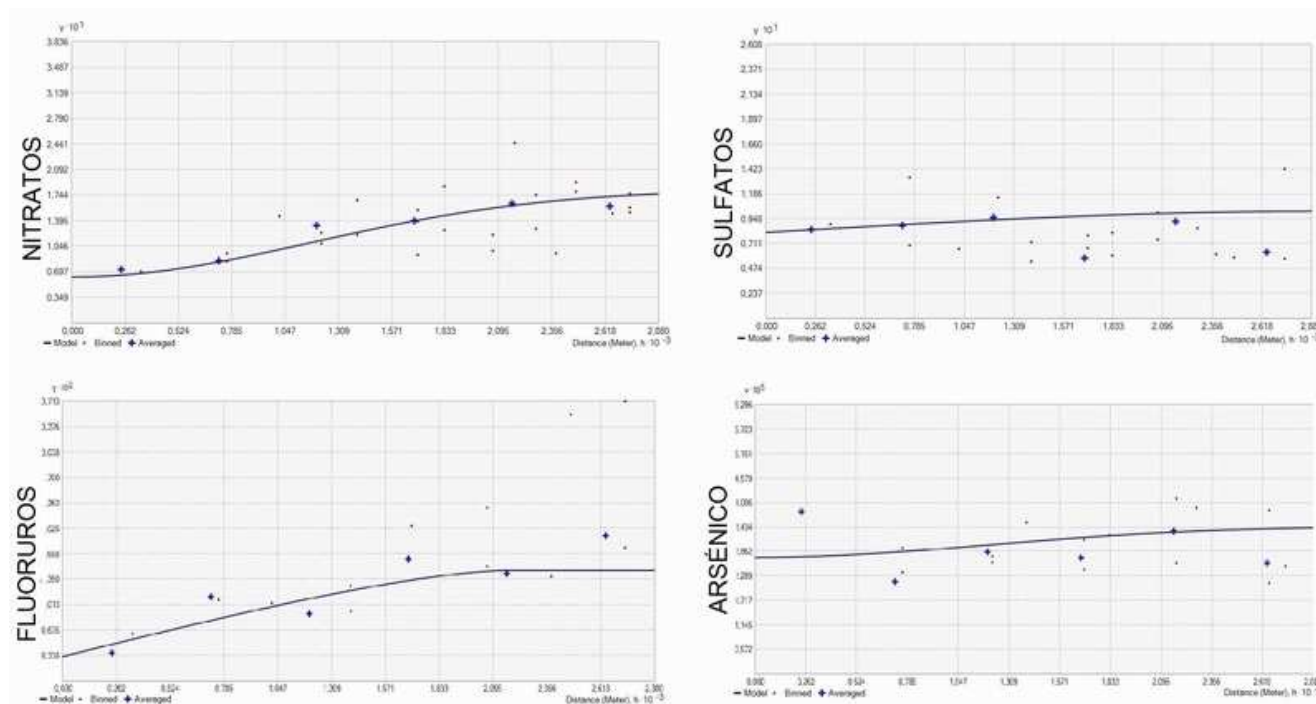


Figura 4. Variogramas experimentales modelados.

Interpretación de resultados y discusión

La distribución espacial del sulfato (Figura 5) indica que en el noroeste, fuera del área urbana, se ubican las menores concentraciones (40 mg/l) y gradualmente aumentan y alcanzan los valores mayores en el centro y suroeste de la ciudad (120 mg/l). Los mayores errores de estimación se ubican en el sector sureste, por lo que las estimaciones mayores a 120 mg/l podrían estar sesgadas. Los contenidos elevados de sulfato indicarían contaminación del sistema subterráneo. Se plantean dos hipótesis no excluyentes que podrían explicar este hecho. La primera es que provendrían del acuífero semiconfinado Puelche, en la ciudad de Pergamino se encuentra subyacente, que tiene una salinidad mayor a la del acuífero Pampeano (Sainato *et al.* 2003; Perdomo *et al.* 2016) y específicamente tenores de sulfatos de 1000 mg/l (Pozo 37, Berthold 1986). De acuerdo con Berthold (1984) se produciría una mezcla de aguas por ascenso vertical hacia el Pampeano cuando las perforaciones exceden la interface agua dulce – agua salada. La segunda hipótesis, es que sulfatos y cloruros sean aportados por el arroyo Pergamino que tiene tenores de 240 mg/l de sulfatos (Berthold 1986). La fuerte evaporación en las nacientes del Arroyo (Esteros el Juncal, Arroyo sin nombre y Laguna El Pescado) eleva la concentración de ambos aniones en el agua del arroyo (Berthold 1986), esto podría influir en los pozos cercanos con un encamisado deficiente, permitiendo que el sulfato se infiltre y aparezca en las napas explotadas. Esta hipótesis tiene su fundamento en el comportamiento de la napa respecto al arroyo Pergamino que en todo su recorrido tiene comportamiento efluente respecto a la napa (recibe las aguas subterráneas). Frente a la ciudad, sin embargo, debido al gran cono de depresión causado por la explotación intensiva del acuífero, el Arroyo se torna influente, vuelca sus aguas en la napa; el gradiente hidráulico se invierte, con probable inducción de las

aguas químicamente inaptas en los pozos cerca de la rivera (Berthold 1984). Ruiz *et al.* (2016) observaron que existe vinculación entre el agua superficial y la subterránea, y también la explicaron por la presencia del cono de depresión urbano que daría lugar al incremento salino de los pozos cercanos al arroyo. Según lo investigado ambas hipótesis serían válidas.

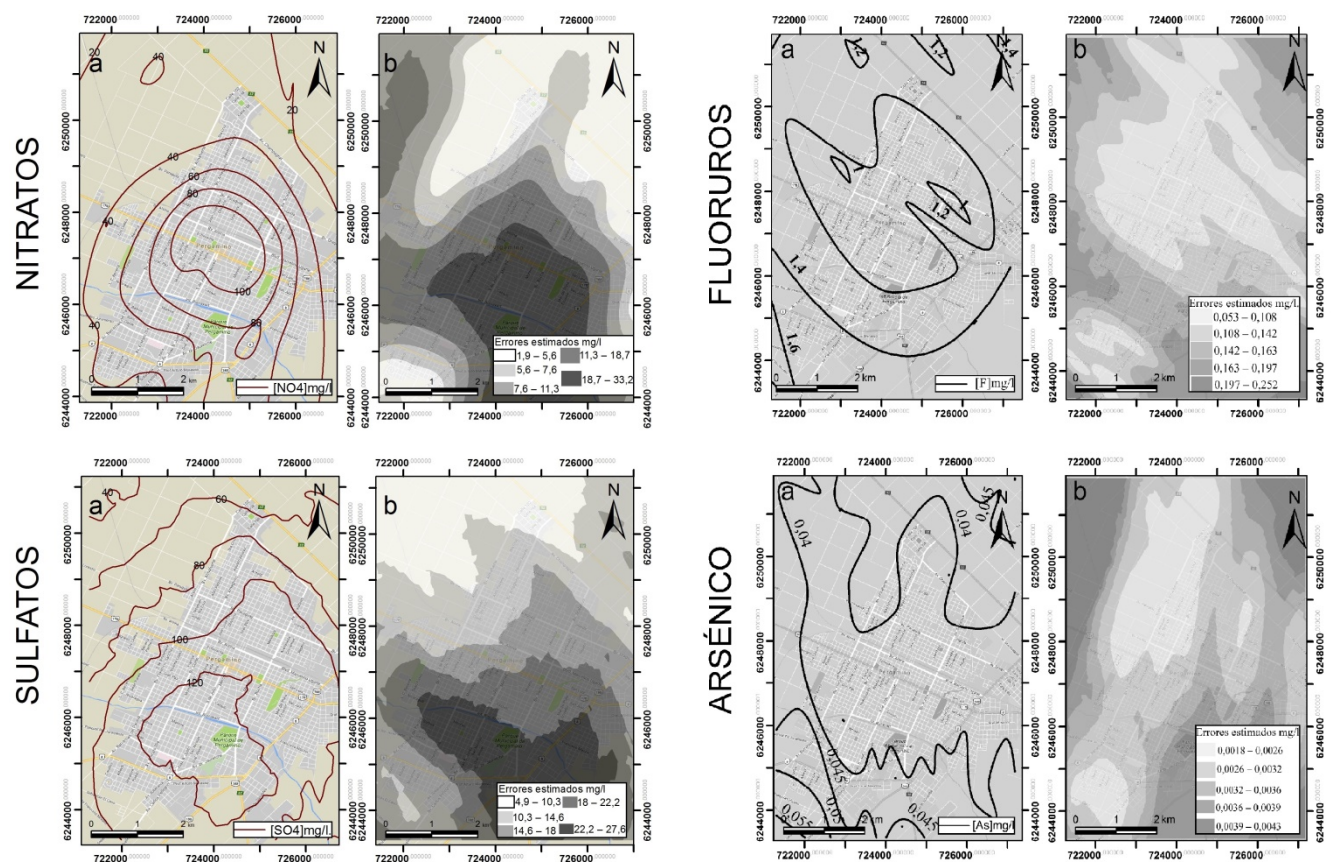


Figura 5. a) Mapas de isoconcentraciones estimados por kriging ordinario, b) Mapas de errores de estimación.

El límite admisible para consumo humano en el caso de los nitratos (50mg/l) es ampliamente superado en la zona urbana. En el centro de la ciudad se encuentran las mayores concentraciones, más de 100 mg/l, y disminuyen gradualmente hacia la periferia (12 mg/l) (Figuras 3b y 5a). Los tenores elevados de nitratos son de origen antrópico, se producen como consecuencia de las actividades agropecuarias, uso de fertilizantes y excretas animales y, en el ámbito urbano, por filtraciones de pozos ciego (OMS, 2006). Los altos valores en la ciudad de Pergamino podrían atribuirse a filtraciones de las cañerías de las cloacas cuya antigüedad, en algunos sectores, es de casi 100 años pues fueron colocadas durante la fundación. Se descarta que la fuente de nitrato provenga de la intensa actividad agropecuaria de la zona (fertilizantes) que migre desde el suelo, pues si ese fuera el caso, se encontrarían las mayores concentraciones en la periferia del ejido. En el noroeste de la ciudad se encuentra una curva cerrada de 40 mg/l (Figura 5a), que coincide con la ubicación de un criadero de pollos que lleva activo más de 50 años. La actividad avícola es potencial fuente de ácido úrico, las excretas sufren amonificación y luego nitrificación, y de este modo pudo haber alcanzado los niveles explotados del acuífero. En el sector sureste se estimó una curva cerrada de 80 mg/l de nitrato ubicada en la zona de mayores errores de estimación, por lo tanto su presencia fue desestimada.

A diferencia de los sulfatos y nitratos, las mayores concentraciones de fluoruros se encuentran en el sector sudoeste (1,6 mg/l) y en el sector norte (1,3 mg/l), hacia el centro de la ciudad los tenores disminuyen hasta alcanzar los límites permitidos. Las mayores concentraciones de arsénico total, se encuentran en el noreste y sudoeste de la ciudad donde algunos pozos superan los límites admisibles. Ruiz *et al.* (2017) hallaron una distribución espacial similar para el arsénico con contenidos de hasta 0,08 mg/l al sudoeste y tenores mínimos

de hasta 0,02 mg/l en el área urbana. El patrón espacial de ambos aniones podría indicar la existencia de un estrecho vínculo con la forma del acuífero que puede presentar discontinuidades debido a la presencia de lentes (Perdomo *et al.* 2016; Ruiz *et al.* 2017). Se han encontrado evidencias de que, en la llanura chaco-pampeana, ambos elementos son geogénicos (Osicka *et al.* 2002; Navoni *et al.* 2012; Auge *et al.* 2013; Espósito *et al.* 2013; entre otros). La presencia de calcita en el acuífero produciría valores de pH ligeramente alcalinos (Galindo *et al.* 2007), favoreciendo la disolución de la sílice contenida en el vidrio volcánico del loess, esto permitiría la incorporación de flúor y arsénico al agua subterránea (Borzi *et al.* 2015; Carol *et al.* 2015). Nicolli *et al.* (2010, 2012) proponen que la presencia de ambos iones sería causado por procesos de hidrólisis y lixiviado del vidrio volcánico presente en el loess, en tanto Pérez Gattorna (1996) postula que los fluoruros se producirían por la meteorización de las arcillas (bentonita) y/o micas. Por otra parte, en el acuífero freático del sur de la provincia de Buenos Aires, Espósito *et al.* (2013) encontraron una correlación entre flúor y arsénico ($r=0,75$; $p \leq 0,01$), que atribuyeron a la composición litológica. Para la ciudad de Pergamino el coeficiente de correlación flúor-arsénico es 0,727 ($p \leq 0,01$).

Conclusiones

A partir de la aplicación de la metodología Geoestadística fue posible generar mapas que permiten ver las variaciones espaciales de los sulfatos, nitratos, fluoruros y arsénico total, así como evaluar los errores cometidos en las estimaciones realizadas en los sitios carentes de datos. La distribución espacial de sulfatos y nitratos se caracteriza por presentar las mayores concentraciones en el centro de la ciudad y disminuir gradualmente hacia los sectores periurbanos. El patrón espacial de fluoruros y arsénico total es inverso, los tenores son bajos en el centro y aumentan hacia la periferia del ejido urbano. Respecto a los errores cometidos en las estimaciones varían su ubicación y magnitud según el ion y se encuentran en los siguientes rangos: sulfatos 4,9 – 27,6 mg/l; nitratos 1,9 – 33,2 mg/l; arsénico total 0,0017 – 0,0043 mg/l; fluoruros 0,05 – 0,25 mg/l.

La integración de la información obtenida con los mapas de isoconcentraciones junto con los mapas de los límites admisibles para cada ion, constituye herramientas útiles para las autoridades de Obras Sanitarias de Pergamino pues alertan sobre las zonas con problemas sanitarios. Por otra parte los mapas de errores de estimación posibilitan planificar la ubicación de posibles pozos de monitoreo para minimizar los errores.

Algunas recomendaciones que surgen de este trabajo:

- Si bien los mayores errores de estimación para todos los iones se ubican en el sector sudeste de la ciudad, se aconseja no realizar perforaciones para mejorar las estimaciones, debido al peligro que los efluentes industriales que se pudieran producir en el predio industrial ubicado en este tramo del Arroyo Pergamino, aumentaría el riesgo de infiltración vertical al acuífero y su contaminación.

- Sulfatos: las curvas de isoconcentración estimadas se distribuyen desde el Arroyo Pergamino con valores superiores a 120 mg/l, y disminuyen hacia la periferia. Aunque los tenores no superan el límite permitido por el C.A.A, se sugiere monitorear porque existen peligros de salinización en las cercanías del arroyo.

- Nitratos: la curva de 40 mg/l delimita el área urbana, hacia el centro los valores son mayores. Ante este escenario hidroquímico se deberían tomar recaudos. Los lactantes son los más afectados por la metahemoglobinemia con el consumo de tenores superiores a los 45mg/l, mientras que las personas que padecen insuficiencias gastrointestinales y ancianos, son propensos a contraer cáncer de colon con el consumo sostenido de agua con contenidos superiores a 100 mg/l.

- Arsénico total: existen pozos con concentraciones superiores a los límites permitidos de 0,05 mg/l, estos se agrupan principalmente en el sector suroeste de la ciudad (Barrio Santa Julia). Se debería prestar particular atención a esta situación y debería comunicarse a los habitantes del barrio para que tomen recaudos. Es interesante destacar que los análisis de arsénico suman el arsénico trivalente y pentavalente sin diferenciarlos;

considerando que el arsénico trivalente es más tóxico, sería importante distinguir la presencia de uno u otro ion en los análisis.

- Fluoruros: se destaca la presencia de 27 pozos que superan los límites admisibles (0,7 – 1,2 mg/l) ubicados en los barrios Santa Julia, Otero, Acevedo, Villa Alicia, Virgen de Guadalupe y Nuestra Señora de Luján, y al norte de la ciudad en el sector periurbano. Los habitantes de estos barrios podrían padecer fluorosis del esmalte dentario por lo que sería pertinente alertar tanto a sus habitantes como al Círculo Odontológico de Pergamino.

- Finalmente, se recomienda la continuidad del monitoreo bianual de la calidad del agua del acuífero Pampeano ya que contar con datos confiables es esencial tanto para controlar la calidad del agua como para supervisar la evolución de su contaminación. En este contexto, para que el uso del acuífero Pampeano sea sustentable, el EASNE (Estudio de Aguas Subterráneas del Noreste de la provincia) estimó que el promedio de explotación debe encontrarse entre 40.000 y 60.000 l/h.

Bibliografía

- Andriulo, A., Ferreira, C., Nasal, C., Rivero, M., Abrego, F., Bueno, M., Rimatori, F., De la Cruz, M., Venancio, M. & Giacosa, R. (2000) "Nitratos en el agua subterránea del partido de Pergamino. Efecto a largo plazo de la agricultura continua ya corto plazo de la producción intensiva de granos". *Actas del XVII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Mar del Plata, Argentina* 11, 11 al 14 de Abril.
- Auge, M., Espinosa Viale, G. & Sierra, L. (2013) "Arsénico en el agua subterránea de la Provincia de Buenos Aires". *Aguas subterráneas recurso estratégico* 2, pp. 57-62. [en línea]. Disponible en <http://sedici.unlp.edu.ar/discover?query=el+agua+recurso+estrategico++edulp&submit> (Accedido 14 de marzo 2016)
- Bhattacharya, P., Claesson, M., Bundschuh, J., Sracek, O., Fagerber, J., Jacks, G., Martin, R.A., Storniolo, A., & Thir, J.M. (2006) "Distribution and mobility of arsenic in the Rio de La Dulce alluvial aquifers in Santiago del Estero Province, Argentina". *Science of the Total Environment* 358, pp 97-120.
- Berthold, M. (1986) Informe de comisión de estudio. Estudio hidrogeológico Pergamino - Primera etapa. Obras Sanitarias de la Nación, Gerencia de asistencia y desarrollo, División Preservación del recurso hídrico. Informe inédito 18 pp.
- Berthold, M. (1988) Informe de comisión de estudio. Estudio hidrogeológico Pergamino - Segunda etapa. Obras Sanitarias de la Nación, Gerencia de asistencia y desarrollo, División Preservación del recurso hídrico. Informe inédito 46 pp.
- Borzi, G.E., García, L., & Carol, E.S. (2015) "Geochemical processes regulating F⁻, as and NO₃⁻ content in the groundwater of a sector of the Pampean Region, Argentina". *Science of the Total Environment* 530, pp 154-162.
- Calahorra Fuertes, P., Villarreal, J., Quiroz, I., Habbaby, A, Luna, C., Perdomo, S. & Ainchil, J. (2014) "Relevamiento y sistematización de datos de calidad del agua del sistema de agua potable de la ciudad de Pergamino". *Actas del 2do Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras*. 23-26 de Septiembre de 2014. Santa Fé. Argentina, 10 pp.
- Carol, E., García, L., & Borzi, G. (2015) "Hydrogeochemistry and sustainability of freshwater lenses in the Samborombón Bay wetland, Argentina" *Journal of South American Earth Sciences* 60, pp. 21-30.
- Código Alimentario Argentino (CAA), Artículo 982, *Agua Potable. Capítulo XII, Bebidas hídricas, agua y agua gasificada*, Actualizado 2007. [en línea]. Disponible en www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf (Accedido 1 de octubre 2018)
- Espósito, M.E., Sequeira M.E., Paoloni, J.D., Blanco, M, del C. & Amiotti, N. (2013) "Concentraciones de flúor y otros elementos, en aguas del sur de la llanura pampeana, Argentina". *Aguas subterráneas recurso estratégico* 2, pp 164-170. [en línea]. Disponible en <http://sedici.unlp.edu.ar/discover?query=el+agua+recurso+estrategico++edulp&submit> (Accedido 14 de marzo 2016)
- Galindo, G., Sainato, C., Dapeña, C., Fernández-Turiel, J.L., Gimeno, D., Pomposiello, M.C., & Panarello, HO. (2007) "Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina". *Journal of South American Earth Sciences* 23 (4), pp. 336-345.
- García, S.I. (2011) *Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico HACRE: Módulo de Capacitación*. Ed. Ministerio de Salud de la Nación. Programa Nacional de Prevención y Control de las Intoxicaciones. Buenos Aires.
- García Roche, M.O., García Melian, M. & Cañas Pérez, R. (1994) *Nitratos, nitritos y compuesto de N-nitroso* 13. Ed. OPS, Metepec, México.

- Gómez Santos, G.; Gómez Santos, D. & Martín Delgado, M. (2002) "Flúor y fluorosis dental. Pautas para el consumo de dentífricos y aguas de bebidas en Canarias". *Dirección General de Salud Pública. Canarias. Servicio Canario de salud* 1 (2), pp. 9-21. [en línea] Disponible en http://www.gobiernodecanarias.com/org/sanidad/scs/3/3_5/3_5_1/pdf/Fluor%20y%20fluorosis%web.pdf (Accedido 1 de octubre 2018).
- Heredia, O.S., Comese, R.V., Zubillaga, M.S., Chirckes, J.D., Graziano, A.L. & Pagano, E. (2014) "Caracterización físico química de las aguas superficial y subterránea de Pergamino (Bs. As.)". *II IRFH*, 128. [en línea]. Disponible en <http://ina.gov.ar/ifrh-2014/?seccion=3> (Accedido 1 de octubre 2018).
- Herzer, H., Celis, A., Bartolomé, M., Rodríguez, C. & Caputo, G. (2003) "El manejo de cuenca y su impacto en áreas urbanas. El caso de la llanura pampeana, Argentina" *III Congreso Latinoamericano de Manejo de Cuencas Hidrográficas, Arequipa: INRENA-FAO*. 9-13
- INDEC, Instituto Nacional de Estadística y Censos. República Argentina. [en línea]. Disponible en <http://www.indec.gov.ar/> (Accedido 15 de agosto 2018)
- Ley 11820 de la provincia de Buenos Aires Agua potable y cloacas (1996) [en línea]. Disponible en <http://argentinambiental.com/legislacion/buenos-aires/ley-11820-agua-potable-desagues/> (Accedido 29 de septiembre 2018).
- Lillo, J. (2008) "Peligros geoquímicos: Arsénico de origen natural en las aguas". Documentos del Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente. [en línea]. Disponible en https://www.aulados.net/GEMM/Documentos/index_documentos.html (Accedido 20 de septiembre 2018).
- Losinno, B.N., Sainato, C.M. & Giuffré, L. (2005) "Propiedades edáficas y del agua subterránea: Riesgos de salinización y sodificación de los suelos, en la zona de Pergamino-Arrecifes". *Ciencia del suelo* 23 (1), pp. 47-58.
- Navoni, J.A., De Pietri, D., García, S. & Villaamil Lepori, E.C. (2012) "Riesgo sanitario de la población vulnerable expuesta al arsénico en la provincia de Buenos Aires, Argentina". *Revista Panamericana de Salud Pública* 31, pp. 1-8.
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., García J.W., Falcón C.M. & Jean J.S. (2010) "Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates –evidence from the Chaco–Pampean plain (Argentina)". *Water Research* 44 (19), pp. 589-604.
- Nicolli H.B., Bundschuh J., Blanco M.C., Tujchneider O.C., Panarello H.O., Dapeña C. & Rusansky, J.E. (2012) "Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research". *Science of the Total Environment* 429, pp. 36-56.
- Organización Mundial para la Salud. Guías para la calidad del agua potable 3º Edición Volumen 1 Recomendaciones 2006. [en línea]. Disponible en http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/ (Accedido 1 se septiembre 2018).
- Osicka, R.M., Agulló, N.S., Herrera Ahuad, C.E. & Giménez, M.C. (2002) "Evaluación de las concentraciones de fluoruro y arsénico en las aguas subterráneas del Domo Central de la Provincia del Chaco". [en línea]. Disponible en www.msal.gov.ar/html/site/pdf/FyAsChaco.pdf (Accedido 1 de octubre 2018).
- Pariani, A.O., Muñoz, J.M.P., Castaldo, A.O., Martínez, A.R.G., Giorgis, A.O., de Pedro, E.A.S., Angón, E., Lamela Arteaga, P. & Hecker, F. (2014) "Concentración de flúor y arsénico en el agua de red de General Pico (Argentina) durante el periodo 2007-2013". *Ciencia Veterinaria* 16 (1), pp. 101-112.
- Perdomo, S., Quiroz, I., Ruiz, M.S. & Ainchil, J.E. (2016) "Aplicación del método de polarización para caracterizar el acuífero Pampeano en la zona de Pergamino (Provincia de Buenos Aires)". *IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología subterránea*. Catamarca, Argentina. 20-23 noviembre.
- Pérez Gattorna, E. (1996) *Potabilización de aguas con arsénico y flúor*. Ed. AIDIS (Asociación argentina de ingeniería sanitaria y ciencias del ambiente). Buenos Aires.
- Pérez Moreno, F.; Prieto García, F.; Rojas Hernández, A.; Galán Vidal, C.A., Marmolejo Santillán, Y.; Romo Gómez, C.; Castañeda Ovando, A.; Rodríguez Ávila, J.A. & Barrado Esteban, E. (2003) "Caracterización química de aguas subterráneas en pozos y un distribuidor de agua de Zimapán, Estado de Hidalgo, México". *Hidrobiológica* 13 (2), pp. 95-102.
- Pérez Patiño, T. de J., Scheman Leño, R.L., Hernández Gutiérrez, R.J., Rizo Curiel, G. & Hernández Guerrero, M.P. (2007) "Fluorosis dental en niños y flúor en el agua de consumo humano. Mexicacán, Jalisco, México". *Investigación en salud* 9 (3), pp. 214-219.
- Reynoso, L. & Andriulo, A. (2009) "Estado actual de la calidad del agua del Arroyo Pergamino". *INTA*, 23 p. [en línea]. Disponible en <https://inta.gov.ar/documentos/estado-actual-de-la-calidad-del-agua-en-la-cuenca-del-arroyo-pergamino> (Accedido 10 de noviembre 2018).

- Reynoso, L., Sasal, C., Portela, S. & Andriulo, A. (2005) "Vulnerabilidad del acuífero pampeano a la contaminación en el norte de la provincia de Buenos Aires. Aplicación de la metodología Drastic". *RIA. Revista de Investigaciones Agropecuarias* 34 (1), pp. 85-99.
- Ruiz, M.S., Perdomo, S., Calahorra Fuertes, P., Ainchil, J. & Villareal, J. (2016) "Análisis de la relación agua superficial – subterránea en el arroyo Pergamino, Provincia de Buenos Aires". *IX Congreso Argentino de Hidrogeología y VII Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea*. Catamarca, Argentina. 20-23 noviembre.
- Ruiz, M.S., Perdomo, S., Calahorra Fuertes, P., Ainchil, J. & Villareal, J. (2017) "Caracterización geoelectrica, hidrodinámica e hidroquímica del acuífero Pampeano y su relación con el arroyo Pergamino, provincia de Buenos Aires". *Revista de Geología a la Ingeniería y al Ambiente* 37, pp.77-87.
- Sainato, C. & Losinno, B.N. (2006) "Spatial distribution of groundwater salinity at Pergamino: arrecifes zone (Buenos Aires Province, Argentina)". *Revista Brasileira de Geofísica* 24 (3), pp. 307-318.
- Sainato, C., Galindo, G., Pomposiello, C., Malleville, H., de Abelleira, D. & Losinno, B. (2003) "Electrical conductivity and depth of groundwater at the Pergamino zone (Buenos Aires Province, Argentina) through vertical electrical soundings and geostatistical analysis". *Journal of South American Earth Sciences* 16 (2), pp. 177-186.
- Samper, F.J. & Carrera, J. (1990) *Geoestadística: Aplicaciones a la hidrología subterránea*. CIMNE. Barcelona. Spain.
- Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G. (2001) "United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking-Water". *British Geological Survey*, pp. 1-61. Wallingford, United Kingdom.
- Villaamil Lepori, E.C. (2015) "Hidroarsenicismo crónico regional endémico en Argentina". *Acta bioquímica clínica latinoamericana* 49 (1) pp. 83-104.
- Zabala, M. E., Manzano, M. & Vives, L. (2015) "The origin of groundwater composition in the Pampeano Aquifer underlying the Del Azul Creek basin, Argentina". *Science of the Total Environment* 518, pp. 168-188.
- Zárate, M.A. (2003) "Loess of southern south America". *Quaternary Science Reviews* 22 (18-19), pp. 1987-2006.