



Instituto de Hidrología de Llanuras

*Dr. Eduardo Jorge Usunoff*

# Proyecto de Aguas Subterráneas en la Cuenca Matanza Riachuelo

Informe 7

Estudio del origen de la composición química  
del agua subterránea  
de los acuíferos Superior y Puelche

## Autores

Marisol Manzano Arellano  
Sandra Armengol Vall  
Flavia Pelizardi  
Sergio Andrés Bea  
Lucía Ortega Ormaechea

Marzo de 2015

## Unidad Ejecutora Técnica

**Instituto de Hidrología de Llanuras**  
**Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)**  
**Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA)**  
**Municipalidad de Azul (MA)**

Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo Usunoff"  
Sede Azul  
Calle Rep. de Italia 780  
Campus Universitario Azul  
(B7300) Azul, Prov. de Buenos Aires, Argentina  
Tel-Fax +54 2281 432666  
<http://www.ihlla.org.ar>

Sede Tandil  
Paraje Arroyo Seco  
Campus Universitario Tandil  
Tandil, Prov. de Buenos Aires, Argentina  
Tel-Fax +54 2494 385520  
[ihlla@faa.unicen.edu.ar](mailto:ihlla@faa.unicen.edu.ar) (Secretaría General)

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y CONTENIDO DEL INFORME .....	1
2. LA ZONA DE ESTUDIO.....	3
3. METODOLOGÍA .....	6
4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PROCESOS QUE CONTROLAN EL FONDO QUÍMICO NATURAL DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS .....	12
4.1. PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS POTENCIALES .....	12
4.1.1. Identificación de la ocurrencia de disolución de CO <sub>2</sub> .....	15
4.1.2. Identificación de la ocurrencia de intercambio catiónico .....	16
4.1.3. Identificación de la ocurrencia de disolución mineral .....	19
4.1.3.1. Estudio de los índices de saturación mineral .....	20
4.1.4. Estudio de la evolución de la composición química del agua subterránea a lo largo de líneas de flujo.....	22
4.1.4.1. Acuífero Superior.....	23
4.1.4.2. Acuífero Puelche.....	26
4.1.4.3. Comparación de dos líneas de flujo parcialmente superpuestas en los acuíferos Superior y Puelche.....	30
4.2. PROCESOS FÍSICOS ESPERABLES .....	35
4.2.1. Concentración salina por efecto de la evapotranspiración.....	35
4.2.2. Identificación de la ocurrencia de mezclas .....	36
4.2.2.1. Identificación de mezclas con agua salina mediante la relación Cl - δ <sup>18</sup> O .....	36
4.2.2.2. Origen del SO <sub>4</sub> y su papel en las mezclas .....	40
4.2.3. Identificación de aguas fuente con EMMA.....	45
4.2.4. Cálculo de mezclas de múltiples aguas fuente con MIX.....	49
4.2.4.1. Cuantificación de la proporción de cada una de las cuatro aguas fuente identificadas con EMMA en el conjunto de las muestras de los dos acuíferos.....	49

4.2.4.2. Identificación de aguas fuente para cada acuífero por separado mediante la relación Cl - $\delta^{18}\text{O}$ y cuantificación de las proporciones de mezcla con MIX.....	55
4.2.4.3. Comparación de los dos modelos de mezcla.....	59
5.MODELO CONCEPTUAL SOBRE EL ORIGEN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA.....	61
6.VERIFICACIÓN DEL MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEPTUAL MEDIANTE MODELACIÓN NUMÉRICA.....	64
6.1. MODELO 1: TRANSFORMACIÓN DE AGUA DULCE POCO MINERALIZADA Y DE TIPO $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ EN AGUA DULCE MÁS MINERALIZADA Y DE TIPO $\text{HCO}_3\text{-Na}$ .....	64
6.1.1. Balance de masas entre las aguas 35F (agua final) y 16F (agua inicial).....	65
6.2. MODELO 2: MEZCLA DE UN AGUA DULCE DE TIPO $\text{HCO}_3\text{-Na}$ CON AGUA SALINA DE TIPO Cl-Na.....	69
6.2.1. Cálculo de la proporción de agua dulce y salada en el agua mezcla 33P real.....	70
7.CONCLUSIONES.....	76
8.REFERENCIAS.....	81
ANEXOS	
ANEXO I	
Datos físico-químicos medidos y calculados.....	84

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Diagramas de Stiff modificados de las muestras de la campaña de abril-mayo de 2014. Arriba: Muestras del acuífero Superior. Abajo: Muestras del acuífero Puelche. Nota: Los respectivos tipos químicos y la mineralización de las muestras reportadas como 22P y 22F sugieren que los datos analíticos de ambas podrían estar intercambiados. ....5

Fig. 2. Arriba: Piezometría del acuífero Superior en diciembre de 2012 (tomado de Melián, 2014), y líneas de flujo horizontal hipotéticas usadas para el estudio de la evolución espacial de la composición química e isotópica del agua subterránea. Abajo: Red de observación de aguas subterráneas de ACUMAR (tomado de Melián, 2014) y trazado de las líneas de flujo estudiadas en el acuífero Superior. .... 10

Fig. 3. Arriba: Piezometría del acuífero Puelche en diciembre de 2012 (tomado de Melián, 2014) y líneas de flujo horizontal hipotéticas usadas para el estudio de la evolución espacial de la composición química e isotópica del agua subterránea. Abajo: Red de observación de aguas subterráneas de ACUMAR (tomado de Melián, 2014) y trazado de las líneas de flujo estudiadas en el acuífero Puelche. ....	11
Fig. 4. Presiones parciales de CO <sub>2</sub> de las aguas subterráneas estudiadas frente a los valores de la conductividad eléctrica (CE).....	15
Fig. 5. Diagrama de Piper de todas las muestras estudiadas. La muestra del acuífero Puelche identificada como 22P probablemente corresponde en realidad al piezómetro 22F, ranurado en el acuífero Superior. ....	17
Fig. 6. Comparación de los desequilibrios entre los contenidos de Ca+Mg frente a los de HCO <sub>4</sub> +SO <sub>4</sub> y entre los contenidos de Na y Na+K frente a Cl en las aguas estudiadas. ....	19
Fig. 7. Relación entre concentraciones iónicas y conductividad eléctrica (CE) en las aguas subterráneas estudiadas y en agua de mar estándar. Las flechas discontinuas indican la evolución esperable en aguas que fuesen resultado de mezcla conservativa (no modificada por reacciones) entre agua de mar estándar y aguas poco mineralizadas y de tipo HCO <sub>3</sub> -Na, que son las típicas tanto del acuífero Superior como del acuífero Puelche. Las flechas continuas indican tendencias de evolución observadas, algunas de las cuales se describen en el texto. ....	21
Fig. 8. Índices de saturación de la calcita (CaCO <sub>3</sub> ), dolomita (CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), yeso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O) y fluorita (CaF <sub>2</sub> ) en el conjunto de las aguas subterráneas estudiadas. Cálculos realizados con PHREEQC (versión 3.1) usando valores de pH, temperatura y alcalinidad medidos en campo.....	22
Fig. 9. Evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO <sub>3</sub> , Ca, SO <sub>4</sub> , Mg, NO <sub>3</sub> , K, F y As a lo largo de la línea de flujo horizontal hipotética L2 del acuífero Superior (ver Fig. 2). Las flechas indican tendencias de evolución observadas a escala subregional. Los símbolos T1 a T4 se refieren a la explicación de dichas tendencias en el texto.....	27
Fig. 10. Evolución del contenido de CO <sub>2</sub> , el pH y los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de la línea de flujo horizontal hipotética L2 del acuífero Superior (ver Fig. 2). Las flechas indican tendencias de evolución principales identificables a grandes rasgos a escala regional (cuenca) o subregional. Ver explicación en el texto. ....	28
Fig. 11. Evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO <sub>3</sub> , Ca, SO <sub>4</sub> , Mg, F y NO <sub>3</sub> a lo largo de la línea de flujo L2 del acuífero Puelche (ver Fig. 3). ....	29
Fig. 12. Evolución del contenido de CO <sub>2</sub> y de los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de la línea de flujo L2 del acuífero Puelche (ver Fig. 3). ....	31

Fig. 13. Comparación de la evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO <sub>3</sub> , Ca, SO <sub>4</sub> , Mg, NO <sub>3</sub> , K, F y As a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche. Las flechas indican tendencias de evolución espacial que se observan en ambos acuíferos; la numeración de las mismas se refiere a las explicaciones del texto. ....	33
Fig. 14. Comparación de la evolución del contenido de CO <sub>2</sub> , del pH y y de los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche. Las flechas indican grandes tendencias de evolución espacial que se observan en ambos acuíferos. Ver explicación en el texto. ....	34
Fig. 15. Evolución de la conductividad eléctrica a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche. ....	34
Fig. 16. Relación entre el Cl y las desviaciones isotópicas del <sup>18</sup> O y el <sup>2</sup> H en las aguas del acuífero Superior. ....	38
Fig. 17. Relación entre el Cl y las desviaciones isotópicas del <sup>18</sup> O y el <sup>2</sup> H en las aguas del acuífero Puelche.....	39
Fig. 18. Valores del contenido de Cl (a), de la relación SO <sub>4</sub> /Cl (b) y de la relación Na/Cl (c) en las aguas del acuífero Puelche en función de dos factores: la ubicación del filtro en el techo o la base del acuífero y la ubicación del sondeo en la cuenca. Como referencia se indica el valor de cada variable en agua de mar.....	41
Fig. 19. a) Relación entre los contenidos de Cl y de SO <sub>4</sub> en las aguas del acuífero Superior y contenidos esperables para varias mezclas hipotéticas entre aguas dulces típicas de ese acuífero y agua de mar. b) Relación entre los contenidos de Cl y de SO <sub>4</sub> en las aguas del acuífero Puelche y contenidos esperables para varias mezclas hipotéticas entre aguas dulces típicas de ese acuífero y agua de mar. ....	43
Fig. 20. a) Relación entre los contenidos de SO <sub>4</sub> y de Ca en las aguas del acuífero Superior, relación esperable si hubiese disolución de yeso y tendencias de evolución observadas. b) Relación entre los contenidos de SO <sub>4</sub> y de NO <sub>3</sub> en las aguas del acuífero Superior y en agua de mar y tendencia de evolución observada. c) Relación entre los contenidos de SO <sub>4</sub> y de Ca en las aguas del acuífero Puelche, relación esperable si hubiese disolución de yeso y tendencias de evolución observadas. b) Relación entre los contenidos de SO <sub>4</sub> y de NO <sub>3</sub> en las aguas del acuífero Puelche y en agua de mar, y tendencias de evolución observada. ....	44
Fig. 21. Contribución de cada variable a la composición de los autovectores 1 y 2 calculados con EMMA para el conjunto de las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.....	46
Fig. 22. Proyección de las aguas estudiadas de ambos acuíferos sobre los autovectores 1 y 2, los cuales explican el 86.6 % de la variabilidad total en los datos. Se han identificado las cuatro aguas fuente y algunas aguas mezcla singulares.....	47

Fig. 23. Contribución de cada variable a la composición de los autovectores 3 y 4 calculados con EMMA para el conjunto de las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.....	48
Fig. 24. Proporción de las aguas fuente 1 y 2 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Superior. ....	51
Fig. 25. Proporción de las aguas fuente 3 y 4 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Superior. ....	52
Fig. 26. Proporción de las aguas fuente 1 y 2 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Puelche. ....	53
Fig. 27. Proporción de las aguas fuente 3 y 4 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Puelche. ....	54
Fig. 28. Aguas extremo seleccionadas en los acuíferos Superior (a) y Puelche (b) como representantes de las fuentes de mezcla principales identificadas en ambos acuíferos mediante el estudio hidrogeoquímico e isotópico. ....	56
Fig. 29. Distribución de la proporción de agua salina de tipo 29F en el acuífero Superior a partir de los cálculos realizados con MIX. La figura refleja también la proporción de la fuente dulce de tipo 4F (proporciones complementarias a las de la fuente salina). ....	57
Fig. 30. Distribución de la proporción de agua dulce de tipo 4P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX. ....	58
Fig. 31. Distribución de la proporción de agua salina de tipo 17P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX. ....	58
Fig. 32. Distribución de la proporción de agua dulce salada de tipo 37P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX. ....	59
Fig. 33. Relación entre la concentración de sulfato y la conductividad eléctrica en el acuífero Puelche. ....	70
Fig. 34. a) Comparación de las concentraciones de las aguas mezcla real 33P (MR), mezcla teórica sin limitaciones termodinámicas (MTSIL) y mezcla teórica con limitaciones termodinámicas (MTCL). b) Comparación de los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso y del contenido de CO <sub>2</sub> las aguas MR y MTSL. ....	75

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Identificación y características principales de los sondeos muestreados en el acuífero Superior.....	7
---	---

Tabla 2. Identificación y características principales de los sondeos muestreados en el acuífero Puelche. ....	8
Tabla 3. Composición química medida de las muestras 16F y 35F y balance de masas de Ca, HCO <sub>3</sub> , Mg y Na entre ambas aguas. ....	65
Tabla 4. Resultados de los modelos 1a y 1b para explicar los balances de masa entre las muestras 35F y 16F. Los valores negativos indican precipitación mineral o adsorción; los valores positivos indican disolución de gases y minerales y desadsorción. ....	68
Tabla 5. Composición química real de la muestra 35F y composición teórica simulada mediante PHREEQC según los modelos 1c y 1d. ....	69
Tabla 6. Características químicas de las aguas extremo 3P y 37P, del agua mezcla real 33P y del agua mezcla teórica 33P, y balance de masas entre las aguas 33P real y 33P teórica. ....	71

---

**Nota importante:**

Para proporcionar agilidad a la lectura de este informe no se han escrito los signos de las especies iónicas en el texto.



## Resumen ejecutivo

Con el objeto de garantizar la calidad en la composición química de los recursos hídricos del sistema acuífero subyacente a la cuenca del Matanza-Riachuelo (SACMR), dentro de la segunda etapa del Convenio Marco de Cooperación entre ACUMAR y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) se aunan esfuerzos en pos de robustecer el conocimiento sobre el funcionamiento hidrogeológico e hidrogeoquímico del sistema. Para este propósito se han estudiado 35 muestras de agua subterránea del acuífero Superior (formado por los sedimentos de las formaciones Postpampeano y Pampeano), y 34 muestras del acuífero Puelche (formado por los sedimentos de la Fm. Puelches o Arenas Puelches) tomadas entre marzo y abril de 2014. Con los datos químicos (principalmente los componentes mayoritarios Cl, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Na, Ca y Mg, junto con algunos minoritarios tales como K, CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> y NO<sub>3</sub> y trazas tales como As y F) e isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ ) de estas muestras se han conducido actividades dirigidas no solo a conocer los rangos de concentración del fondo químico natural y las diversas fuentes y procesos físico-químicos que lo controlan, sino también a integrar la información de índole hidrogeoquímica que aportan los balances de masa de solutos y de isótopos y la modelación de procesos hidrogeoquímicos con la que aportan el conocimiento de la geología y de la hidrodinámica, con el fin de evaluar la consistencia de los modelos conceptuales hidrogeoquímico y de flujo.

La actual composición química del agua subterránea somera en el SACMR es el resultado de una compleja evolución desde el agua de lluvia que cae sobre la superficie de la cuenca y recarga al acuífero y el acoplamiento entre los procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo de las líneas de flujo, principalmente como consecuencia de la interacción química con minerales, gases, y la propia mezcla con otras aguas de distinto origen y composición.

La integración de la información hidroquímica e isotópica con el modelo de flujo ha implicado el uso de un amplio abanico de herramientas, entre ellas el trazado y estudio de diagramas de Stiff y de Piper; los análisis bivariantes de variables químicas; el estudio de la evolución de la composición química, los índices de saturación mineral y la presión parcial de CO<sub>2</sub> a lo largo de líneas de flujo en ambos acuíferos por separado y de forma comparada, el análisis multivariante de Componentes Principales; los cálculos de mezcla teórica; los balances de masas entre aguas ubicadas sobre una misma línea de flujo real o conceptual y la modelación hidrogeoquímica. En el presente informe dichas herramientas fueron utilizadas para: (1) identificar los procesos físicos e hidrogeoquímicos que controlan las características químicas e isotópicas mayoritarias de las aguas; (2) identificar y cuantificar los procesos de mezcla; (3) construir un modelo conceptual hidrogeoquímico que explique la composición química de las aguas subterráneas de los acuíferos Superior y Puelche y (4) verificar su plausibilidad mediante la modelación hidrogeoquímica.

Como resultado de los estudios realizados se han validado las características del fondo químico natural del SACMR establecidas en un informe previo de 2012, y se han identificado las fuentes y los principales procesos físicos y químicos responsables de esas características. Dichas fuentes y procesos son:

**Acuífero Superior:** (a) En la mayor parte de su extensión las aguas son poco mineralizadas (CE = 0.6 a 1.5 mS/cm) y de tipo químico HCO<sub>3</sub>-Na, resultado principalmente de la disolución de CO<sub>2</sub> edáfico y de minerales carbonatados, el intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución, y la concentración isotópica y salina por evapotranspiración durante la infiltración del agua de lluvia. Aunque a escala local estos procesos pueden ocurrir también en la zona saturada, las condiciones termodinámicas indican que, a escala de cuenca, la mayor parte de ellos tiene lugar durante la infiltración. De forma local, pero dispersas por toda

la CMR, hay aguas con aporte de  $\text{SO}_4$  procedente de yeso y/o de disolución de sulfuros metálicos. (b) Algunas aguas de los bordes de la CMR son de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  y  $\text{HCO}_3\text{-MgCa}$  y algo menos mineralizadas que las de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , y su composición se debe a la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de minerales carbonatados, sin o con muy poca afección por intercambio catiónico. Son aguas con muy poco tiempo de residencia en el acuífero, quizás recargadas por mecanismos de flujo preferente en zonas (o en sondeos) donde las condiciones son adecuadas para los flujos muy rápidos, y/o donde la proporción de arcilla en los sedimentos es menor. (c) En cuenca baja hay aguas salinas ( $\text{CE} = 6$  a  $11$  mS/cm) de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$ , cuya composición se atribuye a la mezcla del agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua de origen marino congénita contenida en los sedimentos Postpampeanos del entorno cercano al cauce y a la costa del Río de la Plata. La mezcla de ambas aguas va acompañada principalmente de disolución y precipitación de carbonatos y de intercambio catiónico. Además, existe aporte de  $\text{CO}_2$  al agua desde la materia orgánica contenida en los sedimentos Postpampeanos.

**Acuífero Puelche:** (a) En cuenca alta la mayoría de las aguas son salinas ( $\text{CE} = 2.3$  a  $3.8$  mS/cm), y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{HCO}_3\text{Cl-NaCa}$ . Las diferencias de concentración de  $\text{Cl}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{SO}_4$  entre las aguas del techo y de la base del acuífero Puelche (en función de la ubicación del filtro de los sondeos) han permitido deducir que en esta zona las aguas de la base del Puelche presentan una salinidad de origen marino, la cual debe proceder de la Fm. Paraná. (b) En la parte central de la CMR las aguas son de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y poco mineralizadas, con valores de  $\text{CE} = 0.8$  a  $4$  mS/cm. Las diferencias de concentración de  $\text{Cl}$ ,  $\text{Na}$  y  $\text{SO}_4$  entre las aguas del techo y de la base del acuífero indican que las aguas del techo proceden del acuífero Superior, en coherencia con la predominancia de gradientes hidráulicos verticales descendentes. Durante el tránsito por los sedimentos del acuitardo que separa ambos acuíferos, las aguas ganan  $\text{SO}_4$  por disolución de yeso y/o oxidación de sulfuros metálicos (minerales cuya presencia se debe confirmar). Las aguas de la base del acuífero Puelche proceden de la mezcla de las del techo con aguas de la Fm. Paraná. (c) En cuenca baja las aguas del acuífero Puelche son salinas y saladas ( $\text{CE} = 7.8$  a  $50$  mS/cm) y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$ , y su composición procede de la mezcla de aguas de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua de mar contenida en la franja costera de la Fm. Puelches y procedente de intrusiones marinas holocenas. La predominancia de gradientes hidráulicos verticales ascendentes en esta zona favorece la contribución de agua (también marina) desde la Fm. Paraná, y aunque dicha contribución no es necesaria para explicar la composición de las aguas, desde el punto de vista del modelo conceptual de flujo sería conveniente contrastar este aspecto. La mezcla de agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua de mar va acompañada de los siguientes procesos hidrogeoquímicos: intercambio catiónico con liberación de  $\text{Na}$  por  $\text{Ca}$  y  $\text{Mg}$  en solución; disolución de calcita; incorporación de  $\text{Mg}$  a la calcita ya existente; reducción de  $\text{SO}_4$  acompañado de la generación de  $\text{HCO}_3$ , de disolución de  $\text{CO}_2$  desde la materia orgánica de los sedimentos marinos suprayacentes a la Fm. Puelche en la zona costera e, hipotéticamente (es el único proceso que resta por contrastar), precipitación de sulfuros de  $\text{Fe}$  y/o formación de sulfhídrico.

Un resultado destacable del presente estudio hace referencia al efecto de la evapotranspiración sobre la concentración del agua de recarga. Cálculos preliminares permiten estimar un incremento en la mineralización de hasta 12.5 y 4 veces en una posición alta y media de la CMR, respectivamente. Sin embargo, estos procesos serán mejor caracterizados cuando se disponga de los análisis químicos e isotópicos de la recientemente instalada red de muestreo de agua de lluvia a lo largo de toda la CMR.

Otro resultado destacable, aportado por la relación entre los contenidos de  $\text{Cl}$  y las desviaciones isotópicas de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$ , hace referencia a la posibilidad de que las aguas dulces que se están mezclando con las aguas saladas o salinas en distintas zonas de la cuenca y en ambos acuíferos, tengan tiempos de residencia muy diferentes. En lo que respecta al

acuífero Superior, la mayoría de las muestras de agua subterránea de los sectores alto y medio de la CMR tienen valores consistentes con un enriquecimiento isotópico y salino variable localmente, y resultante de los procesos de evapotranspiración durante la recarga ya citados. Las aguas de cuenca baja tienen valores consistentes con la mezcla entre aguas dulces de recarga contemporánea, poco mineralizadas pero ya claramente enriquecidas isotópicamente por la evapotranspiración, y agua de mar estándar. En lo que respecta al acuífero Puelche, las aguas subterráneas de cuenca media que proceden del acuífero Superior tienen las mismas características que las del acuífero de donde proceden, pero las aguas salinas de los sectores alto y bajo de la cuenca que son mezcla de agua dulce y agua de mar de distinta edad, tienen composiciones que sugieren orígenes y tiempos de residencia también diferentes para las componentes dulces de la mezcla. Así, las aguas más salinas del acuífero Puelche en cuenca alta (muestras de los sondeos 2P, 12P, 17P, 18P y 30P), tienen una componente dulce algo más ligera isotópicamente que las aguas dulces actuales del acuífero Superior en la misma zona, aunque la diferencia es pequeña y quizás se deba a que las aguas dulces de la base del Puelche en esa zona proceden de la recarga que tiene lugar en áreas más continentales (hacia el SW de la CMR). Sin embargo, las cuatro aguas más salinas de cuenca baja (sondeos 6P, 29P, 33P y 37P) muestran diferencias de composición significativas que sugieren orígenes distintos para las fracciones dulces de las mezclas: la componente dulce de las aguas de los sondeos 6P y 33P, que proceden del techo del acuífero Puelche, tienen una composición isotópica similar al agua de recarga local contemporánea, pero las componentes dulces de las aguas de los sondeos 29P y 37P, que proceden de la base del acuífero Puelche, son significativamente más ligeras de lo esperable para el agua de recarga actual ya sea dentro de la CMR o en regiones más continentales. Esto sugiere que la componente dulce de la base del Puelche, al menos en cuenca baja, es antigua y fue recargada en condiciones más frías y/o más húmedas que las actuales. Este aspecto debe ser mejor estudiado, repitiendo los análisis isotópicos con nuevas muestras de esos sondeos y analizando otros trazadores que informen sobre los tiempos de residencia de las aguas.

Mediante la técnica EMMA (End Member Mixing Analysis), que utiliza el Análisis de Componentes Principales para identificar las posibles aguas de composición extrema que se pueden estar mezclando en un acuífero o sistema acuífero, se han logrado identificar al menos cuatro (4) de ellas cuya mezcla en diferentes proporciones es capaz de explicar alrededor del 97 % de la variabilidad total observada en la composición química de las aguas subterráneas del SACMR. Dos de estas aguas fuente son salinas, de tipo químico Cl-Na y  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$ , respectivamente, mientras que las dos restantes son de baja mineralización y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  y  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , respectivamente. Si bien en general las aguas subterráneas del SACMR han sido ligeramente afectadas por evapotranspiración, el hecho de haber incorporado la composición isotópica en la población de variables evaluadas con EMMA ha permitido diferenciar las dos aguas fuente poco mineralizadas, cuya principal diferencia no es tanto la composición química, sino que una de ellas presenta un mayor enriquecimiento isotópico que la otra como consecuencia, posiblemente, de haber sido aún más afectadas por los procesos de evapotranspiración durante sus primeros estadios de recarga. Las proporciones en las que se mezclan las diferentes aguas extremo fueron cuantificadas mediante MIX, una herramienta numérica basada en un método de máxima verosimilitud que incorpora la existencia de incertidumbre en los datos. La distribución espacial de dichas proporciones ayuda a visualizar dónde tienen lugar las mezclas y su consistencia con el modelo conceptual de flujo. En el presente informe los cálculos de mezcla con MIX se han llevado cabo con dos enfoques distintos: uno que aborda el conjunto de los dos acuíferos como una sola unidad, y otro que aborda cada acuífero por separado. El primer enfoque implica considerar que ambos acuíferos están bien interconectados por flujos verticales entre ambos, lo que hace que se comporten casi como un solo acuífero. El segundo enfoque implica considerar que, aunque haya zonas de interconexión entre ambos acuíferos, en

general en ambos dominan los flujos horizontales y los procesos de mezcla ocurren a lo largo de líneas de flujo horizontales dentro de cada acuífero.

Los resultados del primer enfoque indican que en el acuífero Superior, el agua extremo de baja mineralización y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  contribuye en proporciones de entre un 40 y un 73 % a la composición de algunas muestras localizadas sobre los bordes de la cuenca y en el centro de la misma. El agua extremo de baja mineralización y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , enriquecida isotópicamente por evapotranspiración respecto a la primera, contribuye entre un 50 y un 90 % a la gran mayoría de las muestras, mientras que el agua extremo salina y de tipo  $\text{Cl-Na}$  contribuye significativamente solo en tres muestras de cuenca baja, procedentes de sondeos que están ranurados en sedimentos con agua residual de origen marino (su contribución varía entre un 4 y un 11 %). Por último, el agua extremo salina y de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  contribuye a algunas aguas de cuenca alta, donde se relaciona genéticamente con el agua intersticial de la Fm. Paraná, mientras que su aparente contribución a algunas aguas de cuenca baja se debe a la coincidencia de la existencia fuentes locales (yeso y/o sulfuros metálicos) que aportan  $\text{SO}_4$  a las aguas mezcla de esa zona. En el acuífero Puelche, el agua extremo de baja mineralización y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  sería la que principalmente contribuye en las mezclas en el sector NW de la cuenca alta y en toda la cuenca media. En el mismo acuífero, el agua extremo salada y de tipo  $\text{Cl-Na}$  contribuye a las muestras de cuenca baja entre un 37 y un 59 %, mientras que el agua salina y de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  contribuye a varios sondeos de cuenca alta entre un 30 y un 54 %, en cuenca media hasta un 20 %, y un 16% en un solo sondeo de cuenca baja. Los resultados del segundo enfoque son muy similares cualitativamente y cuantitativamente a los del primero, lo que se atribuye a dos razones: (1) que la composición química de las aguas de ambos acuíferos es muy parecida (los tipos químicos más abundantes,  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$ , son los mismos en los dos acuíferos; los valores de CE son comparables, aunque en ciertas zonas del acuífero Puelche son algo mayores, y la distribución espacial de los tipos químicos y de la salinidad es en líneas generales la misma para ambos acuíferos); (2) las composiciones de las aguas extremo consideradas en los dos modelos/ejercicios de cuantificación de proporciones de mezcla son prácticamente las mismas y las diferencias de composición entre las aguas dulces y las salinas son muy grandes, de modo que las contribuciones de unas u otras varían poco entre ambos ejercicios.

La validación de los procesos físico-químicos identificados en el presente informe fue llevada a cabo mediante modelación hidrogeoquímica (PHREEQC) desarrollando dos modelos que son capaces de explicar: (1) la generación de un agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , que es la más abundante y por tanto típica de ambos acuíferos, y (2) la mezcla de agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con un agua de mayor mineralización de tipo  $\text{Cl-Na}$  y de origen marino, que es también un proceso identificado en ambos acuíferos. En el acuífero Superior, el primer modelo valida que en la zona de recarga un agua  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  puede evolucionar a una de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  si tienen lugar los procesos de disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de calcita (o calcita magnesiana), e intercambio catiónico de Na existente en la superficie de los minerales por Ca y Mg en disolución. También en el acuífero Superior, el segundo modelo valida que las aguas salinas encontradas en cuenca baja serían el resultado de la mezcla entre un agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con el agua salina de origen marino contenida en los sedimentos Postpampeanos. En el acuífero Puelche, el segundo modelo hidrogeoquímico valida que las aguas salinas de la franja costera son el resultado de la mezcla de agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua de mar contenida en la franja costera de la Fm. Puelche y similar a la encontrada en el sondeo 37P. También se ha validado que la mezcla de ambas aguas va acompañada de procesos de disolución y precipitación de carbonatos, intercambio catiónico, disolución de  $\text{CO}_2$  (procedente de la materia orgánica de los sedimentos), y reducción de sulfatos.

## 1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y CONTENIDO DEL INFORME

La composición química del agua subterránea es el resultado de una compleja interacción entre procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo de las líneas de flujo, principalmente como consecuencia de la interacción química con minerales, gases y materia orgánica y de la mezcla con otras aguas de distinto origen y composición, en muchos casos inducida por la dispersión hidrodinámica y difusión molecular (Appelo y Postma, 1993).

La calidad y la composición química de los recursos hídricos del sistema acuífero subyacente a la Cuenca Matanza-Riachuelo (SACMR) situados entre el nivel freático y el techo del acuífero Puelche presentan una moderada variabilidad temporal y espacial (lateralmente y con la profundidad, Manzano y Zabala, 2012). Para comprender y caracterizar los procesos responsables de la composición química del agua del SACMR, incluyendo su variabilidad, es conveniente usar de forma integrada distintos tipos de técnicas. En este estudio se han usado técnicas hidrodinámicas, hidroquímicas, isotópicas, de análisis multivariante y de modelación hidrogeoquímica.

El presente trabajo es una continuación del realizado por Manzano y Zabala (2012), que tenía como objetivo establecer los rangos de valores del fondo químico natural o línea de base de las aguas subterráneas del SACMR. Según el trabajo mencionado, en líneas generales la gran mayoría de las aguas subterráneas del SACMR son poco mineralizadas y de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . No obstante, hay algunas perforaciones que captan agua, tanto del acuífero Superior como del acuífero Puelche, en las cuales las aguas son salobres e incluso salinas y son de los tipos químicos  $\text{Cl-Na}$  y  $\text{ClSO}_4\text{-Na}$  a  $\text{SO}_4\text{Cl-Na}$ . Las aguas de tipo  $\text{Cl-Na}$  aparecen en cuenca baja, cerca del cauce y de la costa. Manzano y Zabala (2012) sugieren que podrían ser consecuencia de la mezcla entre el agua dulce de recarga continental y el agua de poro de formaciones marinas del Postpampeano, para el caso de los sondeos menos profundos, o con agua marina intruida en las arenas de la Fm. Puelches, para el caso de los sondeos más profundos. Las aguas de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-Na}$  y  $\text{SO}_4\text{Cl-Na}$  aparecen en cuenca alta, en los partidos de Cañuelas y Las Heras, y estarían asociadas a mezcla del agua de recarga local con aguas salinas de la Fm. Puelches e incluso de la Fm. Paraná. Por último, según Manzano y Zabala (2012) las aguas de los sondeos estudiados en el acuífero Superior muestran algunas variaciones temporales en su composición química que parecen estar asociadas principalmente a la estacionalidad de la recarga y como consecuencia de dos procesos: 1) el desplazamiento del agua de la zona no saturada, concentrada previamente por evapotranspiración, hasta la zona saturada; 2) la modificación de las condiciones hidrodinámicas y de las proporciones de mezcla en aquellas zonas donde se produce este proceso. Las aguas de los sondeos estudiados en el acuífero Puelche no muestran variaciones temporales significativas en sus composiciones químicas.

El principal objetivo de este trabajo es robustecer el modelo conceptual que se tiene sobre los procesos físicos y químicos que explican la presencia y distribución de los distintos tipos de aguas, es decir el fondo químico natural. Para ello se ha abordado el estudio en tres fases: 1) en la primera se han identificado los procesos hidrogeoquímicos que controlan las características hidrogeoquímicas mayoritarias de las aguas; 2) en la segunda se han identificado y cuantificado los procesos de mezcla existentes; 3) en la tercera se ha construido -un modelo hidrogeoquímico conceptual que explique la composición química de las aguas subterráneas de los acuíferos Superior y Puelche, y se ha verificado la plausibilidad del mismo mediante modelación hidrogeoquímica.

El contenido del informe es el siguiente: la memoria comienza con un resumen ejecutivo del trabajo, le siguen una introducción y objetivos (sección 1), una breve descripción de la zona estudiada (sección 2), una descripción de la metodología y los datos usados (sección 3), la identificación de los procesos hidrogeoquímicos y de mezcla en las aguas de ambos acuíferos (sección 4), la definición del modelo hidroquímico conceptual (sección 5) y su validación mediante modelación numérica (sección 6) y un apartado de conclusiones (sección 7). El informe se complementa con un anejo que incluye tablas con los datos físico-químicos e isotópicos usados, y con los valores de muchos de los cálculos realizados e incluidos en la memoria en forma de figuras.

## 2. LA ZONA DE ESTUDIO

A continuación se resumen las características geológicas, hidrogeológicas e hidroquímicas conocidas sobre la zona de estudio que son relevantes para este trabajo. El estudio se centra en la parte de las formaciones geológicas Postpampeano, Pampeano y Puelches que subyace a la cuenca del río Matanza-Riachuelo (CMR).

Según Auge (2004), los sedimentos de la Fm. Postpampeano (Holoceno) en la zona de estudio consisten en arcillas y limos arcillosos y arenosos de origen marino (Fm. Querandí), fluvial y lacustre (Fm. Luján). La composición mineralógica es silíceo, con dominancia de plagioclasas, feldespatos potásicos y cuarzo. En menor proporción tiene vidrio volcánico, anfíboles, piroxenos y magnetita. Los sedimentos se acumularon en zonas topográficamente deprimidas tales como los valles fluviales, la planicie costera, lagunas, etc. Recubre la franja costera de la CMR con una anchura de unos 2-5 km, y penetra por el cauce del río Matanza unos 20 km (Amato y Silva, 2006). Los espesores oscilan entre menos de 1 m y alrededor de 30 m junto al Río de La Plata. Hidrogeológicamente se comportan como un acuitardo (los sedimentos más finos) y como un acuífero pobre (los más gruesos). Contienen agua salina y salada de origen marino, que sería la responsable de la salinidad que se observa en aquellos pozos y sondeos localizados en cuenca baja que están ranurados por encima de la Fm. Puelches.

En la CMR, la Fm. Pampeano (Pleistoceno) está formado por arenas, limos arenosos eólicos y aluviales, limos arcillosos y carbonato de calcio en forma nódulos, estratos (tosca) y polvo diseminado (Panarello et al., 1995) pertenecientes a las formaciones Ensenada y Buenos Aires, muy similares en cuanto a origen, textura y litología. Su composición mineralógica es similar a la de los sedimentos Postpampeanos. En la CMR el acuífero Superior es continuo y tiene espesores que oscilan entre 10 y 70 m (IHLLA, 2011). Se comporta como un acuífero libre a semiconfinado de media a baja productividad. Esta formación recibe la recarga del agua de lluvia. Aunque localmente puede recibir agua de río debido a modificaciones de la red de flujo ocasionadas por bombeos, las condiciones son mayoritariamente favorables a la descarga del mismo a los cauces y pequeñas depresiones del terreno.

El agua de la Fm. Pampeano es de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  (localmente,  $\text{HCO}_3\text{-MgCa}$ ) allí donde se produce la recarga, pero cambia rápidamente a un agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  en el sentido del flujo subterráneo (Fig. 1). La mineralización es en general media, con conductividades eléctricas (CE) entre 0.6 y 1.5 mS/cm. En amplios sectores del centro y oeste de la CMR, la CE oscila entre 1 y 2 mS/cm.

En aquellos sectores de la CMR donde existen sedimentos Postpampeanos y Pampeanos, el conjunto de ambas formaciones se comporta como un solo acuífero, el cual es libre en su parte superior y semiconfinado en la parte inferior. En el presente informe a dicho conjunto se le denomina acuífero Superior.

En la base del Pampeano hay una capa discontinua, aunque de existencia casi generalizada en la CMR (IHLLA, 2011), de limos arcillosos que separa el acuífero Superior del acuífero Puelche. Dicha capa se comporta en general como un acuitardo, pero en algunos sectores localizados en la cuenca alta no existe (al menos no ha sido identificado en las perforaciones), o bien su espesor es muy pequeño, o texturalmente es más arenosa que limosa, lo que significa que no actúa como acuitardo en toda la cuenca. Suele tener espesores entre 0 y 13 m.

En la CMR el acuífero Puelche está formado por las arenas aluviales sueltas, entre finas y medias y de composición cuarzosa, de la Fm. Puelches (Plioceno Superior a Pleistoceno Inferior). Esta formación presenta grano-clasificación hacia el techo, por lo que es más permeable en la parte inferior, donde constituye un buen acuífero, que en la superior. Se extiende de forma continua mucho más allá de los límites de la CMR, y en la zona de estudio tiene espesores entre 8 y 39 m (IHLLA, 2011). El acuífero Puelche no aflora en la CMR, por lo tanto no recibe recarga directa del agua de lluvia. Recibe agua por transferencia vertical desde el acuífero Superior y, localmente, también desde la Fm. Paraná, que es infrayacente al mismo. En la franja costera, el acuífero Puelche tiene agua marina antigua emplazada durante la última transgresión marina registrada en la zona, que se extendió entre 7000 y 2700 años atrás (Panarello et al., 1995; Sala y Hernández, 1969; Figgini et al., 1975; Hernández, 1978; Fidalgo et al., 1990; Logan, 1993; Logan et al., 1999). Localmente puede tener agua del río de la Plata, si las condiciones hidrodinámicas (si hay depresión por bombeos) favorecen la penetración de la misma.

El agua de la parte continental del acuífero Puelche es mayoritariamente de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  (Fig. 1), y los valores de CE de la mayoría de las muestras oscilan entre 0,8 y 1,5 mS/cm. En la franja costera el agua del acuífero Puelche es salina o salada, de tipo  $\text{Cl-Na}$ , y tiene valores de CE de hasta 50 mS/cm. El origen de la salinidad en esa zona resulta de la mezcla con el agua marina antigua contenida en esa parte de la formación como consecuencia de las transgresiones marinas holocenas. En el trabajo de IHLLA (2012) sobre el fondo químico natural del agua subterránea de la CMR se identificó otra zona donde las aguas del acuífero Puelche son salinas (con valores de CE que oscilan entre 2 y 4 mS/cm), y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-Na}$  y  $\text{SO}_4\text{Cl-Na}$ , la cabecera del río Matanza, en los partidos de Cañuelas y Las Heras. El origen de la salinidad del agua subterránea en esa zona se estudia en este trabajo.

En la franja costera los sedimentos marinos Postpampeanos se apoyan directamente sobre las arenas del acuífero Puelche, de manera que en ese sector, toda la columna de sedimentos tiene agua salada de origen marino en sus poros.

Según Auge (2004), en la ciudad de Buenos Aires el acuífero Puelche recibe recarga del acuífero Superior al estar los niveles piezométricos del primero deprimidos por los bombeos para abastecimiento. La información más reciente respecto a la relación hidráulica entre ambos acuíferos en la CMR es el trabajo de Melián (2014). Según este autor, en los sectores alto y medio de la CMR el gradiente hidráulico favorece el flujo vertical descendente de agua desde el acuífero Superior hasta el Puelche, mientras que en la cuenca baja domina el flujo ascendente desde el acuífero Puelche hasta el Superior.



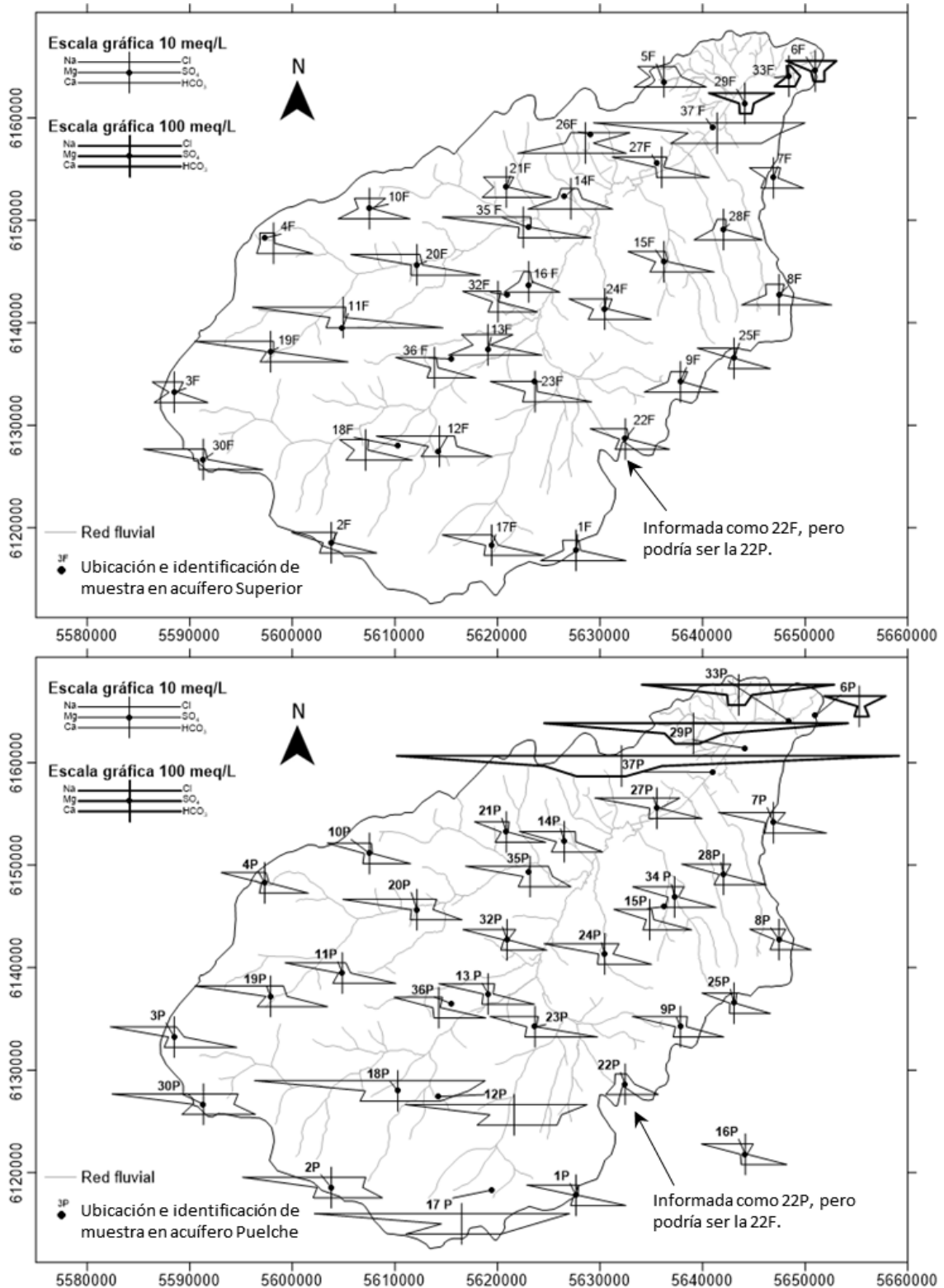


Fig. 1. Diagramas de Stiff modificados de las muestras de la campaña de marzo-abril de 2014. Arriba: Muestras del acuífero Superior. Abajo: Muestras del acuífero Puelche. Nota: Los respectivos tipos químicos y la mineralización de las muestras reportadas como 22P y 22F sugieren que los datos analíticos de ambas podrían estar intercambiados.

### 3. METODOLOGÍA

La zona estudiada corresponde a los espesores y profundidades del sistema acuífero subyacente a la CMR que son controlados mediante la red de monitoreo de ACUMAR. Dicha red consiste en 34 sondeos ranurados en los primeros metros del acuífero Superior, hasta aproximadamente los 15 m de profundidad, y de 33 sondeos más ranurados bien en el techo del acuífero Puelche o bien en la base del mismo (tablas 1 y 2). Cabe destacar que todos los sondeos tienen filtros de varios metros de longitud, por tanto no son piezómetros puntuales. La información resultante del estudio de los niveles piezométricos medidos en estos sondeos y de la composición química e isotópica de las muestras tomadas en los mismos se debe considerar representativa del techo del acuífero Superior y del techo y de la base del acuífero Puelche.

En este trabajo se han utilizado datos físico-químicos de las muestras de agua subterránea obtenidas en la campaña de marzo-abril de 2014 en los sondeos ranurados en el techo del acuífero Superior, y en el techo y base del acuífero Puelche. Se han usado 35 análisis físico-químicos del acuífero Superior y 34 del acuífero Puelche (Tabla A1.1 en Anejo 1). Las variables manejadas en la mayoría de las evaluaciones realizadas son (para aligerar el texto de este informe se omiten las cargas de las especies iónicas): pH, conductividad eléctrica (CE), alcalinidad, Cl, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Na, K, Ca y Mg. En algunas evaluaciones se han incorporado también NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, F y As. El NO<sub>3</sub> se ha estudiado como indicador de la existencia de impacto antrópico.

Antes de empezar el estudio, se ha evaluado la consistencia de los análisis calculando el error de balance iónico y también el valor de la relación entre el valor de la CE y la suma de cargas positivas (meq/L de cationes) y negativas (meq/L de aniones) (Tabla A1.2 en Anejo 1). Combinando ambos criterios se han realizado los siguientes descartes y modificaciones:

- Se ha descartado el análisis del sondeo 34F por su excesivo error de balance.
- Se han considerado aceptables los análisis de los piezómetros 2F, 9F, 11F, 24F, 25F, 32F y 10P, a pesar de tener errores de balance algo mayores al 10 %, debido a que en ellos los valores de las relaciones CE/cationes y CE/aniones son aceptables (se encuentran entre 80 y 100).
- En los análisis de los piezómetros 6F, 8F, 13F, 14F, 18F, 28F, 14P y 21P se ha reducido el error de balance a menos del 10 % mediante una ligera modificación de la concentración de algún componente concreto. Para ello se ha estudiado la relación entre los valores de las concentraciones de las especies mayoritarias y la CE del conjunto de las muestras, y se ha identificado que en esos análisis había algún componente que parecía estar claramente sobreestimado o subestimado, lo cual se ha usado para modificar ligeramente dichas concentraciones atribuyéndoles valores más probables. Las modificaciones realizadas son mínimas y se ha procurado evitar que supongan cambios en el tipo químico de las aguas.
- En los análisis de los piezómetros 1F, 3F, 6F, 17F, 22F, 36F y 22P no se había medido SO<sub>4</sub>, pero se han estimado valores verosímiles para esta especie usando dos criterios distintos en función de la ubicación de cada piezómetro dentro de la cuenca: 1) a partir del inverso de la distancia en piezómetros situados en zonas donde según Manzano y Zabala (2012) la distribución espacial del SO<sub>4</sub> sigue un patrón regional; 2)

interpolando a partir de la correlación entre los valores de CE y de SO<sub>4</sub> en el conjunto de las muestras, para piezómetros situados en otras zonas.

- En los análisis químicos de los piezómetros 1P, 29P y 33P no se ha medido As, pero también se ha estimado valores verosímiles usando los mismos criterios que para el SO<sub>4</sub>.

Tabla 1. Identificación y características principales de los sondeos muestreados en el acuífero Superior.

Sondeo	Acuífero	Filtro (m-m)	Filtro (nuevo sondeo)	Sedimentos en zona filtro
1F	Superior	11.0-14.9	1.0-9.0	Limo arcilloso con tosca
2F	Superior	10.9-13.5	1.0-9.0	Limo arcilloso
3F	Superior	10.7-14.5	1.0-9.5	Limos arcilloso con concreciones carbonato
4F	Superior	10.3-14.3	1.5-10.5	Limo arcilloso con tosca
5F	Superior	3.4-15.5		Limo arcilloso con tosca
6F	Superior	2.0-8.3		Limo arcilloso con tosca y arcillas con conchillas
7F	Superior	5.3-15.9		Limo arcilloso con tosca
8F	Superior	2.5-14.4	14.0-26.0	Limo arcilloso con tosca
9F	Superior	10.7-14.1	1.0-9.5	Limo algo arcilloso con tosca
10F	Superior	10.3-14.0	1.5-9.0	Limo muy arcilloso pardo
11F	Superior	10.0-14.3	2.0-10.5	Limo arcilloso con concreciones
12F	Superior	10.2-14.2		Limo areno-arcilloso
13F	Superior	10.2-13.9	1.0-12.5	Limo areno-arcilloso
14F	Superior	7.7-16.4		Limo areno-arcilloso
15F	Superior	13.9-17.3	1.0-11.0	Limo areno-arcilloso
16F	Superior	-		Limo areno-arcilloso
17F	Superior	5.9-15.2		Limo arcilloso con concreciones y óxidos
18F	Superior	4.1-13.6		Limo algo arcilloso con tosca
19F	Superior	3.2-13.4		Limo arcilloso con concreciones
20F	Superior	9.0-14.1		Limo arcilloso con concreciones
21F	Superior	5.0-20.2	1.0-13.0	Limo arcilloso con concreciones
22F	Superior	4.4-14.3		Limo arcilloso con concreciones
23F	Superior	5.4-14.3		Limo arcilloso con concreciones
24F	Superior	5.8-15.2		Limo arcilloso con concreciones
25F	Superior	4.5-15.8		Limo arcilloso con concreciones
26F	Superior	-		Limo arcilloso con concreciones
27F	Superior	-		Limo arcilloso con concreciones
28F	Superior	9.0-20.6		Limo arcilloso con concreciones
29F	Superior	4.1-11.6		Limo arcilloso, arcilla limosa y conchillas
30F	Superior	4.3-14.8		Limo arcilloso con concreciones
33F	-	-	-	

Tabla 2. Identificación y características principales de los sondeos muestreados en el acuífero Puelche.

Sondeo	Acuífero	Filtro (m-m)	Sedimentos en zona filtro
1P	Techo Puelche	58-61	Arena fina a mediana heterogénea
2P	Centro Puelche	80-83	Arena mediana a gruesa homogénea
3P	Techo Puelche	64-67	Arena fina a mediana
4P	Techo Puelche	57-60	Arena fina a mediana
5P	Techo Puelche	37-40	Limo arcilloso y arena fina homogénea
6P	Techo Puelche	25-28	Arena muy fina arcillosa con carbonatos
7P	Techo Puelche	45-48	Arena mediana a fina homogénea
8P	Techo Puelche	56-59	Arena mediana a fina homogénea
9P	Techo Puelche	48-51	Limo arenoso
10P	Techo Puelche	52-55	Limo arenoso a arena muy fina
11P	Techo Puelche	57.5-60.5	Arena fina a mediana
12P	Techo Puelche	50-53	Arena fina a mediana
13P	Techo Puelche	41.5-44.5	Arena fina a limosa
14P	Techo Puelche	34-37	Arena mediana a fina heterogénea
15P	Techo Puelche	33.7-36.7	Arena fina con intercalación arcillosa
16P	-	-	
17P	Base Puelche	72-78	Arena cuarzosa mediana franca
18P	Base Puelche	72-78	Arena cuarzosa mediana franca
19P	Base Puelche	81-87	Arena cuarzosa mediana franca
20P	Base Puelche	56-62	Arena fina arcillosa
21P	Base Puelche	58-64	Arena cuarzosa mediana a gruesa
22P	Centro Puelche	57-63	Arena media a gruesa
23P	Base Puelche	52-58	Arena gruesa
24P	Base Puelche	53-59	Arena gruesa a media
25P	Techo Puelche	63-69	Arena muy gruesa
27P	Techo Puelche	28-34	Arena fina a mediana
28P	Centro Puelche	60-66	Arena gruesa a grava muy fina
29P	Base Puelche	36-42	Arena fina a mediana
30P	Base Puelche	76-82	Arena cuarzosa mediana a gruesa
32P	Base Puelche	65-71	Arena cuarzosa mediana a gruesa
33P	Techo Puelche	30-36	Arena cuarzosa mediana
34P	Techo Puelche	30-36	Arena media a gruesa
35P	Base Puelche	49-55	Arena media
36P	Base Puelche	60-66	Arena media y niveles de grava muy fina
37P	Base Puelche	46-50	Arena fina a gruesa

Para explicar la variabilidad de la composición química observada en los dos acuíferos y profundidades estudiadas se ha aplicado una metodología que engloba varias herramientas de estudio. Los objetivos concretos y las herramientas usadas para alcanzar cada uno son:

1. La identificación de los procesos físicos (mezcla) y químicos principales que controlan los tipos químicos de aguas y su distribución espacial se ha estudiado mediante diagramas clásicos (Piper, Stiff), y análisis bivariante. Este estudio se ha llevado a cabo tanto de forma global para el conjunto de los datos disponibles de ambos acuíferos, con el objetivo de identificar los procesos de control más relevantes tanto del conjunto del SACMR, como de cada nivel acuífero de forma particularizada.

2. La evaluación de la evolución espacial (horizontal) de los valores de distintas componentes químicas a lo largo de líneas de flujo horizontales en cada nivel acuífero, la identificación de tendencias de evolución y la deducción de posibles procesos responsables de las mismas. Para el trazado de las líneas de flujo a estudiar se ha usado la piezometría de diciembre de 2012 (figuras 2 y 3).

3. La identificación del número y de la composición química de las aguas fuente o extremo que se pueden estar mezclando en el conjunto de los dos acuíferos se ha estudiado mediante la técnica EMMA (End Member Mixing Analysis, Hooper et al., 1990; Christophersen et al., 1990; Christophersen y Hooper, 1992; James y Roulet, 2006; Jones et al., 2006; Tubau et al., 2014). Esta técnica tiene como objeto identificar la mínima cantidad de aguas fuente necesaria cuya mezcla explicaría la variabilidad en la composición química de las aguas subterráneas en el SACMR. Además, la contribución de cada una de las aguas fuente para cada una de las muestras de agua se ha cuantificado por medio del cálculo de las proporciones de mezcla mediante el programa MIX (Carrera et al., 2004).

4. La identificación de las aguas fuente para cada acuífero por separado se ha realizado mediante el estudio convencional de los datos hidroquímicos e isotópicos. Las aguas fuente se han usado como información de entrada para MIX, y con este se han calculado las proporciones de mezcla del conjunto de aguas fuente en todas las demás aguas de cada acuífero. Los resultados obtenidos se han comparado con los obtenidos en el punto 3.

5. La cuantificación de las mezclas conservativas para las aguas de algunos sondeos concretos localizados en ambos acuíferos, y la deducción de los procesos hidroquímicos que han modificado la composición química de las aguas mezcla se han estudiado mediante la realización de balances de masa entre las mezclas conservativas y reales.

6. La validación de todos los procesos hidrogeoquímicos deducidos en las tareas 1 y 5 se llevo a cabo mediante modelación hidrogeoquímica (en modalidad inversa y directa) con el código PHREEQC 3.0 (Parkhurst y Appelo, 1999). El enfoque inverso se ha usado para estimar los procesos principales que justifican las diferencias en la composición química (balances de masa) entre la mezcla teórica y real. Debido a que en algunos modelos los balances de masa eran del mismo orden de magnitud que las incertidumbres de los análisis y el código PHREEQC no podía resolverlos, en ellos la modelación inversa se ha realizado de forma manual. Aunque esto supone no considerar restricciones termodinámicas, se ha procurado comprobar que en ningún caso dichas restricciones se violaban. La modelación directa se ha usado para contrastar los resultados de los modelos inversos seleccionados como más probables.



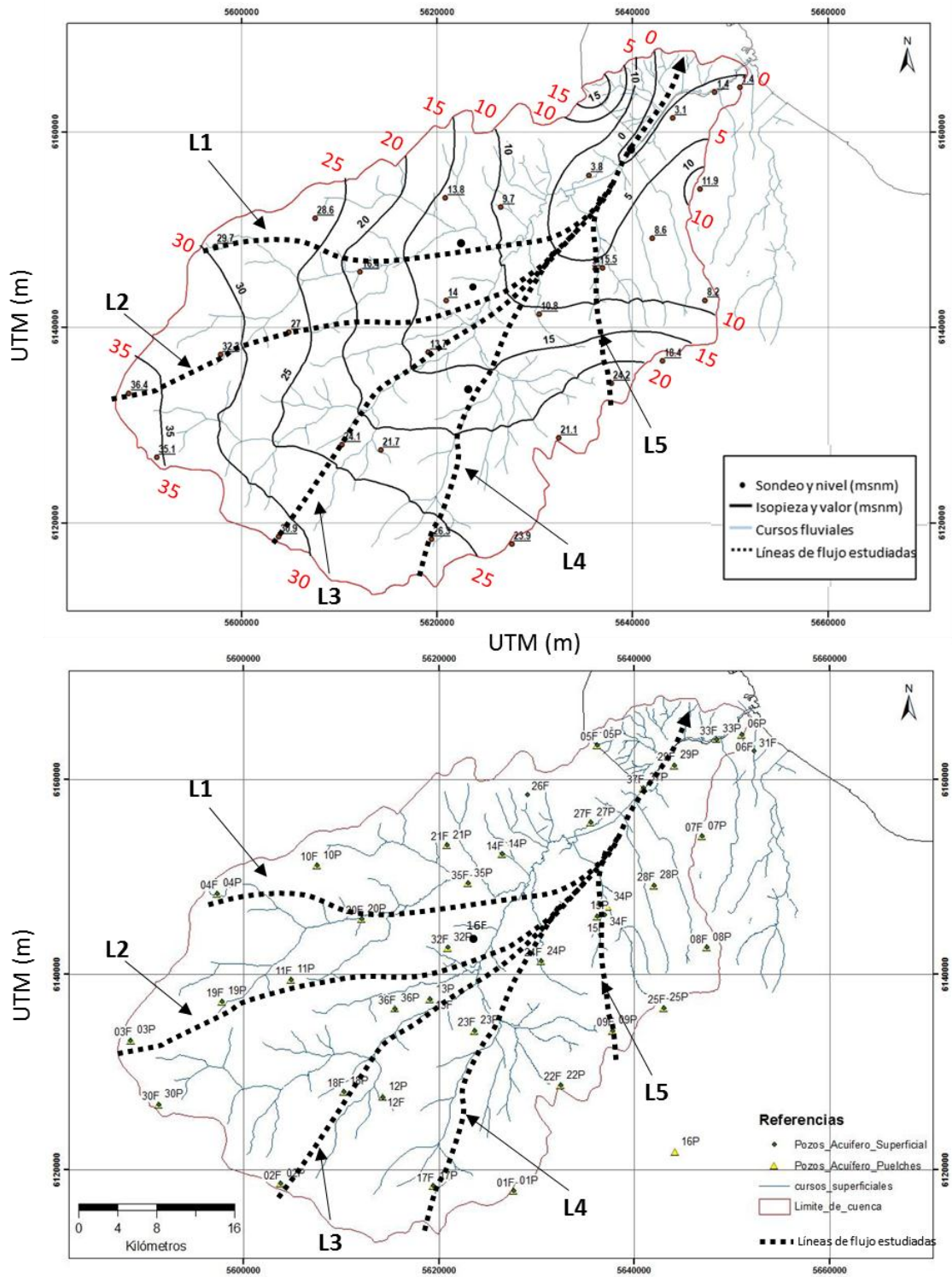


Fig. 2. Arriba: Piezometría del acuífero Superior en diciembre de 2012 (tomado de Melián, 2014), y líneas de flujo horizontal hipotéticas usadas para el estudio de la evolución espacial de la composición química e isotópica del agua subterránea. Abajo: Red de observación de aguas subterráneas de ACUMAR (tomado de Melián, 2014) y trazado de las líneas de flujo estudiadas en el acuífero Superior.

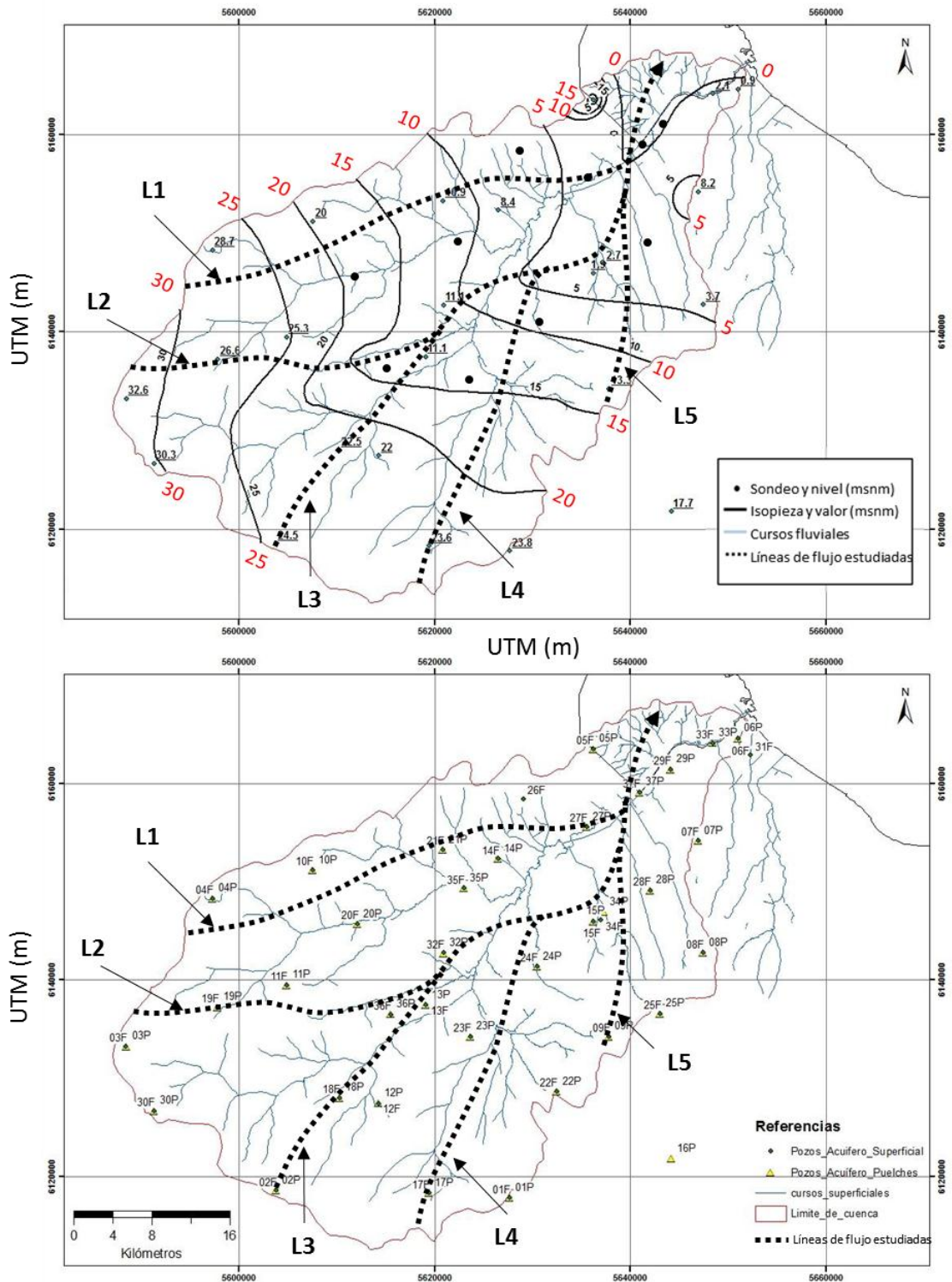


Fig. 3. Arriba: Piezometría del acuífero Puelche en diciembre de 2012 (tomado de Melián, 2014) y líneas de flujo horizontal hipotéticas usadas para el estudio de la evolución espacial de la composición química e isotópica del agua subterránea. Abajo: Red de observación de aguas subterráneas de ACUMAR (tomado de Melián, 2014) y trazado de las líneas de flujo estudiadas en el acuífero Puelche.

## 4. IDENTIFICACIÓN DE LOS PROCESOS QUE CONTROLAN EL FONDO QUÍMICO NATURAL DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En este apartado se identifican y describen los principales procesos químicos y físicos (mezcla) responsables del fondo químico natural del SACMR, es decir, los procesos que controlan las características químicas globales del sistema acuífero estudiado.

Es necesario destacar que, debido tanto a las características geológicas (distintos espesores de las formaciones de los acuíferos Superior y Puelche y de la capa confinante que las separa) como a características de la construcción de los pozos (rejillas situadas a distintos rangos de profundidad, comunicación entre distintos niveles dentro de un mismo sondeo, etc.), en algunos sondeos concretos la composición química e isotópica del agua puede estar controlada por procesos y fenómenos que ocurren a escala local, como por ejemplo la recarga por vías preferentes a sondeos tanto del acuífero Superior como del techo del acuífero Puelche (entrada de agua muy somera por el espacio anular, dando lugar a que las aguas de esos sondeos sean menos mineralizadas de lo esperado y a veces estén muy contaminadas por  $\text{NO}_3$ ). Estos procesos locales no se han descrito en este informe, ya que el trabajo está orientado a los procesos de control a escala del conjunto de la cuenca. No obstante, se recomienda realizar un análisis detallado de las condiciones en cada piezómetro con el objetivo de evaluar la representatividad de los datos empíricos obtenidos en cada uno de ellos respecto a la profundidad que se supone están observando. Esto serviría también para revisar los programas de monitoreo tras unos años de funcionamiento de los mismos.

### 4.1. PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS POTENCIALES

En función de los estudios antecedentes, los procesos hidrogeoquímicos que cabe esperar que sean los más relevantes y controlen la composición química a escala regional en el SACMR son:

✓ **La disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico.** Este proceso sólo debería afectar a la composición química del agua más somera del acuífero Superior, que es el que recibe la recarga del agua de lluvia.

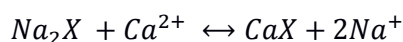
La presión parcial de  $\text{CO}_2$  atmosférico conduce a que las aguas de lluvia en equilibrio con los gases atmosféricos tengan contenidos de  $\text{CO}_2$  del orden de  $10^{-3,5}$  atm. En la franja edáfica de terrenos vegetados la concentración de  $\text{CO}_2$  suele ser entre uno y varios órdenes de magnitud mayor a la atmosférica, lo que da lugar a que el agua de lluvia que se infiltra en el terreno disuelva  $\text{CO}_2$ . En la mayoría de las aguas subterráneas la principal fuente de  $\text{CO}_2$  es la zona edáfica, y normalmente se puede observar que los mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  corresponden a las aguas más recientes, pues una vez el agua subterránea se aleja de la zona de recarga, el contenido de  $\text{CO}_2$  va disminuyendo al disociarse este en  $\text{HCO}_3$  y H.

En algunos acuíferos, particularmente los sedimentarios, la materia orgánica que forma parte de sedimentos aluviales, lagunares, marinos, etc., también puede ser fuente de  $\text{CO}_2$ . En estos casos las aguas subterráneas del entorno de esos sedimentos suelen tener mayores contenidos de  $\text{CO}_2$  que el resto. Una poco frecuente tercera fuente de  $\text{CO}_2$  es el de origen magmático profundo. Las dos primeras fuentes se consideran plausibles en el SACMR, mientras que la tercera no.



✓ **El intercambio catiónico**, generalmente con liberación de Na y fijación de Ca y Mg (posiblemente también de otros cationes tales como K, H, As, etc., pero dado que las concentraciones de los dos primeros son bastante mayores que las de los últimos, la participación de estos en el intercambio apenas contribuye a los cambios de composición del agua en el acuífero). Cabe destacar que este proceso estaría afectando a las aguas de ambos acuíferos.

Por intercambio iónico se entiende el proceso reversible por el cual cationes y aniones son intercambiados entre las fases líquida (solución) y sólida (superficie de partículas) (Bear, 1973). El intercambio iónico se debe a la existencia de cargas, tanto positivas como negativas, en la superficie de partículas de minerales de arcilla, de materia orgánica y de óxidos e hidróxidos metálicos. En la naturaleza abundan más las cargas negativas que las positivas, y por ello los cationes experimentan más intercambio que los aniones. El Na, el Ca y el Mg son muy propensos a intercambiarse entre sí (y con todos los demás cationes), y al ser componentes mayoritarios del agua inducen cambios significativos de composición, modificando la facies química a escala local y regional. Además, como el Na es monovalente y el Ca y el Mg son divalentes, las reacciones mencionadas aportan al agua el doble de moles de Na que moles de Ca y de Mg salen de las misma, dando lugar a que el Na se convierta rápidamente en el catión dominante en el agua subterránea. La reacción de intercambio de Na adsorbido por Ca en solución ilustra la estequiometría de estos procesos:



Las partículas intercambiadoras pueden formar parte de la matriz sólida del acuífero o ser coloides en suspensión en seno del agua subterránea. En el primer caso la mayor parte del intercambio suele ocurrir en o cerca de la zona de recarga de los acuíferos, ocasionando cambios relevantes y rápidos de la composición del agua subterránea en la parte proximal de las redes de flujo. No obstante, los procesos de advección y dispersión hidrodinámica favorecen el desequilibrio, a lo largo de las líneas de flujo, entre las concentraciones de los distintos cationes en solución y adsorbidos sobre las superficies de las partículas intercambiadoras, generando condiciones para la ocurrencia de intercambio incluso lejos de las áreas de recarga. En el caso de los coloides el intercambio puede ocasionar cambios en la composición del agua subterránea en distintas zonas del acuífero y en distintos sentidos, ya que se trata de un proceso reversible que puede ocurrir en un sentido y en sentido contrario en distintos lugares a lo largo de la red de flujo.

✓ **La disolución y precipitación de minerales carbonatados y silicatados.** La disolución de minerales es uno de los principales procesos de control de la composición química del agua subterránea en acuíferos poco profundos y cuyas aguas tienen tiempos de residencia no muy elevados. En esas condiciones, y en ausencia de mezclas, la composición química del agua subterránea suele reflejar la mineralogía de los sedimentos y rocas con los cuales está en contacto. Pero si los tiempos de contacto son elevados, las aguas se saturan en los minerales por los cuales circulan y su composición deja de reflejar la de la matriz sólida (Custodio y Llamas, 1983; Appelo y Postma, 1996).

Los minerales más solubles son las sales evaporíticas. Las evaporitas no están entre los minerales más abundantes en la mayoría de los acuíferos, pero cuando están presentes se hacen notar porque las aguas en contacto con ellas tienen como aniones mayoritarios el Cl y/o el SO<sub>4</sub> y como cationes mayoritarios el Na y/o el Ca.

Aunque menos solubles que los evaporíticos, los minerales carbonatados son mucho más abundantes que los anteriores. De hecho, es difícil encontrar acuíferos donde no haya carbonatos, ya sea de origen primario o secundario. En líneas generales, si los carbonatos son abundantes en la matriz del acuífero, las aguas subterráneas

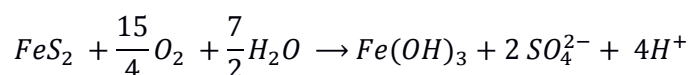
tienen al Ca (a menudo también el Mg), y al  $\text{HCO}_3$  como catión y anión más abundantes, respectivamente. Pero incluso aunque no sean los minerales más abundantes de un acuífero, si los otros minerales son menos solubles, los carbonatos pueden llegar a controlar la composición química de las aguas.

Los silicatos son los minerales menos solubles. Se disuelven lentamente, muchas veces de forma incongruente o incompleta (aportando algunos solutos al agua y generando otros minerales, habitualmente arcillas –caolinita, montmorillonita-). Su disolución aporta al agua subterránea principalmente Si, Al, Na, Ca y K. Como la sílice sólo forma especies iónicas a pH elevados (>10), no puede llegar formar aniones mayoritarios. El Al sí se ioniza, pero los contenidos de Al en solución siempre son menores a los de Na, Ca, Mg y K, de forma que tampoco puede llegar a generar cationes mayoritarios. Las cantidades de Na, Ca, Mg y K aportadas al agua subterránea por los silicatos son menores a las aportadas por los carbonatos y las evaporitas, pero en algunos acuíferos en los cuales no hay minerales más solubles, la disolución de plagioclasas y de feldespato potásico puede llegar a controlar de forma notable la composición química del agua subterránea.

Si bien en el contexto del presente proyecto aún no se han realizado análisis mineralógicos de sedimentos, la información respecto a la mineralogía de los sedimentos que forman los acuíferos Superior y Puelche necesaria para establecer los modelos conceptuales que se desarrollan más adelante ha sido obtenida de la recopilación de antecedentes (Fidalgo et al., 1975; Panarello et al., 1995; Zárata, 2003; Auge, 2004; Taboada, 2006; Zabala et al., 2014; entre otros) sugiere que en el SACMR puede tener lugar la disolución principalmente de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita (o calcita magnésica), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sílice (amorfa o como cuarzo;  $\text{SiO}_2$ ), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), feldespato potásico ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) y vidrio volcánico. En menor proporción puede tener lugar la disolución de micas como biotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10} (\text{OH})_2]$ ) y moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ).

La existencia de condiciones favorables para la precipitación de minerales se ha observado en zonas de la Fm. Pampeano exteriores a la CMR (Zabala et al., 2015). Los minerales que suelen llegar a estar sobresaturados son la calcita, la dolomita (o más bien la calcita magnésiana), el yeso y arcillas resultantes de la disolución incongruente de feldespatos, tales como illita ( $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$ ), montmorillonita ( $(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Cabe destacar que la ocurrencia de un determinado proceso de disolución o precipitación mineral depende en primera instancia del estado de saturación de la muestra de agua con respecto al mismo, aunque esta no es la única condición para que dicho proceso ocurra (Nordstrom y Munoz, 1985).

✓ **La oxidación de sulfuros metálicos** y la solubilización de azufre en forma de  $\text{SO}_4$ . En sedimentos de origen marino, estuarino y lagunar es frecuente la presencia de sulfuros metálicos, particularmente de Fe (p. ej., pirita,  $\text{FeS}_2$ ). Si los sedimentos entran en contacto con agua enriquecida en oxígeno disuelto, como consecuencia de, por ejemplo, la depresión de los niveles freáticos o piezométricos por bombeos intensos, los sulfuros presentes en la matrix del acuífero pueden oxidarse incrementando las concentraciones de  $\text{SO}_4$ , Fe y acidez. La reacción global que explica este proceso es la siguiente:



En las siguientes secciones se describe cómo se ha identificado la ocurrencia de cada uno de estos procesos y la contribución de cada uno de ellos a la configuración del fondo químico natural del agua subterránea del SACMR.

#### 4.1.1. Identificación de la ocurrencia de disolución de CO<sub>2</sub>

La ocurrencia de disolución de CO<sub>2</sub> en las aguas subterráneas estudiadas se ha identificado analizando los valores de la presión parcial de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO2</sub>), calculados con PHREEQC, frente a la CE (Fig. 4). En esta figura se observa lo siguiente:

- Las aguas menos mineralizadas de ambos acuíferos, supuestamente con menor tiempo de residencia, presentan en general los contenidos más bajos de CO<sub>2</sub>. No obstante, cabe destacar que estos valores son algo mayores a los contenidos habituales en las aguas de lluvia, sugiriendo esto que el agua de recarga ha disuelto CO<sub>2</sub> durante su tránsito por la zona no saturada.
- Las restantes muestras de agua presentan contenidos de CO<sub>2</sub> bastante mayores a los del agua de lluvia. Los contenidos más elevados proceden de muestras correspondientes al techo del acuífero Superior, siendo incluso mayores que los mayores contenidos observados en el acuífero Puelche. Esto es coherente con lo esperable, ya que en principio las muestras del acuífero Puelche están alejadas de la zona edáfica.
- Salvo en un par de casos (8F y 23P en Fig. 4), las muestras de ambos acuíferos con los mayores contenidos de CO<sub>2</sub> pertenecen a sondeos perforados en cuenca baja y en una posición cercana al cauce del Río de La Plata. Se trata de zonas donde abundan los sedimentos finos con altos contenidos de materia orgánica, pudiendo ser ésta una de las fuentes del CO<sub>2</sub> en el sistema.

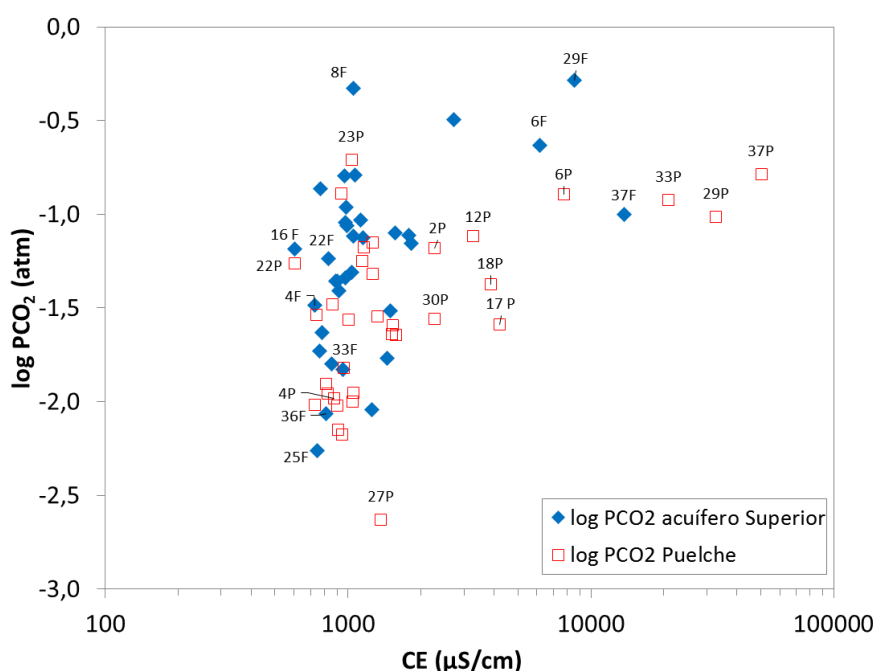


Fig. 4. Presiones parciales de CO<sub>2</sub> de las aguas subterráneas estudiadas frente a los valores de la conductividad eléctrica (CE).

Por tanto, respecto a la ocurrencia de disolución de  $\text{CO}_2$  en el SACMR se deduce lo siguiente: 1) existe disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico durante la recarga al acuífero Superior; 2) las aguas de los sectores más interiores del acuífero Puelche conservarían el  $\text{CO}_2$  edáfico que procede principalmente del acuífero Superior, sin que se pueda descartar que haya aportes desde la materia orgánica contenida en los sedimentos; 3) las sondeos localizados en cuenca baja de ambos acuíferos (6F, 29F, 33F, 37F; 6P, 29P, 33P, 37P), presentan contenidos elevados de  $\text{CO}_2$  cuya fuente principal, al menos para los sondeos del acuífero Puelche, podría ser la oxidación de materia orgánica contenida en los sedimentos marinos que hay en esa zona.

#### 4.1.2. Identificación de la ocurrencia de intercambio catiónico

Los trabajos antecedentes realizados en distintas zonas de Argentina sobre las mismas formaciones sedimentarias de la CMR indican que el intercambio iónico es uno de los procesos más influyentes en la composición química del agua subterránea del acuífero Superior y, en menor medida, también del acuífero Puelche (Martínez y Osterrieth, 1999; Logan et al., 1999; Miretzky et al., 2000; Londoño et al., 2008; Zabala et al., 2014 y 2015).

Según la literatura existente, en los sedimentos de las formaciones Pampeano y Puelches, el proceso de intercambio iónico más notable produce la liberación de Na y la formación de complejos de cambio de Ca y Mg, haciendo que el agua recién recargada pase de ser de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  o  $\text{HCO}_3\text{-CaMg}$  a ser de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . Aunque no hay mucha información al respecto, los estudios realizados en la cuenca del Arroyo del Azul sugieren que la mayor parte del intercambio puede ocurrir durante el tránsito del agua de recarga por la zona no saturada del terreno (Zabala et al., 2014 y 2015). No obstante esto, los balances de masa realizados a lo largo de líneas de flujo en el seno de los sedimentos Pampeanos en la cuenca del Arroyo del Azul indican que el intercambio puede ser un proceso relevante aún lejos de la zona de recarga.

En las aguas del SACMR, la ocurrencia de intercambio catiónico se ha estudiado con distintos métodos: 1) gráficos (usando las figuras 5 y 6, que se describen más abajo); 2) balances de masa tanto a lo largo de líneas de flujo (Apartado 4.1.4) como entre aguas mezcla teóricas y reales (Apartado 6.2).

En el SACMR, la mayoría de las aguas tanto del acuífero Superior como del acuífero Puelche muestran evidencias de intercambio de Na por Ca y Mg en solución. En la Fig. 5 el efecto del intercambio se ve claramente en todas las aguas del acuífero Superior que van ganando Na y perdiendo Ca y Mg sin que el  $\text{HCO}_3$  deje de ser el anión dominante (el intercambio no aportaría Cl ni  $\text{SO}_4$ , además de que este proceso puede inducir la disolución de  $\text{CaCO}_3$ , y con ello un mayor aporte de  $\text{HCO}_3$ ). Por otro lado, el intercambio produce menos cambios en las contribuciones relativas de Na, Ca y Mg en las aguas del acuífero Puelche debido a que sus aguas proceden del acuífero Superior, donde ya han experimentado suficiente intercambio como para que el Na sea el catión dominante.

Cabe destacar que la muestra del acuífero Puelche identificada como 22P es la única en este acuífero cuya facies química no es  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , sino  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ . Sin embargo, y como se ha mencionado anteriormente, los tipos químicos y la mineralización de las muestras identificadas como 22P y 22F (este último ranurado en el acuífero Superior) sugieren que los datos químicos de ambas muestras podrían estar intercambiados.

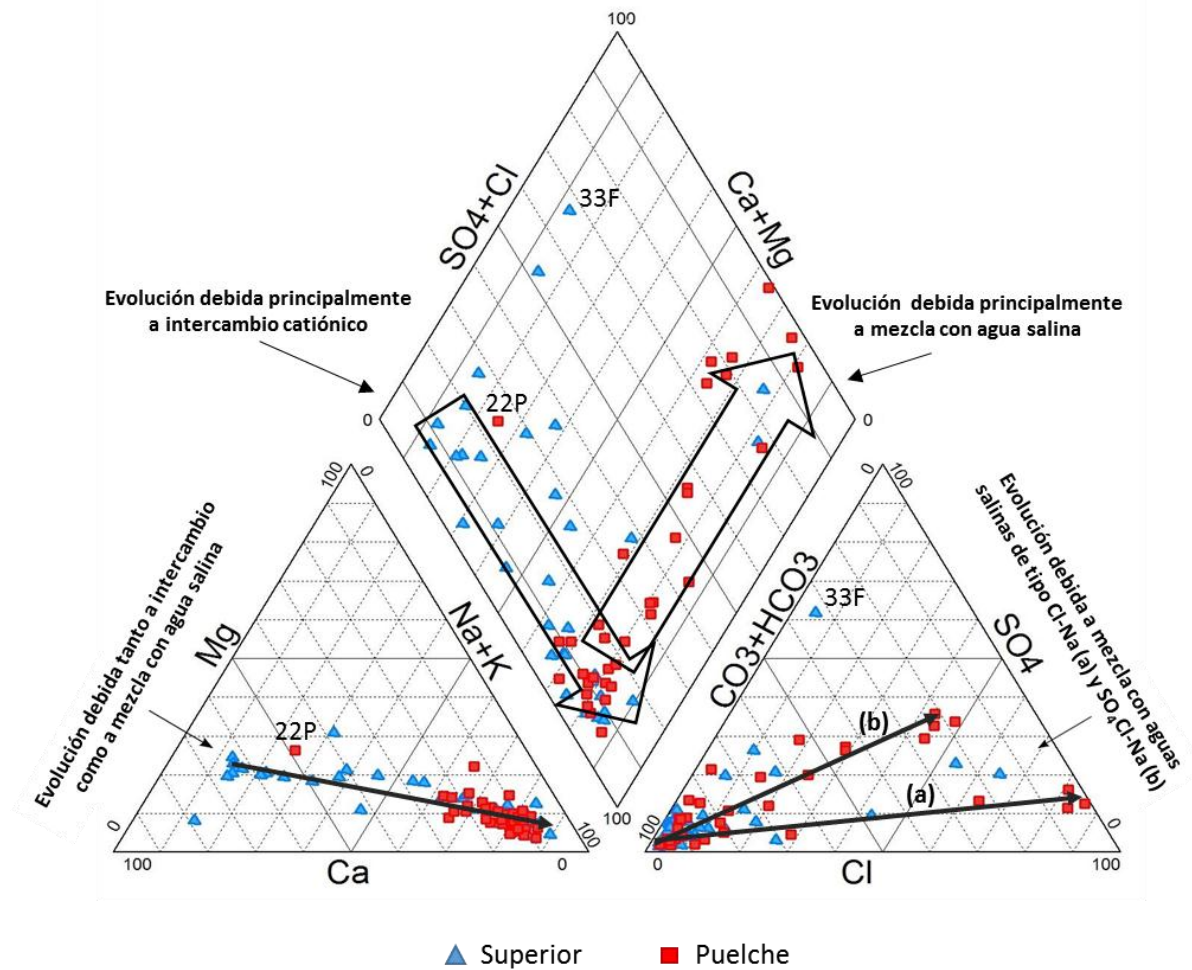


Fig. 5. Diagrama de Piper de todas las muestras estudiadas. La muestra del acuífero Puelche identificada como 22P probablemente corresponde en realidad al piezómetro 22F, ranurado en el acuífero Superior.

La ocurrencia de intercambio catiónico también se identifica mediante los cálculos que muestra la Fig. 6. Esta figura se basa en el hecho de que en un agua no afectada por intercambio catiónico, el número total de cargas (equivalentes) de Ca y Mg debe ser igual al total de cargas de HCO<sub>3</sub> y SO<sub>4</sub>, y el número total de cargas de Na y K debe ser aproximadamente igual al de cargas de Cl. La razón de ello es que en la mayoría de los medios naturales, las cuatro primeras especies tienen el mismo origen principal: la disolución de minerales carbonatados y sulfatados (sales evaporíticas). También el Na, el K y el Cl tienen un origen principal común: las sales de origen marino (que se incorporan al agua subterránea mediante la recarga de la lluvia, cuando ésta conserva la impronta química del agua de mar que dio origen a las nubes, y mediante mezclas con masas de agua marina presentes en ciertas zonas de los acuíferos costeros). El desequilibrio entre Ca+Mg y HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub> y entre Na+K y Cl indica si hay déficit o exceso de cationes respecto a los aniones relacionados. Si hay desequilibrios, y estos se debe a intercambio catiónico, las muestras afectadas caen sobre rectas de pendiente uno.

En la Fig. 6 se puede ver que la mayoría de las muestras de ambos acuíferos tienen un exceso de Na+K respecto a Cl y un déficit de Ca+Mg respecto a la suma de HCO<sub>3</sub>+SO<sub>4</sub>, y que las cantidades de equivalentes de exceso y de déficit son muy similares en prácticamente todas ellas, indicando esto que el proceso de intercambio es el principal



responsable de los mismos. En realidad, en el sector ampliado de la Fig. 6 se ve que la mayoría de las muestras tienen un exceso de Na+K ligeramente mayor al déficit de Ca+Mg. Esta diferencia es pequeña, y en principio se puede atribuir a la suma de la incertidumbre analítica más la posible coexistencia de otras reacciones que modifican las concentraciones de las distintas especies, aunque de forma cuantitativamente menos relevante. Observando las dos versiones del sector ampliado también se puede deducir que la contribución del K es menor comparado con la del Na, lo cual es esperable ya que en general los contenidos de K en estas aguas son menores en relación con los de los otros cationes. Cabe destacar que tres muestras se apartan más que el resto de la línea de pendiente unitaria:

- **Muestra 37P:** procede de un piezómetro ubicado en cuenca baja y ranurado en la base del acuífero Puelche. Se corresponde con la muestra de agua más salina encontrada. En la Fig. 1 se ve que esta muestra de agua es de tipo Cl-Na, y en la Fig. 7 se puede deducir que tiene prácticamente los mismos contenidos en Cl, Na, Mg, SO<sub>4</sub> y K que el agua de mar estándar, pero tiene bastante más Ca y HCO<sub>3</sub> de lo esperable en agua de mar (el valor de Na usado, 10000 mg/L, es una cifra atribuida por los autores del estudio en la fase inicial del mismo, ya que el valor reportado por el laboratorio, 2404 mg/L, era inverosímil). Es probable que el agua de este sondeo esté modificada por intercambio catiónico de endurecimiento, con exceso de Ca y déficit de Na. Esto justificaría el menor contenido de Na respecto a Cl, aunque como se ha dicho, el contenido de Na usado ha sido atribuido como valor más verosímil que el reportado por el laboratorio.
- **Muestra 29P:** procede de un piezómetro situado cerca del 37P y también ranurado en la base del acuífero Puelche. Esta muestra de agua se corresponde con la segunda agua más salina de las muestreadas, y aunque su salinidad es menor que la del agua de mar, las proporciones relativas de los componentes mayoritarios son similares a las de esta. No obstante, tiene cierto déficit de Na respecto a Cl (ver Fig. 6), y algo más de Ca del esperable, lo que sugiere que el agua está modificada por intercambio catiónico de endurecimiento. Esto refuerza la hipótesis de que este mismo proceso afecta al agua del sondeo 37P.
- **Muestra 6F:** se corresponde con un sondeo situado sobre la costa del Río de la Plata y ranurado en sedimentos Postpampeanos. Tiene agua salina, aunque menos que la de los sondeos 37P y 29P. En la Fig. 6 se observa que la muestra posee un déficit de Ca+Mg bastante mayor al exceso de Na (o de Na+K), y por el momento no se tiene ninguna hipótesis para explicarlo.

Otra evidencia de la ocurrencia de intercambio catiónico se observa en la Fig. 7, que proporciona información adicional a la de la Fig. 6. En las gráficas b, d, f y h de la Fig. 7 se ve que las aguas menos mineralizadas del acuífero Superior tienen menos Na y más Ca, Mg y K que las aguas menos mineralizadas del acuífero Puelche. Eso sugiere que las aguas de recarga reciente tienen menos Na que Ca, y conforme aumenta el tiempo de permanencia en el acuífero las aguas van ganando Na y perdiendo no solo Ca, sino también Mg y K. Es decir, el K parece desaparecer también del agua por intercambio. No obstante, como ya se ha comentado más arriba, los habituales pequeños contenidos de K en las aguas dulces hacen que el papel de este ión en el intercambio sea prácticamente irrelevante comparado con el de los otros tres cationes. De hecho, los mayores contenidos de K en las aguas dulces del acuífero Superior son solo del orden de 1 meq/L.

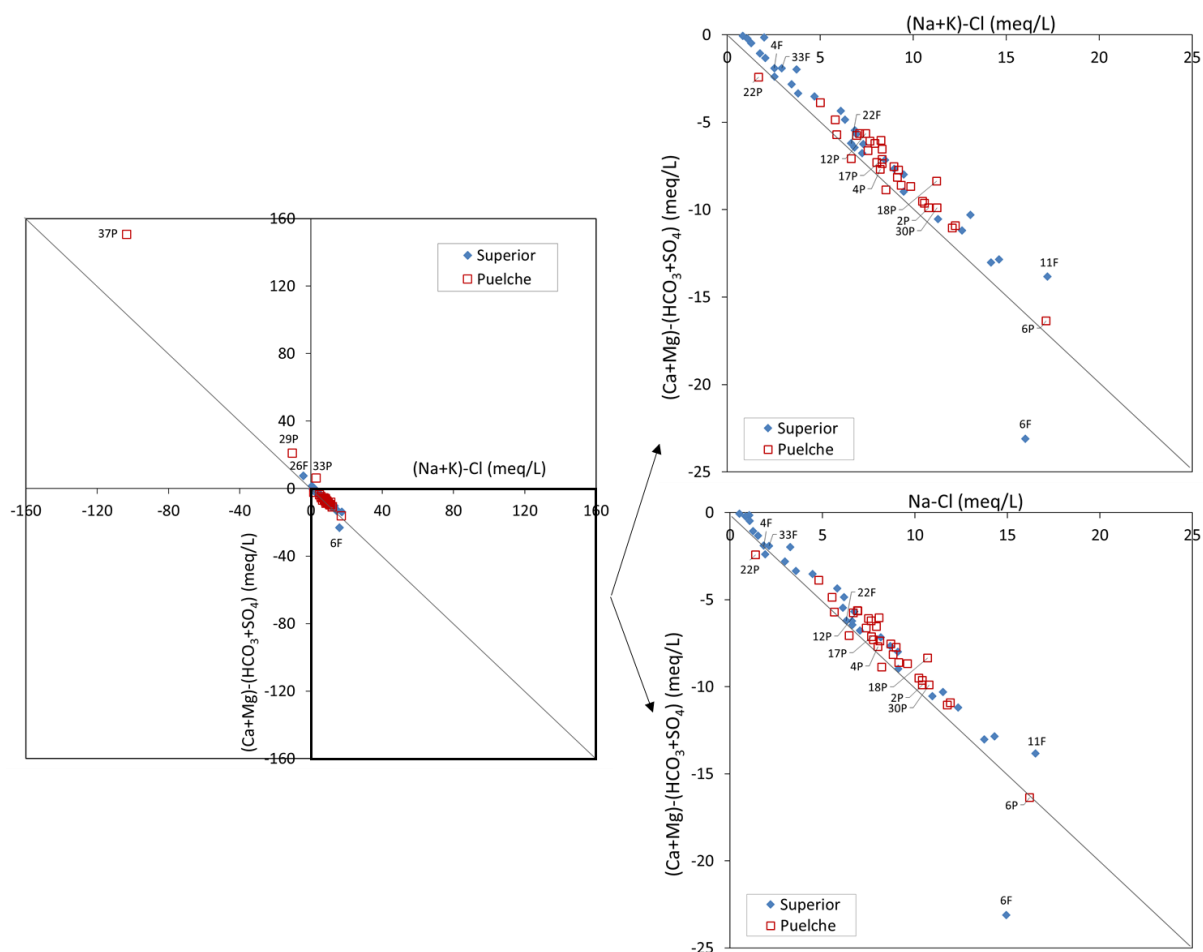


Fig. 6. Comparación de los desequilibrios entre los contenidos de Ca+Mg frente a los de  $HCO_4+SO_4$  y entre los contenidos de Na y Na+K frente a Cl en las aguas estudiadas.

#### 4.1.3. Identificación de la ocurrencia de disolución mineral

Para identificar la ocurrencia de procesos de disolución mineral en el SACMR se han usado varias herramientas:

1) La información previa existente sobre la mineralogía de las formaciones Pampeano y Puelches descrita en el Apartado 2. Según esta información, en los sedimentos Pampeanos hay calcita y dolomita, mientras que en sectores de la franja costera puede haber yeso de origen secundario genéticamente relacionado con antiguas intrusiones marinas, además de sulfuros de hierro que se habrían formado a expensas de sedimentos finos de origen marino y/o lagunar. Los minerales más abundantes en estos sedimentos son los silicatos, entre ellos plagioclasas –albita y anortita- y feldespato potásico.

2) Se han calculado y estudiado los índices de saturación de los carbonatos calcita y dolomita, del yeso y de la fluorita (Fig. 7 y Tabla A1.3 en Anejo 1). Para ello se ha usado el código PHREEQC (versión 3.1), la composición química medida en laboratorio y los valores de pH, temperatura y alcalinidad medidos en campo. Cabe destacar que no se han calculado los índices de saturación de los silicatos por no disponer aún de los contenidos de sílice y de Al en las muestras. Aunque las condiciones

hidrodinámicas y termodinámicas necesarias para que ocurra disolución y precipitación mineral son algo más complejas de lo explicable en este contexto, en principio se ha considerado que las aguas subsaturadas con respecto a un determinado mineral (es decir, con  $IS < - 0,5$ ), tienen la capacidad para disolverlo si el mineral está presente en los materiales del acuífero, mientras que las aguas sobresaturadas con respecto a un mineral (es decir, con  $IS < + 0,5$ ) tienen la capacidad de precipitarlo.

3) Se ha estudiado la evolución a lo largo de líneas de flujo de las concentraciones iónicas medidas en ambos acuíferos, con el fin de observar incrementos de las mismas que pueden ser atribuibles a procesos de disolución mineral.

#### 4.1.3.1. Estudio de los índices de saturación mineral

La mayoría de las aguas estudiadas de ambos acuíferos están en equilibrio o cerca del mismo con los minerales calcita y dolomita (Fig. 8, valores de  $IS$  entre  $\pm 0.5$ ). Esto incluye a las aguas menos mineralizadas de ambos acuíferos, lo que sugiere que los procesos que conducen a la saturación son rápidos. No obstante, conviene tener en cuenta que los sondeos de control del techo del acuífero Superior tienen filtros que penetran varios metros en la zona saturada, por tanto probablemente no representan propiamente el agua recién incorporada desde la zona no saturada al acuífero, sino una mezcla de aguas recientes pero ya evolucionadas.

Por otro lado, aun estando dentro de la franja de incertidumbre ( $IS = \pm 0.5$ ), las aguas más salinas del techo del acuífero Puelche tienden a una ligera sobresaturación en dolomita, que es atribuible a los mayores contenidos de Mg, probablemente de origen marino, que contienen esas aguas.

Una minoría de muestras de ambos acuíferos está claramente subsaturada con respecto a dolomita, mientras que solo un par de muestras de cada acuífero están claramente subsaturadas con respecto a calcita, aunque no se corresponden con las aguas menos mineralizadas. Dos muestras del acuífero Superior (20F y 30F) están claramente sobresaturadas con respecto a calcita (la primera) y dolomita (la segunda), y una muestra del Puelche (27P) está sobresaturada con respecto a dolomita.

De este conjunto de observaciones se puede concluir lo siguiente: 1) en general, las aguas estudiadas no tienen condiciones ni para disolver ni para precipitar calcita y dolomita; 2) la disolución mineral puede ocurrir potencialmente durante el tránsito del agua de recarga por la zona no saturada, ya que el agua de recarga original (lluvia) está subsaturada con respecto a todos los minerales y en la zona no saturada existen niveles de tosca (principalmente constituida por carbonatos). Sin embargo, es necesario recordar que las muestras del acuífero Superior proceden del techo del acuífero pero no exactamente del techo de la zona saturada.

Todas las muestras del acuífero Superior (excepto la 33F), y todas las del acuífero Puelche (excepto las 29P y 37P) están subsaturadas con respecto a yeso y fluorita. Esto indica que la mayoría de las aguas de ambos niveles acuíferos tienen condiciones para disolver esos dos minerales.



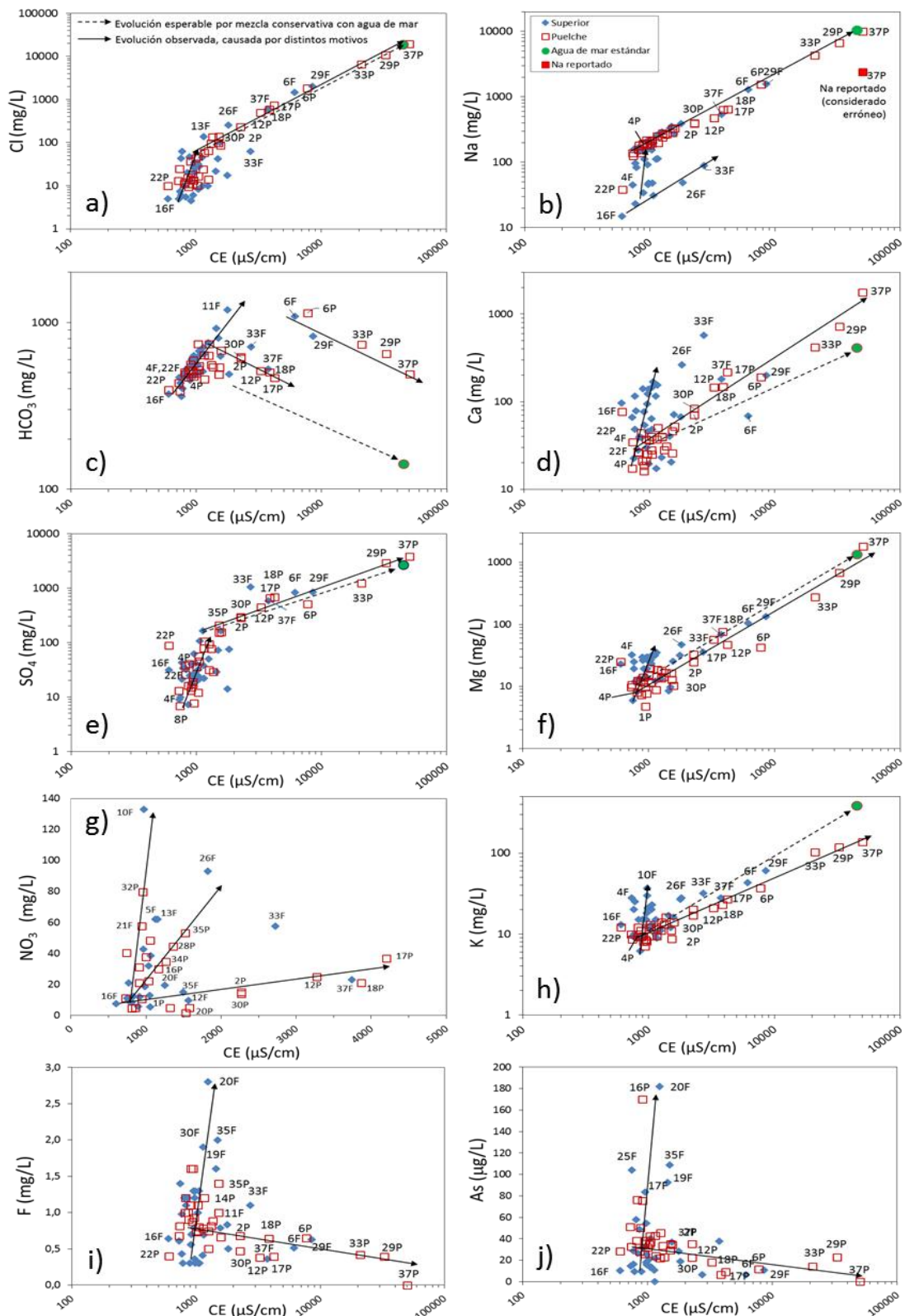


Fig. 7. Relación entre concentraciones iónicas y conductividad eléctrica (CE) en las aguas subterráneas estudiadas y en agua de mar estándar. Las flechas discontinuas indican la evolución esperable en aguas que fuesen resultado de mezcla conservativa (no modificada por reacciones) entre agua de mar estándar y aguas poco mineralizadas y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , que son las típicas tanto del acuífero Superior como del acuífero Puelche. Las flechas continuas indican tendencias de evolución observadas, algunas de las cuales se describen en el texto.

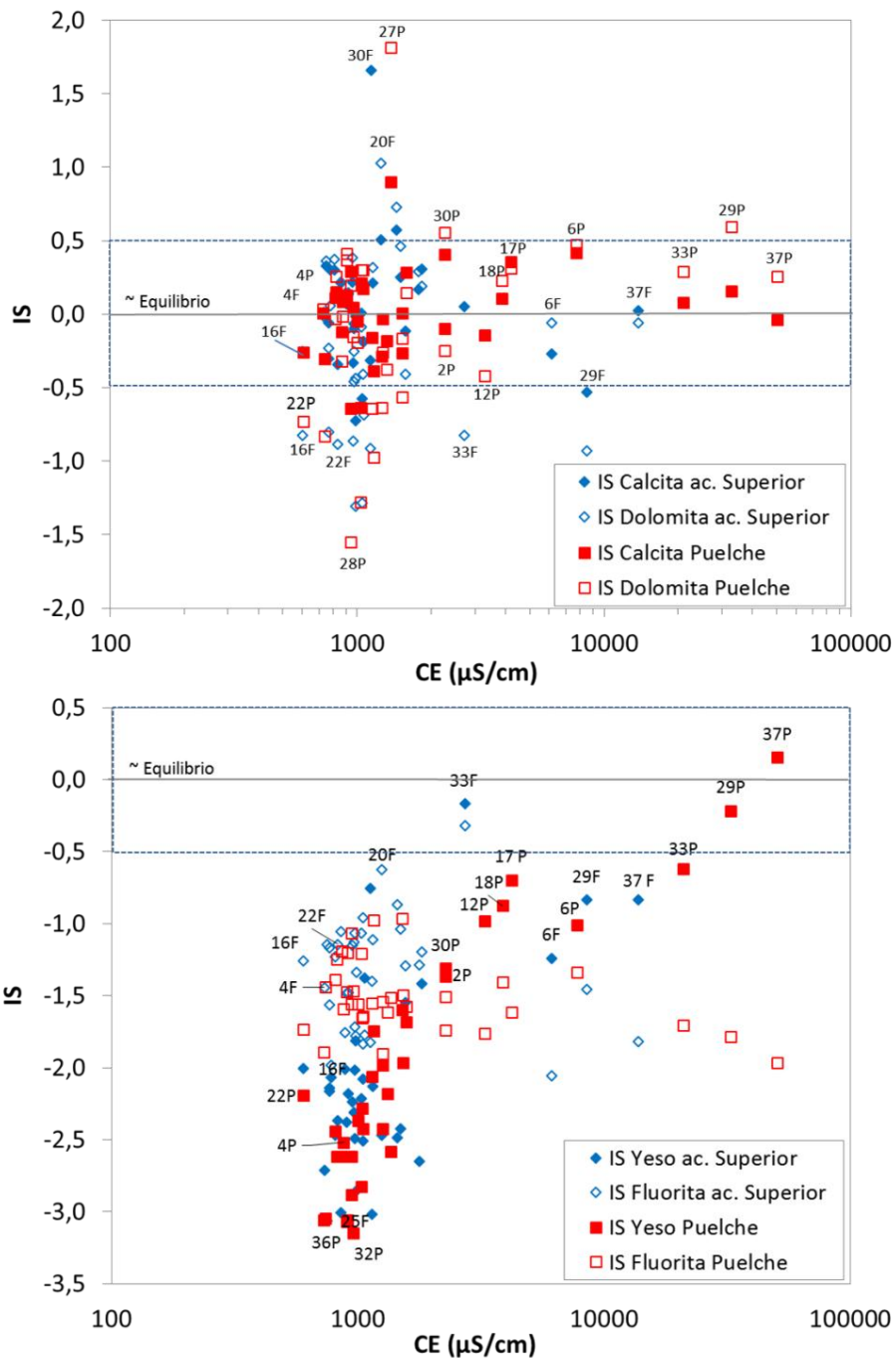


Fig. 8. Índices de saturación de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) en el conjunto de las aguas subterráneas estudiadas. Cálculos realizados con PHREEQC (versión 3.1) usando valores de pH, temperatura y alcalinidad medidos en campo.

#### 4.1.4. Estudio de la evolución de la composición química del agua subterránea a lo largo de líneas de flujo

El estudio de la evolución a lo largo de líneas de flujo de las concentraciones iónicas medidas se ha realizado para el conjunto de líneas de flujo horizontal regionales que se muestra en las figuras 2 y 3. Para la interpretación es importante tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El trazado de las líneas se ha deducido de la piezometría propuesta por Melián (2014). Se trata, por tanto, de líneas de flujo representativas a escala regional, pero muy hipotéticas a escala local.
- Con el fin de identificar grandes tendencias de cambio y deducir los principales procesos responsables de las mismas a escala regional, se ha intentado utilizar el máximo de información química disponible. Para esto se ha usado información proveniente de sondeos cuyas posiciones no coinciden con el trazado de ninguna de las líneas de flujo y cuyos datos se han extrapolado a la línea más cercana.
- En las líneas de flujo del acuífero Puelche, se han usado y comparado indistintamente datos de sondeos cuyos filtros están en el techo y en la base del acuífero. En la realidad esto puede suponer que las muestras cuya evolución espacial se está observando no correspondan a líneas de flujo reales con tiempos de tránsito por el acuífero comparables, sino muy distintos. Esto puede suponer que muestras de sondeos cercanos entre sí no estén relacionadas genéticamente, y que ciertos cambios de composición entre ellas se deban a procesos físicos y/o hidrogeoquímicos que actúan o actuaron de forma independiente sobre cada una de ellas.

Para ilustrar el trabajo realizado en todas las líneas de flujo se comenta aquí lo observado en dos de ellas, la línea 2 (L2) del acuífero Superior y la también línea 2 (L2) del acuífero Puelche. Se trata de las líneas más largas de cada acuífero, y el trazado de ambas es coincidente en buena parte de la cuenca. Esto ha permitido comparar, además de los cambios espaciales dentro de cada acuífero, los cambios verticales y deducir las posibles relaciones entre ambos acuíferos.

#### 4.1.4.1. Acuífero Superior

La línea L2 del acuífero Superior pasa aproximadamente por los sondeos 3F, 19F, 11F, 32F, 16F, 27F, 37F y 29F (los cuatro últimos se han proyectado sobre la línea, ver Fig. 2). En la Fig. 9 se observa que no hay tendencias de evolución sostenidas a lo largo de toda la línea de flujo. Esto era esperable, ya que las muestras proceden de la parte superior de un acuífero libre y por tanto pueden reflejar la incorporación de agua poco mineralizada reciente de recarga local. No obstante, algunas agrupaciones de muestras sí varían de forma concordante, mostrando tendencias de aumento o disminución (indicadas con flechas en la Fig. 9) de concentraciones de ciertas variables a escala subregional. Esto sugiere que aunque en general dominan los procesos de control de la composición química locales sobre los regionales, es decir, dominan los procesos que tienen lugar durante la infiltración del agua de recarga sobre los procesos que ocurren a lo largo del flujo regional horizontal en el acuífero, en ciertas zonas de la CMR sí se detecta un cierto control de los procesos que ocurren durante el flujo. Las tendencias que se observan más claramente en la Fig. 9 son las siguientes:

- Tendencia 1 (T1): las concentraciones de los componentes mayoritarios Cl, Na, SO<sub>4</sub> y K disminuyen a lo largo de la línea de flujo entre cuenca alta (sondeo 3F) y cuenca media (sondeo 16F). Sin embargo las concentraciones de Ca, Mg y HCO<sub>3</sub> no muestran esa tendencia. Esto se interpreta como el efecto diluyente de la recarga de la lluvia a lo largo de la línea de flujo en esa zona. El agua del acuífero Superior en el entorno del sondeo 3F es algo más salina que las aguas del resto de cuenca alta, y durante el flujo hacia el NE la recarga de la lluvia va diluyendo aquellos solutos para los cuales no hay fuentes (o estas no son significativas) en el acuífero. En cambio el Ca, el Mg y el HCO<sub>3</sub> sí tienen fuentes cuantitativamente importantes, los minerales

carbonatados (calcita, dolomita) presentes en los sedimentos Pampeanos y Postpampeanos (que aportan Ca, Mg y  $\text{HCO}_3$  al agua), y la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico durante la recarga (que aporta  $\text{HCO}_3$ ). Por tanto, en ese tramo de la línea de flujo L2 la evolución de los contenidos de algunos solutos está controlada por procesos hidrodinámicos (la recarga), mientras que la de otros lo está por procesos hidrogeoquímicos.

El agua del sondeo 16F, poco mineralizada y de tipo  $\text{HCO}_3$ -Ca, es principalmente agua de recarga local con poco tiempo de residencia en el acuífero, como indica el hecho de que el Ca es aún el catión más abundante.

- **Tendencia 2 (T2):** en cuenca baja se observa un incremento en la salinidad de las aguas entre los sondeos 27F, 37F y 29F. Este aumento obedece a la mezcla del agua dulce típica del acuífero, generalmente contenida en los sedimentos de la Fm. Pampeano, con agua de mar contenida en los poros de los sedimentos que rellenan el valle aluvial cerca de la costa, los cuales son de origen marino y edad postpampeana. Las concentraciones de todas las especies químicas aumentan, y las proporciones relativas de los cationes y los aniones se van transformando desde aquellas propias de aguas dulces de tipo  $\text{HCO}_3$ -Na, a las propias de aguas salinas de tipo Cl-Na. Esto es claramente evidente al comparar los diagramas de Stiff de las tres muestras en la Fig. 1.

El agua del sondeo 37F muestra mayor contenido de  $\text{SO}_4$  que el que le correspondería por mezcla conservativa entre un agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3$ -Na (como la de la muestra 27F), y un agua salina de tipo Cl-Na (como la de la muestra 29F). Aunque se desconoce la mineralogía del terreno en el emplazamiento de ambos sondeos, dos fuentes potenciales de  $\text{SO}_4$  que podrían existir en el sector son el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y los sulfuros metálicos (pirita,  $\text{FeS}_2$ ; arsenopirita,  $\text{FeAsS}$ ; etc.). El yeso podría proceder de la precipitación secundaria a partir del agua de mar congénita de los sedimentos Postpampeanos, y de hecho las muestras 37F y 29F están en equilibrio con este mineral (Fig. 10). Los sulfuros metálicos suelen estar presentes en los sedimentos arcillosos de origen marino y lagunar como consecuencia del ambiente reductor que existe en los poros de estos sedimentos, el cual induce la reducción del sulfato del agua a sulfuro y la precipitación de este junto con otros metales. Aunque esto es especulativo, se trata de hipótesis razonables en función del conocimiento y la experiencia de los autores de este trabajo en otros acuíferos. Este aspecto sobre las fuentes potenciales de sulfato en algunos sectores del SAMCR se discute más adelante en varias secciones del presente informe, y principalmente en el Apartado 4.2.2.2.

- **Tendencia 3 (T3):** esta tendencia solo se observa en la variación relativa de los contenidos de Na, Ca y Mg entre los sondeos 3F y 19F. El contenido de Na aumenta mientras que los de Ca y Mg disminuyen de forma consistente entre esos sondeos. Esta evolución relativa es característica de un proceso de intercambio catiónico que libera Na y retiene Ca y Mg. En la Fig. 1 se puede observar que el agua del sondeo 3F es de tipo  $\text{HCO}_3$ -NaCa, mientras que las aguas de los sondeos 19F y 11F de tipo  $\text{HCO}_3$ -Na (con aún mayor contenido de Na el 11F que el 19F), lo cual confirma la ocurrencia de intercambio. En el resto de la línea de flujo no se observa esta tendencia probablemente por el acoplamiento con otros procesos. Sin embargo el hecho de que las aguas sean de tipo  $\text{HCO}_3$ -Na, y que los contenidos de Na oscilen a lo largo de la línea de flujo, indica que ya han sido modificadas por intercambio, y que posiblemente este proceso siga ocurriendo, aunque contribuyendo poco a los contenidos de los cationes intercambiables.
- **Tendencia 4 (T4):** el contenido de  $\text{HCO}_3$  aumenta de manera importante entre los sondeos 3F y 11F. Potencialmente este aumento puede deberse a la disolución de

minerales carbonatados (inducido aún más por el intercambio de Na por Ca y Mg en solución) y/o a la entrada de CO<sub>2</sub> edáfico. Sin embargo, los valores de los índices de saturación mineral calculados con el código PHREEQC usando los valores de pH, temperatura y alcalinidad medidos en campo indican que las tres aguas están en equilibrio con calcita y dolomita (Fig. 10), lo que sugiere que el proceso que domina la evolución del bicarbonato es la disolución de CO<sub>2</sub> edáfico y no la de minerales carbonatados. No obstante, la incertidumbre asociada a los datos usados para calcular los índices de saturación también sugiere no descartar que sí haya condiciones para la disolución de carbonatos. Por otro lado, la columna litológica del sondeo 29F muestra que hay una capa de 5 m de arcilla plástica con materia orgánica a la altura del filtro, lo que hace que en ese sondeo el agua tenga una fuente local importante de CO<sub>2</sub> y de HCO<sub>3</sub>. También el sondeo 37F atraviesa varios metros de arcillas grises con materia orgánica, pero el filtro está ubicado en limos arenosos compactos carbonatados del Pampeano. El aporte de CO<sub>2</sub> al agua de estos sondeos desde la materia orgánica de los sedimentos se refleja en los valores del pH de ambas aguas, que son ligeramente ácidos (6.12 en el sondeo 37F y 6.73 en el 29F) (Fig. 10).

- La distribución espacial de los contenidos de NO<sub>3</sub> no muestra ninguna tendencia, lo que indica que dicha distribución está más controlada por la recarga local que por el flujo a regional. Los contenidos de F y de As tampoco muestran ninguna distribución regional clara. Los de As tienen cierta tendencia a disminuir aguas abajo, de S a NE, consistente con el hecho de que el As incrementa su movilidad a pH alcalinos. Sin embargo, el rango de oscilación entre sondeos cercanos es demasiado grande como para proponer hipótesis razonables.
- A excepción de la cuenca baja, en el resto de la CMR las aguas de la L2 están subsaturadas con respecto a yeso y se observa una tendencia a aumentar la subsaturación de cuenca alta a cuenca media (Fig. 10), en coherencia con la disminución de SO<sub>4</sub>. De esto se deduce que las condiciones son favorables para la disolución de yeso en el acuífero Superior y en la mayor parte de la cuenca, aunque falta confirmar la existencia de este mineral en los materiales del acuífero.
- Todas las aguas de la línea de flujo L2 están subsaturadas con respecto a fluorita (Fig. 10), la fuente potencial de F en este sistema, y la subsaturación aumenta de cuenca alta hacia cuenca baja. Por tanto en toda la CMR existen condiciones favorables para la disolución de este mineral.
- Una última observación es que el aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> simultáneamente a la disminución de los índices de saturación de calcita, dolomita, yeso y fluorita refuerza la hipótesis de que el proceso de recarga ejerce un importante control de la composición química del agua del acuífero Superior a escala local.

En resumen, en las aguas del acuífero Superior no existen, de forma generalizada, condiciones para la disolución de calcita y dolomita, y sí para la disolución de yeso y fluorita. No obstante, la disolución de calcita y dolomita sí deberían ser procesos cuantitativamente relevantes durante la recarga del agua de lluvia. Además, los elevados pero variables contenidos de CO<sub>2</sub> de todas las muestras, junto con los variables contenidos de NO<sub>3</sub> en las muestras de las cuencas media y baja, indican que la recarga local es un proceso dominante en el control de los cambios espaciales de la composición química de las aguas del acuífero Superior. En cuenca baja, donde hay formaciones sedimentarias de origen marino, aluvial y lagunar con abundancia de materia orgánica, esta parece ser una fuente importante de CO<sub>2</sub> para el agua de algunos sondeos, como es el caso del 29F y el 37F.



#### 4.1.4.2. Acuífero Puelche

La línea de flujo L2 del acuífero Puelche pasa aproximadamente por los sondeos 3P, 19P, 11P, 13P, 32P, 15P, 34P, 27P, 37P y 29P, aunque los tres últimos están proyectados desde distancias a veces considerables (ver Fig. 3). No obstante, es importante remarcar que el objetivo es identificar las tendencias principales y los procesos físicos y químicos que hay detrás de ellas, es decir aquellos que realmente controlan la composición química del agua subterránea a escala regional o subregional. Es importante tener esto en cuenta ya que las muestras del acuífero Puelche proceden de líneas de flujo diferentes, pues algunos sondeos están ranurados en el techo de la formación y otros lo están en la base de la misma (ver Tabla 1) y eso podría justificar algunos de los cambios que se observan a lo largo de la línea de flujo dentro del propio acuífero Puelche.

Por otro lado, debido al carácter confinado o semiconfinado de este acuífero, es de esperar que los procesos físico/químicos responsables de los cambios espaciales de la composición química sean más claramente identificables que en el caso del acuífero Superior. En la Fig. 11 se observa lo siguiente:

- La evolución de las concentraciones de los componentes mayoritarios (Cl, Na, HCO<sub>3</sub>, Ca, SO<sub>4</sub>, Mg y K) muestra, con mayor o menor contundencia, dos tendencias espaciales, ambas de escala subregional: 1) entre los sondeos 3P y 32P las concentraciones de todos tienden a disminuir, 2) entre los sondeos 27P y 29P tienden a aumentar.

La primera tendencia es similar a la tendencia T1 observada en el acuífero Superior, que ha sido descrita anteriormente. Esto, junto con el hecho de que según Melián (2014) los emplazamientos de los pares de sondeos 3F-3P, 19F-19P, 11F-11P, 13F-13P, 32F-32P, 15F-15P y 34F-34P muestran un gradiente hidráulico entre ambos acuíferos que favorece el flujo descendente, permite afirmar que en esa amplia zona el agua del acuífero Puelche procede principalmente del acuífero Superior.

La segunda tendencia, que está definida por sondeos ubicados en cuenca baja, reproduce la tendencia T2 observada y descrita en el acuífero Superior, pero en este caso el motivo no es la transferencia de agua de este último acuífero al Puelche. La salinidad de las aguas de los sondeos 27P, 29P y 37P es bastante mayor que la de los sondeos 27F, 29F y 37F (de hecho, la composición química del agua del sondeo 37P es muy similar a la composición típica del agua de mar, con alguna pequeña modificación que se comenta en el Apartado 4.2.2). Además, según el trabajo de Melián (2014), en los emplazamientos de los sondeos de cuenca baja 27F-27P, 29F-29P y 37F-37P el gradiente hidráulico favorece el flujo ascendente entre ambos acuíferos. Por tanto, el aumento de salinidad que se observa en el sector de cuenca baja del acuífero Puelche se atribuye a la mezcla del agua dulce de este acuífero con agua de origen marino residente en ese sector del mismo.

- Los contenidos de F y de As muestran una tendencia de aumento a escala subregional en cuenca alta (T5 en Fig. 11). Cabe destacar que esta tendencia también se observa en el acuífero Superior, aunque menos definida probablemente debido al acoplamiento con otros procesos a escala local. El hecho de que esta tendencia se observe más claramente en el acuífero Puelche, cuya agua procede del acuífero Superior en esa zona, posiblemente se deba a la ausencia de efectos locales en el acuífero Puelche permite ver el resultado neto de lo que sucede en el acuífero Superior sin interferencias.

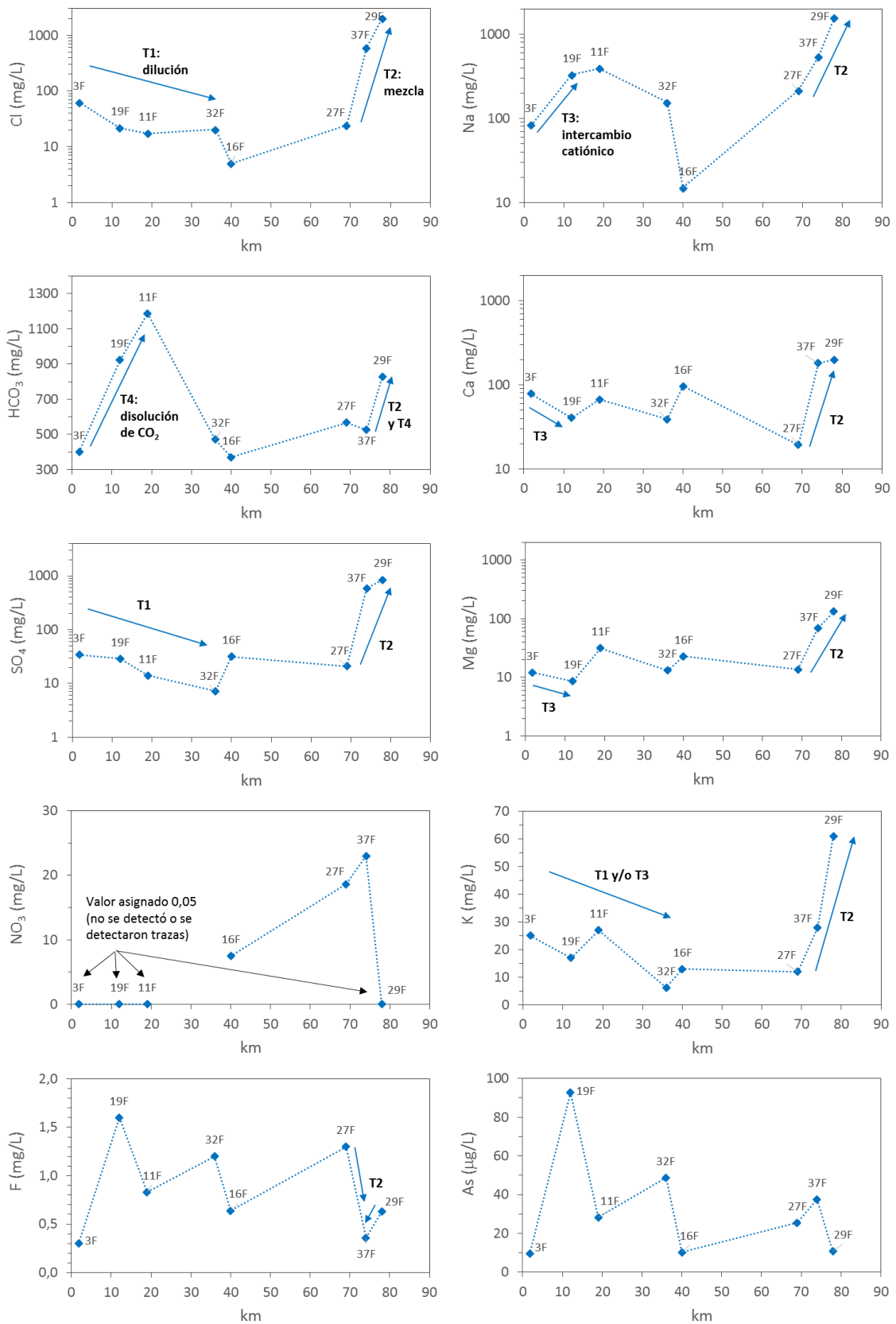


Fig. 9. Evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO<sub>3</sub>, Ca, SO<sub>4</sub>, Mg, NO<sub>3</sub>, K, F y As a lo largo de la línea de flujo horizontal hipotética L2 del acuífero Superior (ver Fig. 2). Las flechas indican tendencias de evolución observadas a escala subregional. Los símbolos T1 a T4 se refieren a la explicación de dichas tendencias en el texto.

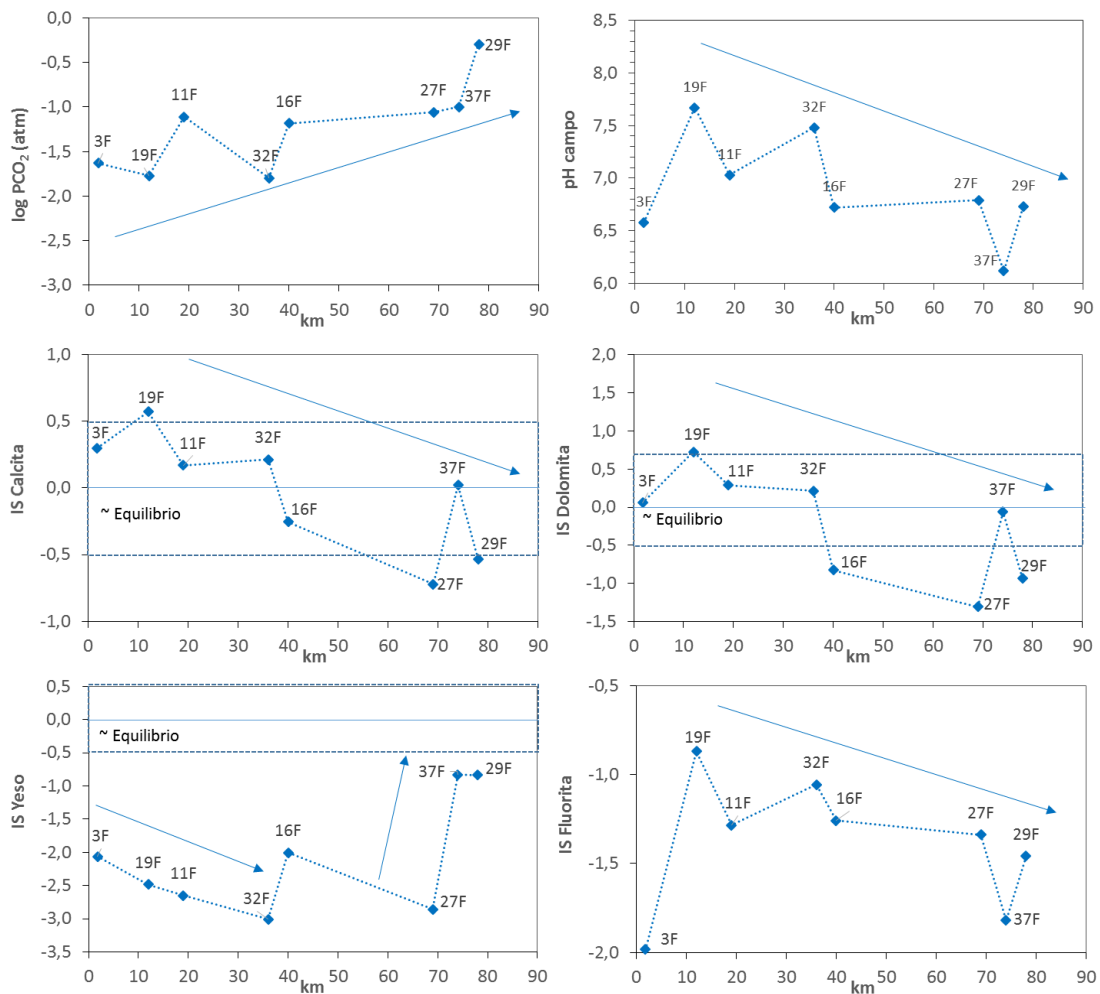


Fig. 10. Evolución del contenido de CO<sub>2</sub>, el pH y los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de la línea de flujo horizontal hipotética L2 del acuífero Superior (ver Fig. 2). Las flechas indican tendencias de evolución principales identificables a grandes rasgos a escala regional (cuenca) o subregional. Ver explicación en el texto.

- Aunque con algunas oscilaciones, a grandes rasgos el contenido de CO<sub>2</sub> tiende a disminuir desde cuenca alta hacia cuenca baja, entre los sondeos 3P y 27P. Ya en cuenca baja, el contenido aumenta más de un orden de magnitud en los sondeos 37P y 29P, los cuales presentan los mayores contenidos de CO<sub>2</sub> de toda la línea de flujo (Fig. 12). La hipótesis más probable para explicar esta evolución es que en la mayor parte de la línea de flujo el CO<sub>2</sub> presente en el agua del Puelche es un residuo del CO<sub>2</sub> edáfico que se incorporó durante la recarga al acuífero Superior, mientras que en el agua de los sondeos 37P y 29P existe una fuente local importante de CO<sub>2</sub>, la materia orgánica de las arcillas de origen marino que atraviesan ambos sondeos.

Por otro lado, las oscilaciones del contenido de CO<sub>2</sub> que se observan entre los sondeos 3P y 27P podrían deberse a que algunas muestras proceden del techo del acuífero Puelche y otras de la base, ya que en el techo cabe esperar que quede más CO<sub>2</sub> de origen edáfico, y quizás también procedente de la materia orgánica de los sedimentos del acuitardo.



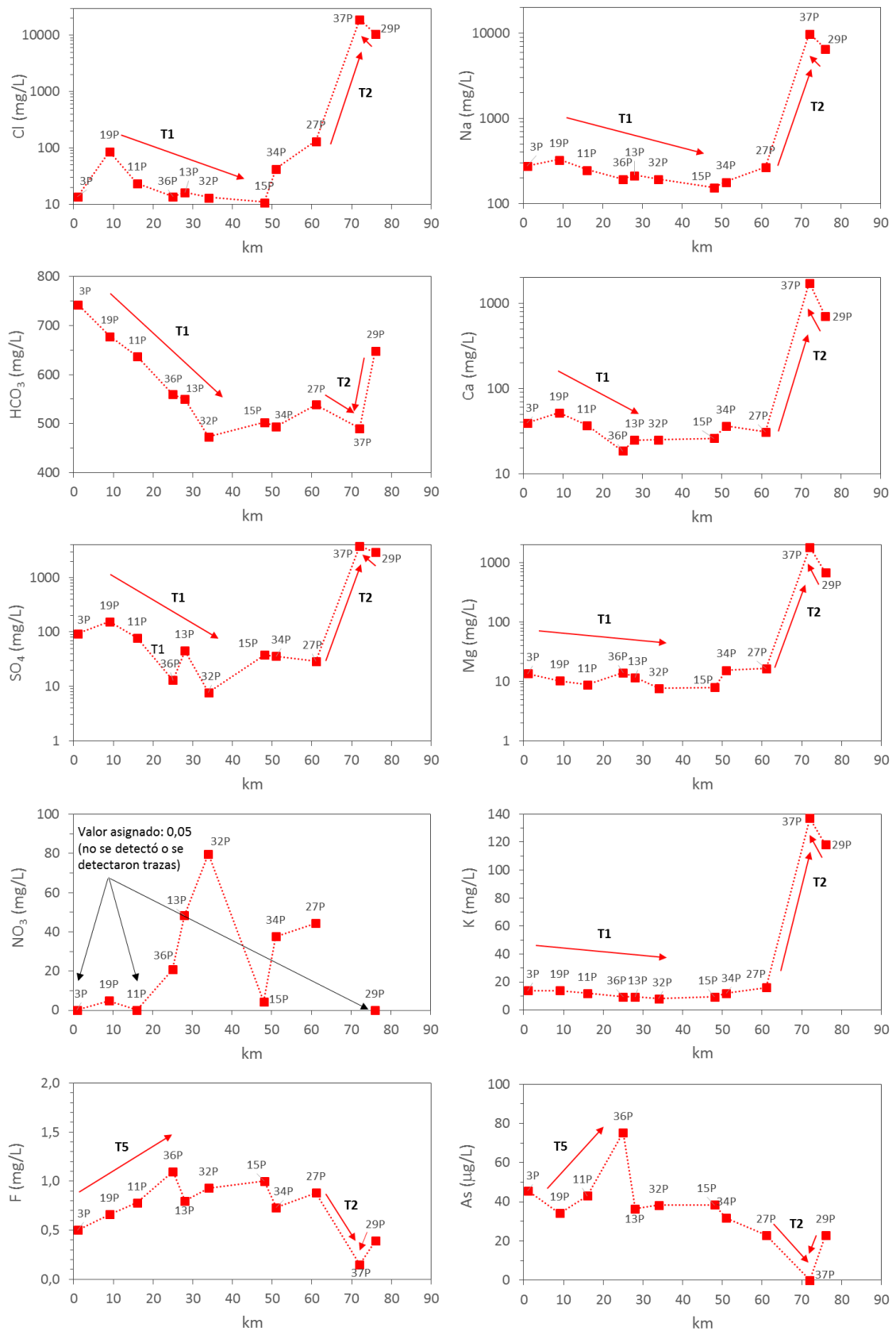


Fig. 11. Evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO<sub>3</sub>, Ca, SO<sub>4</sub>, Mg, F y NO<sub>3</sub> a lo largo de la línea de flujo L2 del acuífero Puelche (ver Fig. 3).

- También con oscilaciones, atribuibles a la misma causa que las del CO<sub>2</sub>, el valor del pH aumenta a grandes rasgos alrededor de una unidad entre cuenca alta y el comienzo de cuenca baja (sondeo 27P), pasando de valores en torno a 7 a valores en torno a 8 (Fig. 12). Esto es coherente con la disminución del CO<sub>2</sub> disuelto. En los sondeos 37P y 29P el pH disminuye a valores en torno a 6-6.5, hecho que también es coherente con la incorporación de CO<sub>2</sub> a esas aguas. De hecho, estos bajos valores de pH son una evidencia de la ocurrencia de disolución de CO<sub>2</sub>, ya que si este proceso no ocurriese, el pH del agua del sondeo 37P debería estar en torno a 8, en consistencia con el valor de este parámetro para el agua de mar.
- También con oscilaciones atribuibles a la misma causa que las de las otras variables, todas las aguas, excepto la del sondeo 27P, están en torno al equilibrio con calcita y dolomita (Fig. 12), por tanto no es esperable que pueda ocurrir ni disolución ni precipitación neta de estos dos minerales. La muestra 27P está sobresaturada en ambos minerales, por lo que cabe esperar que si esta situación se mantiene en el tiempo, estarían dadas las condiciones favorables para la precipitación de ambos minerales en este sector.
- A excepción de las muestras de los sondeos 37P y 29P, todas las demás aguas están subsaturadas con respecto a yeso (aunque muestran notables oscilaciones entre sondeos cercanos, Fig. 12), por lo que existen condiciones para la disolución de este mineral, si está presente en los materiales del acuífero. Como ya se ha manifestado anteriormente, en el marco del presente proyecto aún no se han realizado análisis mineralógicos, pero algunos trabajos centrados al E de la CMR describen la existencia de yesos (Logan et al., 1999).
- Todas las aguas subterráneas de la línea de flujo L2 están subsaturadas con respecto a fluorita (Fig. 12). En la mayor parte del trazado de la línea de flujo no se observa ninguna tendencia de cambio, pero hacia cuenca baja, las aguas salinas de los sondeos 37P y 29P están aún más subsaturadas que el resto, lo cual es consistente con el menor contenido de F de las mismas (ver Fig. 11). De esto se puede deducir que la fuente del F estaría en los sedimentos que forman el acuífero Superior, y que los menores contenidos de F en las muestras de cuenca baja se deben a la presencia de agua marina en estos.

#### 4.1.4.3. Comparación de dos líneas de flujo parcialmente superpuestas en los acuíferos Superior y Puelche

El trazado de las líneas de flujo L2 de ambos acuíferos es coincidente en la mayor parte de la cuenca (ver figuras 2 y 3), lo que permite comparar la evolución de la composición química de las aguas en ambos acuíferos. No obstante, es importante remarcar lo que se ha dicho más arriba respecto al objetivo del uso de esta herramienta, que es identificar las tendencias principales en los cambios de composición química del agua subterránea a escala regional o subregional y los procesos físicos y químicos que las producen. Situaciones tales como que algunas muestras del acuífero Superior reflejan la composición del agua de recarga local, o que algunas muestras del acuífero Puelche procedan del techo del acuífero y otras de la base del mismo, pueden justificar perfectamente algunos de los cambios que se observan entre ambos acuíferos.

La comparación de las líneas de flujo L2 de ambos acuíferos (figuras 13 y 14) se ha realizado por tramos, tal como se describe a continuación.

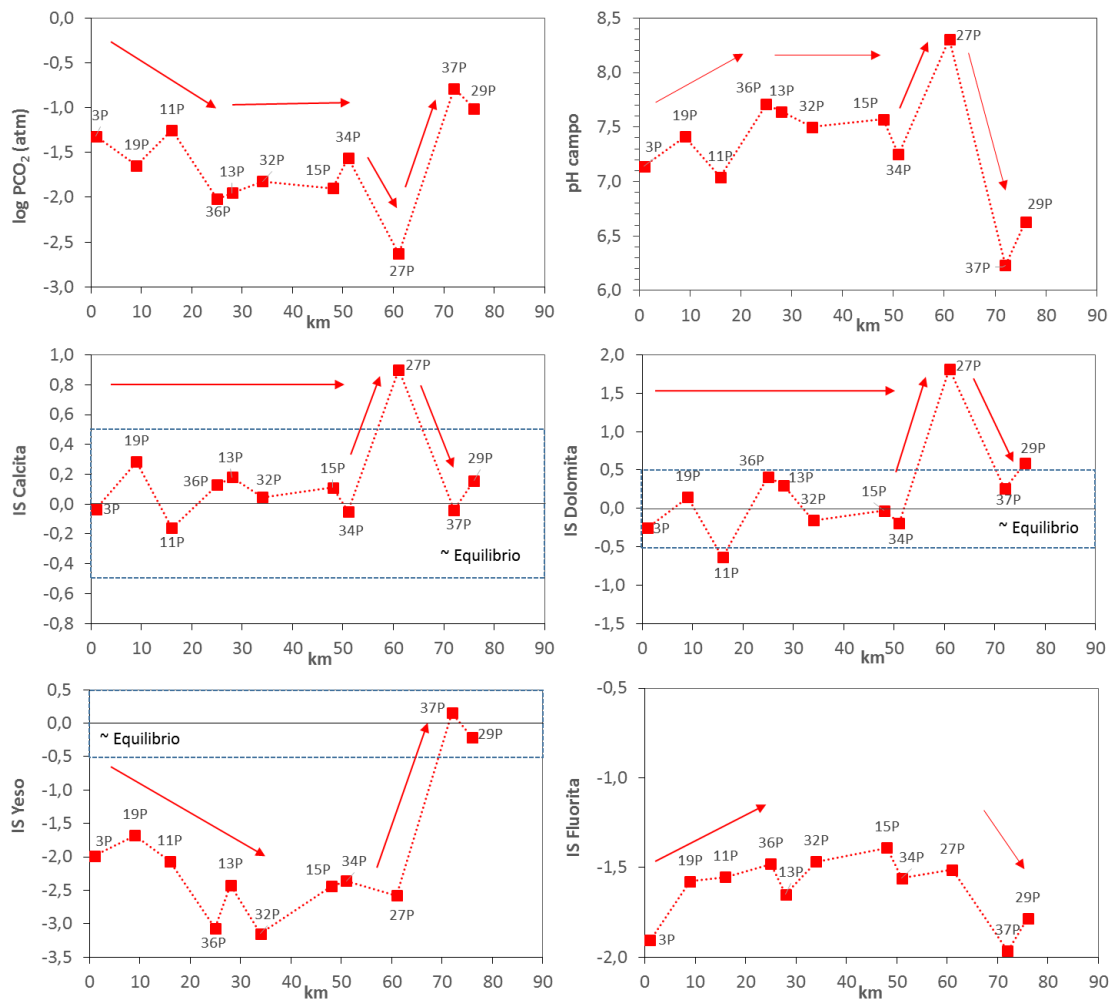


Fig. 12. Evolución del contenido de CO<sub>2</sub> y de los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de la línea de flujo L2 del acuífero Puelche (ver Fig. 3).

Cuencas alta y media, entre los sondeos 3F-3P y 32F-32P:

- Las magnitudes de las concentraciones de Cl, Na, F y As en ambos acuíferos son comparables (Fig. 13), lo que indica que las fuentes principales de esos solutos están únicamente en el acuífero Superior. Cabe señalar que esto no significa que en el acuífero Puelche no ocurra, por ejemplo, intercambio catiónico, sino que la mayor parte del intercambio ocurre en el acuífero Superior.
- Las magnitudes de las concentraciones de Ca, Mg, K y HCO<sub>3</sub> son en general mayores en el acuífero Superior que en el Puelche (Fig. 13), lo que sugiere que la mayor incorporación de estos solutos al agua subterránea ocurre principalmente en el acuífero Superior.
- En la Fig. 14 se ve que aunque las aguas de los dos acuíferos están cerca del equilibrio con calcita y dolomita, los índices de saturación de ambos minerales son más estables en el acuífero Puelche, mientras que en el acuífero Superior hay oscilaciones probablemente relacionadas con las condiciones locales de la recarga, las cuales pueden inducir la disolución de carbonatos localmente. Por tanto, en el acuífero Superior existen condiciones para la disolución de carbonatos a escala local, pero en el acuífero Puelche no las hay.

- Aunque la Fig. 7e muestra que el conjunto de las aguas menos mineralizadas de ambos acuíferos (CE entre 600 y < 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) presenta contenidos de  $\text{SO}_4$  crecientes y similares, la Fig. 13 indica que las aguas menos mineralizadas del acuífero Puelche localizadas en cuenca alta y media tienen mayores contenidos de  $\text{SO}_4$  que las del acuífero Superior. Esto sugiere la existencia de fuentes adicionales de  $\text{SO}_4$  en el acuífero Puelche con respecto al acuífero Superior. Este aspecto se discute con detalle en el Apartado 4.2.2.2.
- Las concentraciones de F y As son similares en ambos acuíferos (Fig. 13), pero los rangos de oscilación son menores en el Puelche. No se dispone de información para calcular índices de saturación de especies mineral de arsénico, pero respecto a la fluorita todas las aguas están subsaturadas (Fig. 14), lo que sugiere que la incorporación de F al agua subterránea se produce principalmente en el acuífero Superior. Esto apoya la hipótesis de que en los sectores altos y medios de la cuenca las aguas menos mineralizadas del acuífero Puelche proceden del acuífero Superior.
- Las concentraciones de  $\text{NO}_3$  parecen ser mayores en el acuífero Puelche que en el Superior, alcanzando contenidos de hasta 80 mg/L en el sondeo 32P (Fig. 13). Dado que la fuente de  $\text{NO}_3$  debe ser el agua del acuífero Superior, esto significaría que las condiciones en el techo del Puelche son razonablemente oxidantes, no de forma generalizada, sí localmente. También es posible que algunos sondeos del acuífero Puelche reciban agua del acuífero Superior por vías preferenciales de flujo, por ejemplo a través del espacio anular.
- Los contenidos de  $\text{CO}_2$  del acuífero Puelche son similares a los del acuífero Superior, pero tienden a disminuir a lo largo del flujo (Fig. 14). Esto indica que el  $\text{CO}_2$  de las aguas del primero es principalmente el residuo del  $\text{CO}_2$  edáfico disuelto en las aguas del acuífero Superior.

Cuenca media a inicio de cuenca baja, entre los sondeos 32F-32P y 27F-27P:

- Los contenidos de la mayoría de las especies no aumentan ni disminuyen de forma significativa en ninguno de los dos acuíferos, pero los contenidos de Cl,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  y Na son mayores, o tienden a ser mayores, en el acuífero Puelche y la mineralización total de las aguas es claramente mayor en el mismo (Fig. 15). Esto sugiere que en esa parte de la cuenca las aguas del Puelche podrían tener ya cierta influencia del agua de origen marino claramente residente en la franja costera de ese acuífero.

Cuenca baja, entre los sondeos 27F-27P y 29F-29P:

- Las concentraciones de Cl, Na,  $\text{HCO}_3$ , Ca,  $\text{SO}_4$ , Mg y K en ambos acuíferos aumentan, mientras que las de  $\text{NO}_3$ , F y As disminuyen, por mezcla con agua de mar residente bien en los sedimentos marinos Postpampeanos (muestras del acuífero Superior), bien en la Fm. Puelches (muestras del acuífero Puelche) (Fig. 13). En este tramo, las aguas del acuífero Puelche son más salinas que las del Superior (Fig. 15).
- Las aguas más mineralizadas de ambos acuíferos (29F y 37F en el acuífero Superior; 29P y 37P en el Puelche) están en equilibrio con calcita y dolomita, si bien la 29F tiende a la subsaturación (Fig. 14).
- Las aguas más mineralizadas del acuífero Superior están ligeramente subsaturadas en yeso, mientras que las más mineralizadas del acuífero Puelche están en equilibrio con este mineral (Fig. 14). Por tanto, en caso de existir yeso en los sedimentos de ambas formaciones, las aguas del acuífero Superior podrían disolverlo pero las del acuífero Puelche probablemente no.

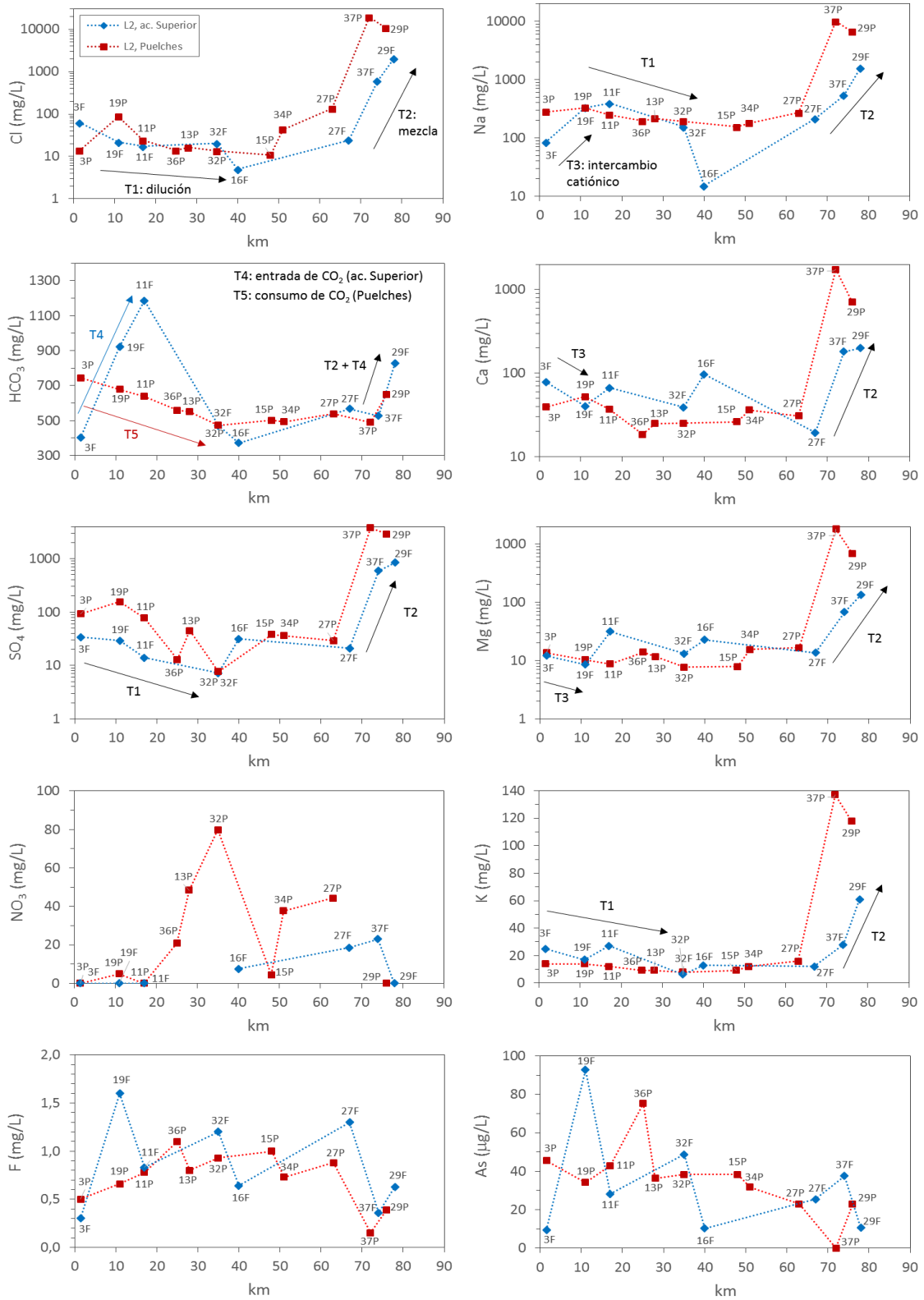


Fig. 13. Comparación de la evolución de las concentraciones de Cl, Na, HCO<sub>3</sub>, Ca, SO<sub>4</sub>, Mg, NO<sub>3</sub>, K, F y As a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche. Las flechas indican tendencias de evolución espacial que se observan en ambos acuíferos; la numeración de las mismas se refiere a las explicaciones del texto.

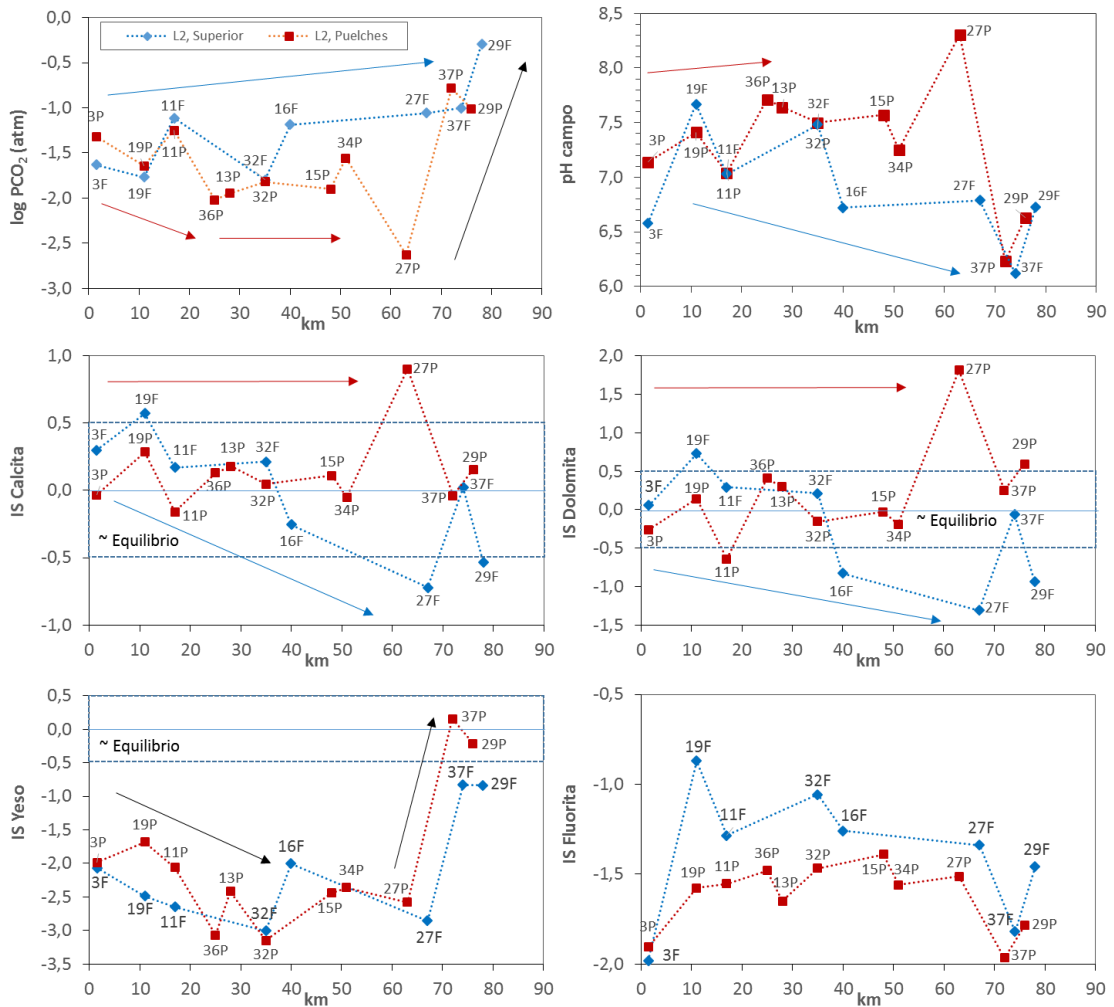


Fig. 14. Comparación de la evolución del contenido de CO<sub>2</sub>, del pH y de los índices de saturación de yeso, calcita, dolomita y fluorita a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche. Las flechas indican grandes tendencias de evolución espacial que se observan en ambos acuíferos. Ver explicación en el texto.

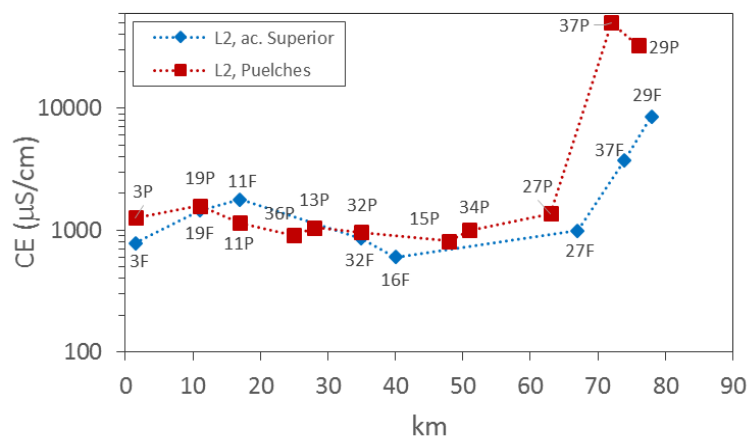


Fig. 15. Evolución de la conductividad eléctrica a lo largo de dos líneas de flujo horizontal parcialmente superpuestas, una en el acuífero Superior y otra en el Puelche.



## 4.2. PROCESOS FÍSICOS ESPERABLES

Los principales procesos físicos que cabe esperar contribuyan a la composición química del agua del SACMR son dos: 1) la concentración (salina e isotópica) del agua durante la recarga (y quizás también desde el nivel freático) por efecto de la evapotranspiración, y 2) la mezcla de agua subterránea de recarga local con agua marina de distinto origen residente en distintas formaciones y zonas del sistema acuífero.

### 4.2.1. Concentración salina por efecto de la evapotranspiración

La evapotranspiración concentra los solutos del agua del suelo durante la recarga. Se trata de un proceso físico que puede ejercer un control muy importante en la composición química e isotópica del agua que recarga a un acuífero. Es el proceso responsable de que, incluso en acuíferos cuyos minerales son muy poco solubles, las aguas subterráneas del techo de la zona saturada estén más mineralizadas que el agua que produce la recarga. El efecto concentrador de la evapotranspiración es más notable en climas semiáridos y áridos.

Para conocer cuánto se concentran los solutos del agua de lluvia que produce la recarga en una zona determinada por efecto de la evapotranspiración es necesario conocer la composición química característica de: 1) el agua de recarga en esa zona (lluvia), y 2) el agua subterránea en el techo de la zona saturada. Usando un soluto que esté presente en ambas aguas y que sea poco susceptible de ser modificado por reacciones químicas durante la recarga (es decir conservativo), o por mezcla con otros cuerpos de agua, es posible cuantificar cuántas veces se concentra el agua de lluvia durante su infiltración hasta el techo de la zona saturada. Con frecuencia se utiliza el Cl y se manejan valores medios anuales. Para obtener valores confiables del factor de evapoconcentración es necesario disponer de valores medios del contenido de Cl en el agua de lluvia y en el agua subterránea que sean representativos de condiciones medias, típicas o características, lo cual supone generar idealmente series de datos temporales de longitud no inferior a 3-4 años. Además, puesto que tanto la composición química del agua de lluvia como la magnitud de la evapotranspiración varían espacialmente, en cuencas de dimensiones regionales es necesario generar la información necesaria que permita capturar dicha variabilidad espacial.

Dado que en la CMR aún no se dispone de datos históricos de composición química del agua de lluvia, no es posible cuantificar de forma realista cuánto se concentra en solutos el agua de recarga por evapotranspiración. No obstante, para ilustrar el efecto de este proceso se puede hacer el siguiente ejercicio: si suponemos 1) que en los sedimentos someros del acuífero Superior no hay fuentes litológicas de Cl, y 2) que el agua del sondeo 16F es un agua recientemente recargada y su contenido de Cl (5 mg/L) es muy cercano al de la lluvia en esa zona (es decir está poco o nada concentrado por evapotranspiración), es posible calcular el factor de evapoconcentración (cantidad de veces) de otras aguas someras del acuífero Superior cuya salinidad no se debe a mezcla con agua marina. Por ejemplo, las aguas de los sondeos 32F (20.30 mg/L de Cl) y 3F (62.5 mg/L de Cl) se habrían concentrado por evapotranspiración durante la recarga las siguientes veces:

$$\text{Agua 32F: } \frac{20.30 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} = 4 \text{ veces}$$



$$\text{Agua 3F: } \frac{62.5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} = 12.5 \text{ veces}$$

Aunque, como se ha dicho anteriormente, por el momento no es posible cuantificar cuánto se concentra el agua de recarga del SACMR por efecto de la evapotranspiración, el hecho de que este proceso ocurre si ha sido identificado mediante la técnica de análisis numérico EMMA, que ha permitido diferenciar dos tipos de aguas dulces de recarga en función de su grado de concentración isotópico y en sales (ver Apartado 4.2.4.1).

#### 4.2.2. Identificación de la ocurrencia de mezclas

Como ya se ha comentado, tanto en cuenca baja como en cuenca alta hay sondeos que tienen agua salina de origen marino. Algunos de estos sondeos están ranurados en sedimentos recientes de origen marino litoral (5F, 6F, 29F, 33F, 37F), y otros están ranurados en las arenas Puelches (6P, 33P, 29P, 37P). Los sondeos 6P y 33P están ranurados en el techo de la Fm. Puelches, mientras que el 29P y el 37P lo están en la base. Todos ellos tienen agua salina de origen marino pero en los dos de la base el agua es más salina. Desde el punto de vista del contenido iónico, particularmente del contenido de Cl, el agua del sondeo 37P es prácticamente agua de mar estándar. Las aguas de los restantes sondeos mencionados son menos salinas y deben ser mezclas entre un agua como la del sondeo 37P y otra agua dulce típica del acuífero Puelche no salinizado, es decir poco mineralizada y de tipo HCO<sub>3</sub>-Na. Por tanto, como mínimo hay dos fuentes o aguas de composición extrema a considerar en ambos acuíferos, una dulce y otra salada.

Por otro lado, en cuenca alta también hay varios sondeos que tienen agua algo más salina que el resto de sondeos de los sectores alto y medio de la cuenca, y están ranurados tanto en el acuífero Superior (12F) como en el Puelche (2P, 12p, 17P, 18P, 30P). Como se ve más adelante, según el estudio de la relación Cl vs. δ<sup>18</sup>O, se trata de un agua salina de origen marino, pero los contenidos de algunas especies químicas están modificados respecto al agua de mar estándar.

Para identificar la existencia de mezclas se han usado dos métodos:

1. El estudio de las tendencias de evolución de las aguas en cuenca baja, ya realizado y descrito en el Apartado 4.1.4.
2. La relación entre los contenidos de Cl y los valores de las desviaciones isotópicas de <sup>18</sup>O y <sup>2</sup>H.

##### 4.2.2.1. Identificación de mezclas con agua salina mediante la relación Cl - δ<sup>18</sup>O

Dado que la principal fuente de Cl en el agua subterránea es la mezcla con agua de mar, el aumento del contenido de Cl marino debe ir acompañado de un enriquecimiento isotópico hasta valores en torno a 0 ‰ VSMOW, ya que el patrón de ambos isótopos es agua de mar. Este análisis aporta información cualitativa acerca de la existencia de mezclas. También se puede obtener información cuantitativa, pero si en el sistema acuífero hubiera más de dos aguas extremas mezclándose, la cuantificación no es tan sencilla ya que hay que introducir las modificaciones de la concentración que algunos solutos por efecto de los procesos hidrogeoquímicos que son inducidos por la mezcla.

## Acuífero Superior

Al representar los contenidos de Cl frente a los de  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 16) muchas aguas se disponen a lo largo de una línea representativa de mezcla entre agua de mar estándar y un agua dulce de composición similar a la de los sondeos 15F o 28F (poco mineralizadas, es decir con poco tiempo de residencia en el acuífero). La composición isotópica de estas dos muestras (ver Tabla A1.5a en Anejo 1) es consistente con la composición media de agua de lluvia en Buenos Aires según Dapeña y Panarello (2007), cuyos valores son  $\delta^{18}\text{O} = -5.5\text{‰}$  VSMOW y  $\delta^2\text{H} = -30\text{‰}$  VSMOW. Sin embargo, dadas las dimensiones de la CMR cabe esperar que la composición isotópica típica de la lluvia que cae sobre la misma presente un gradiente espacial que solo se podrá conocer muestreando y analizando.

Según la Fig. 16, las aguas más salinas de cuenca alta (12F), cuenca media (13F, 26F), y cuenca baja (37F, 6F, 29F) serían mezcla de agua dulce y agua de mar. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de estas muestras se ajustan razonablemente a la mezcla con un agua dulce similar a las muestras 28F o la 15F, pero la mayoría de ellas caen por encima de la línea de mezcla teórica, lo que significa que están enriquecidas isotópicamente por evaporación o evapotranspiración.

No obstante, en la Fig. 16 también se observa que en todos los sectores de la cuenca hay algunas aguas (1F, 10F, 35F, 33F) cuya composición isotópica es más ligera que la que predice la mezcla arriba descrita. La composición de estas se ajusta mejor a la mezcla de agua de mar con una agua dulce cuya composición es cercana a la del sondeo 4F ( $\delta^{18}\text{O} = -6.83\text{‰}$  VSMOW,  $\delta^2\text{H} = -38.8\text{‰}$  VSMOW), que es bastante más ligera que la lluvia media de Buenos Aires. Dado que las muestras proceden de la parte somera de un acuífero libre, y por tanto son aguas recientes, esto significa que probablemente la composición isotópica del agua de recarga varía espacialmente y/o temporalmente en un rango no despreciable. Este aspecto se debe comprobar con los datos que se obtengan de la red de muestreo de lluvia recientemente instalada. En cualquier caso, en la Fig. 16 se observa que, sea cual sea la composición isotópica del agua de recarga, una buena parte de las aguas del acuífero Superior están enriquecidas isotópicamente por evaporación o evapotranspiración.

Por último, hay dos muestras (16F y 3F) cuya composición isotópica es mucho más ligera de lo esperable para cualquier lluvia media de la cuenca. Posiblemente responde a eventos lluviosos individuales infiltrados de forma preferente, ya que la muestra del sondeo 16F es químicamente un agua muy poco modificada por reacciones con la litología (ver diagrama de Stiff en Fig. 1).

## Acuífero Puelche

Al representar los contenidos de Cl frente a los de  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 17) se observa que muchas aguas se disponen a lo largo de una línea representativa de mezcla entre agua de mar estándar y un agua dulce de composición similar a las de los sondeos 4P o 1P. La composición isotópica de estos sondeos también es coherente con la composición media de agua de lluvia en Buenos Aires según Dapeña y Panarello (2007).

La muestra 15P, más ligera que la 4P y la 1P, no parece representativa del agua de recarga media, sino de factores locales.

Las aguas más salinas de cuenca alta y procedentes tanto de la base del acuífero Puelche (12P, 17P, 18P) como del techo del mismo (2P y 30P), también serían resultado de la mezcla entre agua dulce y agua de mar. Los contenidos de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  de estas muestras se

ajustan razonablemente a la mezcla con un agua dulce similar a la 4P o la 1P, pero también podrían responder a la mezcla con un agua dulce más ligera que estas dos. En la misma figura, la línea discontinua representa la mezcla teórica de agua de mar con una agua dulce cuya composición estimada es  $\delta^{18}\text{O} = -6.5 \text{‰ VSMOW}$ ,  $\delta^2\text{H} = -42 \text{‰ VSMOW}$  y  $\text{Cl} = 5 \text{ mg/L}$ . Esta mezcla reproduce mejor los contenidos de  $^2\text{H}$  de las aguas salinas de cuenca alta (17P y 18P), lo que indica que la componente dulce de estos sondeos podría no ser contemporánea sino antigua, recargada en condiciones más frías y/o más húmedas que las actuales.

La composición isotópica de las aguas salinas de cuenca baja 6P y 33P es consistente con una mezcla en la que la componente dulce tiene las características del agua de recarga contemporánea (4P, 1P), pero la composición de las aguas más salinas (29P y 37P) no responde a esa misma mezcla. Los sondeos 6P y 33P tienen el filtro en el techo del acuífero Puelche y los sondeos 29P y 37P lo tienen en la base del mismo. La composición isotópica de las aguas de estos dos últimos sugiere que podrían tener contribución de un agua dulce más ligera que el agua de recarga actual. Como en el caso de las aguas más salinas de cuenca alta, esta agua dulce isotópicamente más ligera que el agua de recarga actual podría corresponder a un agua recargada en épocas pasadas más frías, por ejemplo a finales del último periodo glacial. Con la información disponible por el momento no es posible conocer la procedencia y el tiempo de permanencia de esa agua dulce. Para ello sería necesario realizar análisis de otros isótopos no medidos hasta ahora en el SACMR.

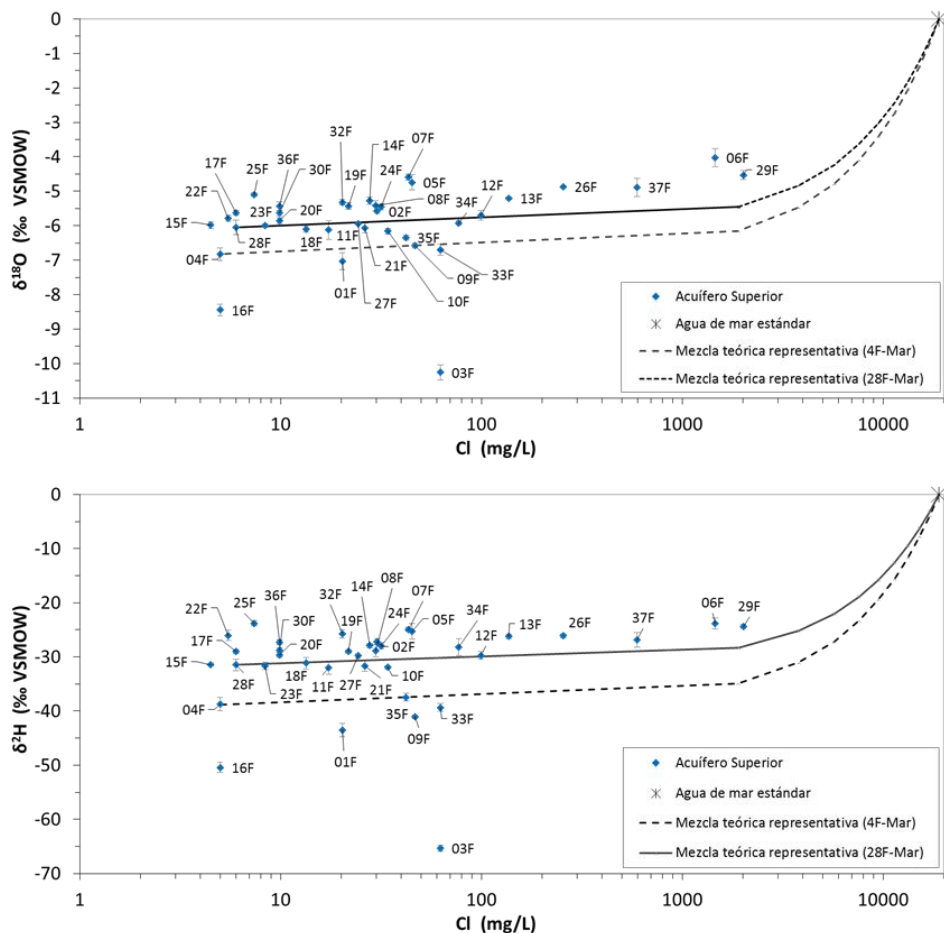


Fig. 16. Relación entre el Cl y las desviaciones isotópicas del  $^{18}\text{O}$  y el  $^2\text{H}$  en las aguas del acuífero Superior.

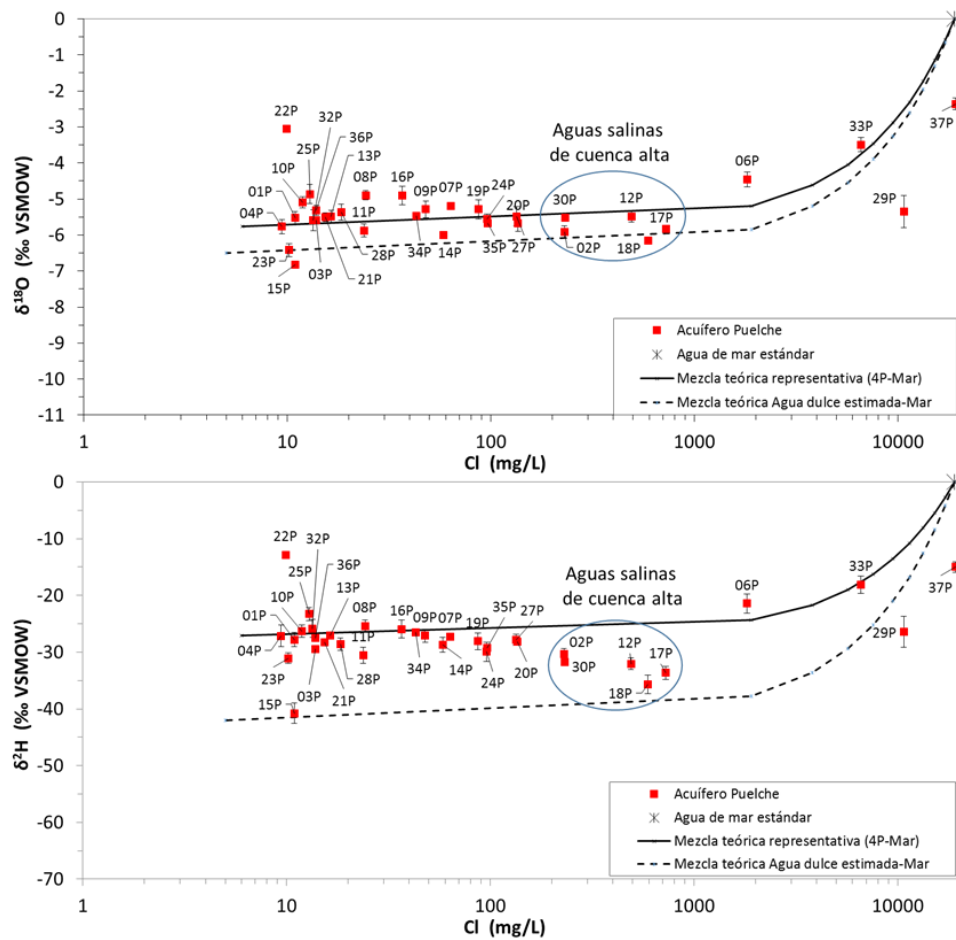


Fig. 17. Relación entre el Cl y las desviaciones isotópicas del  $^{18}\text{O}$  y el  $^2\text{H}$  en las aguas del acuífero Puelche.

Para obtener más información sobre el origen del agua salina presente en el acuífero Puelche en distintas zonas del SACMR, se ha realizado un estudio de los contenidos de Cl y  $\text{SO}_4$  y del valor de las relaciones iónicas  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  y  $\text{Na}/\text{Cl}$  (en meq/L) en función de la posición del filtro de los sondeos en la parte alta o baja del acuífero Puelche y de la localización de los sondeos en la cuenca. Se ha obtenido la siguiente información:

Cuencas alta y media:

- Los contenidos de Cl son algo mayores (90-300 mg/L) en los sondeos con el filtro en la base del Puelche que los que lo tienen en el techo (10-70 mg/L). Los sondeos 2P y 12P tienen filtro en el techo pero se parecen a los del filtro en la base (Fig. 18a).
- Todas las aguas tienen un notable, aunque variable, exceso de  $\text{SO}_4$  respecto al agua de mar (Fig. 18b), por lo que al menos habría una fuente de sulfato adicional a la marina.
- La relación  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  tiende a ser mayor en los sondeos con el filtro en el techo del Puelche que en aquellos con el filtro en la base, lo que sugiere que el origen del  $\text{SO}_4$  estaría por encima del acuífero Puelche. Las fuentes adicionales de  $\text{SO}_4$  podrían ser la oxidación de sulfuros metálicos del acuitardo y/o la disolución de yeso. Estas hipótesis se discuten con más detalle en el Apartado 4.2.2.2.

- Los valores de la relación iónica Na/Cl en los sondeos con el filtro en la base del Puelche y con agua más salina (30P, 17P, 18P; Cl entre 200 y 750 mg/L) son cercanos a las del agua de mar (Fig. 18c y Tabla A1.4 en Anejo 1). Lo mismo sucede con los sondeos 2P y 12P, que tienen filtro en el techo de la formación y presentan mayor mineralización (Cl entre 200 y 500 mg/L). En cambio en los sondeos con aguas menos salinas, la relación Na/Cl tiende a ser bastante mayor, independientemente de donde esté posicionado el filtro. Esto indica que en cuenca alta las aguas más salinas son de origen marino y que la salinidad procede de una fuente subyacente a la Fm. Puelches, la cual se identifica con los sedimentos de la Fm. Paraná.

Desde el punto de vista del SO<sub>4</sub>, esta agua salina sería una fuente de sulfato adicional a la localizada por encima del acuífero Puelche ya mencionada en el párrafo anterior.

#### Cuenca baja:

- El contenido de Cl es mayor en los sondeos con el filtro en la base del Puelche que en los que lo tienen en el techo, con excepción nuevamente de los sondeos 2P y 12P (Fig. 18a).
- La relación iónica SO<sub>4</sub>/Cl (en meq/L) es similar en ambos grupos y cercana a la del agua de mar (SO<sub>4</sub>/Cl<sub>Mar</sub> = 0,1), aunque mayor que ésta (Fig. 18b y Tabla A1.4). Esto permite deducir que en cuenca baja las aguas del acuífero Puelche tienen también alguna fuente de SO<sub>4</sub> distinta y adicional al agua de mar, como se discute en el Apartado 4.2.2.2.
- La relación Na/Cl es similar en las aguas más salinas de ambos grupos de sondeos, independientemente de la posición del filtro (6P, 33P, 29P, 37P; Fig. 18c), y su valor es muy cercano al del agua de mar (Tabla A1.4 en Anejo 1). Esto permite deducir que en cuenca baja el factor de control del contenido de Na de las aguas del acuífero Puelche es la mezcla de agua dulce con agua de mar, y no el intercambio catiónico.

#### **4.2.2.2. Origen del SO<sub>4</sub> y su papel en las mezclas**

Como ya se ha dicho, una buena parte de las aguas de ambos acuíferos tienen más SO<sub>4</sub> del esperable en función de las fuentes probables de esta componente química en el SACMR. Contenidos de SO<sub>4</sub> por encima de ciertos valores deterioran la calidad del agua para muchos usos, particularmente para el humano, lo que hace necesario identificar cuáles son sus fuentes potenciales, donde actúan y en qué proporción. Además, identificar las fuentes de SO<sub>4</sub> y los procesos de incorporación al agua ayudarían a mejorar el conocimiento existente sobre el funcionamiento del acuífero.

Algunas fuentes de SO<sub>4</sub> pueden coincidir con la mezcla con agua de mar en ciertas zonas del sistema acuífero, dificultando así la identificación individualizada de la contribución de SO<sub>4</sub> por parte de cada fuente y proceso. En este apartado se identifican las fuentes de SO<sub>4</sub> para ambos acuíferos.

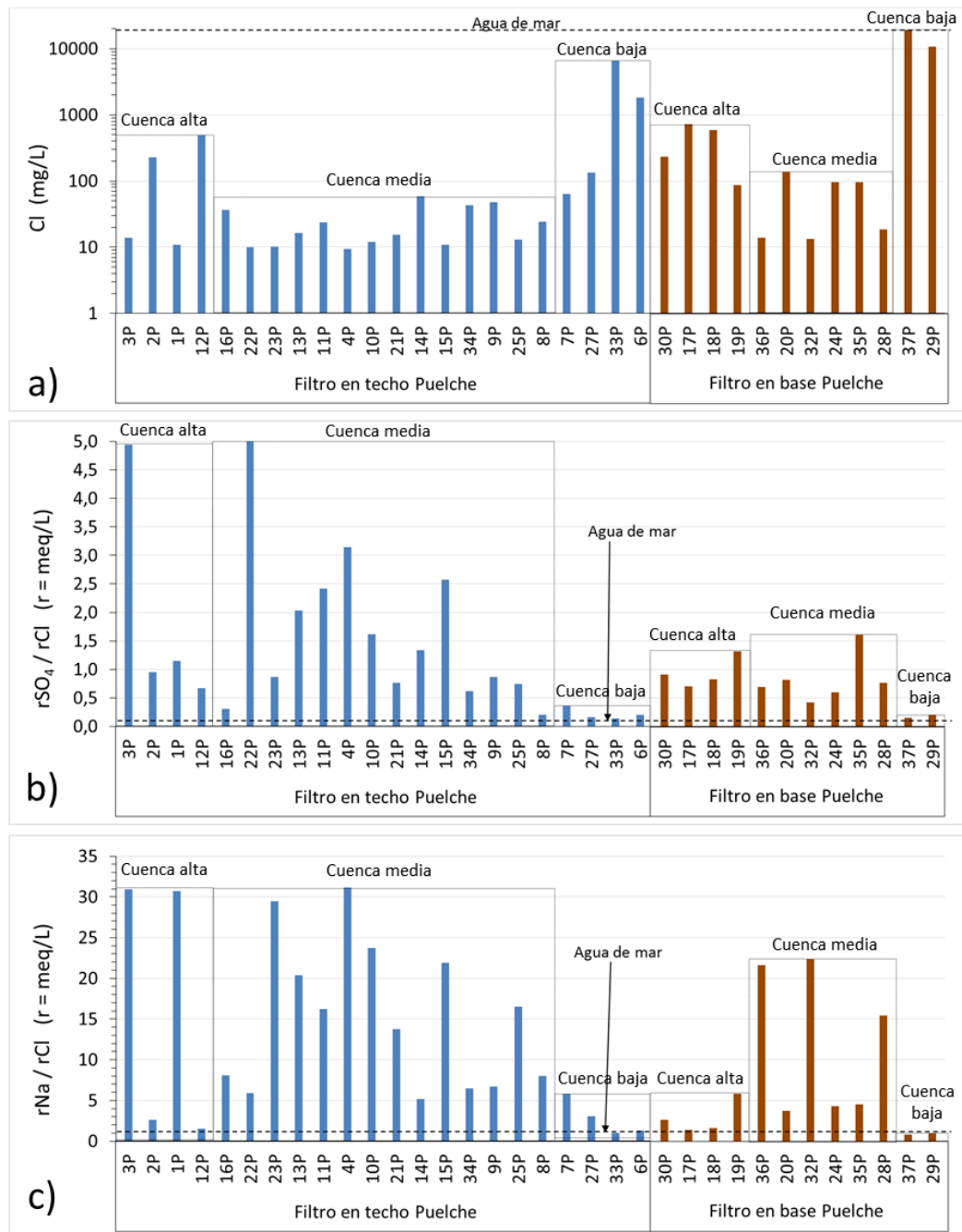


Fig. 18. Valores del contenido de Cl (a), de la relación SO<sub>4</sub>/Cl (b) y de la relación Na/Cl (c) en las aguas del acuífero Puelche en función de dos factores: la ubicación del filtro en el techo o la base del acuífero y la ubicación del sondeo en la cuenca. Como referencia se indica el valor de cada variable en agua de mar.

### Acuífero Superior

Las aguas menos mineralizadas (Cl = 10 a 20 mg/L) del acuífero Superior tienen contenidos de SO<sub>4</sub> muy variables, entre menos de 10 mg/L y alrededor de 100 mg/L (Fig. 19a). Esto significa que hay una o varias fuentes que aportan sulfato a las aguas subterráneas cuando estas llevan un corto tiempo de residencia en el acuífero. Las fuentes potenciales son: 1) mezcla con agua de mar; 2) disolución de yeso; 3) contaminación



(agroquímicos y/o aguas residuales); 4) oxidación de sulfuros metálicos. A continuación se analiza la posible existencia de cada una de estas fuentes:

1. **Mezcla con agua de mar:** en la Fig. 19a se ve que en varias de las muestras correspondientes al acuífero Superior, el aumento de  $\text{SO}_4$  es consistente con la mezcla de agua dulce con agua de mar contenida en los sedimentos de origen marino de cuenca baja. Sin embargo, las aguas 6F, 29F, 33F y 37F presentan contenidos de  $\text{SO}_4$  mayores de los que cabría esperar por mezcla conservativa con agua de mar.

2. **Disolución de yeso:** con excepción de la muestra 33F, que está cerca del equilibrio con yeso (ver Fig. 8), todas las demás están subsaturadas, por tanto las condiciones son favorables para la disolución. No se dispone aún de información mineralógica sobre los sedimentos del acuífero Superior, pero la existencia de yeso en sedimentos del Postpampeano ha sido reportada por Logan et al. (1999) en las cercanías de la CMR, en La Plata. No obstante, en la Fig. 20a se observa que únicamente la muestra 33F podría estar en equilibrio con este mineral. Las otras aguas salinas del acuífero Superior (6F, 29F y 37F) tienen valores de la relación  $r\text{SO}_4/r\text{Ca}$  ( $r = \text{meq/L}$ ) menores a 1.

3. **Contaminación:** la relación entre  $\text{SO}_4$  y  $\text{NO}_3$  (Fig. 20b) indica que la contaminación agrícola y/o por aguas residuales sí puede ser una fuente importante de  $\text{SO}_4$  para las aguas del acuífero Superior (Fig. 20b). No obstante, y a pesar de la dispersión de valores (Fig. 20b), parece que las aguas más salinas tienen más  $\text{SO}_4$  del atribuible a contaminación, lo que sugiere la coexistencia de alguna fuente litológica.

4. **Oxidación de sulfuros metálicos:** la existencia de esta fuente no se puede confirmar por no disponer aún de datos sobre la mineralogía de los sedimentos. No obstante, se trata de una hipótesis muy plausible, ya que los sedimentos marinos costeros, fluviales y lacustres suelen tener monosulfuros y bisulfuros (pirita) de origen secundario. Estos sulfuros se oxidan rápidamente si el oxígeno atmosférico entra en contacto con ellos como consecuencia, por ejemplo, del descenso del nivel freático debido a la explotación de aguas subterráneas. La hipótesis se ve reforzada por los trabajos de Logan y Nicholson (1998) y Logan et al. (1999), que comprobaron la existencia de pirita y de disolución de pirita en los sedimentos Postpampeanos del área de La Plata, pero debe ser contrastada para la CMR con determinaciones mineralógicas.

### Acuífero Puelche

1. **Mezcla con agua de mar:** en la Fig. 19b se ve que en muchas de las aguas del acuífero Puelche el aumento del contenido de  $\text{SO}_4$  también es consistente con la mezcla de agua dulce y agua de mar en dos zonas de la cuenca: en cuenca alta (al SW, sondeos 2P, 30P, 12P, 17P y 18P), y en cuenca baja (al NE, sondeos 6P, 33P, 29P y 37P). Sin embargo, las aguas de los sondeos mencionados tienen más  $\text{SO}_4$  del justificable por mezcla con agua de mar.

2. **Disolución de yesos:** las muestras 2P, 30P, 12P, 18P y 17P están subsaturadas con respecto a yeso; el índice de saturación disminuye en ese mismo orden y la muestra 17P está cerca del equilibrio (ver Fig. 8). Por otro lado, solamente las aguas más salinas (2P, 30P, 12P, 17P, 18P, 6P, 29P, 33P, 37P) muestran una correlación positiva entre Ca y  $\text{SO}_4$  (Fig. 20c). En estas aguas el valor de la relación  $r\text{SO}_4/r\text{Ca}$  ( $r = \text{meq/L}$ ) se encuentra entre 0.9 (37P) y 1.87 (18P) (Tabla A1.4), mientras que en el agua de mar estándar vale 2.74 y en aguas en contacto con yeso vale 1. Las muestras 6P y 37P se acercan a la relación de aguas en contacto con yeso, y en el conjunto de las aguas más salinas los contenidos de Ca y  $\text{SO}_4$  evolucionan de forma similar a la que

produciría la disolución de yeso, aunque la mayoría de esas aguas tienen bastante más  $\text{SO}_4$  del que aportaría el yeso. De esto se puede deducir que las aguas más salinas, y también otras menos mineralizadas, podrían haber estado en contacto con yeso, pero también con otra fuente de  $\text{SO}_4$  distinta al yeso y al agua de mar.

3. **Contaminación agrícola:** La contaminación agrícola y/o por aguas residuales podría ser esa fuente adicional de  $\text{SO}_4$  (y de  $\text{NO}_3$ ). Sin embargo, en base a la Fig. 20d se puede descartar esta fuente para las aguas más mineralizadas, dada la baja correlación que existe entre  $\text{SO}_4$  y  $\text{NO}_3$  y que los contenidos de  $\text{NO}_3$  muestran una tendencia a disminuir al aumentar los de  $\text{SO}_4$ .

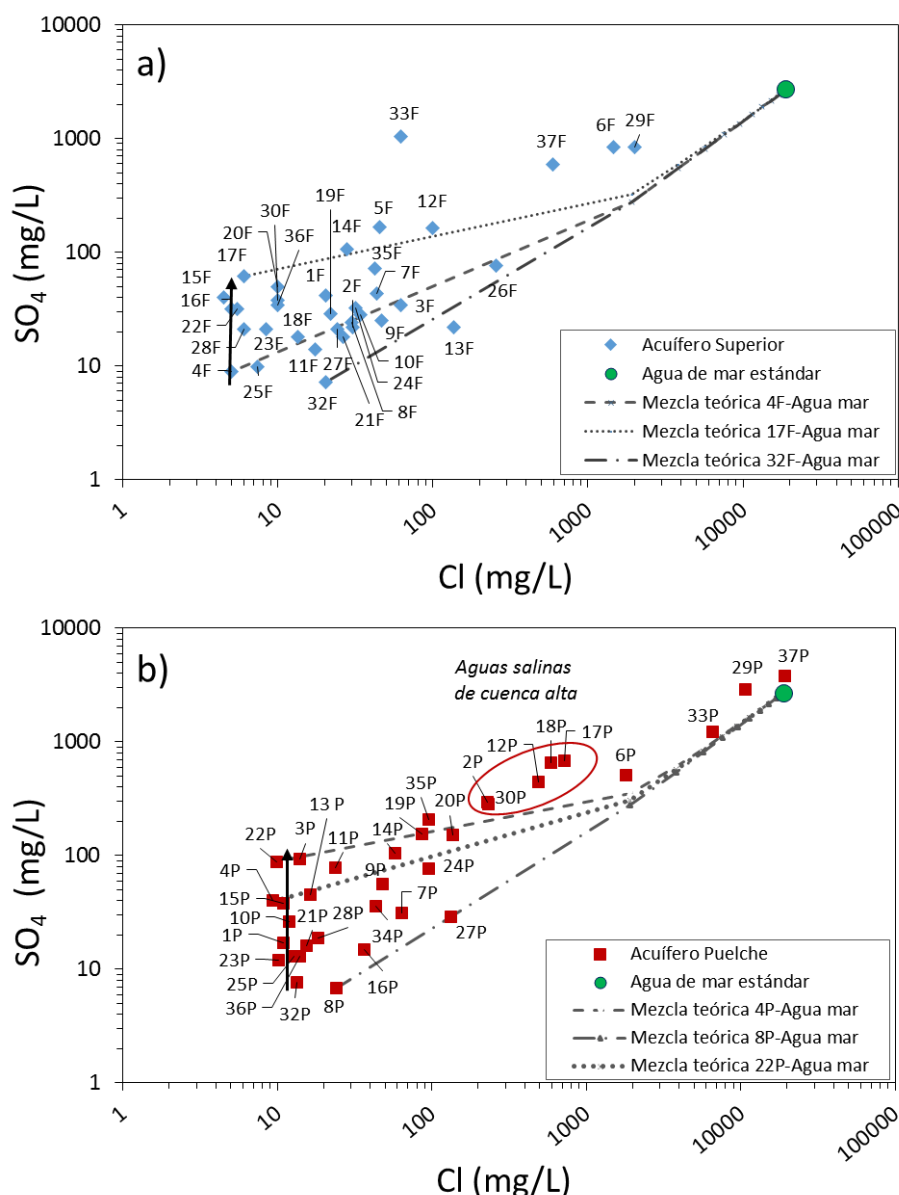


Fig. 19. a) Relación entre los contenidos de Cl y de  $\text{SO}_4$  en las aguas del acuífero Superior y contenidos esperables para varias mezclas hipotéticas entre aguas dulces típicas de ese acuífero y agua de mar. b) Relación entre los contenidos de Cl y de  $\text{SO}_4$  en las aguas del acuífero Puelche y contenidos esperables para varias mezclas hipotéticas entre aguas dulces típicas de ese acuífero y agua de mar.

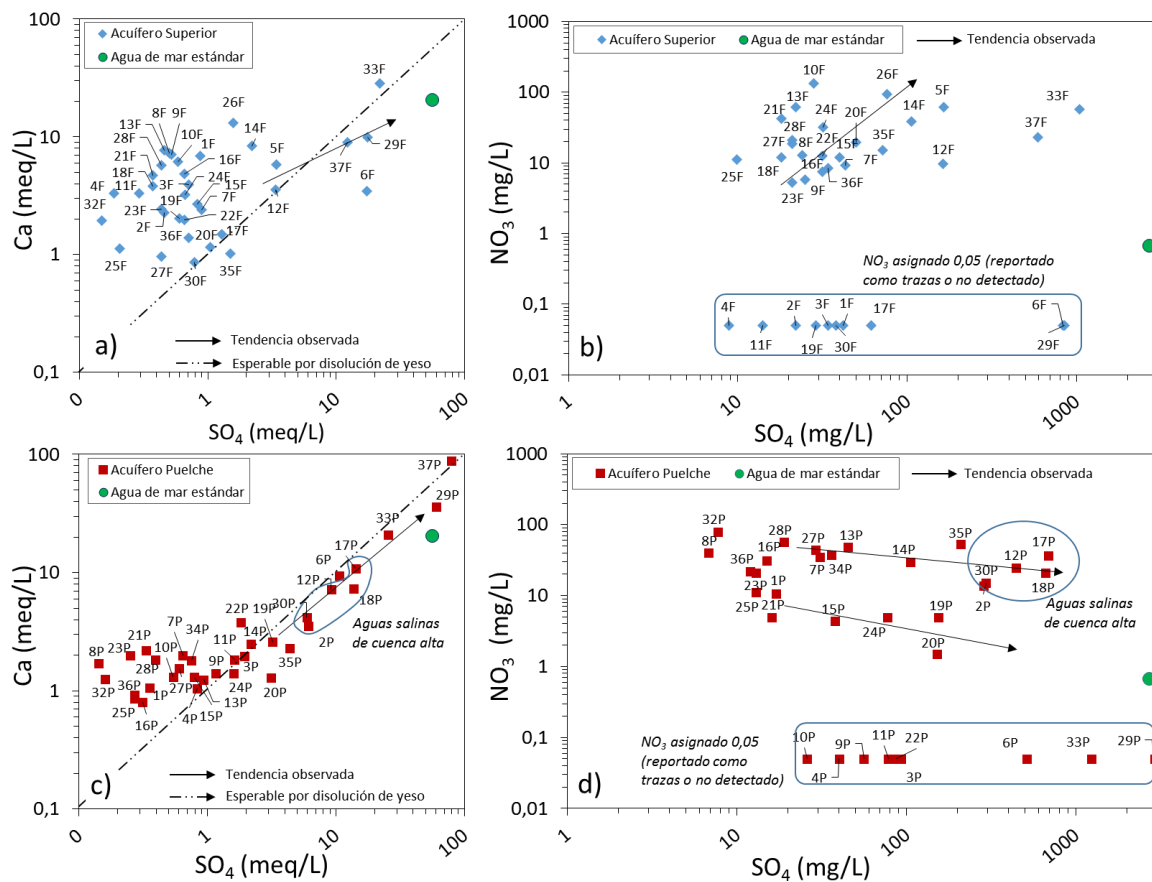


Fig. 20. a) Relación entre los contenidos de SO<sub>4</sub> y de Ca en las aguas del acuífero Superior, relación esperable si hubiese disolución de yeso y tendencias de evolución observadas. b) Relación entre los contenidos de SO<sub>4</sub> y de NO<sub>3</sub> en las aguas del acuífero Superior y en agua de mar y tendencia de evolución observada. c) Relación entre los contenidos de SO<sub>4</sub> y de Ca en las aguas del acuífero Puelche, relación esperable si hubiese disolución de yeso y tendencias de evolución observadas. b) Relación entre los contenidos de SO<sub>4</sub> y de NO<sub>3</sub> en las aguas del acuífero Puelche y en agua de mar, y tendencias de evolución observada.

4. **Oxidación de sulfuros metálicos:** como se ha visto en el Apartado 4.2.2.1 y en la Fig. 18b, en los sectores alto y medio de la CMR las aguas del techo del acuífero Puelche tienden a tener contenidos de SO<sub>4</sub> mayores que las de la base del acuífero. Además se ha podido argumentar que en esas zonas habría una clara transferencia de agua desde el acuífero Superior al Puelche, pero los contenidos de SO<sub>4</sub> en el segundo son mayores que en el primero. Este hecho permite formular la siguiente hipótesis respecto a la principal fuente de SO<sub>4</sub> en el acuífero Puelche, especialmente en los sectores alto y medio de la cuenca: la transferencia relativamente rápida de aguas desde el acuífero libre al Puelche a través de los sedimentos limo-arenosos del acuitardo, permitiendo que el oxígeno presente en las aguas del acuífero superior oxide sulfuros metálicos de los sedimentos del acuitardo y estos generen sulfato. No obstante, es necesario señalar que la presencia de sulfuros en los sedimentos del acuitardo debe aún ser confirmada.

### 4.2.3. Identificación de aguas fuente con EMMA

Para minimizar el efecto de la incertidumbre empírica asociada a los datos físico-químicos e hidrogeológicos sobre la identificación de las aguas de composición extrema (también llamadas “aguas fuente”, “aguas extremo” o simplemente “fuentes” o “extremos”) que se pueden estar mezclando en los acuíferos del SACMR, de forma complementaria a los estudios expuestos en páginas anteriores, se han realizado cálculos con la herramienta numérica EMMA (End Member Mixing Analysis). Los fundamentos y principales utilidades de estas herramientas se pueden ver en la sección 3 (Metodología).

El método EMMA se ha usado para identificar las posibles aguas de composición extrema existentes en los dos acuíferos y cuya mezcla justifique la mayor parte de la variabilidad físico-química observada. La aplicación del método EMMA implica calcular nuevas variables que expliquen la variabilidad global del conjunto de las concentraciones de las variables individuales (solutos, isótopos y parámetros físico-químicos), es decir, la composición química global de la muestra y cuyos valores en las aguas mezcla sean lo más distintos posible a los de las aguas fuente. Puesto que el fundamento matemático del análisis EMMA es el método de análisis multivariante de componentes principales, cada una de esas aguas extremo es en realidad una combinación, propia para cada agua, de contribuciones de las variables químicas originales usadas. Matemáticamente cada una de esas combinaciones es un autovector. En el contexto de los trabajos con el método EMMA se utiliza este término, autovector, mientras que en el contexto del análisis de componentes principales cada combinación se denomina Componente Principal. Lo relevante a efectos de la aplicación en hidrogeología es que, para cada una de esas combinaciones o autovectores, se puede identificar al menos una muestra concreta de agua que la representa de forma óptima, de manera que esa muestra se considera la representante de esa agua fuente identificada por EMMA.

Para identificar las aguas extremo es necesario seleccionar un conjunto de datos que presenten un comportamiento lo más conservativo posible. Para ello, tras evaluar el comportamiento frente a la conductividad eléctrica de los valores de alcalinidad (como mg/L de  $\text{CaCO}_3$ ), Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ , F,  $\text{PO}_4$  Na, K, Ca, Mg y As (ver Fig. 7), se ha desestimado el uso de los valores de  $\text{NO}_3$ , F,  $\text{PO}_4$  y As. A las variables seleccionadas se ha sumado la propia CE y los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ .

Dadas las similitudes físico-químicas entre las aguas de ambos acuíferos, el hecho de que la fuente de agua dulce para ambos es en principio la misma (la recarga de la lluvia para el acuífero Superior y la transferencia vertical desde este para el acuífero Puelche), y que el agua de mayor mineralización presente en ambos acuíferos es de origen marino, en una primera aproximación se ha aplicado el método EMMA al conjunto de los datos (de los componentes seleccionados) de ambos acuíferos.

Este análisis ha permitido identificar que la mayor parte de la variabilidad química de los datos estudiados se puede explicar mediante dos autovectores o componentes principales. El Autovector 1 (AV1) explica el 70.1 % de la variabilidad química del conjunto de las muestras, y el Autovector 2 (AV2) explica el 16.5 %. Por tanto, de forma conjunta los autovectores AV1 y AV2 justifican casi el 87 % de toda la variabilidad hidroquímica e isotópica del conjunto de las muestras, lo que significa la mayor parte de la variabilidad de ambos acuíferos. Los demás autovectores o componentes principales explican porcentajes reducidos de la variabilidad química de las muestras (el Autovector 3 (AV3) explica el 9.6 % y

el Autovector 4 (AV4) el 1.8 %). Además, el significado de ambos no es relevante, como se verá más adelante. El resto de autovectores explican porcentajes de variabilidad irrelevantes.

El AV1 tiene la composición que se muestra en la Fig. 21. Está contribuido por todos los solutos mayoritarios y por las desviaciones isotópicas de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  en proporciones muy parecidas, entre un 25 % y un 35 %, exceptuando la alcalinidad, que contribuye menos de 1 %. El AV2 consiste en la contribución positiva y cuantitativamente importante (60-70 %) de los dos isótopos, una contribución positiva pero poco relevante de la alcalinidad (~ 15 %) y la contribución negativa, aunque tampoco muy significativa (7-20 %) del resto de componentes químicas.

Aunque no es fácil interpretar estos autovectores en términos físico-químicos e hidrogeológicos, se considera que el AV1 representa el grado de mineralización de las aguas. Este puede deberse prácticamente a cualquier variable química, con excepción quizás de la alcalinidad, ya que todas las aguas son bastante bicarbonatadas y los cambios de concentración de esta variable son pequeños. Además, la contribución de los isótopos estables ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ ) es positiva pero no tan relevante como la de los solutos mayoritarios, lo que se interpreta como que la composición isotópica no es la variable más relevante de este autovector, aunque también contribuye algo. Por otro lado, el AV2 sí parece controlado casi exclusivamente por los isótopos y un poco por el  $\text{HCO}_3$ , mientras que los demás componentes contribuyen de forma negativa. Se considera que este autovector representa el enriquecimiento isotópico de aguas dulces, es decir de aguas poco mineralizadas, por efecto de la concentración isotópica (y también un poco de los solutos disueltos) del agua de recarga por efecto de la evapotranspiración antes, durante y después de la infiltración. Se descarta que el enriquecimiento isotópico se deba a mezcla con agua de mar ya que en ese caso los solutos mayoritarios y la CE contribuirían positivamente al autovector.

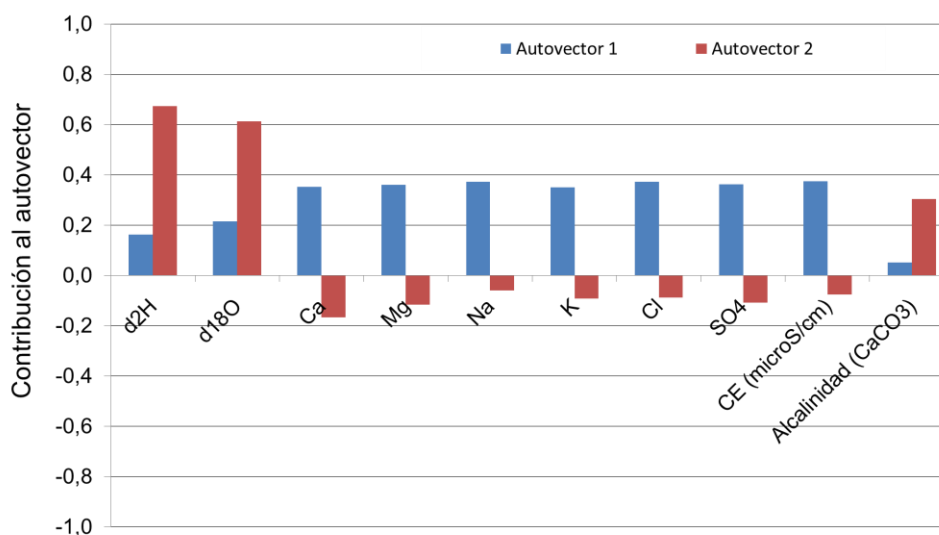


Fig. 21. Contribución de cada variable a la composición de los autovectores 1 y 2 calculados con EMMA para el conjunto de las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.

Esta explicación del significado de los autovectores 1 y 2 se puede contrastar mediante el estudio de la Fig. 22. La figura muestra la proyección de todas las aguas de ambos acuíferos sobre los ejes de los autovectores 1 y 2. Según se ha dicho, el AV1 discriminaría las aguas principalmente por su grado de salinidad, mientras que el AV2 las discriminaría por su enriquecimiento isotópico, acompañado de una muy leve concentración

salina, debido a evaporación o evapotranspiración. De la Fig. 22 se puede deducir lo siguiente:

- La muestra 37P es la que mejor representa la salinidad, es decir el AV1, seguida en orden decreciente por las aguas 29P, 33P, 29F, 6P y 6F, 33F, 17P y 33F. Sin embargo las aguas 37P, 29P, 33P, 6P, 6F, 33F y 29F están contribuidas también por el enriquecimiento isotópico por evaporación (el AV2), mientras que las muestras 37P, 29P, 17P y 33F no lo están.
- Según se ha visto en el Apartado 4.2.2, todas las aguas mencionadas son salinas y de tipo químico parecido, sin embargo hay algunas diferencias entre ellas. Las aguas 6F, 29F, 6P y 33P son pesadas isotópicamente no solo por mezcla con agua de mar, sino también por enriquecimiento isotópico evaporativo (en las figuras 16 y 17 caen por encima de la línea de la línea de mezcla con agua de mar).
- Las aguas 37P y 29P son también pesadas isotópicamente por mezcla con agua de mar, pero en las figuras 15 y 16 caen por debajo de la línea de mezcla, indicando no solo que no están enriquecidas por evaporación, sino que la componente dulce de las mismas es más ligera (y tiene un origen distinto) a la del resto de las aguas, sean dulces o salinas.

Por tanto, la Fig. 22 confirma el significado de los dos autovectores principales.

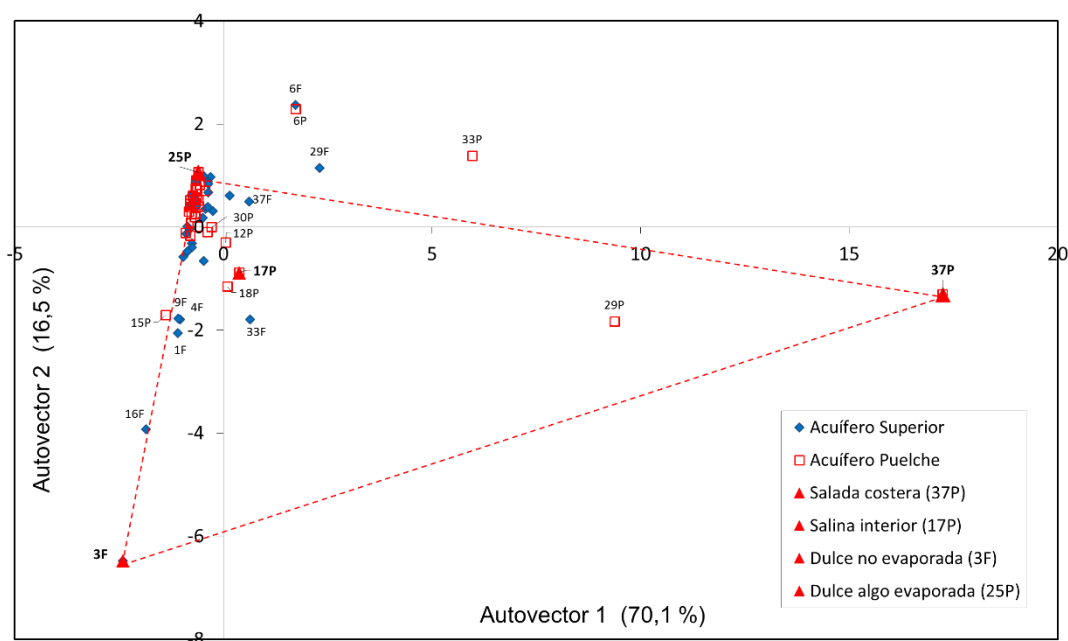


Fig. 22. Proyección de las aguas estudiadas de ambos acuíferos sobre los autovectores 1 y 2, los cuales explican el 86.6 % de la variabilidad total en los datos. Se han identificado las cuatro aguas fuente y algunas aguas mezcla singulares.

Los autovectores 3 y 4 no tienen un significado claro (Fig. 23). El AV3 representa a uno o varios procesos cuyo resultado es que las aguas tienen alcalinidad elevada, con independencia del contenido relativo de las otras especies. El AV4 representa algún proceso que aporta K al agua, pero también con independencia de las otras especies. Dado que su significado conceptual no parece relevante y que contribuyen relativamente poco a la variabilidad total, se ha desestimado su consideración.



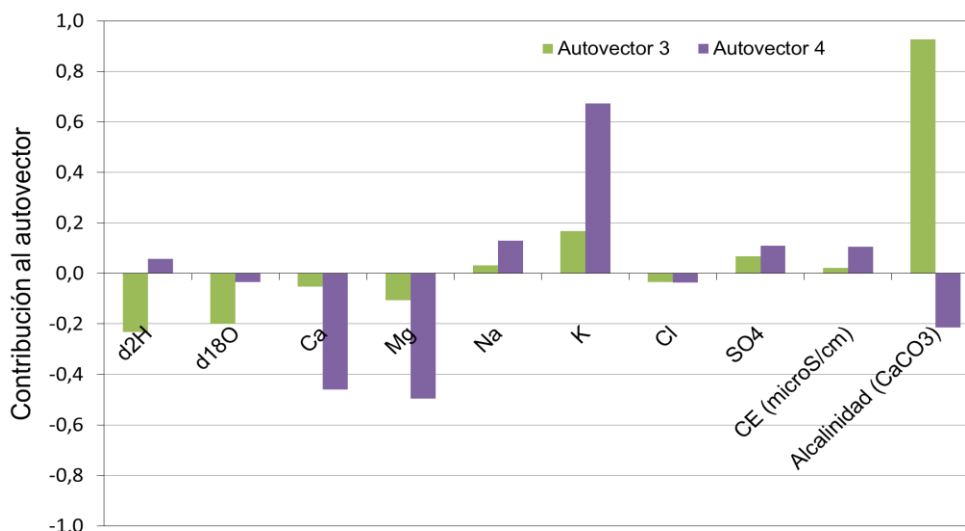


Fig. 23. Contribución de cada variable a la composición de los autovectores 3 y 4 calculados con EMMA para el conjunto de las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.

Desde el punto de vista de la identificación de las aguas fuente que se pueden estar mezclando en el conjunto de los dos acuíferos, los cálculos realizados con EMMA han permitido identificar cuatro aguas extremo. La diferenciación entre unas y otras viene dada por su salinidad y por su composición isotópica levemente enriquecida por evaporación o no. Si bien en valor absoluto las diferencias isotópicas entre unas muestras y otras son pequeñas (ver figuras 16 y 17), sin embargo son suficientes como para diferenciar las dos aguas extremo dulces entre sí. Proyectadas sobre los dos autovectores principales, dichas aguas fuente son (ver Fig. 22):

- 1) Un agua poco mineralizada y no enriquecida isotópicamente por evaporación/evapotranspiración, representada por la muestra **3F** del acuífero Superior. Esta muestra corresponde a un agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  y es asimilable al agua de recarga muy reciente, no muy evolucionada por procesos hidrogeoquímicos y ligera isotópicamente, no evaporada.
- 2) Otra agua poco mineralizada pero que se diferencia de la anterior en que está ligeramente enriquecida isotópicamente (y en solutos, aunque se aprecia menos) por evaporación/evapotranspiración. Su mejor representante es la muestra **25P**. A pesar de ser una muestra del acuífero Puelche, es poco mineralizada y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , muy similar a muchas aguas del acuífero Superior. Por ello se interpreta que representa al agua de recarga reciente, pero evaporada y ya algo modificada químicamente (por ejemplo por intercambio catiónico).
- 3) Un agua tan salina como el agua de mar, pero no enriquecida isotópicamente por evaporación, cuya mejor representante es la muestra **37P**. Es un agua de tipo  $\text{Cl-Na}$  que procede de la base del acuífero Puelche en cuenca baja, cerca de la costa, y se interpreta como agua de mar no evaporada residente en la parte del Puelche cercana a la costa e intruida probablemente durante la última transgresión marina holocena.
- 4) Un agua algo salina, pero mucho menos que el agua fuente 3, y que tampoco está enriquecida isotópicamente por evaporación. La muestra **17P** es la mejor representante de esta agua fuente. Es un agua de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-Na}$  y también de la base del acuífero Puelche, pero procedente de la parte más continental de la cuenca. Con

apoyo de la discusión realizada en apartados anteriores, esta agua fuente se interpreta como agua con salinidad de origen marino procedente de la Fm. Paraná y no enriquecida isotópicamente por evaporación.

En síntesis, a partir del análisis EMMA, y con la ayuda de la proyección y la caracterización de los dos autovectores principales, AV1 y AV2, se han identificado cuatro aguas extremo. Tres de esas aguas fuente, las dos salinas y el agua dulce de recarga muy reciente y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , habían sido identificadas también en apartados previos mediante el estudio de la evolución hidroquímica a lo largo de líneas de flujo regionales en ambos acuíferos, mediante el estudio de ciertas relaciones iónicas y el de la relación entre Cl e isótopos estables. Sin embargo, el uso de EMMA ha permitido identificar una diferencia sutil, pero consistente y contundente, entre las aguas más dulces: aquellas aguas de recarga reciente que están evaporadas de las que no lo están. Esta diferenciación podría tener utilidades adicionales a las del estudio del origen de la composición química del agua subterránea, como por ejemplo la identificación de los mecanismos y los tiempos de recarga en distintas zonas del acuífero, y otras no contempladas aún. Este aspecto queda pendiente para trabajos futuros.

#### 4.2.4. Cálculo de mezclas de múltiples aguas fuente con MIX

La herramienta MIX se ha usado para calcular qué proporción de cada una de las aguas fuentes identificadas hay en cada una de las muestras de cada acuífero. Los cálculos se han realizado con dos enfoques distintos: a) cuantificando la proporción de cada una de las cuatro aguas fuente identificadas con EMMA en el conjunto de las muestras de los dos acuíferos; b) identificando aguas fuente para cada acuífero por separado mediante la relación  $\text{Cl-}\delta^{18}\text{O}$ , y cuantificando, también para cada acuífero, la proporción de cada agua fuente en las muestras de ese acuífero.

##### 4.2.4.1. Cuantificación de la proporción de cada una de las cuatro aguas fuente identificadas con EMMA en el conjunto de las muestras de los dos acuíferos

Utilizando las composiciones de las aguas 3F, 25P, 17P y 37P como representativas de las cuatro fuentes identificadas descritas más arriba, se ha calculado la proporción que habría de cada una de ellas en cada muestra de ambos acuíferos si todas las aguas fuesen mezcla de estas cuatro fuentes. En las figuras 24 a 27 se muestra, en forma de cartografía, la proporción de cada agua fuente en las muestras de los acuíferos Superior y Puelche, respectivamente. Se pueden destacar las siguientes observaciones principales:

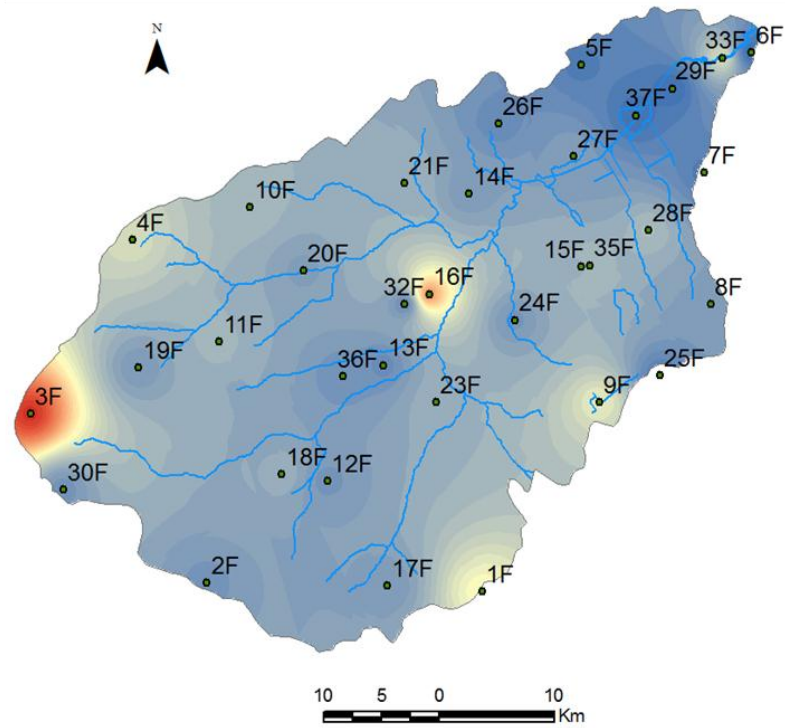
##### Acuífero Superior

- El agua fuente dulce de recarga muy reciente y no concentrada por evapotranspiración (representada por la muestra 3F) contribuye de forma significativa aunque variable (entre 40 y 73 %) a las muestras 16F, 1F, 4F, 33F y 9F (Fig. 24a).
- El agua fuente dulce levemente concentrada por evapotranspiración representada por la muestra 25P contribuye de forma muy significativa (entre 80 y 93 %) a las muestras 25F, 7F, 6F, 32F, 26F, 13F, 5F, 14F, 8F, 36F y 24F. Además, muchas otras muestras tienen contribuciones notables de ella (entre 50 y 80 %; Fig. 24b). Esto es coherente con lo esperable ya que esta fuente representa en realidad el resultado de un proceso que afecta a la mayoría de las aguas del acuífero Superior.

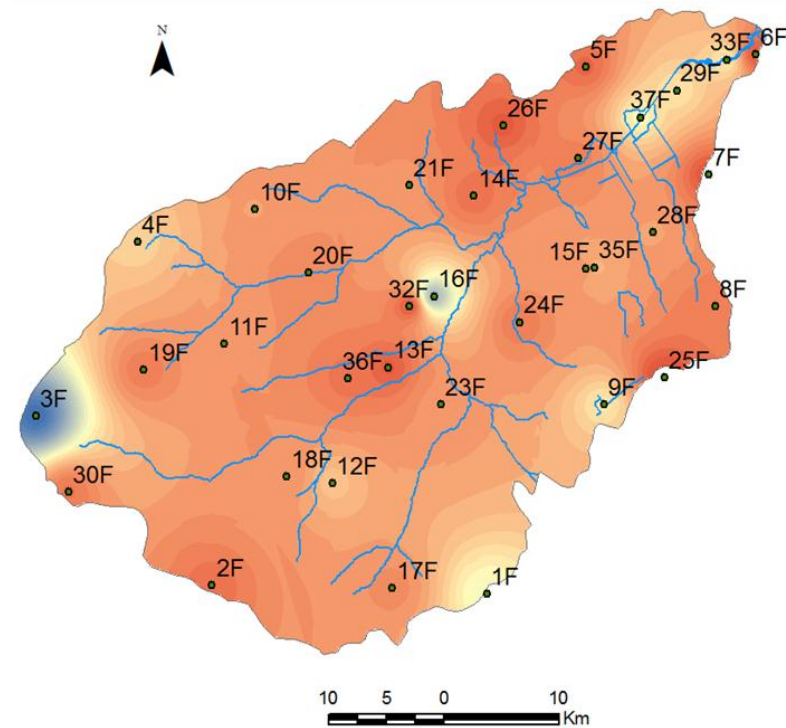
- El agua fuente salada de origen costero profundo representada por la muestra 37P contribuye solamente a tres sondeos de cuenca baja y de forma poco significativa: el 29F (11.4 %), el 6F (9.4 %) y el 37F (4.5 %). Según se ha visto antes esos sondeos están en sedimentos de origen marino y el agua que contienen es agua marina residual, cuya composición química e isotópica original debía ser la misma que la del sondeo 37P (Fig. 25a).
- El agua fuente salina de que hay en la base del acuífero Puelche en cuenca alta (representada por la muestra 17P) contribuye un 21.4 % al agua del sondeo 12F (Fig. 25b). Aparentemente también contribuye al agua de los sondeos de cuenca baja 37F (45.4 %) y 29F (32.2 %), pero atendiendo a la red de flujo probablemente esto deba ser interpretado como que las aguas de dichos sondeos tienen más  $SO_4$  del justificable por mezcla con el agua salada 37P, no como una mezcla con el agua fuente 17P.

### Acuífero Puelche

- El agua fuente dulce no enriquecida por evaporación contribuye de forma relevante a unos pocos sondeos ranurados en el techo de acuífero Puelche: 15P (37.8 %), 23P (25.5 %) y 29P (25.6 %). Esto significaría que en esas zonas el agua recién incorporada al acuífero Superior se transfiriere rápidamente al techo del Puelche (Fig. 26a). Según Melián (2014), en la zona donde está el sondeo 15P el gradiente favorece el flujo vertical descendente, pero en las zonas donde están los sondeos 23P y 29P ocurre lo contrario. Estos aspectos deben ser revisados con detalle, dadas las implicaciones que pueden tener en el modelo conceptual de flujo.
- El agua fuente dulce algo concentrada por evapotranspiración contribuye al agua de amplias zonas del acuífero Puelche, sobre todo en el NW de la cuenca alta y en toda la cuenca media. Esto es coherente con la hipótesis de que en esas zonas de la CMR el acuífero Superior transfiere agua al Puelche, según se ha deducido en los apartados 4.1.4.3 y 4.2.2.2 y en el trabajo de Melián (2014) (Fig. 26b).
- El agua fuente salada de origen marino contribuye a las muestras de cuenca baja 29P (59 %) y 33P (36.8 %), además de la muestra que representa la propia fuente (37P) (Fig. 27b).
- El agua fuente salina de origen profundo que hay en la base del Puelche en cuenca alta contribuye al agua de varios sondeos de esa zona: además de al sondeo que representa la propia fuente (17P), al 18P (53.8 %), el 12P (40 %), el 30P (31.7 %) y el 2P (29.7 %). Fuera de la cuenca alta, el sondeo 30P (cuenca media) tiene un 20 % de esta fuente y el sondeo 6P (cuenca baja) tiene un 16 % de la misma (Fig. 27b). No obstante, la contribución real de esta agua fuente a los dos últimos sondeos debe ser contrastada con otro tipo de información.



a) Proporción del agua fuente 1: agua dulce no evaporada tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  (3F).



b) Proporción del agua fuente 2: agua dulce algo evaporada tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  (25P).

### Acuífero Superior

Legenda

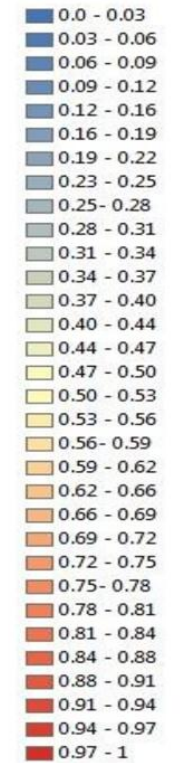
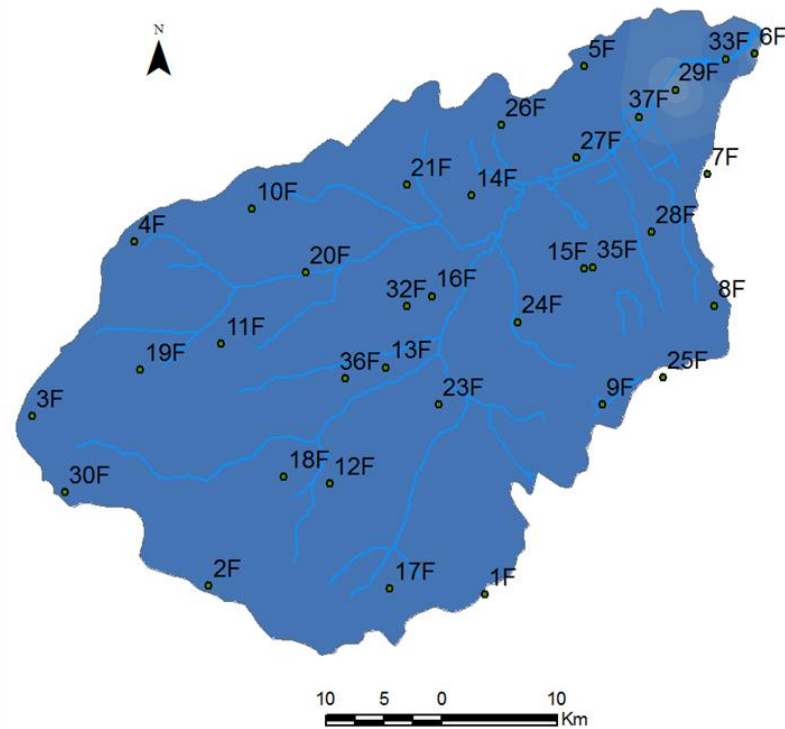
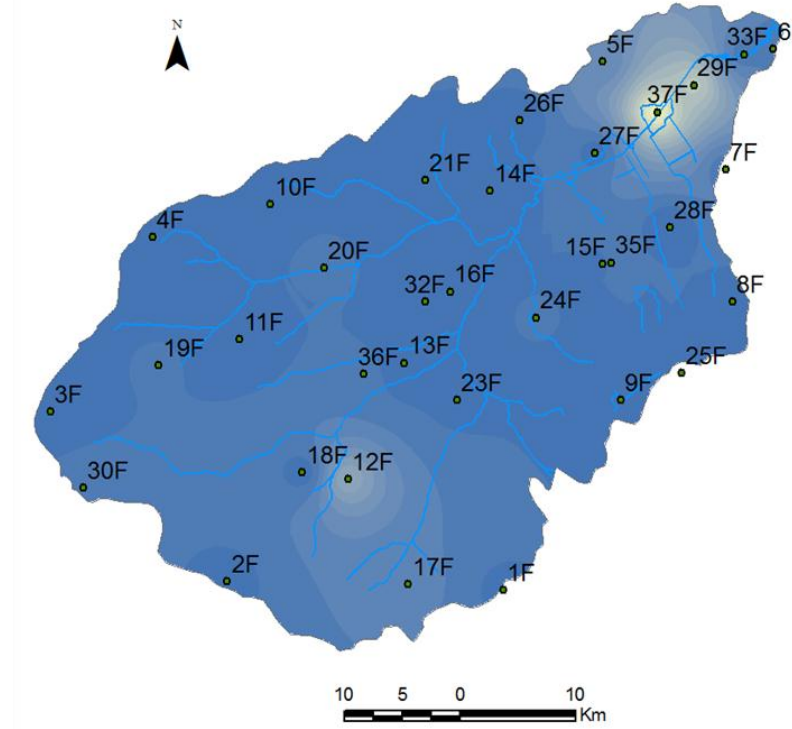


Fig. 24. Proporción de las aguas fuente 1 y 2 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Superior.



**a)** Proporción del agua fuente 3: agua salada costera tipo Cl-Na (37P).



**b)** Proporción del agua fuente 4: agua salina de cuenca alta tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  (17P).

**Acuífero Superior**

Legenda

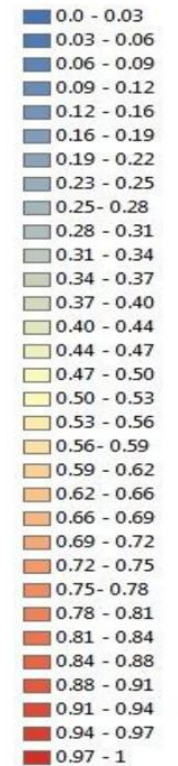
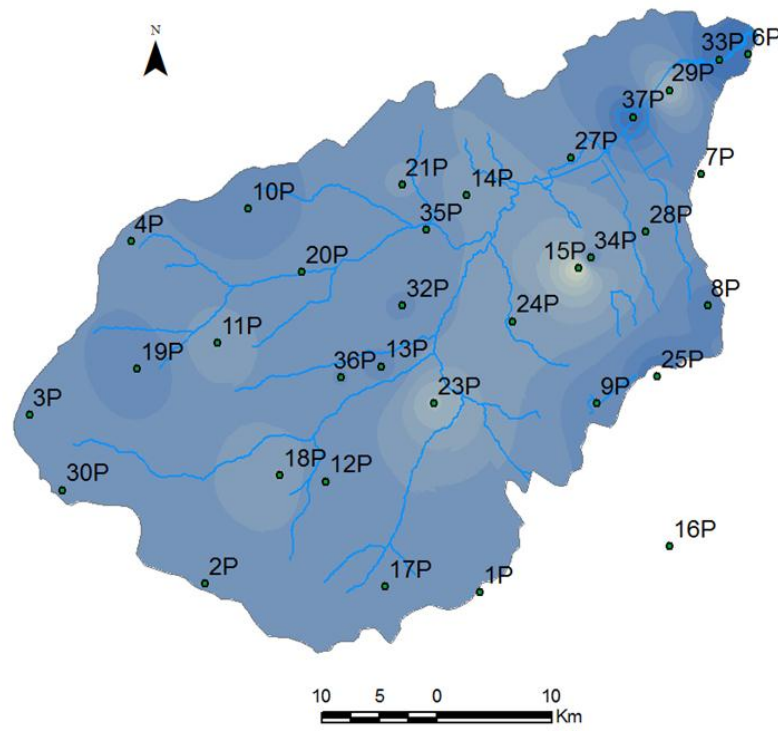
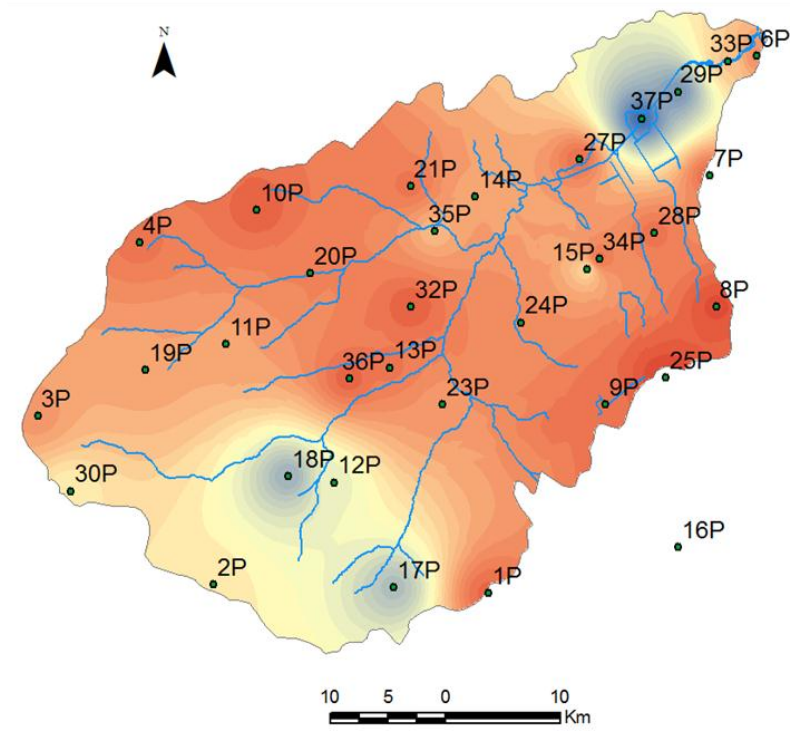


Fig. 25. Proporción de las aguas fuente 3 y 4 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Superior.





**a)** Proporción del agua fuente 1: agua dulce no evaporada tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  (3F).



**b)** Proporción del agua fuente 2: agua dulce algo evaporada tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  (25P).

**Acuífero Puelche**

Legenda

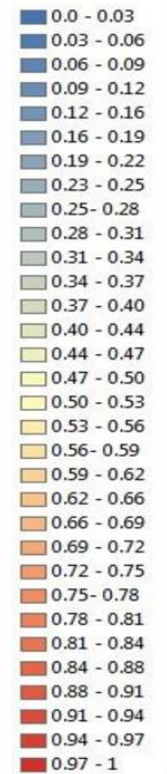


Fig. 26. Proporción de las aguas fuente 1 y 2 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Puelche.



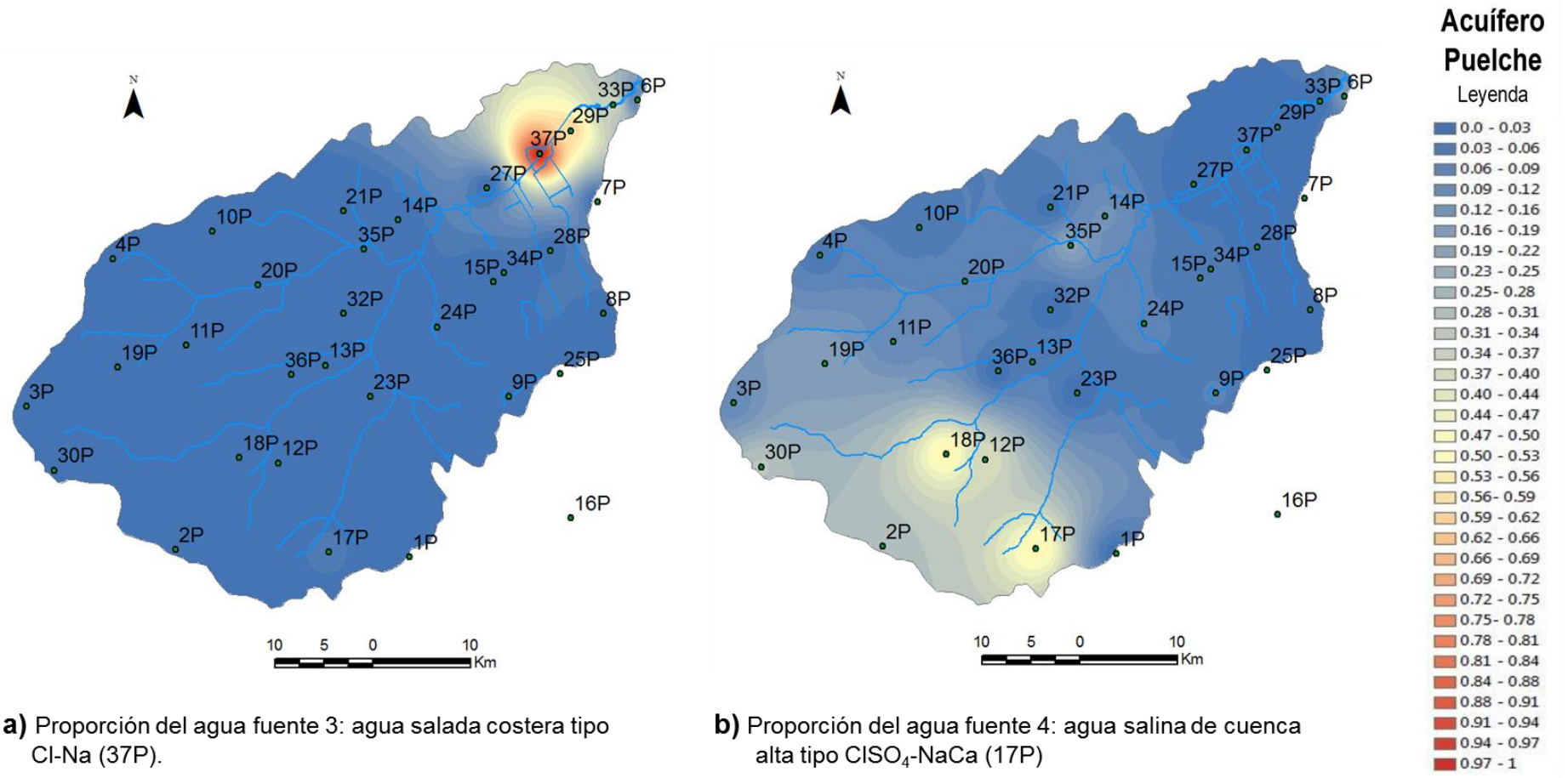


Fig. 27. Proporción de las aguas fuente 3 y 4 identificadas con EMMA en las muestras del acuífero Puelche.

#### 4.2.4.2. Identificación de aguas fuente para cada acuífero por separado mediante la relación Cl- $\delta^{18}\text{O}$ y cuantificación de las proporciones de mezcla con MIX

Dada la coherencia entre las aguas fuente identificadas mediante el estudio de los datos hidroquímicos e isotópicos de cada acuífero y las identificadas mediante EMMA, para evaluar la diferencia en los resultados finales de ambas técnicas se han calculado las proporciones de mezcla para las aguas de cada acuífero por separado, y utilizando como entrada para MIX aguas extremo concretas que han sido identificadas para cada acuífero en función de los estudios de la información hidroquímica e isotópica (ver más adelante). En realidad lo que se evalúa es las diferencias entre dos hipótesis distintas con respecto a la red de flujo: los cálculos realizados con el conjunto de las muestras (Apartado 4.2.4.1) presuponen que los gradientes verticales son mayores que los horizontales y las componentes verticales del flujo dominan, mientras que los cálculos que se realizan para cada acuífero (este apartado) presuponen que los gradientes y los flujos horizontales son dominantes.

Como apoyo principal para la identificación de las aguas fuente que podrían existir en cada en cada acuífero por separado se ha usado la relación Cl- $\delta^{18}\text{O}$  en cada acuífero, pero también la información proporcionada por el análisis EMMA respecto a la composición de las aguas fuente identificadas con esta técnica.

Para el **acuífero Superior** se han identificado dos aguas extremas:

- Un agua muy poco mineralizada, poco evolucionada químicamente (de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ) y no enriquecida isotópicamente por evaporación, representativa del agua de recarga reciente y nada o muy poco modificada. Se ha elegido el agua del sondeo **4F** (Fig. 28a) como representante. Es un agua muy parecida a la del sondeo 3F identificado por EMMA, pero tiene aún menos Cl que este.
- Un agua muy salina, de tipo Cl-Na y representativa del agua de origen marino presente en cuenca baja. Como representante se ha elegido el agua del sondeo **29F** (Fig. 28a).

Para el **acuífero Puelche** se han identificado tres aguas fuente:

- Un agua dulce y poco evolucionada químicamente aunque ya algo modificada por intercambio catiónico, de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , que es el que caracteriza las aguas menos mineralizadas de este acuífero. Como representante se ha elegido el agua del sondeo **4P** (Fig. 28b).
- Un agua salina de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$ , representativa de la fuente de salinidad existente en cuenca alta. Como representante se ha elegido el agua del sondeo **17P** (Fig. 28b).
- Un agua salada de tipo Cl-Na, representativa de la fuente de salinidad existente en cuenca baja. Como representante se ha elegido el agua del sondeo **37P** (Fig. 28b).

En cualquier caso hay que destacar que las aguas elegidas como extremos salinos o salados son las únicas representantes posibles de esas fuentes, pero las aguas elegidas como representantes de aguas extremo dulce no son las únicas posibles, aunque sí de las más idóneas.

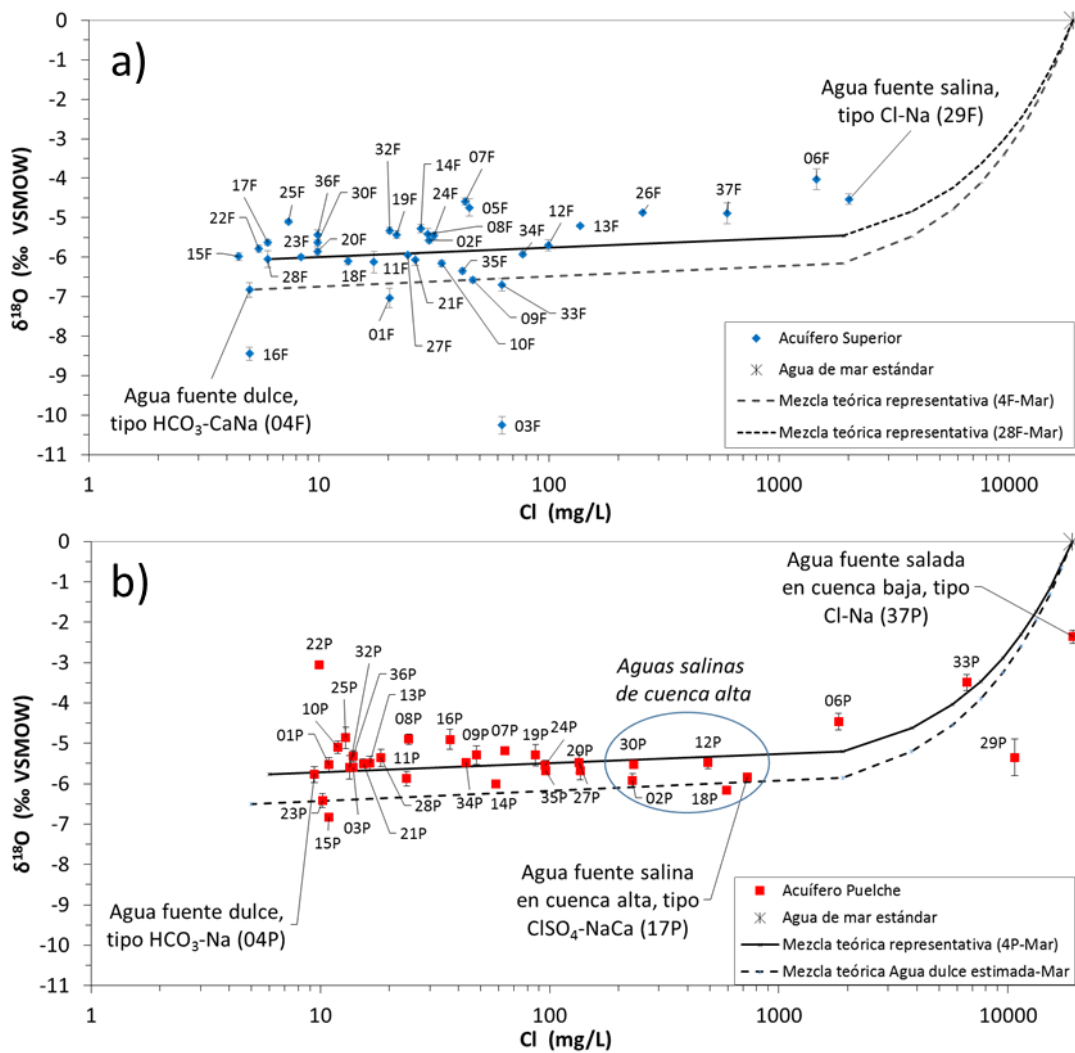


Fig. 28. Aguas extremo seleccionadas en los acuíferos Superior (a) y Puelche (b) como representantes de las fuentes de mezcla principales identificadas en ambos acuíferos mediante el estudio hidrogeoquímico e isotópico.

Los resultados de MIX se muestran también en forma de cartografía. En la Fig. 29 se ve la distribución de la proporción de agua salina de tipo Cl-Na en el acuífero Superior. Puesto que en este cálculo solo se han considerado dos fuentes para este acuífero, una salina y otra dulce, con un mapa se obtiene información sobre las dos proporciones de mezcla ya que son complementarias.

Se observa que los piezómetros afectados por la mezcla con una fuente salina como la del sondeo 29F son el 37F y el 6F. Aparentemente también los sondeos 12F, 7F y 5F podrían tener alguna contribución de dicha agua. Para el 12F esto es imposible, ya que el sondeo está ubicado aguas arriba de la fuente salina en la red de flujo, pero en los otros dos no se puede descartar. En realidad todos los sondeos de los sectores alto y medio de la cuenca parece tener una pequeña contribución de agua salina de tipo Cl-Na, pero esto podría deberse a que la lluvia que cae sobre la CMR debe ser de tipo Cl-Na, por la cercanía al océano, y por la procedencia de las masas de nubes.

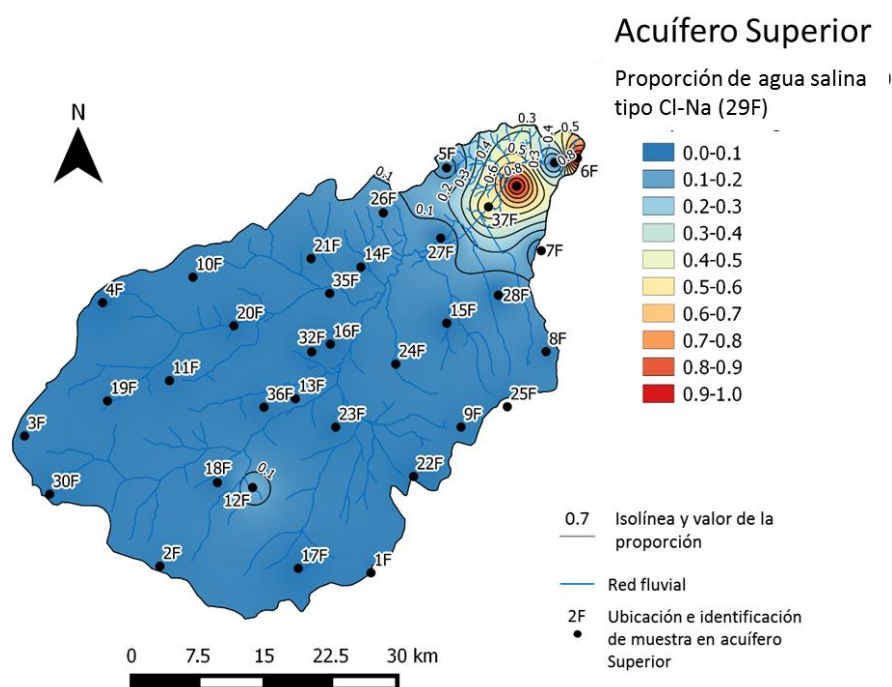


Fig. 29. Distribución de la proporción de agua salina de tipo 29F en el acuífero Superior a partir de los cálculos realizados con MIX. La figura refleja también la proporción de la fuente dulce de tipo 4F (proporciones complementarias a las de la fuente salina).

Los resultados de la mezcla en el acuífero Puelche de las tres aguas fuente consideradas para dicho acuífero se muestran en las figuras 30, 31 y 32. La Fig. 30 muestra la distribución del agua dulce más representativa del acuífero Puelche, un agua poco mineralizada pero modificada ya por intercambio respecto al agua de recarga, como la 4P. La distribución de las contribuciones de esta agua al conjunto de las muestras del Puelche es muy parecida a la obtenida para el agua fuente dulce concentrada por evaporación en el modelo que considera cuatro aguas fuente y un solo sistema acuífero (Fig. 26b). Esto era esperable, ya que la segunda agua fuente considerada en la Fig. 26b es un agua dulce (25P) cuya composición se diferencia muy poco del extremo dulce considerado aquí (4F).

La Fig. 31 sugiere que el agua fuente salina de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  localizada en cuenca alta contribuye no únicamente a los sondeos 2P, 30P, 12P, 17P y 18P, sino a la mayoría de sondeos de cuenca alta y, en menor medida, también a varios sondeos de cuenca media y cuenca baja. Los resultados que se observan en cuenca alta son cualitativamente y cuantitativamente comparables a los que muestra la Fig. 27b, pero los resultados de cuenca media y baja son algo diferentes. En realidad los datos de la Fig. 31 deben ser interpretados en términos no sólo de mezcla sino de procesos: dado que el agua fuente 17P se caracteriza por tener un contenido elevado de Cl pero también de  $\text{SO}_4$ , y que muchas de las aguas del acuífero Puelche tienen  $\text{SO}_4$  procedente de alguna (o varias) fuente litológica aún no localizada, es posible que la contribución de la fuente 17P a los sondeos de cuenca media y baja sea aparente, y que la Fig. 31 represente en realidad la ocurrencia de procesos que incorporan  $\text{SO}_4$  al agua desde esas fuentes en esas zonas del acuífero. En cualquier caso, se trata de algo que se debe estudiar más.

La Fig. 32 muestra que el agua fuente salada de tipo Cl-Na localizada en cuenca baja contribuye a la mayoría de los sondeos de esa zona de la cuenca. Los resultados son muy similares cualitativamente y cuantitativamente a los de la Fig. 27a.



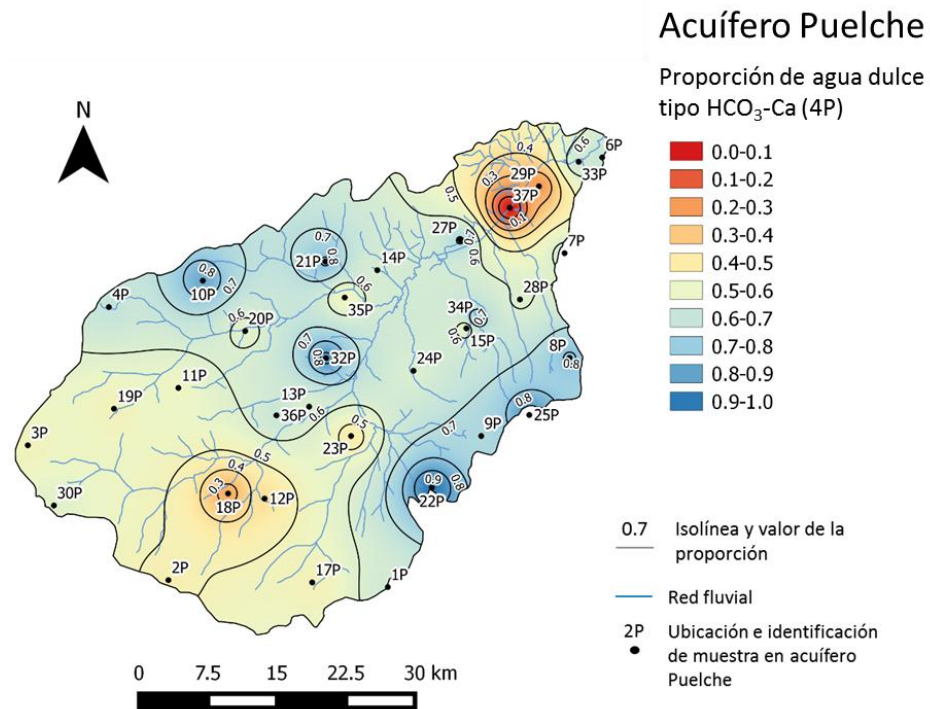


Fig. 30. Distribución de la proporción de agua dulce de tipo 4P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX.

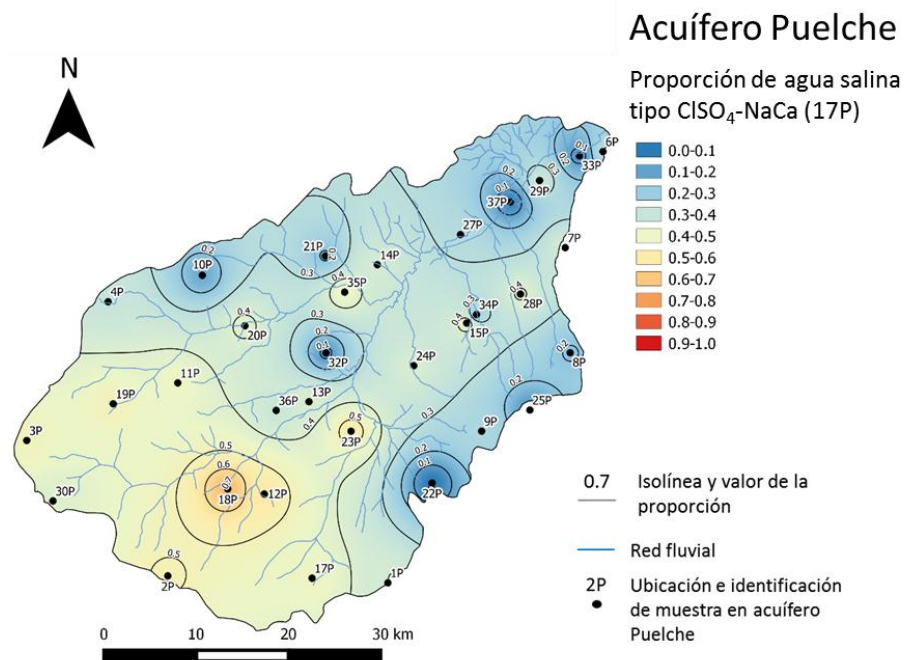


Fig. 31. Distribución de la proporción de agua salina de tipo 17P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX.

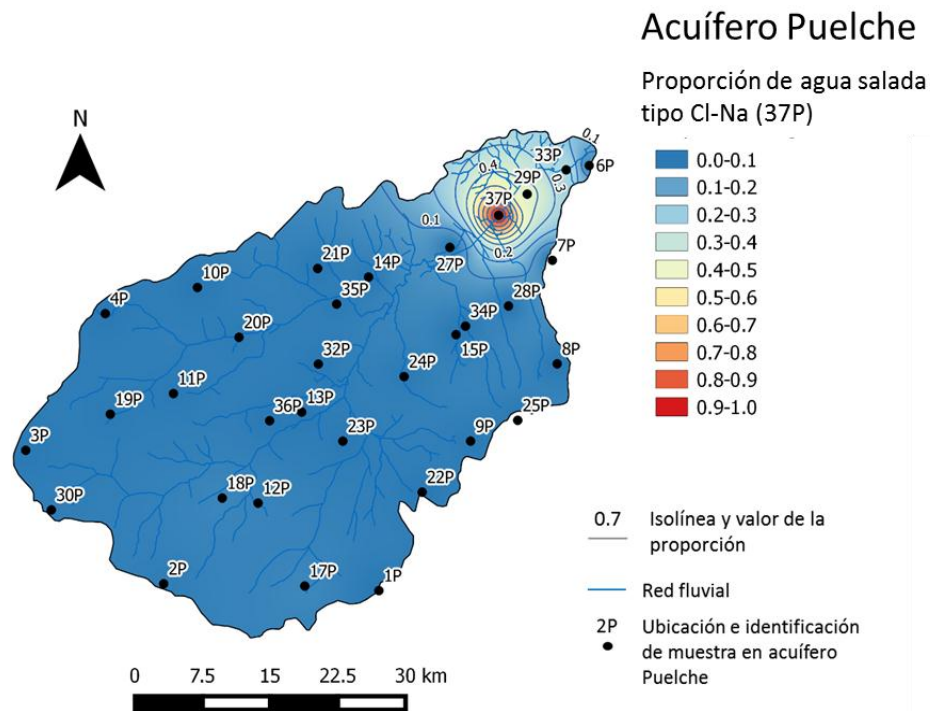


Fig. 32. Distribución de la proporción de agua dulce salada de tipo 37P en el acuífero Puelche a partir de los cálculos realizados con MIX.

#### 4.2.4.3. Comparación de los dos modelos de mezcla

Comparando los resultados del cálculo de proporciones de mezcla en los dos modelos conceptuales evaluados: 1) considerando cuatro aguas fuente y la posibilidad de que exista mezcla por flujos verticales entre ambos acuíferos (Apartado 4.2.4.1) y 2) considerando solamente tres aguas fuente y mezcla solamente por flujos horizontales dentro de cada acuífero (Apartado 4.2.4.2), se observa que los resultados de ambos modelos son muy similares cualitativamente y, para algunas fuentes, también cuantitativamente. Esto se atribuye a dos motivos principales:

- 1) La composición de las aguas de ambos acuíferos es muy parecida. Los tipos químicos más abundantes ( $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$ ) son los mismos en los dos acuíferos, los valores de CE son comparables, aunque en ciertas zonas del acuífero Puelche son algo mayores, y la distribución espacial de los tipos químicos y de la salinidad es en líneas generales la misma para ambos acuíferos.
- 2) Las composiciones de las aguas extremo consideradas en los dos modelos/ejercicios de cuantificación de proporciones de mezcla son prácticamente las mismas en ambos ejercicios y las diferencias de composición entre las aguas dulces y las salinas son muy grandes, de modo que las contribuciones de unas y otras varían poco entre ambos ejercicios. Además, la cuarta agua fuente considerada en el modelo que considera la ocurrencia de mezclas en un solo sistema acuífero solo se diferencia de la otra fuente dulce en un ligero enriquecimiento isotópico. Esto no afecta prácticamente (solo de forma muy leve) a la mineralización de las aguas, por lo que el agua fuente dulce elegida para el modelo que considera la ocurrencia de mezclas en cada acuífero por separado representa razonablemente al agua dulce en general de ambos acuíferos.



No obstante lo anterior, es importante destacar que la identificación de dos extremos dulces cuya diferencia es un leve enriquecimiento isotópico y un pequeño incremento de la mineralización total por evaporación realizada con EMMA es un logro significativo que no se podría haber realizado con otros métodos. La trascendencia de la identificación de esas dos aguas dulces estriba en que puede ayudar, entre otras utilidades, a conocer los mecanismos de recarga en distintas zonas de la cuenca, a mejorar la cuantificación de la recarga al acuífero Superior y su distribución regional y a cuantificar la transferencia de agua entre ambos acuíferos en distintas zonas de la CMR.

## 5. MODELO CONCEPTUAL SOBRE EL ORIGEN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA

A partir del trabajo descrito en los apartados anteriores se ha propuesto el siguiente modelo conceptual para explicar el origen y las características de la composición química del agua subterránea del sistema acuífero estudiado en lo relativo a los componentes mayoritarios:

- **Acuífero Superior:** En la mayor parte de su extensión las aguas son dulces (CE entre 0.6 y 1.5 mS/cm) y de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . Estas aguas serían resultado principalmente de la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de minerales carbonatados y el intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución durante la infiltración del agua de lluvia y después de la misma. Algunas aguas de los bordes de la CMR son algo menos mineralizadas que las de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  y  $\text{HCO}_3\text{-MgCa}$ , y su composición se atribuye a la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de minerales carbonatados sin o con poco intercambio catiónico. Serían aguas con muy poco tiempo de residencia en el acuífero, quizás recargadas por mecanismos de flujo preferente en zonas del acuífero o en sondeos donde las condiciones son adecuadas para los flujos muy rápidos, y/o donde la proporción de arcilla en los sedimentos es menor.

En cuenca alta, y de forma puntual, hay algunas aguas de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{-NaCa}$  (por ejemplo la muestra 12F) cuyo origen se atribuye a la mezcla del agua de recarga local con agua más salina y de procedencia más profunda.

En cuenca baja hay agua salinas de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$ , cuya composición se atribuye a la mezcla del agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua salina de origen marino contenida en los sedimentos Postpampeanos del entorno cercano al cauce y a la costa del Río de la Plata. Esta agua de origen marino es congénita. La muestra más salina estudiada procede del sondeo 29F. Tiene una conductividad eléctrica de 8.5 mS/cm y su contenido de Cl corresponde a aproximadamente a un 11 % de agua de mar estándar (19000 mg/L de Cl) y un 89 % del agua más agua dulce encontrada en el acuífero Superior (5 mg/L de Cl). La mezcla de agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua de mar en cuenca baja iría acompañada de los procesos hidrogeoquímicos que se deducen y evalúan en el Apartado 6.2.

- **Acuífero Puelche:** En la parte central de la CMR las aguas son dulces, con mineralización ligeramente mayor a la del agua del acuífero Superior en esa misma zona (CE entre 0.8 y 4 mS/cm) y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . El aumento de mineralización se debe principalmente al  $\text{SO}_4$ , que es el único componente mayoritario cuyo contenido en esta zona de la cuenca es mayor en el acuífero Puelche que en el acuífero Superior. El origen de la composición del agua del Puelche en cuenca media se atribuye principalmente a la transferencia vertical de agua desde el acuífero Superior y a la disolución de minerales con azufre durante el tránsito por los sedimentos finos del acuífero que hay a techo del acuífero Puelche. Dichos minerales podrían ser yeso y sulfuros metálicos, y posiblemente ambos. Esta hipótesis es coherente con el hecho de que en esta zona los gradientes hidráulicos verticales descendentes son mayores que los horizontales.

En cuenca alta las aguas son salinas y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{HCO}_3\text{Cl-NaCa}$ . Los contenidos de Cl y Na son mayores en las muestras procedentes de sondeos con

filtro en la base del Puelche que en las procedentes de sondeos con filtro en el techo del acuífero, por lo que el origen de la salinidad en ellos se atribuye a la Fm. Paraná.

En cuenca baja las aguas del acuífero Puelche son salinas y saladas y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$ . Su composición se atribuye a la mezcla del agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua salina de origen marino contenida en la franja costera de la Fm. Puelche la cual procede de intrusiones marinas holocenas. El hecho de que en esta zona los gradientes hidráulicos sean favorables al flujo vertical ascendente hace que no se pueda descartar contribución de agua de origen también de origen marino desde la Fm. Paraná, pero esta contribución no es necesaria para explicar la composición de las aguas. La muestra más salina encontrada procede del sondeo 37P, cuyos valores de CE (50.37 mS/cm) y contenido de Cl (19210 mg/L) son similares a los del agua de mar estándar. La mezcla de agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua salada de origen marino iría acompañada de los procesos hidrogeoquímicos que se deducen y evalúan en el Apartado 6.2.

En síntesis, **los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero Superior son:** la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico, y posiblemente también de la materia orgánica de los sedimentos Postpampeanos de cuenca baja, la disolución y/o precipitación de minerales carbonatados y el intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución. **El principal proceso físico** es la mezcla con agua salina de origen marino en cuenca baja. Esta mezcla va acompañada de los procesos hidrogeoquímicos que se deducen en el Apartado 6.2, entre los cuales los más probables, por frecuentes en este tipo de medios, son la reducción de sulfatos, el intercambio catiónico, la disolución o precipitación de carbonatos y posiblemente de yeso y sulfuros metálicos.

**Los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero Puelche son:** el intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución, la disolución minerales de azufre tales como yeso y/o sulfuros metálicos (cuya presencia se debe aún confirmar) en ciertas zonas del acuífero (principalmente en cuenca alta y cuenca media) y la disolución o precipitación de minerales carbonatados. **El principal proceso físico** es la mezcla con agua salina de origen marino de distintas edades y procedencias y en distintas zonas de la cuenca: agua de la Fm. Paraná en cuenca alta y agua de transgresiones marinas holocenas en cuenca baja. Esta mezcla irá acompañada de los procesos hidrogeoquímicos que se deducen en el Apartado 6.2 y se mencionan en el párrafo anterior para el acuífero Superior. Todas las muestras salinas del acuífero Puelche en cuenca baja tienen contenidos de  $\text{CO}_2$  altos, coherentes con la descomposición de materia orgánica, la cual abunda en los sedimentos suprayacentes a la Fm. Puelche.

La existencia de procesos de disolución de sílice amorfa y de minerales silicatados no se ha evaluado por no disponer de datos de Al y  $\text{SiO}_2$  en las muestras estudiadas en el momento de hacer el trabajo. A la vista del estudio realizado y de otros estudios llevados a cabo en otras zonas del acuífero Superior, se puede prever que la contribución de esos procesos a la composición química de las aguas subterráneas en relación con los componentes mayoritarios (a excepción de la sílice) es mucho menos relevante cuantitativamente que la de los procesos que involucran al  $\text{CO}_2$ , los minerales carbonatados, el intercambio catiónico y la mezcla con aguas salinas de origen marino. No obstante, el papel de la disolución incongruente de silicatos puede ser muy relevante en el control de los contenidos de componentes traza y también en la neoformación de arcillas tales como montmorillonita e illita, las cuales contribuyen a la capacidad del intercambio catiónico del sistema (Logan et al., 1999; Zabala et al., 2014 y 2015).



## 6. VERIFICACIÓN DEL MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEPTUAL MEDIANTE MODELACIÓN NUMÉRICA

La factibilidad termodinámica de los procesos hidrogeoquímicos del modelo conceptual y el papel de las mezclas con agua de origen marino en la composición química de las aguas se han verificado mediante modelación hidrogeoquímica con PHREEQC. A continuación se describen dos modelos cuyo objetivo ha sido verificar los dos conjuntos de procesos más relevantes en el conjunto del sistema acuífero estudiado: 1) la generación del agua dulce más típica de ambos acuíferos, que es de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , y 2) la mezcla de agua de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  con agua salada de tipo  $\text{Cl-Na}$  y origen marino. Los detalles de ambos modelos son:

- **Modelo 1 (M1):** Transformación de agua dulce de recarga muy reciente, poco evolucionada químicamente y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , en el tipo de agua dulce más común en ambos acuíferos: agua también dulce pero algo más mineralizada y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . Este modelo representa la primera transformación relevante de la composición química del agua subterránea del SACMR, y de forma natural cabe esperar que solo ocurra en el acuífero Superior, que es el que recibe la recarga de la lluvia y el riego.
- **Modelo 2 (M2):** Mezcla entre un agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , representativa de cualquiera de los dos acuíferos, con agua salada de tipo  $\text{Cl-Na}$ , también representativa del agua de origen marino emplazada en los sedimentos de cuenca baja de los dos acuíferos. Como se ve más adelante, la mezcla, que en principio es un proceso puramente físico, induce procesos de intercambio catiónico y de disolución/precipitación mineral que hacen que las aguas mezcla tengan una composición algo distinta a la esperable. Aunque este modelo representa uno de los cambios principales de la composición química a escala regional de cualquiera de los dos acuíferos, a efectos ilustrativos se ha simulado con muestras del acuífero Puelche.

### 6.1. MODELO 1: TRANSFORMACIÓN DE AGUA DULCE POCO MINERALIZADA Y DE TIPO $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ EN AGUA DULCE MÁS MINERALIZADA Y DE TIPO $\text{HCO}_3\text{-Na}$

En algunas zonas del acuífero Superior el agua subterránea que se recarga rápidamente y a través de sedimentos loésicos es de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  debido a la disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y de calcita durante el tránsito del agua de lluvia y riego por la zona no saturada. La abundancia de pastos y de tosca hace que estos dos procesos sean prácticamente ubicuos en la CMR. Si la recarga no es tan rápida, el tipo químico resultante es  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  ya que, además de los dos procesos mencionados, ocurre intercambio catiónico que libera  $\text{Na}$  al agua y extrae  $\text{Ca}$  y  $\text{Mg}$ , pero este proceso es un poco más lento que los otros. Por tanto, el intercambio puede hacer que el  $\text{Na}$  sea el catión más abundante bien durante la recarga bien durante el flujo por la zona saturada.

Como no se conoce aún la composición química del agua de lluvia en la CMR, no es posible hacer simulaciones cuantitativamente realistas respecto a los procesos que ocurren durante la recarga. Por ello, la ocurrencia de estos procesos y el papel relativo de cada uno en la generación de aguas dulces de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  se ha modelado en la zona saturada. Los pasos de la modelación han sido los siguientes:

1. Se han elegido dos muestras del acuífero Superior, una representativa de un agua HCO<sub>3</sub>-Ca (la **16F**) y la otra representativa de un agua HCO<sub>3</sub>-Na (la **35F**), y se ha realizado un balance de masas entre las composiciones químicas de ambas aguas. A continuación se ha calculado un conjunto de reacciones plausibles para explicar las diferencias de composición entre las dos aguas teniendo en cuenta los gases y minerales reactantes más relevantes que hay en el acuífero y que pueden explicar las diferencias calculadas.

Este paso equivale a realizar una modelación inversa con PHREEQC, pero se ha optado por hacerlo con una hoja de cálculo debido a que el sistema a modelar es muy sencillo y se puede resolver en muy poco tiempo por dos motivos: a) tiene pocas fases reactantes y b) a tratarse de aguas poco mineralizadas es razonable suponer que las concentraciones medidas de cada especie química son actividades termodinámicas. Además, a causa de las pequeñas diferencias de concentración entre ambas muestras, los cálculos del código PHREEQC no convergen ni siquiera especificando incertidumbres no realistas.

2. Se ha simulado con PHREEQC la composición teórica que debería tener un agua que fuese resultado de poner el agua 16F en contacto con los gases y minerales considerados en el paso anterior hasta alcanzar la concentración de CO<sub>2</sub> y los índices de saturación de calcita y dolomita que tiene la muestra 35F (calculados previamente con PHREEQC).

### 6.1.1. Balance de masas entre las aguas 35F (agua final) y 16F (agua inicial)

En la Tabla 3 se muestran las composiciones químicas de las aguas 16F y 35F y el balance de masas de los componentes mayoritarios más relevantes (Ca, HCO<sub>3</sub>, Mg y Na), junto con algunas características químicas de interés para el modelo conceptual. El balance de masas indica que al aumentar el tiempo de permanencia del agua en el acuífero aumentan los contenidos de Na y de HCO<sub>3</sub> y los valores de pH y de los índices de saturación de calcita y dolomita, que aun estando cerca del equilibrio en ambas aguas, son algo mayores en el agua final (35F). Por otro lado disminuyen los contenidos de Ca, Mg y CO<sub>2</sub>.

Tabla 3. Composición química medida de las muestras 16F y 35F y balance de masas de Ca, HCO<sub>3</sub>, Mg y Na entre ambas aguas.

	pH	T (°C)	Ca mmol/L	HCO <sub>3</sub> mmol/L	Mg mmol/L	Na mmol/L	log P <sub>CO2</sub> atm	IS Calcita	IS Dolomita
Agua HCO <sub>3</sub> -Ca (16F)	6.72	22.1	1.71	6.10	0.94	0.65	- 1.28	-0.35	-1.02
Agua HCO <sub>3</sub> -Na (35F)	7.54	19.8	0.513	13.2	0.40	15.87	- 1.78	0.01	-0.01
<b>Balance 35F – 16F</b>			-1.20	7.08	-0.54	15.22			

La hipótesis más sencilla y probable para explicar estos cambios es que el intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución hace disminuir los contenidos de estos dos cationes en solución, lo que induce la disolución de calcita y dolomita. El aumento del contenido de HCO<sub>3</sub> y la disminución del contenido de iones H (aumento del pH) en el agua final sugieren que el HCO<sub>3</sub> procede principalmente de la asociación de H con el CO<sub>3</sub> resultante de la disolución de minerales carbonatados. Por otro lado, los valores



elevados de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  indican que ambas aguas tienen contribución de  $\text{CO}_2$  edáfico, algo mayor en el caso del agua del sondeo 35F. Por tanto, en el caso de del  $\text{CO}_2$  el origen del mismo en cada muestra parece ser principalmente la recarga local en el entorno donde está cada sondeo.

En resumen, los principales procesos responsables de los cambios de composición entre las aguas 16F y 35F parecen ser la disolución de  $\text{CO}_2$ , la interacción con calcita, dolomita y el intercambio catiónico de Na por Ca y Mg. Para tener una estimación de las cantidades de masa que estos procesos transfieren entre las fases líquida, sólida (incluyendo las superficies de los sustratos intercambiadores) y gaseosa ( $\text{CO}_2$  edáfico) se han planteado dos posibles conjuntos de reacciones que pueden justificar los balances de masas de la Tabla 2: un modelo considera todas las fases reactantes mencionadas (Modelo 1a) y otro considera que no hay dolomita (Modelo 1b). Las reacciones que justifican cada uno de estos modelos y las cantidades de masa transferida son:

- **Modelo 1a**

$$\Delta Ca = -1.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = a \text{CaCO}_3 + b \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + c \text{Na}_2\text{X} / \text{Ca}$$

$$\Delta Mg = -0.54 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = b \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + d \text{Na}_2\text{X} / \text{Mg}$$

$$\Delta \text{HCO}_3 = 7.08 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = a \text{CaCO}_3 + 2b \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + e \text{CO}_2$$

$$\Delta Na = 15.22 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 2c \text{Na}_2\text{X} / \text{Ca} + 2d \text{Na}_2\text{X} / \text{Mg}$$

Donde:

- $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  y  $e$  son los coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución/precipitación/reducción/intercambio del agua con minerales y gases.
- $\text{CaCO}_3$ : calcita
- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ : dolomita
- $\text{Na}_2\text{X} / \text{Ca}$ : intercambio de 2 mol de Na adsorbido por 1 mol de Ca en solución.
- $\text{Na}_2\text{X} / \text{Mg}$ : intercambio de 2 mol de Na adsorbido por 1 mol de Mg en solución.
- $\text{CO}_2$ : anhídrido carbónico edáfico.

Para resolver este conjunto de ecuaciones es necesario realizar algunas hipótesis. Como no se conoce si el Na adsorbido en las superficies de las arcillas del acuífero Puelche tiene preferencia por el Ca o el Mg en solución para intercambiarse con ellos, en principio se supondrá que el Na se intercambia en igual proporción con Ca y con Mg. En ese caso, los valores de los coeficientes  $c$  y  $d$  serían:

$$c = d = \frac{15.22}{4} = 3.80 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de Ca y } 3.80 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de Mg salen del agua por}$$

intercambio con  $15.22 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  de Na

Las cantidades de calcita (a) y dolomita (b) disueltas o precipitadas serían:

$$b = -0.54 + 3.80 = 3.26 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de dolomita se disolverían}$$

$$a = -1.2 + 3.80 - 3.26 = -0.66 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de calcita precipitarían}$$

Y la cantidad de CO<sub>2</sub> edáfico (e) disuelto sería:

$$e = 7.08 + 0.66 - 2(3.26) = 1.22 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de CO}_2 \text{ se disolverían}$$

• **Modelo 1b:**

$$\Delta Ca = -1.2 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = a \text{ CaCO}_3 + b \text{ Na}_2 \text{ X} / \text{Ca}$$

$$\Delta Mg = -0.54 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = c \text{ Na}_2 \text{ X} / \text{Mg}$$

$$\Delta HCO_3 = 7.08 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = a \text{ CaCO}_3 + d \text{ CO}_2$$

$$\Delta Na = 15.22 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} = 2b \text{ Na}_2 \text{ X} / \text{Ca} + 2c \text{ Na}_2 \text{ X} / \text{Mg}$$

En este modelo la cantidad de Na que se intercambia con Ca y con Mg está fijada por la cantidad de Mg que el agua 35F ha perdido respecto al agua 16F:

$$c = 0.54 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de Mg disminuirían por intercambio con } 1.08 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de Na}$$

$$b = 15.22 - 1.08 = 14.14 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de Na se incorporarían al agua por}$$

intercambio con  $7.07 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$  de Ca

$$a = -1.2 + 7.07 = 5.87 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de calcita se disolverían}$$

$$d = 7.08 - 5.87 = 1.21 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \text{ de CO}_2 \text{ se disolverían}$$

En la Tabla 4 se comparan los resultados de ambos modelos. Se observa que hay dos aspectos que controlan notablemente los resultados: i) la existencia o no de disolución de dolomita y ii) la existencia y el valor de la selectividad en el intercambio de Na adsorbido con Ca respecto a Mg. Si en los sedimentos del acuífero Superior en la CMR hubiera dolomita, la

disolución de este mineral posiblemente induciría la precipitación de calcita. Si no ocurriese disolución de dolomita, posiblemente la demanda de Ca en solución para el intercambio con Na induciría la disolución de calcita. No obstante, que la calcita se disuelva o precipite depende también del grado de preferencia del Na por Ca y por Mg en las reacciones de intercambio, aspecto que se desconoce en los sedimentos de la CMR. Mejorar el conocimiento de estos aspectos requiere información empírica no disponible por el momento.

Tabla 4. Resultados de los modelos 1a y 1b para explicar los balances de masa entre las muestras 35F y 16F. Los valores negativos indican precipitación mineral o adsorción; los valores positivos indican disolución de gases y minerales y desadsorción.

	CaCO <sub>3</sub> (mmol/L)	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mmol/L)	Na (mmol/L)	Ca (mmol/L)	Mg (mmol/L)	CO <sub>2</sub> (mmol/L)
<b>Modelo 1a</b>	-0.66	3.26	15.22	-3.80	-3.80	1.22
<b>Modelo 1b</b>	5.87	---	15.22	-7.07	-0.54	1.21

### 6.1.2. Simulación de la composición del agua 35F a partir del agua 16F con PHREEQC

Para comprobar si los conjuntos de reacciones propuestos en los modelos 1a y 1b son factibles desde el punto de vista termodinámico, se ha simulado la composición que debería tener en teoría el agua 35F si fuese resultado de cada uno de esos modelos. La composición de las aguas teóricas resultantes se muestra en la Tabla 5 como Modelo 1c y Modelo 1d, respectivamente. El Modelo 1c ha consistido en poner el agua 16F en contacto con CO<sub>2</sub>, calcita, dolomita y los intercambiadores NaX, CaX<sub>0.5</sub> y MgX<sub>0.5</sub> predefinidos en la base de datos phreeqc.dat del programa PHREEQC. Se han impuesto las siguientes reacciones: disolución de CO<sub>2</sub>; desorción de Na y adsorción de Ca y Mg. Además se han fijado los valores del índice de saturación de calcita y de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en las cifras calculadas previamente con PHREEQC para el agua 35F real. Para la modelación del intercambio se han usado los valores de los coeficientes de selectividad que el programa PHREEQC tiene por defecto. El Modelo 1d difiere del 1c en que no hay interacción con dolomita.

Como se observa en la Tabla 5, ambos conjuntos de reacciones generan aguas razonablemente similares al agua 35F real, pero el modelo que no contempla la interacción del agua con dolomita (Modelo 1d) produce un agua con un contenido de Mg mucho más cercano al real que el modelo que sí la contempla (Modelo 1c). Además, el Modelo 1c genera un agua con un índice de saturación de dolomita mucho menor del real, dando un agua claramente subsaturada en dolomita cuando el agua 35F real está prácticamente en equilibrio con ese mineral. Esto indica que la interacción con dolomita no es un proceso relevante, y ni siquiera necesario, en la evolución hidroquímica del agua de recarga reciente en el acuífero Superior. No obstante, hay que tener en cuenta que estos resultados pueden estar influidos por los valores de los coeficientes de las reacciones de intercambio de Na con Ca y con Mg, cuyos valores reales se desconocen.

En resumen, los resultados de la modelación indican que para pasar de un agua de tipo HCO<sub>3</sub>-Ca a un agua HCO<sub>3</sub>-Na en el acuífero Superior de la CMR basta con que ocurran los siguientes procesos: disolución de CO<sub>2</sub> edáfico y de calcita (que abunda en las capas de tosca), e intercambio catiónico de Na adsorbido sobre la superficie de minerales de arcilla, óxidos metálicos y materia orgánica, con Ca y Mg disueltos en el agua.

Tabla 5. Composición química real de la muestra 35F y composición teórica simulada mediante PHREEQC según los modelos 1c y 1d.

	pH	Ca (mmol/L)	HCO <sub>3</sub> (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Na (mmol/L)	log P <sub>CO2</sub> (atm)	IS Calcita	IS Dolomita
Agua 35F real	7.54	51.3	13.2	39.9	15.9	-1.70	0.10	-0.01
Agua 35F teórica según Modelo 1c	7.50	41.6	11.5	0.08	10.3	-1.70	0.10	-0.58
Agua 35F teórica según Modelo 1d	7.54	36.6	12.5	40.0	10.8	-1.70	0.10	-

## 6.2. MODELO 2: MEZCLA DE UN AGUA DULCE DE TIPO HCO<sub>3</sub>-Na CON AGUA SALINA DE TIPO Cl-Na

Como se ha dicho antes, el objetivo de este modelo es identificar uno o más conjuntos de procesos (o modelos hidrogeoquímicos conceptuales) plausibles y capaces de explicar la transformación de las aguas dulces más abundantes en los acuíferos Superior y Puelche, que son de tipo HCO<sub>3</sub>-Na, en aguas salinas de tipo Cl-Na por mezcla con aguas saladas de origen marino, las cuales están presentes también en ambos acuíferos. Aunque los procesos esperables son los mismos, el estudio se ha realizado con muestras del acuífero Puelche. Se ha seguido un procedimiento algo similar al del Modelo 1, pero en este caso se ha trabajado con tres muestras:

1. Se han identificado dos aguas representativas de las aguas extremo dulce (muestra **3P**) y salado (muestra **37P**) y un agua representativa de una mezcla clara entre esas dos aguas extremos (muestra **33P**). En la Fig. 33 se puede ver que en el acuífero Puelche hay aguas de tipo HCO<sub>3</sub>-Na menos mineralizadas que la muestra 3P elegida como fuente o extremo dulce, por ejemplo a muestras 8P, entre otras. La principal diferencia entre las muestras 8P y 3P es que esta ha incorporado bastante SO<sub>4</sub>, además de un poco de Na y HCO<sub>3</sub>. En realidad la muestra 3P es más representativa que la 8P de la mayoría de las aguas dulces del acuífero Puelche, las cuales incorporan SO<sub>4</sub> durante el tránsito del agua del acuífero Superior al Pampeano según se ha estudiado en el Apartado 4.2.2.2. Debido que dicho proceso no tiene relación con la mezcla con agua salada, y a que según la Fig. 33 las aguas dulces del acuífero Puelche que se mezclan con agua salada son del tipo de la 3P, se ha elegido esta última como representante del extremo dulce.

Al usar la composición del agua 37P se ha utilizado el valor de concentración de Na corregido en la fase de evaluación de la calidad de los datos. Como se ha dicho antes en este informe, el valor reportado por el laboratorio (2404 mg/L) era anómalo y producía un error de balance iónico de -58 %. Tras asignarle un valor más realista (10000 mg/L) el error disminuyó a 7.3 %.

2. Dado que la mezcla es un proceso físico que suele inducir procesos hidrogeoquímicos, se ha estudiado qué reacciones pueden estar acompañando a la mezcla y qué cantidades de masa de los solutos mayoritarios se pueden estar transfiriendo entre las fases líquida y sólida a causa de esos procesos. Para ello, con

el código PHREEQC se ha calculado la composición química teórica de un agua mezcla cuyas proporciones de agua dulce y salada fuesen las que tiene la muestra 33P, pero sin que esa composición esté afectada por reacciones químicas.

Para calcular la composición del agua 33P teórica se ha estimado primero la proporción del agua dulce 3P y del agua salada 37P que hay en el agua mezcla real 33P. Para ello se ha realizado un balance de masas de Cl entre las tres muestras, aceptando que las únicas fuentes de Cl para la muestra 33P son las otras dos.

- Suponiendo que la muestra 33P es el resultado final de un conjunto de procesos hidrogeoquímicos adicionales a la mezcla, se ha realizado un balance de masas entre las aguas "33P real" y "33P teórica" calculada con PHREEQC para tener una idea de las modificaciones ocurridas como consecuencia de esos procesos. A partir del conocimiento que se tiene de la mineralogía del acuífero Puelche se han propuesto conjuntos de reacciones que pueden justificar el balance de masas calculado entre ambas aguas y se han calculado las cantidades de masa transferidas entre las fases líquida y sólida.

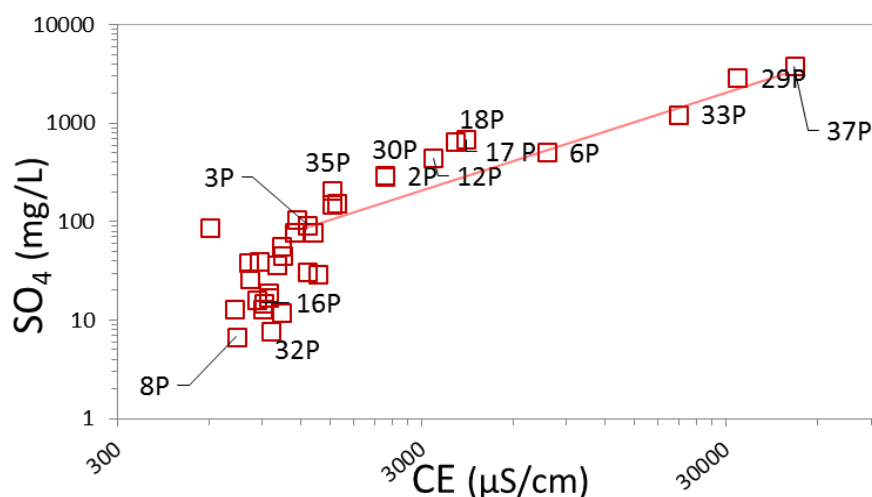


Fig. 33. Relación entre la concentración de sulfato y la conductividad eléctrica en el acuífero Puelche.

### 6.2.1. Cálculo de la proporción de agua dulce y salada en el agua mezcla 33P real

El balance de masa de Cl en el agua 33P real es:

$$Cl_{33P} = xCl_{37P} + (1 - x)Cl_{3P}$$

$$x = \frac{Cl_{33P} - Cl_{3P}}{Cl_{37P} - Cl_{3P}}$$

Donde

x: proporción de agua salada en el agua mezcla 33P  
 (1-x): proporción de agua dulce en el agua mezcla 33P

Sustituyendo valores se obtiene:

$$x = 0.343$$

$$(1 - x) = 0.657$$

### 6.2.2. Simulación de la composición del agua mezcla 33P teórica

Con las proporciones de mezcla estimadas en el Apartado 6.2.2.1 se ha calculado, mediante el código PHREEQC, la composición teórica que debería tener un agua que fuese una mezcla de las aguas dulce (3P) y salada (37P) en esas proporciones y que no estuviese modificada por reacciones químicas. Dicha composición es el agua MTSL de la Tabla 6. Para calcular la composición del agua MTSL no se ha impuesto ningún tipo de restricción termodinámica. La diferencia entre la composición del agua 33P real (MR en Tabla 6) y la del agua mezcla 33P teórica (MR – MTSL) informa de las posibles reacciones que afectan a las aguas mezcla reales en el acuífero. El significado de la columna MTCL se explica más adelante.

Tabla 6. Características químicas de las aguas extremo 3P y 37P, del agua mezcla real 33P y del agua mezcla teórica 33P, y balance de masas entre las aguas 33P real y 33P teórica.

	AD	AS	MR	MTSL	MTCL	MR – MTSL
	Agua dulce 3P	Agua salada 37P	Mezcla real 33P	Mezcla teórica sin limitaciones	Mezcla teórica con limitaciones*	
pH	7.14	6.23	6.63	6.73	6.53	
T (° C)	19.2	20.1	20.55			
Cl (mmol/L)	0.39	541.89	186.21	186.10	186.10	
SO <sub>4</sub> (mmol/L)	0.97	39.48	12.81	14.18	8.88	-1.37
HCO <sub>3</sub> (mmol/L)	12.19	8.03	12.56	14.30	7.65	-1.74
Na (mmol/L)	12.13	434.78	186.48	157.10	157.10	29.38
K (mmol/L)	0.36	3.50	2.63	1.44	1.44	1.20
Ca (mmol/L)	0.99	43.88	10.48	15.70	16.01	-5.23
Mg (mmol/L)	0.56	74.90	11.36	26.06	17.47	-14.70
IS Calcita	-0.30	-0.13	-0.21	0.26	-0.21	
IS Dolomita	-0.79	0.09	-0.3	0.83	-0.3	
IS Yeso	-1.94	0.05	-0.61	-0.47	-0.61	
log P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (atm)	-1.62	-0.86	-1.22	-1.10	-1.22	

\* Se imponen los valores de IS y log PCO<sub>2</sub> del agua 33P real

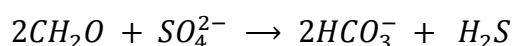


### 6.2.3. Balance de masas entre las aguas MR (33P real, o agua final) y MTSL (33P teórica sin limitaciones termodinámicas, o agua inicial)

El balance de masas entre las aguas MR y MTSL muestra que la mezcla real tiene menos  $SO_4$ ,  $HCO_3$ , Ca y Mg que la mezcla teórica, algo más de K y bastante más Na. Conociendo los minerales y gases reactantes que hay en el acuífero Puelche se podría plantear uno (o varios) conjuntos de reacciones cuyo resultado neto conjunto justificasen las diferencias de composición entre las dos aguas.

Aunque aún no se dispone de información mineralógica local, la información obtenida de la literatura científica indica que en el acuífero Puelche hay arcillas y limos con capacidad de intercambio y, además, posiblemente con materia orgánica sinsedimentaria (lo cual es coherente con las elevadas presiones parciales de  $CO_2$  en las aguas 33P y 37P). Además, puesto que se trata de un acuífero semiconfinado es probable que haya condiciones reductoras, si no generalizadas sí locales. Con esta información se puede presuponer que las reacciones más probables para explicar las diferencias de composición entre las aguas MR y MTSL son:

- Intercambio catiónico con liberación de Na y adsorción de Ca y Mg.
- Disolución o precipitación de calcita ( $CaCO_3$ ) y dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ).
- Disolución de  $CO_2$  (procedente de la descomposición de materia orgánica).
- Reducción de  $SO_4$ , posiblemente con precipitación de sulfuros metálicos. La reducción de  $SO_4$  a expensas de materia orgánica de los sedimentos ocurriría de acuerdo con la siguiente reacción sintética:



La estequiometría indica que por cada mol de  $SO_4$  que se reduce se generan 2 moles de  $HCO_3$ . En realidad esta reacción es el resultado neto de varias otras en las cuales se genera  $CO_2$ , el cual se combina con iones de hidrógeno para generar  $HCO_3$ . En medios sedimentarios marinos, estuarinos y lagunares recientes es muy frecuente que la mayor parte del sulfhídrico ( $H_2S$ ) reaccione con óxidos de Fe y forme sulfuros minerales tales como FeS y  $FeS_2$  (pirita y marcasita) (Appelo y Postma, 1993).

No se ha considerado la posible precipitación de yeso debido a que el agua MR (33P real) está ligeramente subsaturada en este mineral, pero no es descartable que el agua mezcla teórica estuviese sobresaturada en yeso. Este aspecto se estudia más adelante mediante la modelación de reacciones con PHREEQC.

Para tener una idea de las cantidades de masa que estos procesos pueden transferir entre las fases líquida, sólida (incluyendo las superficies de los sustratos intercambiadores) y gaseosa ( $CO_2$  de la materia orgánica) se ha planteado un conjunto de reacciones que pueden justificar los balances de masas de cada especie química entre las aguas mezcla real y teórica (columna MR-MTSL de la Tabla 6):

$$\begin{aligned} \Delta SO_4 &= -1.37 \frac{mmol}{L}, \text{ luego en el agua deberían aparecer } 2.74 \text{ mmol/L de } HCO_3 \\ \Delta Ca &= -5.23 \frac{mmol}{L} = a CaCO_3 + b CaMg(CO_3)_2 + c Na_2X / Ca + e K_2X / Ca \\ \Delta Mg &= -14.70 \frac{mmol}{L} = b CaMg(CO_3)_2 + d Na_2X / Mg + f K_2X / Mg \end{aligned}$$

$$\Delta Na = 29.38 \frac{\text{mmol}}{L} = 2c \text{ Na}_2\text{X} / \text{Ca} + 2d \text{ Na}_2\text{X} / \text{Mg}$$

$$\Delta K = 1.20 \frac{\text{mmol}}{L} = 2e \text{ K}_2\text{X} / \text{Ca} + 2f \text{ K}_2\text{X} / \text{Mg}$$

$$\Delta \text{HCO}_3 = -1.74 \frac{\text{mmol}}{L} = a \text{ CaCO}_3 + 2b \text{ CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2.74 \text{ (reducción SO}_4\text{)}$$

Donde:

- *a*, *b*, *c*, *d*, *e* y *f* son los coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución/precipitación/reducción/intercambio del agua con minerales y gases.
- $\text{CaCO}_3$ : calcita.
- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ : dolomita.
- $\text{Na}_2\text{X} / \text{Ca}$ : intercambio de 2 mol de Na adsorbido por 1 mol de Ca en solución.
- $\text{Na}_2\text{X} / \text{Mg}$ : intercambio de 2 mol de Na adsorbido por 1 mol de Mg en solución.
- $\text{K}_2\text{X} / \text{Ca}$ : intercambio de 2 mol de K adsorbido por 1 mol de Ca en solución.
- $\text{K}_2\text{X} / \text{Mg}$ : intercambio de 2 mol de K adsorbido por 1 mol de Mg en solución.

Para resolver este conjunto de ecuaciones es necesario realizar algunas hipótesis. Como no se conoce si el Na y el K adsorbidos en las superficies de las arcillas del acuífero Puelche tienen preferencia por el Ca o el Mg en solución, en principio se supondrá que el Na y el K se intercambian en igual proporción con Ca y con Mg. En ese caso, los valores de los coeficientes *c*, *d*, *e* y *f* serían:

$$c = d = \frac{29.38}{4} = 7.34 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de Ca y } 7.34 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de Mg saldrían del agua por intercambio con } 29.38 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de Na, que entrarían en la misma}$$

$$e = f = \frac{1.20}{4} = 0.3 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de Ca y } 0.3 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de Mg saldrían del agua por intercambio con } 1.2 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de K, que entrarían en la misma}$$

Las cantidades de calcita (*a*) y dolomita (*b*) transferidas serían:

$$b = -14.70 + 7.34 + 0.3 = -7.06 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de dolomita precipitarían}$$

$$a = -5.23 + 7.06 + 7.34 + 0.3 = 9.47 \frac{\text{mmol}}{L} \text{ de calcita se disolverían}$$

Si se calcula el valor del balance de masas esperable para el  $\text{HCO}_3$  a partir de las masas de calcita, dolomita y sulfato transferidas de la fase líquida a la sólida y se compara con el balance de masa de  $\text{HCO}_3$  entre las aguas MR y MTSL (-1.74 mmol/L; ver columna MR-MTSL en Tabla 6) se observa que son prácticamente el mismo valor:

$$\Delta \text{HCO}_3 \text{ esperable de las masas transferidas de calcita, dolomita y sulfato} = 9.47 (\text{CaCO}_3) - 2 * 7.06 (\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2) + 2.74 (\text{SO}_4) = -1.91 \text{ mmol/L}$$

Esto significa que el modelo conceptual propuesto para explicar las reacciones que modifican las aguas mezcla en el sector de cuenca baja del acuífero Puelche es plausible termodinámicamente y muy probable.

#### 6.2.4. Balance de masas entre las aguas MTSL (33P teórica sin restricciones termodinámicas, o agua inicial) y MTCL (33P teórica con limitaciones termodinámicas, o agua final)

A pesar de la conclusión del modelo anterior, dado que el agua mezcla simulada MTSL está más saturada en calcita y dolomita que el agua mezcla real MR, el modelo conceptual anterior se ha contrastado comparando la composición del agua MTSL con la composición que tendría el agua mezcla teórica si esta estuviese limitada por el mantenimiento del valor de los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso y la concentración de CO<sub>2</sub> del agua 33P real. A esta segunda agua mezcla teórica se ha llamado MTCL en la Tabla 6.

Para mantener el agua MTCL ligeramente subsaturada es necesario que la mezcla de las aguas 3P y 37P en las proporciones calculadas con el agua 33P real vaya acompañada de las siguientes reacciones (que son adicionales a las cuantificadas en el apartado anterior):

- Disolución de 14.2 mmol/L de calcita.
- Precipitación de 8.6 mmol/l de dolomita.
- Precipitación de 5.3 mmol/L de yeso (o bien de sulfuros metálicos; el yeso solo representa un sumidero de SO<sub>4</sub>).
- Consumo de 3.67 mmol/L de CO<sub>2</sub>, que se debe entender como disminución de la cantidad de C en forma de CO<sub>2</sub> por disociación en otras especies del C.

La ocurrencia de estas reacciones no es improbable, pero la composición del agua mezcla resultante (MTCL) se parece menos al agua mezcla real (MR) que la del agua mezcla teórica no limitada termodinámicamente (MTSL) (Fig. 34a). Además, el agua MTCL tiene menos SO<sub>4</sub> y HCO<sub>3</sub> que el agua MR, lo cual es incoherente con el hecho de que para mantener los índices de saturación de dolomita y yeso del agua MR haya sido necesario precipitar dolomita y yeso. Todo esto hace menos confiable la mezcla con limitaciones termodinámicas que la que no las tiene. También significa que los valores de los índices de saturación mineral del agua 33P real, que están calculados con el programa PHREEQC usando los valores de pH, temperatura y alcalinidad medidos en campo, seguramente están algo infravalorados por la incertidumbre instrumental y humana, y que las aguas están algo más saturadas de lo que parece en esos minerales.

La Fig. 34b da pie a una última discusión sobre la parte del modelo conceptual relativo a la precipitación de dolomita. Es probable que la cantidad de dolomita precipitada sea mucho menor de lo estimado en el modelo conceptual resultado más arriba. Esto se apoya en los conocimientos actuales al respecto, que indican que en el medio natural actual la dolomita no precipita a partir de una solución sobresaturada en dicho mineral. Lo que en realidad ocurre es que algunos átomos de Mg se incorporan a la estructura cristalina de la calcita, sustituyendo a una parte de los átomos de Ca. Por otro lado, además de este proceso hay otros que son muy frecuentes y pueden explicar total o parcialmente la cantidad de Mg que falta en el agua mezcla real respecto a lo que predice la mezcla teórica, como por ejemplo el intercambio catiónico. Es muy probable que una parte del Mg que falta se haya intercambiado también con Na (en proporción mayor a la supuesta), o con otros cationes. De hecho, el intercambio de Mg con Ca es un proceso habitual en la zona de mezcla entre agua dulce y salada en acuíferos costeros (Appelo y Postma, 1999).

La discusión anterior no invalida el modelo conceptual propuesto más arriba para explicar cuáles son las reacciones químicas principales responsables de la composición química real que se observa en las aguas del acuífero Puelche en cuenca baja, las cuales son resultado de mezcla no conservativa entre aguas dulces de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y aguas saladas de tipo  $\text{Cl-Na}$ . Estas reacciones principales son: el intercambio catiónico de Na y K adsorbidos por Ca y Mg en solución, la disolución de calcita, quizás la precipitación de dolomita (o la incorporación de Mg a la estructura cristalina de la calcita), la reducción de  $\text{SO}_4$ , posiblemente asociada a la precipitación de sulfuros metálicos y a la disolución de  $\text{CO}_2$  proveniente de la materia orgánica sinsedimentaria de los sedimentos finos que hay intercalados o a techo del acuífero Puelche.

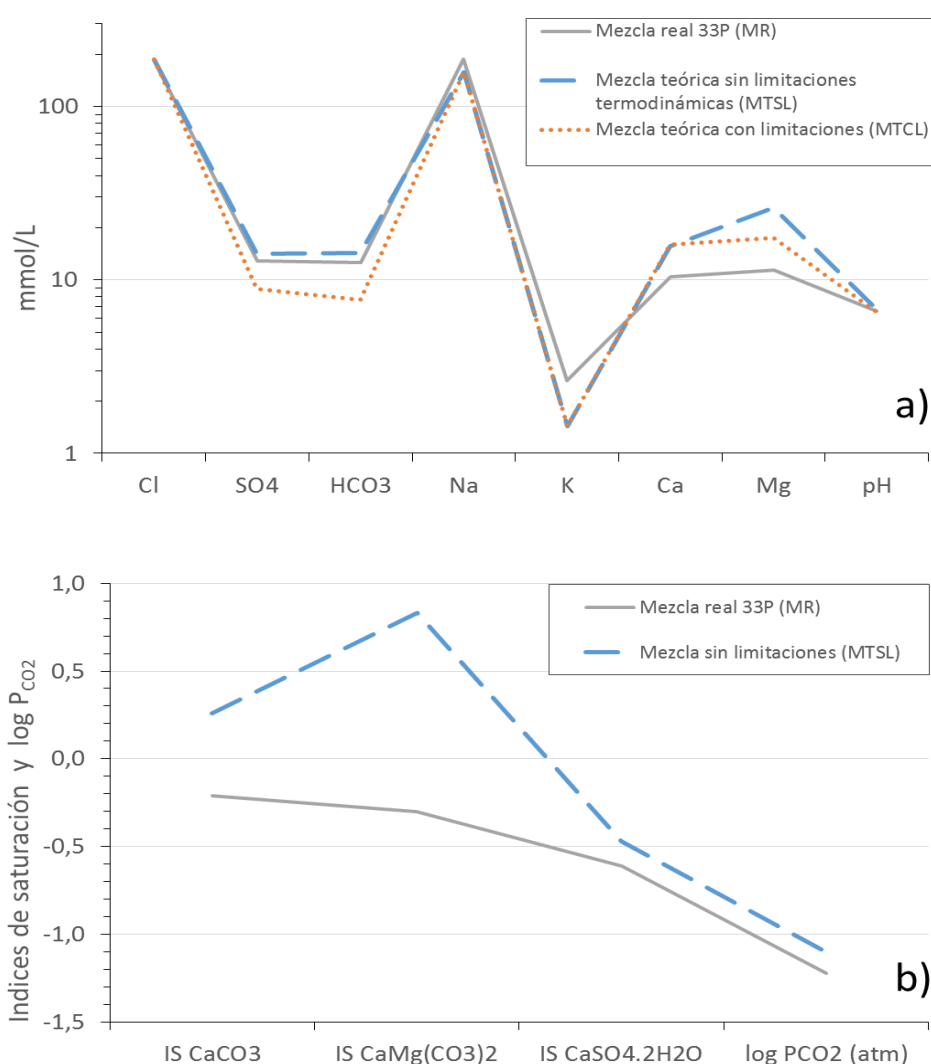


Fig. 34. a) Comparación de las concentraciones de las aguas mezcla real 33P (MR), mezcla teórica sin limitaciones termodinámicas (MTSL) y mezcla teórica con limitaciones termodinámicas (MTCL). b) Comparación de los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso y del contenido de CO<sub>2</sub> las aguas MR y MTSL.

## 7. CONCLUSIONES

El estudio de los datos químicos (parámetros físico-químicos, componentes mayoritarios y algunos minoritarios) e isotópicos ( $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$ ) de 35 muestras de agua subterránea del acuífero Superior y 34 muestras del acuífero Puelche, tomadas entre marzo y abril de 2014 en sondeos de la red de control de ACUMAR en la CMR, ha permitido elaborar y validar el siguiente modelo conceptual respecto al origen de la composición química del agua subterránea en ambos acuíferos:

### Tipos químicos de aguas existentes en el acuífero Superior

En la mayor parte del acuífero Superior las aguas son de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y tienen un grado de mineralización pequeño (valores de CE entre 0,65 y 1.5 mS/cm). Algunas aguas de los bordes de la CMR son de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  y  $\text{HCO}_3\text{-MgCa}$  y tienen mineralizaciones también pequeñas (CE entre 0.8 y 1 mS/cm).

En cuenca alta, y entre los partidos de Cañuelas y Marcos Paz, hay un sondeo (12F) con agua de tipo químico  $\text{HCO}_3\text{SO}_4\text{Cl-NaCa}$ .

En cuenca baja, cerca del cauce del Río Matanza y de la costa del Río de la Plata, hay unos pocos sondeos (37F, 29F y 6F) que tienen aguas salinas de tipo  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$  y mineralización elevada (valores de CE entre 6 y 11 mS/cm).

### Origen de la composición de las aguas del acuífero Superior y de su distribución espacial

La modelación hidrogeoquímica realizada con PHREEQC muestra que las aguas poco mineralizadas y de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , como la del sondeo 16F, son aguas con muy poco tiempo de residencia en el acuífero, quizás recargadas por mecanismos de flujo preferente en zonas del acuífero o en sondeos donde las condiciones son adecuadas para los flujos muy rápidos, y/o donde la proporción de arcilla en los sedimentos es menor, y quizás también en zonas de acumulación de restos biogénicos (antiguos cordones litorales holocenos).

El estudio también muestra que las aguas de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  se pueden convertir rápidamente (esto último se deduce del hecho de que todas las aguas proceden de la parte más somera de un acuífero libre) en aguas de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  y solo un poco más mineralizadas, como la 35F. Para que esta transformación se tenga lugar basta con que ocurran los siguientes procesos: disolución de  $\text{CO}_2$  edáfico y disolución de pequeñas cantidades de calcita y/o dolomita o calcita magnesiana (del orden de 3 a 6 mmol de mineral por litro de agua) y, además, se intercambien del orden de 15 mmol/L de Na que están adsorbidos sobre las superficies de arcillas y partículas de materia orgánica por 7.6 mmol de Ca+Mg que están disueltos en el agua. Los minerales carbonatados abundan en las capas de tosca del acuífero Superior, y también hay arcillas y partículas de materia orgánica. De hecho, la modelación realizada indica que basta con que se disuelva calcita, es decir que la posible disolución de dolomita no juega un papel relevante.

Todas las reacciones mencionadas parecen tener lugar principalmente durante la infiltración del agua de lluvia por la zona no saturada, pero también pueden ocurrir en la parte

superior de la zona saturada. Por otro lado, las cantidades de masa transferidas por estas reacciones son discretas. Por todo ello, se considera que los procesos descritos son completamente plausibles en la zona de recarga del acuífero Superior.

El estudio de los datos isotópicos y el análisis realizado con la técnica EMMA muestran que tanto las aguas de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  como las de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  están concentradas químicamente e isotópicamente en grado variable con respecto a la composición esperable para la lluvia de la CMR. El proceso responsable de esta concentración es la evapotranspiración.

El origen del  $\text{SO}_4$  y el Cl en el agua del sondeo 12F se atribuye a la mezcla del agua de recarga local con agua más salina y de procedencia más profunda. Esta agua más salina se conoce bien ya que es el agua característica de varios sondeos ranurados en el acuífero Puelche en esa misma zona (12P, 18P, 17P, 2P y 30P). El origen de dicha agua se describe más abajo, en relación con su existencia en sondeos del acuífero Puelche.

En cuanto al origen de las aguas salinas encontradas en cuenca baja, la modelación hidrogeoquímica realizada con PHREEQC indica que dichas aguas se pueden generar por mezcla de un agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  (que es el tipo químico más abundante en el acuífero Superior) con el agua salina de origen marino contenida en los sedimentos marinos Postpampeanos del entorno cercano al cauce y a la costa del Río de la Plata. La muestra más salina estudiada procede del sondeo 29F; tiene un valor de CE en torno a 10 mS/cm y su contenido de Cl (2015 mg/L) corresponde a aproximadamente un 11 % de agua de mar estándar (19000 mg/L de Cl) y un 89 % del agua más agua dulce encontrada en el acuífero Superior (5 mg/L de Cl; sondeos 4F, 15F y 16F). El proceso físico de mezcla va acompañado de un conjunto de reacciones o procesos hidrogeoquímicos que modifican la composición del agua mezcla. Dichos procesos hidrogeoquímicos se describen más abajo al explicar el origen de la composición del agua del acuífero Puelche en su franja costera, ya que son los mismos que tienen lugar en la zona costera del acuífero Superior.

### **Tipos químicos de aguas existentes en el acuífero Puelche**

El tipo químico de agua que más abunda en el acuífero Puelche es también el  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ . Se trata de aguas dulces, con mineralizaciones similares o ligeramente mayores a las del agua del acuífero Superior (valores de CE entre 0.8 y 4 mS/cm), y se encuentran en todo el sector central de la CMR. El estudio realizado muestra que la mayor mineralización de las aguas del Puelche respecto a las del acuífero Superior en la parte central de la CMR se debe principalmente al  $\text{SO}_4$ , ya que este componente es el único cuyo contenido en esta zona de la cuenca es mayor en las aguas del acuífero Puelche que en las del acuífero Superior.

En cuenca alta abundan las aguas salinas (valores de CE entre 2.3 y 3.8 mS/cm) y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{HCO}_3\text{Cl-NaCa}$  (sondeos 12P, 18P, 17P, 2P y 30P).

En cuenca baja, ya cerca de la costa, las aguas del acuífero Puelche son salinas y saladas (valores de CE entre 7,8 mS/cm y 50 mS/cm) y de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{Cl-Na}$  (sondeos 6P, 29P, 33P y 37P).



## Origen de la composición de las aguas del acuífero Puelche y de su distribución espacial

El estudio realizado muestra que en la parte central de la CMR, y con la excepción del  $\text{SO}_4$ , el origen de la composición química del agua del acuífero Puelche es principalmente la transferencia vertical de agua desde el acuífero Superior. Esta hipótesis es coherente con el hecho de que en esa zona los gradientes hidráulicos verticales descendentes son mayores que los horizontales. El  $\text{SO}_4$  se incorpora al agua que procede del acuífero Superior durante esa transferencia, lo que significa que debe haber al menos una fuente litológica de S en los sedimentos finos del acuitardo que hay a techo del acuífero Puelche. El estudio hidrogeoquímico realizado sugiere que las fuentes de  $\text{SO}_4$  podrían ser yeso y/o sulfuros metálicos, y el conocimiento empírico acerca de la mineralogía y de los procesos que ocurren en los ambientes sedimentarios similares a este sugiere que probablemente existan ambas fuentes. No obstante, esta hipótesis debe ser confirmada mediante la realización de análisis mineralógicos de muestras de sedimento del acuitardo.

En cuanto al origen de las aguas salinas de tipo químico  $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$  y  $\text{HCO}_3\text{Cl-NaCa}$  de cuenca alta (sondeos 12P, 18P, 17P, 2P y 30P), se ha observado que los contenidos de Cl y Na son mayores en las muestras procedentes de los sondeos cuyo filtro está ubicado en la base del acuífero Puelche que en las muestras procedentes de sondeos cuyo filtro está en el techo del acuífero. Por esta razón, el origen de la salinidad de estas aguas se atribuye a una fuente infrayacente a la Fm. Puelches, que debe ser la Fm. Paraná. Esta hipótesis es coherente con los resultados de los trabajos de otros investigadores en otras zonas del mismo sistema acuífero.

El origen de la composición de las aguas salinas de la franja costera del acuífero Puelche es la mezcla del agua dulce más abundante en cuenca media, que es de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , con agua salada de origen marino contenida en la franja costera de la Fm. Puelche. Esta agua procede de intrusiones marinas holocenas. No obstante, el hecho de que en la franja costera los gradientes hidráulicos sean favorables al flujo vertical ascendente hace que no se pueda descartar cierta contribución de agua también de origen marino pero procedente de la Fm. Paraná, aunque la modelación hidrogeoquímica realizada muestra que dicha contribución no es necesaria para explicar la composición de las aguas.

La muestra más salina encontrada en la zona costera procede del sondeo 37P, cuyos valores de CE (50.4 mS/cm) y contenido de Cl (19210 mg/L) son similares a los del agua de mar estándar. Mediante balances de masas y modelación hidrogeoquímica se han estudiado los procesos hidrogeoquímicos que acompañarían a la mezcla del agua salada 37P con un agua dulce de tipo  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ , representada por el agua del sondeo 3P, y originando un agua mezcla cuyo contenido de Cl es igual a la del agua del sondeo 33P. El agua mezcla teórica o conservativa (no modificada por reacciones con los minerales y gases del medio) modelada se ha comparado con el agua mezcla real que es la muestra 33P, y de esa comparación se ha deducido que el proceso de mezcla, que es puramente físico, va acompañado del siguiente conjunto de procesos hidrogeoquímicos principales: intercambio catiónico con liberación de Na adsorbido y adsorción de Ca y Mg; disolución de calcita; precipitación de dolomita (en realidad, probablemente incorporación de Mg a la calcita ya existente); reducción de  $\text{SO}_4$  acompañado de generación de  $\text{HCO}_3$  y disolución de  $\text{CO}_2$ , muy probablemente desde la materia orgánica de los sedimentos finos de origen marino suprayacentes a la Fm. Puelche en la zona costera. La reducción de  $\text{SO}_4$  generaría sulfhídrico (SH) o eventualmente sulfuro metálico (S), el cual precipitaría junto con metales como el Fe y el Mn, que están presentes en concentraciones traza en estas aguas. Las cantidades de masa de solutos que se han calculado que se transfieren entre el agua y la

matriz sólida del acuífero como consecuencia de este conjunto de procesos son moderadas y totalmente plausibles en el acuífero.

## Síntesis

En síntesis, los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero Superior son:

- La disolución de CO<sub>2</sub> edáfico, y posiblemente también de la materia orgánica de los sedimentos Postpampeanos presentes en cuenca baja.
- La disolución y/o precipitación de minerales carbonatados, singularmente calcita.
- El intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución.

El principal proceso físico es la mezcla con agua salina de origen marino en cuenca baja. Esta mezcla va acompañada de los siguientes procesos hidrogeoquímicos: reducción de sulfatos; intercambio catiónico; disolución y/o precipitación de carbonatos y posiblemente de yeso y sulfuros metálicos.

Los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la composición química mayoritaria de las aguas del acuífero Puelche son:

- El intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución.
- La disolución de minerales de azufre tales como yeso y/o sulfuros metálicos (cuya presencia se debe aún confirmar) en ciertas zonas del acuífero, principalmente en cuenca alta y cuenca media.
- La disolución o precipitación de minerales carbonatados.
- La disolución de CO<sub>2</sub> procedente de descomposición de materia orgánica, singularmente en cuenca baja.

El principal proceso físico es la mezcla con agua salina y salada de origen marino de distintas edades y procedencias en distintas zonas de la cuenca: agua de la Fm. Paraná en cuenca alta y agua de transgresiones marinas holocenas en cuenca baja. Esta mezcla irá vaya acompañada de los mismos procesos hidrogeoquímicos que acompañan a la mezcla en la zona costera del acuífero Superior: reducción de sulfatos; intercambio catiónico; disolución y/o precipitación de carbonatos y posiblemente precipitación de sulfuros metálicos.

En este estudio no se ha evaluado la existencia de procesos de disolución de sílice amorfa y de minerales silicatados por no disponer de datos de Al y SiO<sub>2</sub> en las muestras estudiadas en el momento de hacer el trabajo. No obstante, a la vista de los resultados del estudio realizado y de otros estudios llevados a cabo en otras zonas del acuífero Superior, se puede prever que la contribución de esos procesos a la composición química de las aguas subterráneas en relación con los componentes mayoritarios (a excepción de la sílice) es mucho menos relevante cuantitativamente que la de los procesos que involucran al CO<sub>2</sub>, a los minerales carbonatados, al intercambio catiónico y a la mezcla con aguas salinas de origen marino. Sin embargo, es necesario destacar que el papel de la disolución incongruente de silicatos puede ser muy relevante en relación con aspectos importantes de la calidad natural del agua subterránea, como es el caso de los contenidos de componentes trazas

disueltos en el agua. Con independencia de que las fuentes de dichos componentes sean naturales o sean antrópicas, las concentraciones en solución de muchos componentes trazas cuyos valores pueden ocasionar que el agua no tenga la calidad adecuada para los usos previstos en la zona, pueden estar controladas por reacciones que involucran a silicatos. Por ejemplo, la neoformación de arcillas (tales como montmorillonita e illita) durante la disolución incongruente de algunos silicatos genera coloides, los cuales favorecen el transporte de componentes trazas a zonas del acuífero distantes de aquellas donde se originan, contribuyendo eventualmente al deterioro de grandes volúmenes de agua subterránea. La neoformación de arcillas también aumenta la capacidad de adsorción-desorción y de intercambio catiónico del sistema, y con ello la capacidad del acuífero para modificar la composición química del agua subterránea en distintas zonas y en distintos sentidos. Por tanto, el estudio de los procesos hidrogeoquímicos que involucran a los silicatos debe ser llevado a cabo.

## 8. REFERENCIAS

- Amato, S.D., & Silva, A. (2006). Relaciones estratigráficas e hidroquímicas de los acuíferos Pampeano y Puelches en el noreste de la provincia de Buenos Aires. *Rev. Mus. Argentino Cienc. Nat.*, n.s. 8(1), 9-26.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Balkema, 649 pp.
- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (1999). A consistent model for surface complexation on birnessite ( $-MnO_2$ ) and its application to a column experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 3039-3048.
- Auge, M. (2004). Vulnerabilidad de acuíferos. *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 4, 85-103.
- Bear, F. (1963). *Química del suelo*. Ediciones Interciencia. Madrid. 435 pp.
- Carrera, J., Vázquez-Suñé, E., Castillo, O., & Sánchez-Vila, X. (2004). A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. *Water Resources Research*, 40(12). doi:10.1029/2003WR002263.
- Christophersen, N., & Hooper, R. P. (1992). Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data: The Use of Principal Components Analysis for the End-Member Mixing Problem. *Water Resources Research*, 28(1), 99–107.
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R. P., Vogt, R. D., & Andersen, S. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members - A step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology*, 116, 307–320.
- Custodio E. & Llamas, M.R. (1983). *Hidrología Subterránea*. Omega (2 Vol.) 2359 pp. (1ª edición).
- 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 Latinoamericana de Hidrogeología*, 4, 17 – 25.
- Fidalgo, F.O., Martínez, O., Gentile, O. & Nuccetelli, G. (1990). Ingresiones marinas del Pleistoceno Superior y Holoceno en las cercanías de Magdalena, Provincia de Buenos Aires. En: *Proc. International Symposium on Quaternary Shorelines: Evolution, Processes and Future Changes* (IGCP Project 274), 25-26. La Plata, Argentina, Comisión Nacional de Investigaciones Científicas.
- Fidalgo, F., De Francesco, F., & Pascual, R. (1975). Geología superficial de la Llanura Bonaerense. *Actas del VI Congreso Geológico Argentino*, 103–138.
- Figgini, A., Hernández, M. A., Levin, M., Sala, J. M. & Salati, E. (1975). Genesis and mechanism of intrusion by brackish waters in the littoral of the River Plata, Argentina. Informe no publicado.
- Hem, J.D. (1985). Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. *US Geological Survey Water Supply Paper 2254*. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>.
- Hernández, M.A. (1978). Reconocimiento hidrodinámico e hidroquímico de la interfase agua dulce-agua salada en las aguas subterráneas del estuario del Plata. Partidos de Quilmes y Berazategui, Buenos Aires. *Actas del VII Congreso Geológico Argentino*, 273–285.
- Hooper, R. P., Christophersen, N., & Peters, N. E. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members — An application to the Panola Mountain catchment, Georgia, U.S.A. *Journal of Hydrology*, 116(1-4), 321–343. doi:10.1016/0022-1694(90)90131-G.

IHLLA. 2011. Geometría del subsuelo de la cuenca del río Matanza-Riachuelo. Instituto de Hidrología de Llanuras. Informe final. Informe realizado para la Autoridad de cuenca Matanza-Riachuelo. 35 pp.

IHLLA. 2012. Implementación del modelo numérico de flujo de agua subterránea. Instituto de Hidrología de Llanuras. Informe de Avance. Informe realizado para la Autoridad de cuenca Matanza-Riachuelo. 26 pp.

James, A. L., & Roulet, N. T. (2006). Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: A study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed. *Water Resources Research*, 42(8). doi:10.1029/2005WR004419.

Jones, J. P., Sudicky, E. A., Brookfield, A. E., & Park, Y. J. (2006). An assessment of the tracer-based approach to quantifying groundwater contributions to streamflow. *Water Resources Research*, 42(2). doi:10.1029/2005WR004130.

Logan, W. (1993). Origin of the saline groundwater of the coastal plain of the Rio de La Plata, La Plata, Argentina. Tesis Doctoral. University of Waterloo, Ontario, Canada.

Logan, W. S., Auge, M. P., & Panarello, H. O. (1999). Bicarbonate, sulfate, and chloride water in a shallow, elastic-dominated coastal flow system, Argentina. *Groundwater*, 37(2): 287–295.

Logan, W.S., & Nicholson, R. V. (1998). Origin of dissolved groundwater sulphate in coastal plain sediments of the Río de La Plata, eastern Argentina. *Aquatic Geochemistry*, 3: 305-328.

Londoño, O.M, Martínez, D., Dapeña, C. & Massone, H. (2008). Hydrochemistry and isotope analyses used to determine groundwater recharge and flow in low-gradient catchments of the province of Buenos Aires, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 16, 1113-1127.

Manzano, M., & Zabala, M. E. (2012). El fondo químico natural del sistema acuífero de la cuenca del río Matanza Riachuelo. Proyecto de Aguas Subterráneas en la Cuenca Matanza Riachuelo. Realizado por el Instituto de Hidrología de Llanuras Dr. Eduardo Jorge Usunoff para la Autoridad de la Cuenca Matanza Riachuelo. (127 pp + anexos).

Martínez, D., & Osterrieth, M. (1999). Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilia. *Hidrología Subterránea. Serie de Corr. Geológica* 13, 241-250.

Melián, A. F. (2014) Actualización del modelo numérico de flujo de agua subterránea en la cuenca Matanza – Riachuelo (Buenos Aires, Argentina). Tesis de Maestría. Máster Profesional en Hidrología Subterránea, Universidad Politécnica de Cataluña y Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea. 149 pp.

Miretzky, P., Conzonno, V. H. & Fernández Cirelli, A. (2000). Hydrochemistry of pampasic ponds in the lower stream bed of Salado River drainage basin, Argentina. *Environmental Geology*, 39: 951-956.

Nordstrom, D. K. & Munoz, J. L. (1985). *Geochemical thermodynamics*. Benjamin/Cummings Publishing Company, 477 pp. (1ª edición).

Panarello, H.O., Auge, M.P. & Dapeña, C. (1995). Mecanismos de salinización del agua subterránea de la zona de La Plata, Buenos Aires, Argentina: su interpretación por medio de los isótopos ambientales. *Isotope Hydrology Investigations in Latin America 1994. Investigations on Hydrology and Hydrogeology in Latin America on water resources and groundwater pollution*. IAEA – TECDOC Series 835: 13-27. Disponible en [http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te\\_835\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_835_web.pdf).

Parkhurst, B. 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*. Disponible en [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/html/final.html](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/html/final.html).

Sala, J. M., & Hernández, M. A. (1969). Estimación de Algunos Parámetros en Base a la Invasión de Aguas Saladas en la Ciudad de La Plata. *Actas de las IV Jornadas Geológicas Argentinas*, 7-15.

- Taboada, M.A. (2006). Soil structural behavior in flooded and agricultural soils of the Argentine Pampas. (Ph.D). Institut National Polytechnique de Toulouse, 361 pp.
- Tubau, I., Vázquez-Suñé, E., Jurado, A., & Carrera, J. (2014). Using EMMA and MIX analysis to assess mixing ratios and to identify hydrochemical reactions in groundwater. *The Science of the Total Environment*, 470-471, 1120–31. doi:10.1016/j.scitotenv.20130.121.
- Zabala, M.E., Manzano, M., & Vives, L. (2014). Estudio del origen de la composición química del agua del acuífero Pampeano en la cuenca del Arroyo del Azul (Buenos Aires). En: Venturini V., Rodríguez L., Cello P. y otros (eds.). *Memorias del II Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras*. Santa Fe: Universidad Nacional del Litoral.
- Zabala, M.E., Manzano, M., & Vives, L. (2015). The origin of groundwater composition in the Pampeano Aquifer underlying the Del Azul Creek basin, Argentina. *The Science of the Total Environment*, 518-519 (2015) 168-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.065>.
- Zárate, M. (2003). Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews*, 22, 1987–2006.



## **ANEXO I**

### **Datos físico-químicos medidos y calculados**

Estudio del origen de la composición química del agua subterránea de los acuíferos Superior y Puelche

Tabla A1.1a. Datos físico-químicos utilizados para las muestras del acuífero Superior.

Id.	Fecha muestreo	Acuífero	Tª (°C)	CE_c (µS/cm)	CE_l (µS/cm)	pH_c	pH_l	Alc. total_c (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Alc. total_l (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	As (µg/L)	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	F (mg/L)	P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	N total Kjeldahl (mg/L)	N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup> (mg/L)	N-NO <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (mg/L)	N total (mg/L)	Si (mg/L)		
RED OBSERVACIÓN ACUMAR. ACUÍFERO SUPERIOR																													
1F	28/03/2014	Superior	18.4	1153	983	6.7	6.9	522	488	48	21.0	138.0	29.5	0.48	20	42	595	<0.30	0.48	5.7	2.90	<0.3	...	<0.012	...	5.7	...		
2F	27/03/2014	Superior	22.1	968	971	7.1	7.6	469	445	160	30.0	45.7	19.4	0.15	30	22	542	1.20	0.15	<1.0	ND	ND	...	<0.012	...	...	...		
3F	26/03/2014	Superior	21.6	889	781	6.6	7.3	434	330	84	25.0	78.3	12.1	0.26	63	34	402	0.30	0.26	<1.0	0.31	NSIR	...	ND	...	...	...		
4F	26/03/2014	Superior	19.2	1031	732	7.1	7.4	391	383	45	28.0	66.0	32.2	0.08	5	9	467	0.61	0.08	<1.0	0.49	<0.3	...	ND	...	...	...		
5F	11/04/2014	Superior	21.1	1271	1127	6.7	7.2	442	416	111	10.0	116.0	31.7	0.03	45	165	507	0.41	0.03	ND	ND	14.0	4.4	<0.012	...	14.0	...		
6F	14/04/2014	Superior	21.2	6379	6148	6.7	7.6	1115	985	1289	43.0	69.0	105.0	4.1	1459	837	1201	0.51	4.10	18.0	17.7	<0.3	...	0.013	0.04	18.0	...		
7F	01/04/2014	Superior	20.3	863	766	7.2	7.7	307	296	96	20.0	48.3	19.3	0.08	43	43	361	0.98	0.08	ND	0.22	2.1	9.3	ND	...	2.1	...		
8F	21/04/2014	Superior	21.5	1203	1049	6.1	7.0	525	516	48	20.0	146.0	52.7	0.32	30	24	629	<0.30	0.32	<1.0	<0.09	2.9	12.8	ND	...	2.9	...		
9F	03/04/2014	Superior	18.9	908	891	6.9	7.2	379	370	34	15.0	141.0	29.5	0.13	47	25	451	<0.30	0.13	<1.0	0.17	1.3	5.8	0.029	0.01	1.3	...		
10F	27/03/2014	Superior	23.7	1042	972	6.7	7.2	410	395	46	37.0	123.0	26.7	0.07	34	28	482	0.36	0.07	ND	ND	30.0	133.0	0.015	0.05	30.0	...		
11F	28/03/2014	Superior	19.3	1901	1779	7.0	7.3	811	974	391	27.0	66.8	31.6	0.15	17	14	1187	0.83	0.15	<1.0	<0.09	<1.0	...	<0.012	...	...	...		
12F	27/03/2014	Superior	19.2	1602	1566	6.9	7.5	575	514	273	16.0	71.6	25.6	0.15	99	163	627	0.79	0.15	<1.0	ND	2.2	9.7	ND	...	2.2	...		
13F	31/03/2014	Superior	20.6	1660	1156	6.9	7.1	534	529	113	8.9	154.0	61.5	0.06	137	22	645	0.69	0.06	ND	ND	14.0	62.0	<0.012	...	14.0	...		
14F	01/04/2014	Superior	21.5	1193	1065	6.5	6.8	455	409	31	23.0	168.0	40.6	0.24	28	106	499	<0.30	0.24	ND	ND	8.7	4.4	<0.012	...	8.7	...		
15F	04/04/2014	Superior	22.5	963	917	7.2	7.5	525	494	155	9.3	53.8	19.3	0.08	5	40	602	0.70	0.08	<1.0	0.13	2.7	4.4	<0.012	...	2.7	...		
16F	11/04/2014	Superior	22.1	644	602	6.7	7.2	312	305	<15	13.0	96.5	22.9	0.13	5	32	372	0.64	0.13	<1.0	ND	1.7	4.4	ND	...	1.7	74		
17F	28/03/2014	Superior	18.7	1001	954	7.6	7.7	527	519	213	15.0	29.8	14.5	0.09	6	62	633	1.30	0.09	ND	0.1	<1.0	...	ND	...	...	...		
18F	28/03/2014	Superior	19.5	965	905	7.1	7.4	493	458	111	19.0	76.5	26.5	0.12	13	18	558	0.56	0.12	<1.0	<0.09	2.7	12.0	ND	...	2.7	...		
19F	26/03/2014	Superior	18.0	2015	1447	7.7	7.8	780	757	330	17.0	40.4	8.6	0.16	22	29	923	1.60	0.16	ND	0.14	<1.0	...	ND	...	...	...		
20F	21/04/2014	Superior	18.2	1225	1249	7.9	8.0	690	620	290	11.0	23.1	13.3	0.20	10	50	756	2.80	0.20	ND	ND	4.4	19.5	<0.012	...	4.4	...		
21F	03/04/2014	Superior	21.2	1059	964	6.5	7.2	487	438	92	18.0	94.2	29.8	0.34	26	18	534	0.79	0.34	ND	<0.09	9.6	4.4	0.02	0.07	9.6	...		
22F	04/04/2014	Superior	18.9	917	831	6.9	7.7	452	431	148	15.0	39.3	13.4	0.07	6	32	525	1.10	0.07	ND	ND	2.8	12.4	ND	...	2.8	...		
23F	16/04/2014	Superior	19.5	1185	1054	6.9	7.4	576	554	193	13.0	48.5	23.4	0.09	8	21	675	1.30	0.09	ND	ND	1.2	5.3	ND	...	1.2	...		
24F	16/04/2014	Superior	19.5	1174	1037	7.0	7.4	502	455	154	12.0	64.2	26.9	<0.03	32	32	555	1.00	0.03	ND	ND	7.2	31.9	ND	...	7.2	...		
25F	03/04/2014	Superior	19.1	781	749	7.9	8.0	389	355	159	9.4	22.6	6.0	0.13	7	10	433	1.40	0.13	ND	ND	2.5	11.1	<0.012	...	2.5	...		
26F	01/04/2014	Superior	22.6	2016	1825	6.8	7.0	438	401	49	28.0	264.0	47.4	0.19	256	76	489	0.50	0.19	ND	<0.09	21.0	93.0	0.04	0.13	21.0	71		
27F	15/04/2014	Superior	20.5	1149	986	6.8	7.7	496	466	215	12.0	19.4	13.6	0.10	24	21	568	1.30	0.10	ND	ND	4.2	18.6	<0.012	...	4.02	...		
28F	15/04/2014	Superior	21.3	903	767	6.5	6.9	416	379	23	10.0	115.0	36.4	0.04	6	21	462	0.43	0.04	ND	ND	4.7	20.8	ND	...	4.07	...		
29F	14/04/2014	Superior	21.9	9768	8551	6.1	7.3	732	679	1571	61.0	199.0	133.0	0.12	2015	846	828	0.63	0.12	<1.0	0.21	ND	...	ND	...	...	...		
30F	26/03/2014	Superior	22.2	1258	1140	7.4	8.0	608	581	258	15.0	17.3	12.3	0.21	10	38	708	1.90	0.21	<1.0	0.17	<1.0	...	ND	...	...	...		
31F	14/04/2014	Superior	...	...	(**)	...	(**)	...	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)	(**)
32F	21/04/2014	Superior	18.2	864	858	7.5	7.7	459	387	155	6.2	38.9	13.2	0.04	20	7	472	1.20	0.04	ND	ND	13.0	57.6	ND	...	13.0	...		
33F	09/04/2014	Superior	20.5	2713	2722	6.3	7.1	621	586	89	32.0	573.0	36.1	0.39	63	1046	714	1.10	0.39	2.6	1.60	<1.0	...	0.038	0.13	2.06	...		
35F	15/04/2014	Superior	19.7	1549	1495	7.5	7.8	1016	659	356	12.0	20.5	9.7	0.19	42	72	803	2.00	0.19	<1.0	0.22	1.9	8.4	0.051	0.17	2.0	53		
36F	31/03/2014	Superior	20.9	881	810	7.7	7.8	415	407	168	8.9	28.0	8.3	0.07	10	34	496	1.20	0.07	ND	ND	5.2	23.0	ND	...	5.02	63		
37F	11/04/2014	Superior	23.3	10970 <sup>(***)</sup>	3744	6.7	7.1	527	432	538	28.0	181.0	68.3	0.71	596	589	527	0.36	0.71	5.6	4.50	0.5	2.0	ND	...	6.01	52		

Notas: CE: Conductividad eléctrica; \_c: Medido en campo; \_l: Medido en laboratorio; Alc.: Alcalinidad; ND: No detectado; ...: No determinado; NSIR: No se informa resultado por interferencia en la muestra;

<sup>(1)</sup> Los nitratos (NO<sub>3</sub>) se calcularon a partir de nitrógeno de nitrato (N-NO<sub>3</sub>). <sup>(2)</sup> Los nitritos (NO<sub>2</sub>) se calcularon a partir de nitrógeno de nitrito (N-NO<sub>2</sub>).

Observaciones: (\*) Por rotura de caño no se pudo muestrear; (\*\*) No se pudo monitorear el pozo por estar obstruido por un contenedor. (\*\*\*) Medida errónea.

Estudio del origen de la composición química del agua subterránea de los acuíferos Superior y Puelche

Tabla A1.1b. Datos físico-químicos utilizados para las muestras del acuífero Puelche.

Id.	Fecha muestreo	Acuífero	T <sup>a</sup> (°C)	CE_c (µS/cm)	CE_l (µS/cm)	pH_c	pH_l	Alc. total_c (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Alc. total_l (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	As (µg/L)	Cl (mg/L)	SO <sub>4</sub> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> (mg/L)	F (mg/L)	P-PO <sub>4</sub> (mg/L)	N total Kjeldahl (mg/L)	N-NH <sub>3</sub> (mg/L)	N-NO <sub>3</sub> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>(1)</sup> (mg/L)	N-NO <sub>2</sub> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>(2)</sup> (mg/L)	N total (mg/L)	Si (mg/L)	
RED OBSERVACIÓN ACUMAR. ACUÍFERO PUELCHÉ																												
1P	28/03/2014	Puelche	18.4	993	944	7.8	7.8	440	486	217	8.4	21.2	4.8	35.5	11	17	592	1.60	0.11	< 1.0	0.73	2.4	10.6	ND	...	2.4	...	
2P	27/03/2014	Puelche	20.3	2317	2267	6.9	7.5	559	500	388	17.0	70.5	33.0	35.3	230	295	610	0.68	0.08	< 1.0	ND	3.4	15.1	ND	...	3.4	...	
3P	26/03/2014	Puelche	19.2	1297	1266	7.1	7.6	634	610	279	14.0	39.4	13.6	45.6	14	93	744	0.50	0.07	< 1.0	0.14	ND	...	ND	...	...	...	
4P	26/03/2014	Puelche	19.4	1212	875	7.7	7.9	426	426	190	9.2	21.0	7.3	50.0	9	40	519	0.90	0.09	ND	0.19	< 1.0	...	ND	...	...	...	
5P	11/04/2014	Puelche	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
6P	14/04/2014	Puelche	19.8	7838	7745	6.9	7.3	1124	935	1553	37.0	189.0	42.7	11.6	1821	510	1140	0.65	0.24	4.0	3.70	< 1.0	...	< 0.01	...	4.0	...	
7P	01/04/2014	Puelche	19.9	1405	1261	6.9	7.5	541	519	241	11.0	39.9	18.1	21.9	64	31	633	0.74	0.05	ND	ND	7.8	34.6	ND	...	7.8	...	
8P	21/04/2014	Puelche	19.9	843	739	7.1	7.7	337	317	126	8.6	34.4	10.6	32.8	24	7	386	0.81	0.04	ND	ND	9.1	40.3	ND	...	9.1	...	
9P	03/04/2014	Puelche	18.8	1069	1043	7.7	7.7	436	424	209	12.0	28.0	11.5	42.5	48	56	517	0.74	0.13	ND	0.11	< 1.0	...	ND	...	...	...	
10P	27/03/2014	Puelche	19.4	887	821	7.6	8.0	424	401	183	12.0	26.3	12.5	76.1	12	26	489	1.20	0.12	ND	ND	ND	...	< 0.01	...	...	...	
11P	28/03/2014	Puelche	21.5	1290	1147	7.0	7.7	568	523	250	12.0	36.9	8.8	43.0	24	78	638	0.78	0.16	ND	< 0.09	< 1.0	...	ND	...	...	...	
12P	27/03/2014	Puelche	19.4	3110	3278	6.7	7.3	441	419	477	21.0	145.0	57.1	18.2	491	443	511	0.38	0.07	< 1.0	ND	5.6	24.8	ND	...	5.6	...	
13P	31/03/2014	Puelche	19.6	1131	1052	7.6	7.7	457	451	217	9.4	24.9	11.7	36.4	16	45	550	0.80	0.08	ND	ND	11.0	48.4	ND	...	11.0	...	
14P	01/04/2014	Puelche	20.9	1282	1164	6.8	7.6	382	374	196	9.4	57.8	18.6	24.3	58	105	456	1.20	0.09	ND	ND	6.8	29.9	ND	...	6.8	...	
15P	04/04/2014	Puelche	18.6	849	813	7.6	7.8	436	412	155	9.3	26.1	7.9	38.4	11	38	502	1.00	0.08	ND	0.11	2.8	4.4	ND	...	2.8	...	
16P	31/03/2014	Puelche	19.4	1001	909	7.5	8.0	422	404	193	8.0	16.0	11.6	170.0	37	15	492	1.60	0.11	ND	ND	7.0	31.0	0.11	0.36	7.1	...	
17P	28/03/2014	Puelche	19.3	3852	4206	7.2	7.3	401	381	647	27.0	218.0	47.4	9.1	727	687	464	0.39	0.05	ND	< 0.09	8.3	36.8	ND	...	8.3	...	
18P	28/03/2014	Puelche	21.9	3686	3865	7.0	7.4	436	413	630	23.0	147.0	76.7	6.6	593	661	503	0.64	0.08	ND	ND	4.7	20.8	< 0.01	...	4.7	...	
19P	26/03/2014	Puelche	19.8	2176	1581	7.4	7.6	560	557	330	14.0	52.0	10.3	34.2	87	155	679	0.66	0.07	ND	0.09	1.1	4.9	ND	...	1.1	...	
20P	27/03/2014	Puelche	19.0	1610	1527	7.3	7.8	447	442	327	8.7	25.7	12.8	35.2	136	151	539	1.00	0.17	< 1.0	ND	0.3	1.5	< 0.01	...	...	59	
21P	03/04/2014	Puelche	19.9	895	863	7.1	7.6	407	385	137	11.0	43.7	19.0	27.8	15	16	469	1.00	0.06	ND	ND	11.0	4.9	ND	...	11.0	...	
22P	04/04/2014	Puelche	19.2	678	603	6.8	7.5	339	323	38	12.0	76.2	24.9	28.4	10	88	394	0.40	0.05	ND	0.10	ND	...	< 0.01	...	...	59	
23P	16/04/2014	Puelche	...	1174	1035	6.5	7.3	565	610	195	13.0	39.7	19.3	34.9	10	12	744	1.10	0.25	< 1.0	ND	5.0	22.2	< 0.01	...	5.0	60	
24P	16/04/2014	Puelche	19.8	1461	1319	7.2	7.9	470	457	265	13.0	28.2	14.3	33.4	96	77	557	0.81	0.10	ND	ND	2.1	4.9	0.06	0.20	2.2	59	
25P	03/04/2014	Puelche	19.8	757	728	7.6	7.8	401	355	138	9.9	17.3	9.7	50.9	13	13	433	0.68	0.17	ND	ND	2.5	11.1	0.03	0.1	2.5	58	
27P	15/04/2014	Puelche	19.3	1569	1365	8.3	8.5	475	442	269	16.0	30.9	16.6	23.0	134	29	539	0.88	0.03	< 1.0	0.10	10.0	44.3	0.09	0.29	10.0	58	
28P	15/04/2014	Puelche	21.3	1091	941	6.6	7.6	468	417	184	7.0	36.9	9.8	25.7	18	19	508	0.87	0.05	ND	< 0.09	13.0	57.6	0.11	0.36	13.0	57	
29P	14/04/2014	Puelche	20.0	35770	32800	6.6	7.0	569	533	6630	118.0	719.0	678.0	22.9	10700	2900	650	0.39	0.07	< 1.0	0.44	ND	...	ND	...	...	48	
30P	26/03/2014	Puelche	19.5	2224	2270	7.3	7.6	615	508	398	20.0	83.8	24.5	22.3	232	285	619	0.47	0.09	< 1.0	ND	3.1	13.7	< 0.01	...	3.1	...	
32P	21/04/2014	Puelche	18.8	974	960	7.5	7.7	449	388	194	8.1	25.1	7.7	38.3	13	8	473	0.93	0.10	ND	ND	18.0	79.7	ND	...	18.0	...	
33P	09/04/2014	Puelche	20.5	22640	20940	6.6	7.0	628	603	4289	103.0	419.0	276.0	14.1	6601	1230	735	0.42	0.08	4.7	4.70	ND	...	ND	...	4.7	...	
34P	15/04/2014	Puelche	19.4	1040	1001	7.2	7.5	457	405	181	12.0	36.3	15.5	31.7	43	36	494	0.73	0.08	ND	ND	8.5	37.7	ND	...	8.5	...	
35P	15/04/2014	Puelche	18.7	1540	1520	7.3	7.6	446	399	283	11.0	46.0	16.4	29.3	96	209	486	1.40	0.09	< 1.0	ND	12.0	53.12	ND	...	12.0	48	
36P	31/03/2014	Puelche	19.2	972	905	7.7	7.8	459	459	195	9.4	18.5	14.0	75.3	14	13	560	1.10	0.07	ND	ND	4.7	20.8	0.02	0.07	4.1	60	
37P	11/04/2014	Puelche	20.1	55040	50370	6.2	6.7	438	402	2404	137.0	1755.0	1820.0	NSIR	19210	3790	490	< 0.30	0.13	1.8	1.60	NSIR	...	ND	...	...	42	

**Notas:** CE: Conductividad eléctrica; \_c: Medido en campo; \_l: Medido en laboratorio; Alc.: Alcalinidad; ND: No detectado; ... : No determinado; NSIR: No se informa resultado por interferencia en la muestra;

<sup>(1)</sup> Los nitratos (NO<sub>3</sub>) se calcularon a partir de nitrógeno de nitrato (N-NO<sub>3</sub>). <sup>(2)</sup> Los nitritos (NO<sub>2</sub>) se calcularon a partir de nitrógeno de nitrito (N-NO<sub>2</sub>).

**Observaciones:** (\*) Por rotura de caño no se pudo muestrear; (\*\*) No se pudo monitorear el pozo por estar obstruido por un contenedor.

Tabla A1.2. Error de balance iónico y relación entre la conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y el sumatorio de cationes y aniones ( $\text{meq}/\text{L}$ ) para las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.

Id.	Error de balance iónico (%)			Id.	Error de balance iónico (%)		
	CE / $\Sigma$ Cationes	CE / $\Sigma$ Aniones	CE / $\Sigma$ Aniones		CE / $\Sigma$ Cationes	CE / $\Sigma$ Aniones	CE / $\Sigma$ Aniones
ACUÍFERO SUPERIOR				ACUÍFERO PUELICHE			
1F	6.32	82.23	87.60	1P	4.37	85.00	88.80
2F	12.3	83.65	94.62	2P	2.80	96.28	99.01
3F	1.34	84.85	86,00	3P	6.85	81.26	87.03
4F	7.32	84.87	91.33	4P	4.93	86.23	90.58
5F	-4.02	83.53	80.24	5P	-	-	-
6F	-9.82	88.79	80.48	6P	0.97	95.11	96.04
7F	5.39	88.14	93.03	7P	6.03	88.52	94.02
8F	4.05	84.81	88.31	8P	5.41	89.13	94.09
9F	19.34	78.56	95.39	9P	6.25	88.83	94.56
10F	-2.68	86.05	83.77	10P	16.9	77.39	91.68
11F	15.21	75.27	87.67	11P	7.21	83.44	89.68
12F	7.53	87.16	93.97	12P	4.22	98.65	102.91
13F	-1.29	73.53	72.58	13P	5.6	88.52	93.63
14F	9.41	82.10	90.21	14P	7.65	90.98	98.22
15F	1.73	81.47	82.89	15P	-5.70	91.01	85.97
16F	8.78	78.23	85.41	16P	3.39	87.82	90.85
17F	3.61	77.38	80.23	17P	1.39	96.41	97.77
18F	8.93	81.71	89.35	18P	6.30	92.81	98.85
19F	6.36	82.63	88.06	19P	7.03	87.08	93.43
20F	6.59	82.49	88.11	20P	5.45	91.01	96.11
21F	9.21	82.93	90.94	21P	9.09	91.70	100.43
22F	2.04	84.05	85.78	22P	-9.28	77.12	70.28
23F	9.41	80.61	88.57	23P	-5.96	83.57	78.73
24F	10.20	83.44	92.40	24P	6.32	91.33	97.29
25F	12.27	85.33	96.48	25P	-0.35	91.95	91.63
26F	8.42	91.48	99.52	27P	7.2	90.9	97.69
27F	8.34	83.95	91.26	28P	5.78	86.88	92.05
28F	5.96	84.62	89.82	29P	2.79	85.63	88.05
29F	3.10	94.21	97.18	30P	4.91	94.49	99.25
30F	5.30	84.57	89.17	32P	8.96	91.16	99.71
32F	15.29	86.41	100.71	33P	4,00	89.95	93.63
33F	0.16	74.96	75.08	34P	5.10	88.83	93.49
35F	8.28	84.90	92.23	35P	1.64	93.62	95.16
36F	3.12	84.24	86.90	36P	5.39	83.82	88.47
37F	1.79	96.54	98.29	37P	7.32	74.53	80.19

Estudio del origen de la composición química del agua subterránea  
de los acuíferos Superior y Puelche

Tabla A1.3. Índices de saturación de algunos minerales y logaritmo de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en las muestras de los acuíferos Superior y Puelche.

Id.	IS Calcita	IS Dolomita	IS Fluorita	IS Yeso	log PCO <sub>2</sub> (atm)	Id.	IS Calcita	IS Dolomita	IS Fluorita	IS Yeso	log PCO <sub>2</sub> (atm)
Acuífero Superior						Acuífero Puelche					
1F	-0.01	-0.44	-1.78	-1.81	-0.96	1P	0.24	0.20	-1.07	-2.88	-2.17
2F	-0.10	-0.25	-1.07	-2.49	-1.34	2P	-0.25	-0.25	-1.51	-1.37	-1.18
3F	0.30	0.06	-1.98	-2.07	-1.63	3P	-0.14	-0.26	-1.90	-1.98	-1.32
4F	0.01	-0.01	-1.44	-2.71	-1.48	4P	0.00	-0.01	-1.59	-2.52	-1.98
5F	-0.31	-0.91	-1.82	-0.75	-1.03	5P	-	-	-	-	-
6F	-0.27	-0.06	-2.06	-1.24	-0.63	6P	0.23	0.47	-1.34	-1.01	-0.89
7F	-0.06	-0.23	-1.17	-2.14	-1.73	7P	-0.39	-0.63	-1.54	-2.43	-1.15
8F	-0.57	-1.28	-1.84	-2.08	-0.33	8P	-0.41	-0.83	-1.44	-3.04	-1.54
9F	0.14	-0.12	-1.76	-2.01	-1.36	9P	0.11	0.30	-1.66	-2.28	-2.00
10F	-0.06	-0.46	-1.72	-2.02	-1.05	10P	0.05	0.26	-1.25	-2.62	-1.95
11F	0.17	0.29	-1.29	-2.65	-1.11	11P	-0.28	-0.64	-1.55	-2.06	-1.25
12F	-0.12	-0.41	-1.29	-1.55	-1.10	12P	-0.27	-0.42	-1.76	-0.98	-1.11
13F	0.21	0.32	-1.11	-2.13	-1.12	13P	0.08	0.30	-1.65	-2.42	-1.95
14F	-0.19	-0.69	-1.77	-1.38	-0.79	14P	-0.49	-0.98	-0.98	-1.75	-1.18
15F	0.14	0.14	-1.48	-2.18	-1.41	15P	0.01	-0.03	-1.39	-2.44	-1.90
16F	-0.26	-0.82	-1.26	-2.01	-1.18	16P	0.02	0.37	-1.20	-3.06	-2.15
17F	0.22	0.39	-1.15	-2.24	-1.83	17P	0.22	0.31	-1.62	-0.70	-1.59
18F	0.12	0.07	-1.48	-2.38	-1.36	18P	-0.04	0.23	-1.41	-0.88	-1.37
19F	0.57	0.73	-0.87	-2.49	-1.77	19P	0.19	0.15	-1.58	-1.68	-1.64
20F	0.50	1.03	-0.62	-2.47	-2.04	20P	-0.36	-0.56	-1.50	-1.97	-1.59
21F	-0.33	-0.86	-1.13	-2.31	-0.79	21P	-0.23	-0.32	-1.19	-2.62	-1.48
22F	-0.34	-0.88	-1.14	-2.37	-1.24	22P	-0.36	-0.73	-1.73	-2.19	-1.26
23F	-0.19	-0.41	-0.96	-2.51	-1.12	23P	-0.70	-1.28	-1.21	-2.82	-0.71
24F	0.01	-0.09	-1.07	-2.21	-1.31	24P	-0.28	-0.37	-1.62	-2.18	-1.54
25F	0.33	0.36	-1.14	-3.06	-2.26	25P	-0.12	0.04	-1.89	-3.06	-2.02
26F	0.31	0.19	-1.20	-1.42	-1.16	27P	0.79	1.81	-1.51	-2.58	-2.63
27F	-0.72	-1.31	-1.34	-2.86	-1.06	28P	-0.77	-1.55	-1.41	-2.62	-0.89
28F	-0.30	-0.80	-1.56	-2.16	-0.86	29P	0.01	0.59	-1.78	-0.22	-1.01
29F	-0.53	-0.93	-1.46	-0.84	-0.29	30P	0.23	0.56	-1.74	-1.31	-1.56
30F	1.66	3.55	-1.40	-3.02	-4.34	32P	-0.09	-0.15	-1.47	-3.15	-1.82
32F	0.21	0.22	-1.06	-3.01	-1.80	33P	-0.06	0.29	-1.71	-0.62	-0.92
33F	0.05	-0.82	-0.32	-0.17	-0.50	34P	-0.18	-0.19	-1.56	-2.36	-1.56
35F	0.25	0.46	-1.04	-2.43	-1.52	35P	-0.13	-0.17	-0.97	-1.60	-1.64
36F	0.30	0.37	-1.23	-2.47	-2.07	36P	0.05	0.41	-1.48	-3.07	-2.02
37F	0.02	-0.06	-1.82	-0.83	-1.00	37P	-0.17	0.26	-1.97	0.15	-0.79

Estudio del origen de la composición química del agua subterránea de los acuíferos Superior y Puelche

Tabla A1.4. Valor de algunas reacciones iónicas usadas en el estudio en las muestras de los acuíferos Superior y Puelche y en agua de mar estándar (tomada de Hem, 1985).

Id.	rNa/rCl	rSO <sub>4</sub> /rCl	rNa/rCa	rNa/rMg	rNa/rK	rSO <sub>4</sub> /rCa	Id.	rNa/rCl	rSO <sub>4</sub> /rCl	rNa/rCa	rNa/rMg	rNa/rK	rSO <sub>4</sub> /rCa
ACUÍFERO SUPERIOR							ACUÍFERO PUELCHE						
1F	3.6	1.5	0.3	0.9	3.9	0.13	1P	30.7	1.2	8.9	23.9	43.9	0.33
2F	8.1	0.5	3.1	4.4	9.1	0.20	2P	2.6	0.9	4.8	6.2	38.8	1.74
3F	2.1	0.4	0.9	3.7	5.7	0.18	3P	31.0	4.9	6.2	10.8	33.9	0.98
4F	13.9	1.3	0.6	0.7	2.7	0.06	4P	31.2	3.1	7.9	13.8	35.1	0.79
5F	3.8	2.7	0.8	1.9	18.9	0.59	6P	1.3	0.2	7.2	19.2	71.3	1.12
6F	1.4	0.4	16.3	6.5	50.9	5.05	7P	5.8	0.4	5.3	7.0	37.2	0.32
7F	3.4	0.7	1.7	2.6	8.2	0.37	8P	8.0	0.2	3.2	6.3	24.9	0.08
8F	2.5	0.6	0.3	0.8	4.1	0.07	9P	6.7	0.9	6.5	9.6	29.6	0.83
9F	1.1	0.4	0.2	0.6	3.9	0.07	10P	23.7	1.6	6.1	7.7	25.9	0.41
10F	2.1	0.6	0.3	0.9	2.1	0.09	11P	16.2	2.4	5.9	15.0	35.4	0.88
11F	34.7	0.6	5.1	6.5	24.6	0.09	12P	1.5	0.7	2.9	4.4	38.6	1.27
12F	4.2	1.2	3.3	5.6	29.0	0.95	13P	20.4	2.0	7.6	9.8	39.2	0.75
13F	1.3	0.1	0.6	1.7	21.6	0.06	14P	5.2	1.3	3.4	5.6	35.4	0.88
14F	1.7	2.8	0.2	0.5	2.3	0.26	15P	21.9	2.6	5.2	10.4	28.3	0.61
15F	53.1	6.6	2.5	4.2	28.3	0.31	16P	8.1	0.3	10.5	8.8	41.0	0.39
16F	4.6	4.6	0.1	0.3	2.0	0.14	17P	1.4	0.7	2.6	7.2	40.7	1.31
17F	54.8	7.6	6.2	7.8	24.1	0.86	18P	1.6	0.8	3.7	4.3	46.5	1.87
18F	12.8	1.0	1.3	2.2	19.9	0.10	19P	5.9	1.3	5.5	16.9	40.1	1.24
19F	23.4	1.0	7.1	20.3	33.0	0.30	20P	3.7	0.8	11.1	13.5	63.9	2.45
20F	45.2	3.7	10.9	11.5	44.8	0.90	21P	13.7	0.8	2.7	6.0	21.2	0.15
21F	5.4	0.5	0.9	1.6	8.7	0.08	22P	5.9	6.5	0.4	0.8	5.4	0.48
22F	41.5	4.3	3.3	5.8	16.8	0.34	23P	29.5	0.9	4.3	5.3	25.5	0.13
23F	35.4	1.8	3.5	4.4	25.2	0.18	24P	4.3	0.6	8.2	9.8	34.6	1.14
24F	7.5	0.7	2.1	3.0	21.8	0.21	25P	16.5	0.7	7.0	7.5	23.7	0.31
25F	33.1	1.0	6.1	14.0	28.7	0.18	27P	3.1	0.2	7.6	8.6	28.6	0.39
26F	0.3	0.2	0.2	0.5	3.0	0.12	28P	15.4	0.8	4.3	9.9	44.7	0.21
27F	13.6	0.6	9.7	8.4	30.4	0.45	29P	1.0	0.2	8.0	5.2	95.5	1.68
28F	5.9	2.6	0.2	0.5	3.9	0.08	30P	2.6	0.9	4.1	8.6	33.8	1.42
29F	1.2	0.3	6.9	6.2	43.8	1.77	32P	22.3	0.4	6.7	13.3	40.7	0.13
30F	40.2	2.8	13.0	11.1	29.2	0.92	33P	1.0	0.1	8.9	8.2	70.8	1.22
32F	11.8	0.3	3.5	6.2	42.5	0.08	34P	6.5	0.6	4.3	6.2	25.6	0.41
33F	2.2	12.3	0.1	1.3	4.7	0.76	35P	4.5	1.6	5.4	9.1	43.7	1.89
35F	13.0	1.3	15.1	19.4	50.4	1.46	36P	21.6	0.7	9.2	7.4	35.2	0.29
36F	26.2	2.5	5.2	10.7	32.1	0.51	37P	0.8	0.1	5.0	2.9	124.0	0.90
37F	1.4	0.7	2.6	4.2	32.6	1.36	Mar	0.9	0.1	22.3	4.1	45.7	2.75



Tabla A1.5a. Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras del acuífero Superior.

Id.	Fecha muestreo	Fecha análisis	Acuífero	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)	$1\sigma \delta^{18}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	$1\sigma \delta^2$ (‰)
RED OBSERVACIÓN ACUMAR. ACUÍFERO SUPERIOR							
1F	28/03/2014	10/06/2014	Superior	-7.0	0.2	-43.5	1.2
2F	27/03/2014	23/06/2014	Superior	-5.6	0.1	-27.1	0.5
3F	26/09/2014	23/06/2014	Superior	-10.3	0.2	-65.3	0.6
4F	26/03/2014	23/06/2014	Superior	-6.8	0.2	-38.8	1.2
5F	11/04/2014	23/06/2014	Superior	-4.7	0.2	-25.3	1.5
6F	14/04/2014	23/06/2014	Superior	-4.5	0.2	-21.4	1.7
7F	01/04/2014	23/06/2014	Superior	-4.6	0.1	-24.9	0.4
8F	21/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.4	0.2	-28.9	1.1
9F	03/04/2014	23/06/2014	Superior	-6.6	0.1	-41.1	0.4
10F	27/03/2014	23/06/2014	Superior	-6.2	0.1	-31.9	0.3
11F	28/03/2014	23/06/2014	Superior	-6.1	0.3	-32.0	1.2
12F	27/03/2014	10/06/2014	Superior	-5.7	0.1	-29.7	0.7
13F	31/03/2014	10/06/2014	Superior	-5.2	0.0	-26.2	0.4
14F	01/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.3	0.1	-27.9	0.4
15F	04/04/2014	23/06/2014	Superior	-6.0	0.1	-31.4	0.3
16F	11/03/2014	23/06/2014	Superior	-8.4	0.2	-50.4	1.0
17F	28/03/2014	10/06/2014	Superior	-5.6	0.1	-29.0	0.4
18F	28/03/2014	10/06/2014	Superior	-6.1	0.1	-31.2	1.0
19F	26/03/2014	10/06/2014	Superior	-5.4	0.1	-29.0	0.3
20F	21/04/2014	23/06/2014	Superior	-5.9	0.1	-29.7	0.4
21F	03/04/2014	23/06/2014	Superior	-6.1	0.1	-31.7	1.0
22F	04/04/2014	23/06/2014	Superior	-5.8	0.1	-26.0	1.0
23F	03/04/2014	23/06/2014	Superior	-6.0	0.0	-31.7	0.7
24F	16/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.5	0.1	-27.9	0.6
25F	03/04/2014	23/06/2014	Superior	-5.1	0.0	-23.8	0.5
26F	01/04/2014	10/06/2014	Superior	-4.9	0.0	-26.1	0.4
27F	15/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.9	0.0	-29.8	0.4
28F	15/04/2014	10/06/2014	Superior	-6.0	0.2	-31.5	1.1
29F	14/04/2014	23/06/2014	Superior	-4.5	0.1	-24.3	0.4
30F	26/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.6	0.1	-28.7	0.3
32F	21/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.3	0.1	-25.7	0.8
33F	09/04/2014	10/06/2014	Superior	-6.7	0.2	-39.3	0.7
34F	04/04/2014	23/06/2014	Superior	-5.9	0.1	-28.2	1.6
35F	15/04/2014	10/06/2014	Superior	-6.3	0.1	-37.4	0.7
36F	31/04/2014	10/06/2014	Superior	-5.4	0.1	-27.3	0.5
37F	11/04/2014	10/06/2014	Superior	-4.9	0.3	-26.9	1.3

Tabla A1.5b. Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  de las muestras del acuífero Puelche.

Id.	Fecha muestreo	Fecha análisis	Acuífero	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ VSMOW)	$1\sigma \delta^{18}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰ VSMOW)	$1\sigma \delta^2$ (‰)
RED OBSERVACIÓN ACUMAR. ACUÍFERO PUELCHÉ							
1P	28/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.5	0.2	-27.8	1.3
2P	27/03/2014	23/06/2014	Puelche	-5.9	0.2	-30.4	1.0
3P	26/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.6	0.1	-29.5	0.4
4P	26/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.8	0.2	-27.1	1.9
6P	14/04/2014	23/06/2014	Puelche	-4.0	0.3	-23.8	1.0
7P	01/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.2	0.1	-27.2	0.5
8P	21/04/2014	23/06/2014	Puelche	-4.9	0.1	-25.4	1.1
9P	03/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.3	0.2	-27.1	1.1
10P	27/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.1	0.2	-26.3	1.1
11P	28/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.9	0.2	-30.5	1.4
12P	27/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.5	0.2	-32.1	1.1
13P	31/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.5	0.2	-27.0	0.5
14P	01/04/2014	23/06/2014	Puelche	-6.0	0.1	-28.7	1.3
15P	04/04/2014	21/06/2014	Puelche	-6.8	0.0	-40.8	1.8
16P	31/03/2014	21/06/2014	Puelche	-4.9	0.3	-25.9	1.6
17P	28/04/2014	23/06/2014	Puelche	-5.8	0.1	-33.6	1.2
18P	28/03/2014	21/06/2014	Puelche	-6.2	0.1	-35.7	1.7
19P	26/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.3	0.3	-28.1	1.5
20P	27/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.7	0.2	-28.1	0.6
21P	03/04/2014	23/06/2014	Puelche	-5.5	0.1	-28.2	0.5
22P	04/04/2014	23/06/2014	Puelche	-3.1	0.1	-12.9	0.4
23P	16/04/2014	23/06/2014	Puelche	-6.4	0.2	-31.1	0.9
24P	16/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.5	0.1	-29.9	1.7
25P	03/04/2014	21/06/2014	Puelche	-4.9	0.3	-23.3	1.1
27P	15/04/2014	23/06/2014	Puelche	-5.5	0.3	-27.8	1.0
28P	15/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.4	0.2	-28.6	1.1
29P	14/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.3	0.4	-26.4	2.8
30P	26/03/2014	21/06/2014	Puelche	-5.5	0.1	-31.8	0.2
32P	21/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.6	0.3	-25.8	1.6
33P	09/04/2014	21/06/2014	Puelche	-3.5	0.2	-18.1	1.5
34P	15/04/2014	23/06/2014	Puelche	-5.5	0.1	-26.5	0.4
35P	15/04/2014	21/06/2014	Puelche	-5.7	0.1	-29.3	0.6
36P	31/03/2014	23/06/2014	Puelche	-5.3	0.1	-27.5	0.5
37P	11/04/2014	23/06/2014	Puelche	-2.4	0.2	-15.0	0.9