

# HIDROGEOQUÍMICA Y ESTIMACIÓN DEL FONDO NATURAL DE NITRATOS DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN UN AGROECOSISTEMA DEL PEDEMONTE DE LA SIERRA DE COMECHINGONES

María J. GIULIANO ALBO<sup>1,2</sup> y Mónica T. BLARASIN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Becaria Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Río Cuarto, Córdoba-Argentina.

E-mail: jgiuliano@exa.unrc.edu.ar

<sup>2</sup> Dpto. de Geología, Universidad Nacional de Río Cuarto. (C.P. 5800).

## RESUMEN

Para muchas comunidades rurales, el agua subterránea es el único recurso hídrico disponible para consumo humano. Uno de los problemas que afecta la composición química natural del agua es la presencia de nitratos, indicador de contaminación antrópica. Las actividades agropecuarias son fuentes de nitratos a partir del uso de agroquímicos y ganadería extensiva-intensiva. Debido a la potencialidad de impacto de las actividades del agroecosistema en la zona estudiada, este trabajo tiene por objetivo evaluar las características hidrogeoquímicas del acuífero libre y estimar el valor característico de fondo (VCF) y el rango de fondo natural (RFN) para nitratos, así como valores anómalos. Estos aspectos fueron relacionados con las características hidrogeológicas y el uso del territorio. En el agua subterránea, se detectaron valores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre 3,0 y 192,5 mg/L. El RFN de nitratos va de 3,0 a 10,1 mg/L y el VCF es de 7,5 mg/L. De las muestras extraídas, el 65 % se encuentra por encima del límite máximo del RFN y el 87,5 % es superior al VCF estimado. Los valores anómalos se asocian a diversas fuentes de contaminación, los más elevados a fuentes puntuales, principalmente cría intensiva de ganado (*feed-lots* de bovinos y porcinos) y corrales. Los más bajos, a fuentes difusas como ganadería extensiva y uso de fertilizantes (urea, fosfato y sulfato de amonio) en el cultivo de soja y maíz.

**Palabras clave:** Nitratos, anomalías, geoquímica, ecosistema agrícola, acuífero libre

## ABSTRACT

*Hydrochemical characterization and natural background nitrate assessment in groundwater in an agroecosystem of the Comechingones hill*

For many rural communities, groundwater is the only source for human consumption. A problem that changes groundwater chemistry is the occurrence of nitrates, an indicator of anthropogenic pollution. Nitrate sources are agricultural activities (use of agrochemicals and extensive or intensive livestock). Due to the potential impact of such activities, the objective of this study is to assess the hydrochemical characteristics of the unconfined aquifer in an agroecosystem and to estimate the characteristic natural background value (NBV), the natural background range (NBR) and anomalous nitrate values. All these issues were linked to hydrogeological characteristics and land uses. Nitrates values between 3.0 and 192.5 mg/L were detected in groundwater. The NBR was 3.0 to 10.1 mg/L and the NBV was 7.5 mg/L. From all the samples obtained, 65 % is above the maximum limit of NBR and 87.5 % exceeds the NBV. The anomalous NO<sub>3</sub><sup>-</sup> values are associated with different pollution sources. The highest are related to punctual sources, mainly cow and pig feed-lots, whereas the lowest are linked to diffuse contamination sources like disperse animal farming and fertilizers (urea, ammonium phosphate and sulfate) for soybean and maize crop.

**Keywords:** Nitrates, anomalies, geochemistry, agricultural ecosystem, unconfined aquifer

## INTRODUCCIÓN

Más del 50 % de la población mundial depende del agua subterránea y para muchas comunidades pequeñas y rurales, es el único recurso para consumo (UNESCO 2009). Los acuíferos pueden presentar valores muy pequeños de nitratos derivados de la descomposición de la materia orgánica

presente en el subsuelo. Sin embargo, la contaminación de acuíferos por nitratos derivados de la actividad humana se incrementa gradualmente en países centrales y periféricos (Appelo y Postma 1996, Sracek y Zeman 2004, Chen *et al.* 2005, Razowska-Jaworek y Sadurski 2005, Galaviz-Villa *et al.* 2010, Sutton *et al.* 2011). Esto constituye una amenaza a

la salud pública humana (Albert 1997) y digestiva de rumiantes (Bavera 2009). El límite de aptitud para consumo humano según el Código Alimentario Argentino es de 45,0 mg/L.

El nitrógeno puede existir como nitrógeno orgánico (formando parte de aminoácidos, aminas, proteínas y compuestos húmicos) e inorgánico (N<sub>2</sub> gaseoso, amo-

nio, amoníaco, nitrito, nitrato y otros óxidos como NO, N<sub>2</sub>O) (Canter 1997, Hatch *et al.* 2002). Esta variedad de componentes se debe a sus diferentes estados de oxidación. En la biósfera, la mayoría de los cambios de un estado de oxidación a otro, son inducidos biológicamente. La transformación de los componentes del N puede ocurrir mediante muchos mecanismos (fijación, amonificación, síntesis, nitrificación y desnitrificación), promovidos por microorganismos específicos (U.S. EPA 1994). El transporte y destino del nitrógeno en el ambiente subsuperficial depende de la forma del nitrógeno entrante y de los procesos bioquímicos y fisicoquímicos involucrados en la transformación de una forma de nitrógeno en otra. Éste puede ingresar asociado a compuestos orgánicos o inorgánicos, dependiendo de su fuente. Según Pacheco y Cabrera (2003), la entrada de los nitratos a las aguas subterráneas es el resultado de procesos naturales y del efecto directo o indirecto de las actividades humanas. Los procesos naturales incluyen precipitación, el intemperismo de los minerales y, fundamentalmente, de la descomposición de la materia orgánica. Los nitratos provenientes de las actividades humanas proceden de la escorrentía de terrenos cultivados, efluentes de lagunas y tanques sépticos, materia fecal animal, fertilización excesiva con nitrógeno (Andriulo *et al.* 1999) y el cambio en la materia orgánica del suelo como resultado de la rotación de cultivos, deforestación, etc. (Heaton 1986). En general, los nitratos son la forma del N más estable termodinámicamente en presencia de oxígeno; así, en sistemas acuáticos y terrestres, los materiales nitrogenados tienden a transformarse en nitratos (Witczak y Adamczyk 1995, Albert 1997). Cuando el nitrógeno en la forma de nitrato alcanza el agua, se vuelve muy móvil debido a su solubilidad y su forma aniónica. Pueden migrar grandes distancias desde las áreas de entrada si hay materiales subsuperficiales altamente permeables, en los que además hay más oxígeno disuelto. El nitrato puede ser diluido por dispersión hidrodinámica en el acuífero (Ribera 2009) y también disminuir al ser afecta-

do por decaimiento del potencial redox del agua subterránea, caso en el que ocurren procesos de desnitrificación. Los nitratos no son frecuentemente adsorbidos por los materiales del acuífero y no precipitan formando minerales o como impurezas, salvo en forma de salitre que es una mezcla de nitrato de sodio y nitrato de potasio que se encuentra principalmente en el norte de Chile (Desierto de Atacama). De esta manera, el nitrato se ha convertido en un importante indicador ambiental de impacto humano en ecosistemas acuáticos subterráneos en todo el mundo (Blarasin *et al.* 2008, Shand y Edmunds 2008, Sutton *et al.* 2011, Foley *et al.* 2012).

La concentración de nitratos en los acuíferos de agroecosistemas se ve afectada por diversos factores: tipo, intensidad y frecuencia de las actividades agropecuarias, tipo de suelos, variabilidad meteorológica, espesor y litología de la zona no saturada y características del propio acuífero (Ónema *et al.* 1998, Hudak 2000, Muñoz *et al.* 2004, Brenes *et al.* 2011). La contaminación puede ser de tipo puntual (efluentes de tanques sépticos, depósitos de excretas humanas o animales) o difusa (aplicación de fertilizantes nitrogenados, ganadería extensiva) (OPS-OMS 1980, Hurlburt 1988, Follett 2001, Hatch *et al.* 2002, Addiscott 2005). Por su naturaleza, los acuíferos tienen cierta protección a la llegada de contaminantes pero una vez que se han contaminado, la autodepuración es lenta (por ejemplo por dilución de solutos como resultado de la dispersión hidrodinámica). Las áreas con más alto peligro de contaminación incluyen acuíferos muy vulnerables bajo condiciones de alta densidad de carga animal en ambientes agropecuarios y sistemas de saneamiento *in situ* en áreas urbanas (Blarasin *et al.* 2001, Holzman *et al.* 2009) o agricultura intensiva (Cabrera y Blarasin 1999, Guzik *et al.* 2005, Sapek y Sapek 2005, Matteoda *et al.* 2008, Giuliano Albo y Blarasin 2012).

En numerosos ambientes rurales de la Llanura Pampeana Argentina es importante el impacto al acuífero libre por la llegada nitratos, dado el dominio del cultivo de soja transgénica y maíz, sometidos

a fuerte aplicación de agroquímicos (Blarasin *et al.* 2012b, Giuliano Albo y Blarasin 2012, Matteoda 2012). Son también fuentes potencialmente contaminantes los criaderos tradicionales de porcinos, aves y vacunos y, en notorio aumento, el uso de cría intensiva (“*feed-lots*”) de vacunos y porcinos. Estos producen en el acuífero un aumento en sales disueltas totales, cloruros, bicarbonatos, especies del nitrógeno, DBO y DQO (Demanda Bioquímica y Química de Oxígeno), metales pesados, microorganismos e incluso nuevos contaminantes como productos farmacéuticos (Kreuzinger *et al.* 2002, Ternes 2002, Blarasin *et al.* 2010).

Debido a la entrada de los nitratos a las aguas subterráneas, se hace necesario conocer su origen y los valores que alcanza, aquellos de fondo natural y los vinculados a contaminación, para de esta forma emprender tareas de gestión y/o remediación de los acuíferos afectados, si fuera necesario (Canter 1997, Pacheco y Cabrera 2003). El área de estudio, de 264 km<sup>2</sup>, se ubica al Sur de la provincia de Córdoba y abarca las cuencas de los arroyos Barranquita y Knutzen. Se extiende desde las Sierras de Comechingones por el Oeste, hasta la localidad de Cuatro Vientos al Este, en la Llanura Pampeana (Fig. 1). El agroecosistema comprende fundamentalmente la zona rural pedemontana en la que el uso de la tierra es agrícola-ganadero, con dominio de cultivo de soja-maíz e intenso uso de agroquímicos. El agua procedente del acuífero libre es destinada al consumo humano y animal. Muy subordinadamente se utiliza el agua superficial para consumo ganadero y/o riego.

Debido a la potencialidad de impacto de las actividades del agroecosistema en la zona estudiada, este trabajo tiene por objetivo evaluar las características hidrogeoquímicas del acuífero libre y estimar el valor característico de fondo (VCF) y el rango de fondo natural (RFN) para nitratos, así como posibles anomalías, relacionando estos aspectos con las características hidrogeológicas y el uso del territorio.

#### Fondo natural de la calidad del agua

Los términos “fondo” y “umbral” se utili-

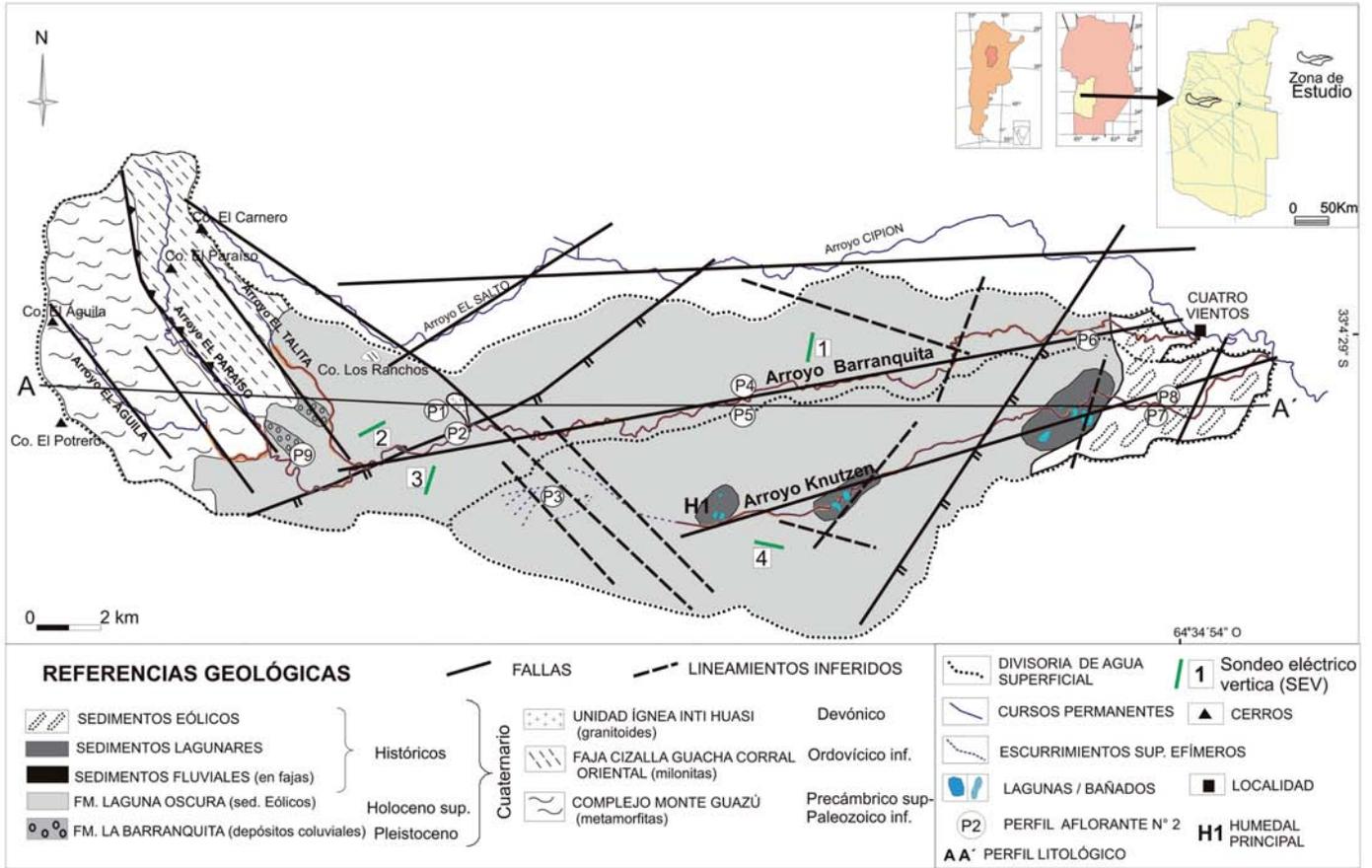


Figura 1: Mapa de ubicación del área de estudio y geología local de las cuencas Barranquita - Knutzen (Modificado de Giuliano Albo 2013).

zaron en diferentes disciplinas para identificar concentraciones anómalas de determinados elementos o compuestos químicos respecto a valores “típicos”. A éstos últimos Walter (2006) los denomina “valores naturales regionales de fondo” (*regional natural background*). Edmunds y Smedley (1996) hacen referencia a “*baseline chemistry*” y en Argentina a “fondo regional o natural” (Blarasin *et al.* 2006, Blarasin *et al.* 2008 y Blarasin *et al.* 2012a, Matteoda *et al.* 2008). El USGS (2009) define la “*concentración de fondo natural*” como la concentración de una sustancia, en un ambiente particular, que es indicativa de la ausencia de influencia de una fuente humana (antropogénica). Edmunds *et al.* (2003) definen como contenidos de base (“*baseline*”) de una sustancia en el agua subterránea a “la concentración de un elemento, especie o sustancia química presente en la solución, que deriva de fuentes geológicas, biológicas o atmosféricas naturales”. Este aspecto es fundamental si

se considera que el conocimiento del fondo natural de la composición química del agua subterránea es un prerequisite esencial para comprender la contaminación y para imponer límites regulatorios.

Es oportuno aclarar que el RFN (rango de fondo natural) es concebido como el intervalo comprendido entre el valor mínimo y máximo de los valores de nitratos estimados como fondo natural de un acuífero (Blarasin *et al.* 2012a), mientras que VCF (valor característico de fondo natural) es el percentil 50 ó mediana, que se considera el parámetro más ilustrativo de valores de fondo (Manzano *et al.* 2003). Panno *et al.* (2006) propusieron el concepto de “fondo actual” (*present day background*) para incluir concentraciones de contaminantes relacionados a actividades humanas, como nitratos y cloruros, que están elevados por encima de la condiciones pre-asentamientos humanos. Este concepto es consistente con el hecho de que las actividades antropogéni-

cas dominan ahora los cambios ambientales globales (Duarte 2009). Para los nitratos, los valores de “fondo actual” pueden incluir los de origen natural y aquellos valores bajos derivados de materia orgánica de residuos de cultivos, productos de combustión, evaporación de amonio a partir de restos ganaderos y fertilizantes nitrogenados sintéticos y orgánicos (Panno *et al.* 2006, Blarasin *et al.* 2006, Blarasin *et al.* 2008 y Blarasin *et al.* 2012a, Sutton *et al.* 2011). Así, puede considerarse que el nitrato es un ion para el cual la determinación de fondo natural y anomalías por contaminación en un acuífero es complicada debido a sus múltiples fuentes (naturales y antropogénicas) y a su reactividad en determinados ambientes geoquímicos (Panno *et al.* 2003, Blarasin *et al.* 2008). Según Manzano *et al.* (2003), la calidad de las aguas naturales depende de unas concentraciones características (medias o medianas) de los distintos componentes y de su distribución en torno a esos valo-

res, por lo que sugieren, siguiendo acuerdos de países integrantes de la Unión Europea, utilizar la mediana (percentil 50) como parámetro más ilustrativo del valor más característico de un componente y los percentiles 2,3 y 97,7 % para ilustrar su rango de variación. Si lo que se desea determinar es el valor “de fondo” para elementos químicos cuyo origen es natural (por ejemplo As o F- en ambientes loésicos), indican que el estudio estadístico debe necesariamente considerar todos los datos obtenidos aún los valores anómalos o extremos (“outliers”) como parte del fondo natural. Contrariamente, cuando se estudian aquellos elementos que pueden tener origen natural y también antrópico, como en el caso del nitrato, para el cálculo del fondo natural es necesario excluir aquellos valores anómalos que se supone derivan de contaminación (Manzano *et al.* 2003, Edmunds y Shand 2008).

## METODOLOGÍA DE TRABAJO

Se recopiló información del área de estudio en lo que respecta a características climáticas, geológicas-geomorfológicas e hidrogeológicas de base para dilucidar los aspectos hidroquímicos que se proponen abordar (Giuliano *et al.* 2009a y 2009b, 2011a y 2011b). Sobre esa base y para alcanzar los objetivos planteados se realizó un relevamiento de campo y tareas de laboratorio y gabinete que se detallan a continuación. El relevamiento de actividades de uso del territorio y muestreo de aguas subterráneas se realizó teniendo como base las hojas topográficas de Cuatro Vientos (3366-24-2) y La Barranquita (3366-24-1) pertenecientes al IGN (Instituto Geográfico Nacional), a escala 1:50.000.

### Muestreo

Para el muestreo se adoptaron criterios hidrogeológicos de manera de cubrir, en función de las características geomorfológicas y geológicas, las zonas de recarga, conducción y descarga del acuífero, considerando además una densidad de relevamiento suficiente para la escala de tra-

bajo. La selección tuvo también en cuenta la ubicación con respecto a posibles fuentes contaminantes. Sobre esta base, se llevó a cabo un censo de 50 perforaciones que captan en general de los primeros 10-20 m del acuífero libre, con una densidad de muestreo definida en base al reticulado de las coordenadas Gauss-Krügger. Se pudieron extraer muestras en 40 perforaciones y en 13 sitios correspondientes a arroyos y uno al humedal de mayor importancia en el área, ubicado en las nacientes del arroyo Knutzen, y drenado por el mismo. El período de relevamiento elegido para mostrar los resultados generales fue marzo del 2011 (estación seca), aunque se cuenta con antecedentes de un muestreo realizado en febrero del 2010 (estación húmeda). En cada perforación, accionada por bomba centrífuga o molino de viento, se garantizó la renovación del agua de la captación dejando fluir un mínimo de 3 volúmenes de pozo (Vázquez-Suñé 2009), controlando además la temperatura del agua hasta su estabilización. Luego, el recipiente de muestreo fue enjuagado 2 veces con el agua de la perforación y llenado por completo. Las muestras de los arroyos se colectaron en el medio de la corriente, reduciendo así efectos de orilla, remolinos, etc. Se midieron *in situ* pH y temperatura con medidor Hanna HI 98127, conductividad eléctrica (CE) con conductímetro Hanna HI 9033 y oxígeno disuelto con oxímetro YSI modelo 95. El agua de lluvia fue tomada directamente de un pluviómetro situado en el área pedemontana (Estancia Thoreau, sitio de muestra B23). El operador recolectó en recipientes preparados a tal efecto en 4 tormentas, utilizándose el promedio de composición físico-química de dichos eventos para el presente trabajo. Todas las muestras fueron identificadas con número, fecha y sitio de extracción, refrigeradas y transportadas al laboratorio para su análisis inmediato.

### Determinaciones analíticas

En el laboratorio de geoquímica del departamento de geología de la Universidad Nacional de Río Cuarto, se realizaron los análisis físico-químicos según APHA-

AWWA-WEF (1999). Se midieron: carbonatos y bicarbonatos, mediante titulación potenciométrica con electrodo selectivo Orion-Thermo; sulfatos por turbidimetría (con centrífuga Macrotronic); cloruros mediante titulación colorimétrica con nitrato de plata; calcio y magnesio por titulación colorimétrica con EDTA y sodio y potasio por fotometría de llama (fotómetro digital Metrolab 315); arsénico por ICP-MS y fluoruro con electrodos de ion selectivo (Orion - Thermo). Los nitratos se determinaron a través de potenciometría con electrodo de ion selectivo (Orion Model 9307) electrodo de referencia y potenciómetro Orion 710 A. Se utilizaron 6 patrones de referencia (5, 10, 25, 50, 100 y 300 mg/L de nitrato) para calibrar el potenciómetro y una solución supresora de interferencias. El límite de detección de la determinación de  $\text{NO}_3^-$  es de 0,2 mg/L y el error analítico de las determinaciones es del 0,5%.

### Análisis estadístico

Todos los datos químicos obtenidos se trataron estadísticamente mediante el programa computacional SPSS v.11 (2002) obteniéndose los parámetros estadísticos del conjunto de variables químicas, la distribución estadística de las variables analizadas y gráficas de probabilidad de nitratos.

### Metodología para la estimación del fondo natural de nitratos

El cálculo del VCF y RFN se realizó usando hojas de cálculo y la metodología de Walter (2006). La misma se basa en un proceso estadístico iterativo de exclusión de datos anómalos con valores superiores a un percentil determinado (por lo general el de 90%). Para ello se parte de la gráfica de probabilidades, considerando para su realización el supuesto distribucional estadístico escogido para la variable analizada. Los valores más elevados (anómalos) que distorsionan el ajuste pueden asociarse a contaminación derivada de acciones antrópicas y son los que deben excluirse para el análisis del fondo natural (Manzano *et al.* 2003, Walter 2006). De este modo, el primer paso para identificar la

carga antropogénica debe ser la determinación de la “población normal” (la más común) en el conjunto de datos, la cual, en la mayoría de los casos, puede ser vista como equivalente al fondo natural (Walter 2006).

## CARACTERIZACIÓN GENERAL DEL AREA ESTUDIADA

### Características climáticas y contexto geológico-geomorfológico

El clima en la región es de tipo mesotermal subhúmedo, con registros de precipitaciones variables entre 765 mm (Serie La Aguada) y 916 mm (Serie Los Chañares). La variabilidad de lluvias observada responde principalmente a la geomorfología, la cual genera en algunos valles serranos lluvias locales más importantes de tipo orográficas. En general se observa concentración de las lluvias principalmente en primavera-verano (80% del total) y una evapotranspiración real que devuelve a la atmósfera casi el 90 % del agua precipitada (Giuliano Albo *et al.* 2010 y 2011a).

La estructura del sector suroriental de las estribaciones de la sierra de Comechingones, presenta las características definidas para las Sierras Pampeanas de Córdoba. Se caracteriza por presentar bloques diferencialmente ascendidos o descendidos y basculados, limitados por fallas cuya orientación preferencial es meridional, que expresan el estilo de la tectónica andina regional que consiste en fallas inversas lístricas generalmente buzantes al Este. La disposición de estos bloques genera una morfología escalonada y ondulada cuya expresión disminuye hacia el SE (Sagripanti *et al.* 2011). Las estructuras normalmente ejercen un importante control sobre el escurrimiento subterráneo y superficial en sus nacientes, cuenca media y baja (Blarasin *et al.* 2005, Giuliano Albo 2013). Las estructuras generadas por deformación frágil presentes son lineamientos y fallas con orientación preferencial N-S, NO-SE y NE-SO. Se consideran antiguas dislocaciones que han sido reactivadas por la tectónica cenozoica, afectando tanto al basamento cristalino

como a los sedimentos cenozoicos, transformándolas en algunos casos, en fallas inversas de alto ángulo con plano buzante al Este y con importantes escarpas enfrentadas al Oeste (Sagripanti *et al.* 2011). Entre las fajas de cizalla reconocidas en la provincia de Córdoba, se puede citar la Faja de Guacha Corral, que de acuerdo a la foliación milonítica se interpreta que posee un rumbo general de 350° N y buza entre 30°- 60° E y un sentido de movimiento inverso (Martino 2003).

El área estudiada comprende fundamentalmente el ambiente geológico de Llanura Pampeana aunque la cuenca alta del arroyo Barranquita se desarrolla en la Sierra de Comechingones (Sierras Pampeanas de Córdoba). Posee un importante control estructural, con lineamientos tectónicos bien definidos de orientación preferencial NNO-SSE, NNE-SSO y ENE-OSO (Fig. 1), que han dado lugar a un relieve de bloques dislocados diferencialmente ascendidos y basculados, de fuerte a moderadamente ondulado, modelado por procesos fluviales y eólicos (Giuliano Albo *et al.* 2009b y 2011a). Las trazas actuales de los arroyos Barranquita y Knutzen están controladas por las estructuras de dirección ENE-OSO.

El arroyo Barranquita nace en las Sierras de Comechingones, donde afloran rocas metamórficas e ígneas del basamento (Precámbrico-Paleozoico inferior). Se pudieron identificar rocas metamórficas del Complejo Monte Guazú y milonitas de la faja de cizalla Guacha Corral Oriental, del Ordovícico inferior. Como relicto en la zona pedemontana aparecen afloramientos de granitoides paleozoicos correspondientes al cerro Inti Huasi (Fagiano 2007). El resto de la cuenca se desarrolla en el ámbito de llanura, observándose un relieve fuerte a moderadamente ondulado, cuyas lomas más prominentes poseen fuerte control estructural.

El arroyo Knutzen nace por afloramiento de agua subterránea en el pedemonte de las sierras, en una depresión tectónica en la que da origen a un humedal (H1 en Fig. 1). El relieve es muy suavemente ondulado y a lo largo de su recorrido el arroyo drena otros pequeños humedales, tam-

bién instalados en áreas deprimidas (Fig. 1). Los sedimentos aflorantes en llanura en ambas cuencas son de edad cuaternaria, fundamentalmente depósitos arenosos muy finos-limosos de origen eólico, cementados con carbonato de calcio en forma diferencial, formando nódulos o capas de diferente espesor (calcretos). En la periferia de la sierra, los sedimentos arenosos muy finos limosos poseen importante cantidad de gravas dispersas y aparecen también sedimentos provenientes de procesos de remoción en masa (Giuliano Albo *et al.* 2009a y 2009b).

### Caracterización hidrogeológica

El acuífero libre sedimentario, con espesor variable desde pocos metros (10-20 m) en el pedemonte hasta 60-80 m en la llanura, se apoya sobre las rocas de basamento (granitoides, milonitas y metamorfitas), detectadas mediante perforaciones y estudios geofísicos (Fig. 2). Se trata de un acuífero heterogéneo, constituido predominantemente por arenas muy finas-limosas, de tipo loésicas, de edad cuaternaria. Hacia el Oeste los materiales son de tipo diamicticos, matriz sostén, arenosos muy finos limosos con numerosas gravillas dispersas. Además, se detectaron intercalaciones de niveles cementados (calcretos) y paleocauces (areno-gravosos) a diferentes profundidades, cuya orientación, profundidad y espesor varían en ambas cuencas en respuesta a los episodios que le dieron origen (Figs. 2 y 3). Los caudales que se extraen de las perforaciones son variables y si bien hay niveles permeables a diferentes profundidades, la abundancia de sedimentos finos loésicos de baja conductividad hidráulica (K) (en el orden de 1 m/d) y el diseño de las captaciones, permitió observar que abundan extracciones con caudales bajos (de 800 L/h a 5.000 L/h) (Giuliano Albo *et al.* 2011a y 2011b). En relación a los aspectos litológicos, los clastos de los paleocauces están vinculados a las características litológicas descriptas para la cuenca alta, es decir proceden del complejo ígneo-metamórfico. Por su parte, el loess en la región, de gran importancia debido a sus espesores y extensión areal, tiene una filiación piroclás-

tica-volcánica intermedia a básica, destacándose en la región pampeana altos porcentajes de vidrio volcánico (Nicolli *et al.* 2010).

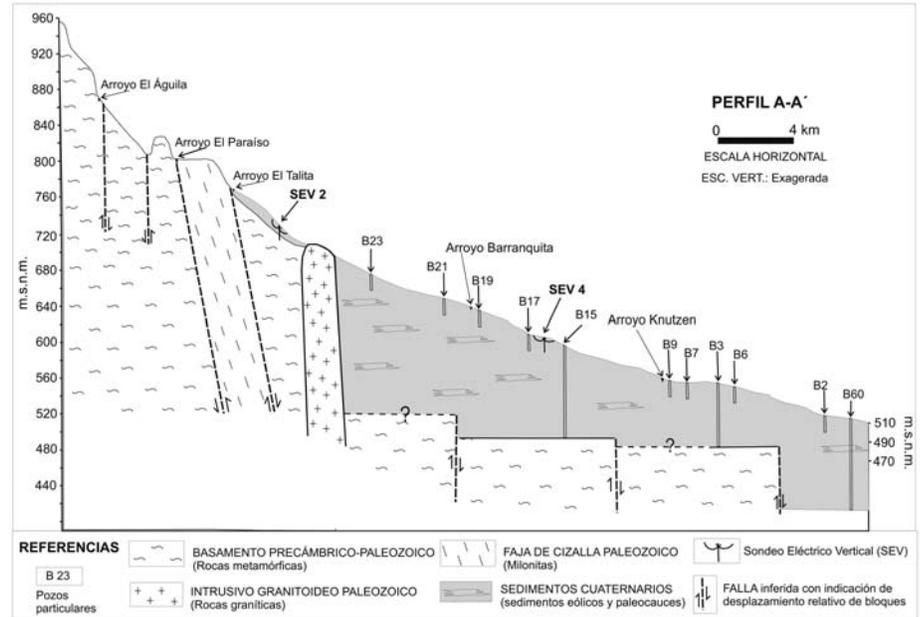
En el mapa de líneas equipotenciales del acuífero libre (Giuliano Albo *et al.* 2011a), la superficie piezométrica exhibe una morfología de moderada a muy suavemente ondulada (Fig. 4). En cuenca alta del arroyo Barranquita, la dirección del flujo subterráneo es NO-SE, observándose relaciones hidráulicas de influencia y efluencia entre el agua superficial y subterránea en diferentes tramos. Los gradientes hidráulicos son del orden de 2%, condicionados fundamentalmente por las morfoestructuras que condicionan el relieve ondulado descripto. En cuenca media y baja la dirección general del flujo subterráneo es O-E y predomina la relación de influencia del acuífero sobre el arroyo (régimen permanente del curso de agua). Los gradientes hidráulicos del acuífero en este sector poseen valores del orden de 0,7 %. En la cuenca del arroyo Knutzen, en el área de nacientes y en la margen Norte, puede observarse una relación de influencia del acuífero al arroyo (evidenciado por afloramiento del agua subterránea que da lugar a las nacientes del mismo). En la margen sur, en general, se observa aporte del arroyo al acuífero, con gradientes hidráulicos en general muy homogéneos, con valores del orden de 0,7 % (Giuliano Albo *et al.* 2009b).

**RESULTADOS**

**Hidrogeoquímica**

En la cuenca del arroyo Barranquita, el agua superficial es dulce, con CE entre 352-923 µS/cm, mientras que el agua del acuífero libre presenta CE entre 634-1.580 µS/cm (Fig. 5 y Cuadro 1). En la cuenca del arroyo Knutzen, el arroyo y el humedal H1 poseen aguas dulces (CE entre 914-2.060 µS/cm) mientras que el agua del acuífero libre posee contenidos salinos variables, CE entre 508-2.050 µS/cm (Fig. 5).

En las muestras de agua subterránea de las cuencas estudiadas se registraron valores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que varían entre un máximo



**Figura 2:** Perfil hidrolitológico, E-O, indicado como A-A' en la Figura 2, según Giuliano Albo 2013.

de 192,5 mg/L y un mínimo de 3,0 mg/L (media de 29,0 mg/L). Para el agua superficial, los valores de nitratos alcanzaron un máximo de 17,0 mg/L y un mínimo de 2,1 mg/L (media de 7,3 mg/L) (Fig. 6). Realizado el test estadístico de comparación de medias para muestras independientes para la variable nitratos, correspondientes a las muestras de agua superficial y subterránea, se corrobora la pertenencia a poblaciones diferentes (el ecosistema superficial o el subterráneo) para un nivel de significación (p valor) menor al 5 % asumiendo o no varianzas iguales.

Los valores de oxígeno disuelto hallados (Cuadro 1) para el acuífero en ambas cuencas están comprendidos entre 5,4-7,9 mg/L.

**Estimación del fondo natural de nitratos en el acuífero**

El cálculo de fondo natural del nitrato fue realizado para la composición química del agua subterránea, debido a que es el recurso más utilizado y presenta alta variabilidad de contenidos de este compuesto. El agua superficial no es tenida en cuenta debido a los bajos tenores registrados.

En el análisis de la distribución estadística de los valores de nitratos de las muestras de agua subterránea (n=40), se en-

contró que se ajustan a la distribución log-normal o logarítmica normal (Fig. 7). En base a dicha distribución se aplicó la metodología de Walter (2006) explicada previamente. Como se observa en la figura 8, los datos resultantes para la serie final (n=14) representarían la población “normal” (según Walter 2006), cuyo rango comprendido entre los 3,0 y 10,1 mg/L constituyen el RFN. Para esta serie final, el VCF es de 7,5 mg/L de nitratos, correspondiente a la mediana (percentil 0,5).

**DISCUSIÓN**

Con respecto a la composición química del agua, se observó que la salinidad, en especial la del acuífero libre, muestra un mosaico de distribución areal moderadamente complejo, que se vincula fundamentalmente a las unidades geomorfológicas definidas. Los resultados demuestran un aumento en el contenido salino desde cuenca alta a cuenca baja más notorio en el caso del agua subterránea. Se destacan valores muy bajos de CE en valles del sector serrano y en el pedemonte, donde los sedimentos son más permeables, interpretándose a éstas como áreas de recarga preferencial del acuífero a partir de lluvias (Fig. 5). Otros sectores con agua

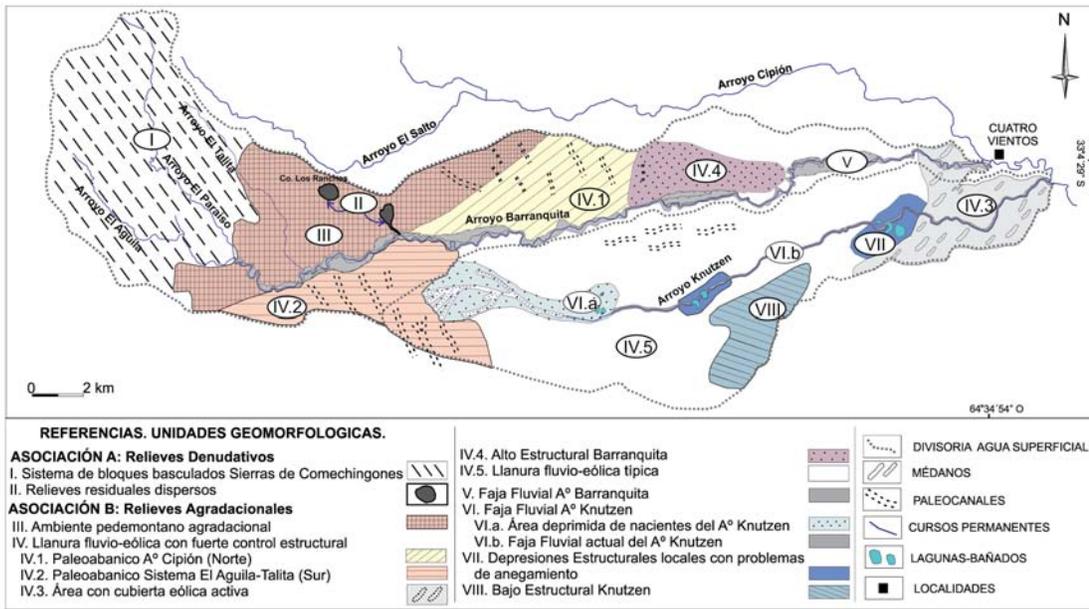


Figura 3: Mapa geomorfológico local de las cuencas Barranquita - Knutzen. según Giuliano Albo 2013.

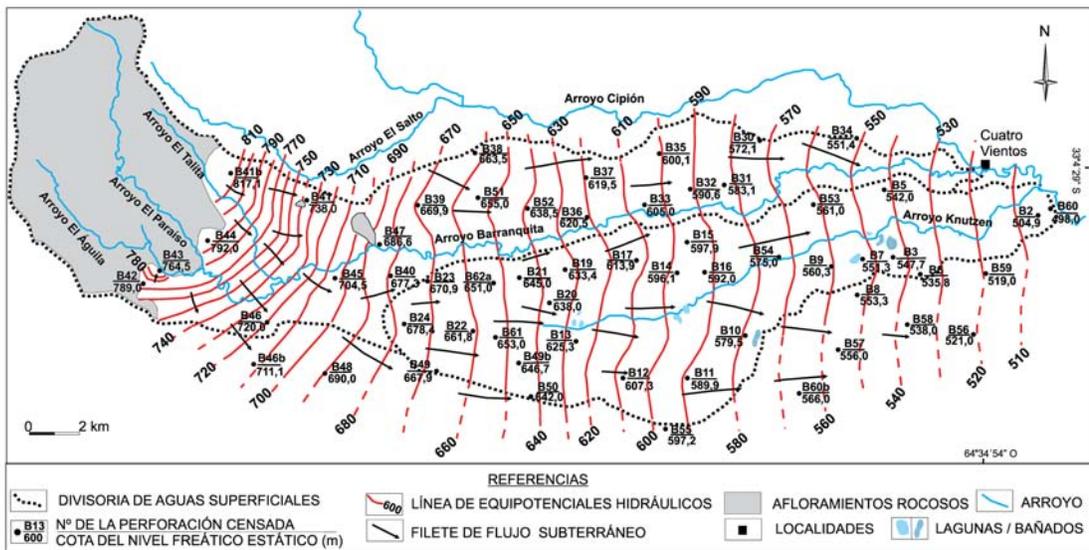


Figura 4: Mapa de equipotenciales hidráulicos y líneas de flujo del agua subterránea de las cuencas Barranquita - Knutzen, según Giuliano Albo 2013

más dulce son los ubicados en la margen norte del arroyo Knutzen (en cuenca alta), asociados a paleocauces, en los que la mayor permeabilidad de los sedimentos inhibe parcialmente los procesos de alteración mineral debido al menor tiempo de contacto agua-sólido en el acuífero y consecuentemente la transferencia de iones al agua. Las zonas de mayor salinidad se asocian a los bajos hidrohalmórficos (cuenca baja del Knutzen), lugares en los que el nivel freático está próximo a la superficie o aflorando y es más intenso el proceso de evapotranspiración. Además, al ser áreas con bajas velocidades de circulación (Giuliano Albo 2013), posibilitan un ma-

yor tiempo de contacto agua-sedimentos, aumentando las concentraciones iónicas. También aparecen valores altos de CE en la zona de la divisoria sur de la cuenca del arroyo Knutzen donde los paquetes loésicos o mantos de arenas muy finas son más homogéneos. En el área estudiada, la composición iónica de las precipitaciones es bicarbonatada cálcica (Cuadro 1), al igual que la del arroyo Barranquita en la zona serrana. Luego, por circulación en los sedimentos de valle y debido a los procesos de intercambio catiónico, se hace bicarbonatada sódica. El agua del arroyo Knutzen, con nacientes en llanura, es bicarbonatada sódica,

manteniendo la impronta del acuífero a lo largo de su recorrido. En relación al agua subterránea, la cuenca del Barranquita se caracteriza por ser de tipo bicarbonatada cálcica que evoluciona a bicarbonatada sódica en cuenca media-baja. En la cuenca del Knutzen, el agua subterránea es en general bicarbonatada sódica, siendo bicarbonatada-sulfatada o sulfatada-bicarbonatada en sectores donde la salinidad es mayor. El análisis de los datos químicos del agua de precipitación, superficial y subterránea, asociado al tipo de sedimentos y rocas por los que circula, permite asumir que el agua infiltrada de las precipitaciones reac-

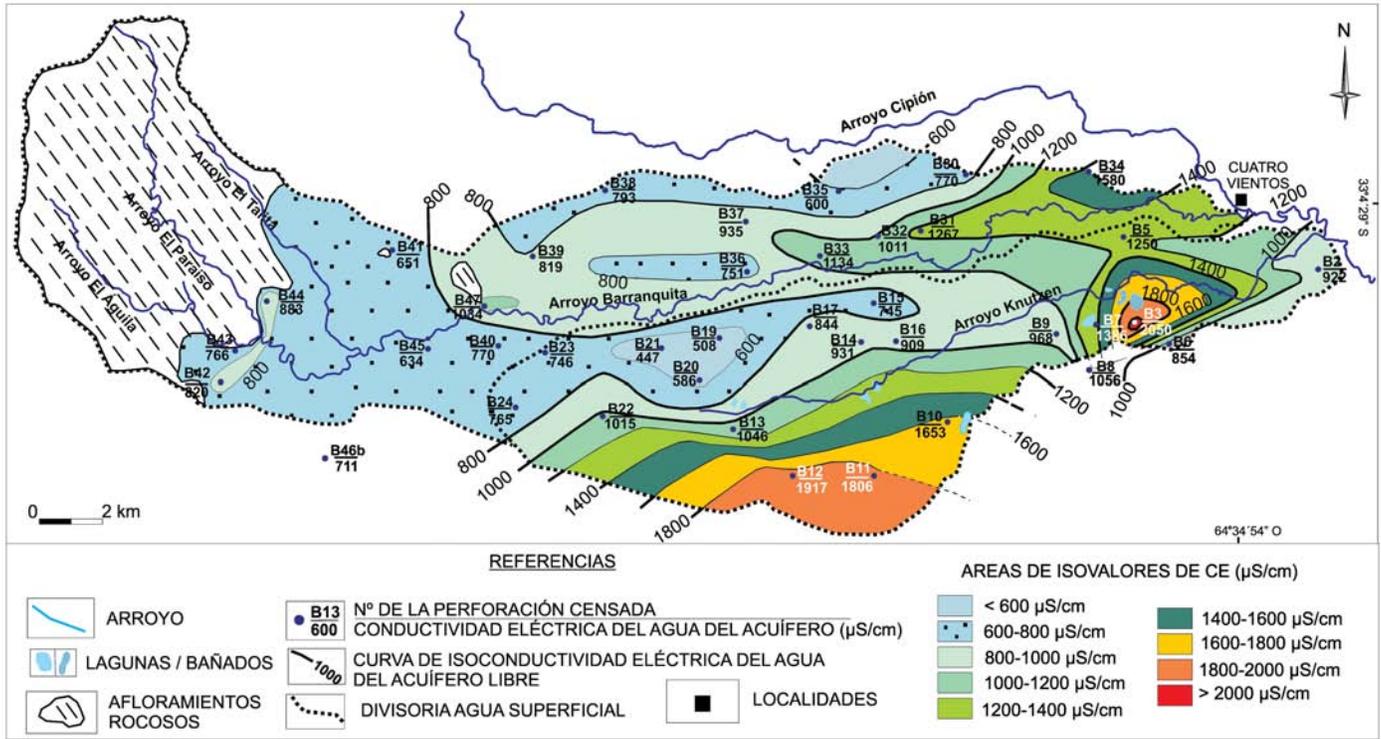


Figura 5: Mapa de aislneas de conductividad eléctrica correspondiente al acuífero libre de las cuencas Barranquita - Knutzen.

ciona con los minerales feldespáticos y la hidrólisis de éstos libera sílice ( $H_2SiO_4^{-2}$ ,  $H_3SiO_4^-$ ,  $H_4SiO_4$ ),  $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  (Langmuir 1997, Martínez y Osterrieth 1999). La hidrólisis de los calcetres también libera  $Ca^{2+}$ , el cual puede precipitar en caso de alcanzarse la sobresaturación de la calcita. El contacto del agua con silicatos férricos y ferromagnésicos (hornblenda, hipersteno, augita y biotita) y vidrios volcánicos presentes en los sedimentos (Giuliano Albo 2013) puede adicionar al agua  $F^-$ ,  $As^{+3/+5}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , entre otros, como también se indica para otros sectores de la Llanura Pampeana (Bonorino y Albouy 2001, Cabrera *et al.* 2009, Nicolli *et al.* 2010). Los procesos de intercambio iónico en arcillas son también responsables de modificar el patrón hidroquímico del agua, especialmente por su influencia sobre los cationes (intercambio Ca-Na). Este proceso depende fundamentalmente de la presencia de minerales de arcilla en el acuífero. Los iones adsorbidos en las superficies de las arcillas tienden a entrar en equilibrio con los iones del agua intercambiándose con ellos, proceso que involucra principalmente a los cationes. Así, los io-

nes calcio y magnesio de la solución a medida que el agua fluye van siendo reemplazados por iones sodio (Deutsch 1997, Langmuir 1997, Edmunds y Shand 2008). Numerosos factores influyen en este intercambio, como la mineralogía, tamaño de grano de los sedimentos, tasas de recarga del acuífero a partir de la lluvia, etc. Un aspecto a destacar es que en el aporte de  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  al agua no sólo es resultado del intercambio iónico sino también de otros procesos, por ejemplo disolución e hidrólisis, todos los cuales han sido validados mediante modelación numérica geoquímica (Giuliano Albo 2013). Los cloruros son fundamentalmente aportados por el agua de lluvia (Blarasin *et al.* 2008, Edmunds y Shand 2008, Cabrera *et al.* 2009). Por su parte, los nitratos derivan de compuestos nitrogenados (orgánicos e inorgánicos) en general introducidos por actividad antrópica, aunque puede haber un aporte derivado de fuentes naturales. Para el agua superficial, los tenores hallados procederían de la descomposición de la materia orgánica (vegetal y animal) y de los fertilizantes, asumiéndose que estos bajos valores están ligados a procesos

de dilución, especialmente en crecientes, a la remoción por parte de plantas macrofitas y algas. Algunos autores indican que pueden ocurrir incluso procesos de desnitrificación (reducción desasimilatoria) por acción bacteriana. Se observan mayores tenores de nitratos en la cuenca alta del arroyo Barranquita. Esto se debería al importante aporte de cenizas (materia orgánica) aportadas por incendios forestales serranos ocurridos previamente al muestreo en esa cuenca (Robertson y Kuenen 1983, Bell *et al.* 1990, Carter *et al.* 1995, Patureau *et al.* 2000). En relación al agua subterránea, las relaciones entre el uso del territorio y las características hidrogeológicas, permiten observar que la presencia del nitratos en el acuífero se asocia a distintas fuentes de contaminación, sumadas a la mineralización de la materia orgánica propia del suelo. Los valores altos se vinculan principalmente a lixiviados con alta carga contaminante proveniente de la cría intensiva de ganado (*feed-lots*) y corrales. Esto se debe a que son fuentes puntuales de contaminación donde el modo de vertido está concentrado en el espacio, con alta car-

**CUADRO 1:** Estadísticos descriptivos principales de las variables físico-químicas de agua de lluvia, superficial y subterránea de las cuencas Barranquita - Knutzen.

	Estadístico	pH	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	Mg <sup>+2</sup> (mg/L)	$\text{NO}_3^-$ (mg/L)	OD (mg/L)
Agua subterránea Knutzen (n=23)	Mínima	7,3	509	290,0	20,9	5,7	61,7	6,5	8,0	2,9	3,0	2,3
	Máxima	8,4	2050	662,5	404,8	191,4	554,1	17,6	56,0	42,9	192,5	6,7
	Media	8,0	1053,8	446,5	117,1	50,4	250,1	10,3	23,2	10,8	28,4	5,0
	Desv. Típ.	0,3	437,3	98,7	126,3	50,4	134,3	3,1	11,4	8,9	42,9	1,1
Agua subterránea Barranquita (n=17)	Mínima	7,6	634	310,0	6,7	5,7	37,4	5,7	6,4	2,9	5,0	2,9
	Máxima	8,4	1580	665,0	186,0	88,6	417,1	14,4	84,8	61,0	109,0	7,9
	Media	8,0	901,8	483,0	58,0	23,7	161,3	8,5	32,9	13,9	27,6	5,4
	Desv. Típ.	0,3	243,7	92,5	44,9	24,6	99,9	2,2	24,0	14,6	27,6	1,4
Agua superficial Knutzen (n=5, incluido el humedal H1)	Mínima	8,5	914	462,5	18,1	20,0	182,0	12,2	20,4	4,4	3,1	4,0
	Máxima	9,9	2060	827,5	144,3	102,9	473,2	23,9	29,6	13,2	9,5	11,9
	Media	8,9	1205	542,0	64,7	43,4	255,6	14,7	26,5	10,5	4,6	7,8
	Desv. Típ.	0,6	480,5	159,8	54,2	33,8	122,4	5,1	3,6	3,7	2,7	2,9
Agua superficial Barranquita (n=9)	Mínima	8,0	351	218,8	6,3	2,9	9,1	4,8	36,0	8,3	2,1	5,2
	Máxima	8,6	923,0	448,8	44,5	31,4	145,6	13,5	68,0	22,4	17,0	9,5
	Media	8,4	552,1	332,5	23,0	9,5	53,5	8,2	49,2	13,2	8,2	7,9
	Desv. Típ.	0,2	193,1	88,2	13,9	8,6	45,2	3,2	8,9	5,2	6,1	1,5
Agua de lluvia (n=4)	Mínima	5,8	31,0	12,7	7,1	2,9	0,2	0,1	1,6	0,5	0,0	-
	Máxima	7,6	88,0	45,0	12,6	8,6	0,7	0,9	8,0	1,9	4,0	-
	Media	6,5	48,0	23,8	10,2	5,7	0,4	0,3	3,4	0,9	1,0	-
	Desv. Típ.	0,8	27,0	14,4	2,7	2,3	0,2	0,4	3,1	0,7	2,0	-

n= número de muestras; CE= Conductividad Eléctrica;  $\text{HCO}_3^-$ = Bicarbonatos;  $\text{SO}_4^{2-}$ = Sulfatos; Cl= Cloruros; Na<sup>+</sup>= Sodio; K<sup>+</sup>= Potasio; Ca<sup>+2</sup>= Calcio; Mg<sup>+2</sup>= Magnesio;  $\text{NO}_3^-$ = Nitratos; OD= Oxígeno Disuelto.

\* El error en el balance iónico de las muestras siempre fue <5%.

ga de líquidos que contribuyen a la llegada al acuífero. La descomposición de la materia orgánica produce nitratos, amonio, fosfatos, cloruros, bicarbonatos y cationes. La hidrólisis de la urea animal aporta también amonio y bicarbonatos, y la misma orina es fuente de cloruros. Las excreciones también pueden aportar minerales provenientes del alimento balanceado, hormonas de crecimiento, antibióticos, etc. (Siegel 2002, Andriulo *et al.* 2003). Algunas de las perforaciones en la cuenca del Barranquita asociadas a estas fuentes de contaminación puntual (corrales) como por ejemplo la B34 y B45, son las poseen los más altos tenores de nitratos. En la cuenca del Knutzen ocurre lo mismo con los pozos B3 (*feed-lot*) y B10 (corrales) (Figs. 6 y 9).

Los tenores más bajos se asocian a fuentes de contaminación donde el modo de vertido es difuso (cubriendo áreas extensas) y la carga líquida es baja a nula. Se incluye aquí la ganadería extensiva y especialmente la aplicación de fertilizantes (urea, fosfato mono y diamónico y sulfato de amonio) muy vinculada a la técnica de siembra directa (Figs. 6 y 9). Con res-

pecto a la fertilización, en aquellos casos que se utilicen dosis superiores a la capacidad de absorción de los cultivos, el exceso será tarde o temprano lavado de los suelos y lixiviado (Andriulo *et al.* 1999). Es decir, situaciones donde hay un uso excesivo o inapropiado de los fertilizantes, pueden causar daños ambientales severos como la eutrofización en aguas superficiales y la contaminación del agua subterránea (FAO 1980, Mosier *et al.* 2004). Parcialmente, puede haber aporte a partir de la descomposición de la materia orgánica del suelo.

La presencia de nitratos está condicionada por los valores de oxígeno disuelto presentes en el acuífero que permiten que permanezcan como tales. Los hallados son típicos para la región y época de muestreo en acuíferos sedimentarios (Blarasin *et al.* 2008). Algunos autores indican un aumento de nitratos en la época de lluvias (Muñoz *et al.* 2004, Brenes *et al.* 2011). El incremento de la concentración de nitrato después de los períodos de lluvia pone de manifiesto que si la cantidad de nitratos supera la necesidad del cultivo o la nitrificación tiene lugar fuera del alcance de las

raíces, los nitratos se lixivian en profundidad, arrastrados por el agua de lluvia o de riego, contaminando el agua subterránea. Esto podría explicar la disminución leve y general de los tenores de nitratos (en el 80 % de los casos) en los pozos en el período más seco (marzo del 2011) respecto de febrero del 2010 (Giuliano Albo 2013). Cabe destacar que los valores de nitratos medidos en precipitaciones son del orden de 0-4 mg/L, es decir muy bajos. Según Bonorino *et al.* (1999), en general, el aporte de nitrato procedente de agua de lluvia en condiciones naturales, frente a las demás entradas al sistema, es desestimable, si bien las especies del nitrógeno en la atmósfera han aumentado debido a contaminación (Edmunds y Shand 2008).

Los resultados obtenidos para el fondo natural de los nitratos pueden compararse con los obtenidos por otros autores. Así, Feitosa y Filho (2000) consideran que los valores naturales de nitratos en aguas subterráneas son del orden de 5 mg/L; aunque este valor puede ser mayor si hay mineralización importante de materia orgánica naturalmente existente en los suelos (Ronen *et al.* 1983). Según Edmunds y

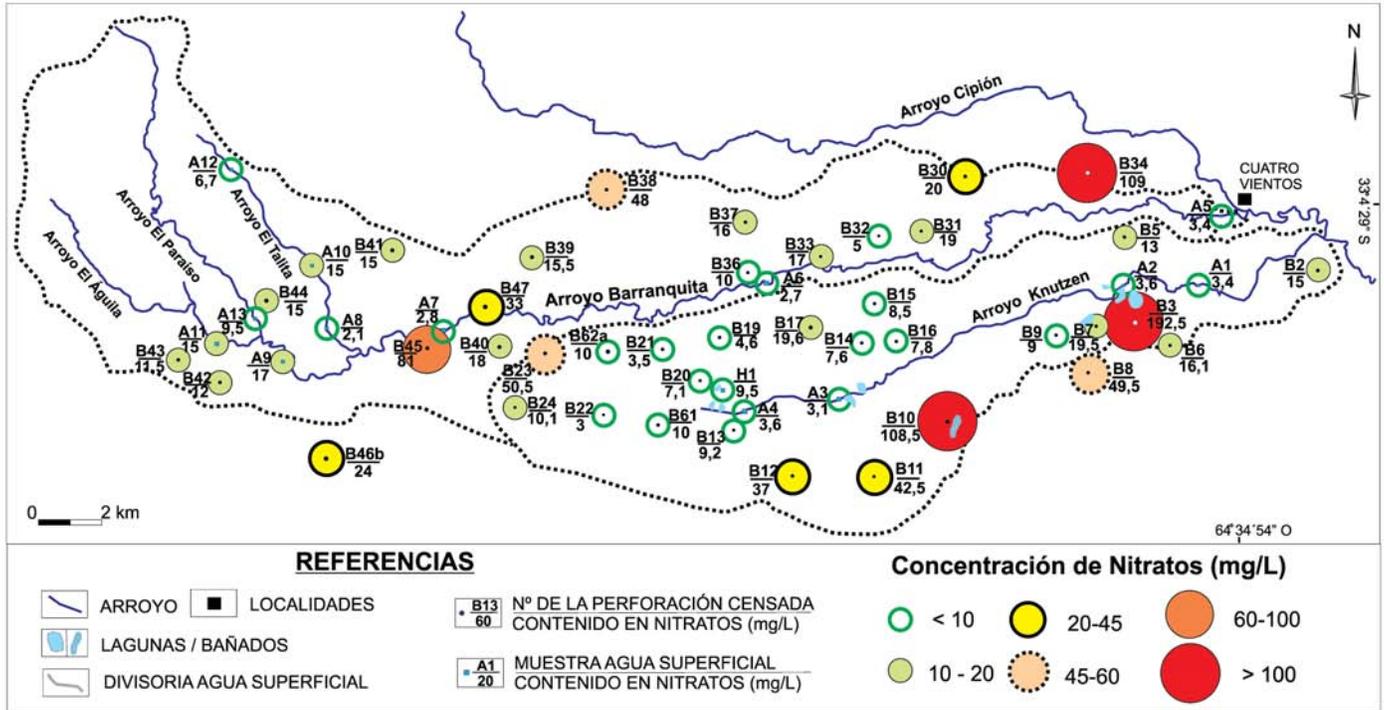


Figura 6: Mapa de distribución de nitratos en el agua superficial y subterránea de las cuencas Barranquita - Knutzen.

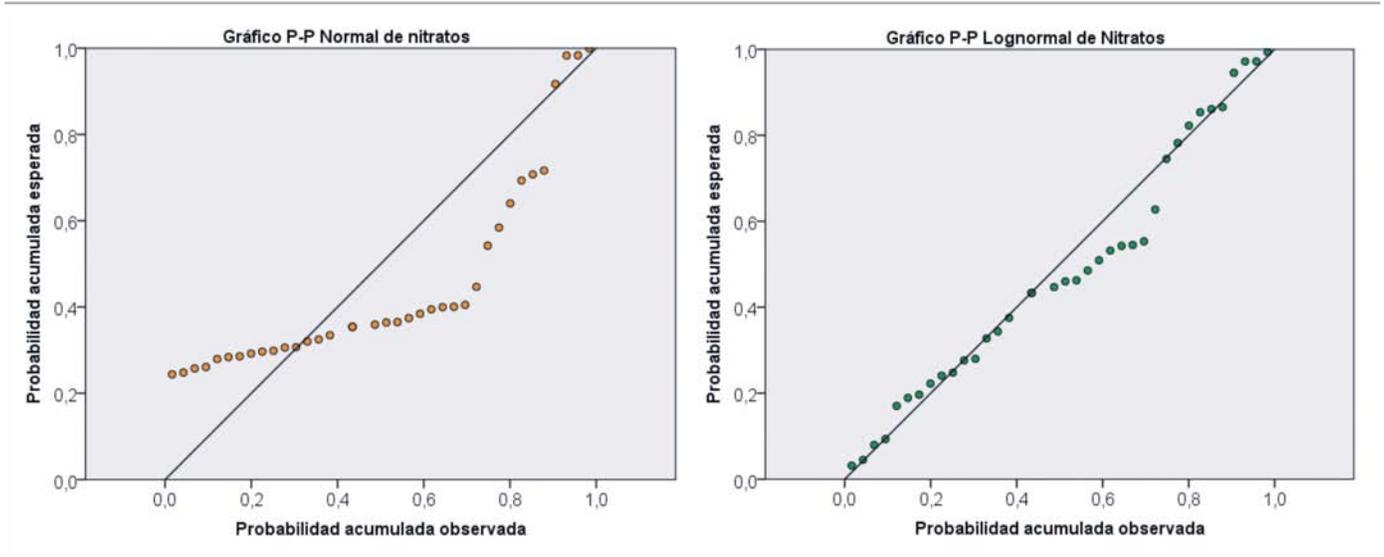


Figura 7: Distribución estadística de valores de nitratos de las muestras de agua subterránea. a) Normal. b) Lognormal.

Smedley (1996) en zonas áridas y debido a causas naturales el fondo natural de  $\text{NO}_3^-$  puede ser alto, por ejemplo debido a fijación por leguminosas.

En el proyecto Europeo BRIDGE (Coetsiers y Walraevens 2007) y con el objetivo de deducir valores umbrales de contaminantes para cuerpos de agua (que luego se comparan con los valores de fondo natural y con valores de referencia, generalmente los de uso humano), uno de los

criterios para evaluar nitratos es excluir, en acuíferos en estado oxidante ( $\text{O}_2 > 2 \text{ mg/L}$  y  $\text{Fe(II)} < 0,2 \text{ mg/L}$ ) todos aquellos valores superiores a  $10 \text{ mg/L}$ . Rossi *et al.* (1992) estimaron un VFC de  $22 \text{ mg/L}$  de concentración de nitratos para el agua subterránea del acuífero libre de la cuenca del arroyo Chasicó (provincia de Buenos Aires), atribuyendo su causa a la presencia de suelos espesos con alto contenido de materia orgánica y a continuas

prácticas agrícolas que contribuyen a reducir el escurrimiento superficial e inducir una mayor infiltración del agua de lluvia. Bonorino *et al.* (1999) determinaron una concentración natural de nitratos en el agua del acuífero libre de  $12,6 \text{ mg/L}$  que atribuyeron a un origen natural, principalmente por mineralización de la materia orgánica en el suelo, no observando contaminación difusa proveniente de fertilizantes en los suelos y detectando muy

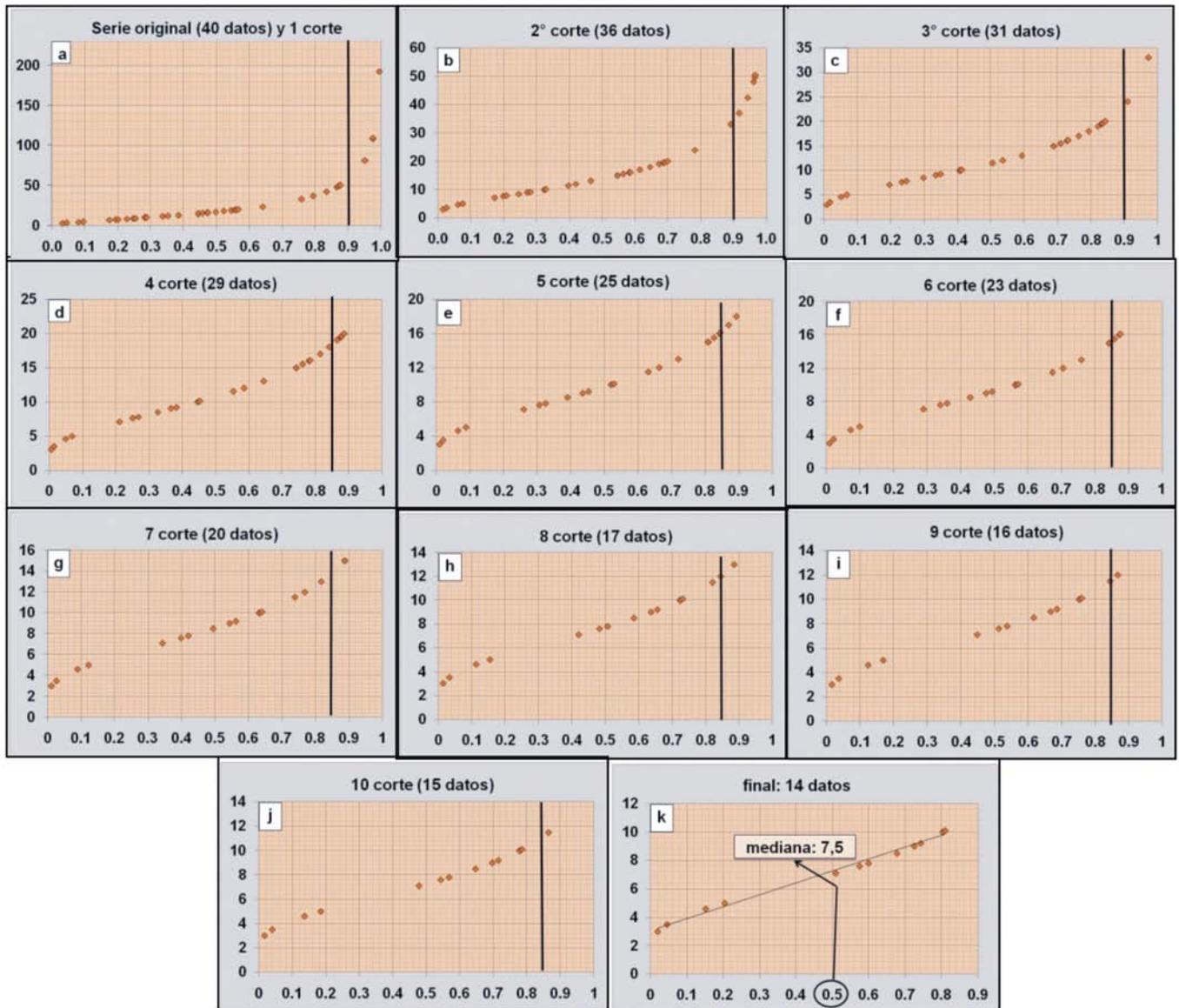


Figura 8: Metodología de Walter (2006): Gráficas de probabilidad de valores de nitratos.

pocos casos de contaminación puntual debidas a la precariedad de las captaciones. Blarasin *et al.* (2006) estimaron el valor de fondo natural para nitratos en 7,9 mg/L para la cuenca del arroyo La Colacha (Córdoba). En esta zona la práctica agrícola de siembra directa con uso de fertilizantes se encuentra tan extendida en los últimos años, que se hace difícil saber realmente si el valor de fondo hallado es realmente “natural” o “alterado”. Diversos autores sostienen que es esperable que en zonas con prácticas agropecuarias continuas, el fondo natural pueda estar alterado de tal forma que ya no sea nun-

ca más definido como “natural” y pueda hablarse de un “fondo actual” (Blarasin *et al.* 2006, Panno *et al.* 2006, Matteoda *et al.* 2008, Blarasin *et al.* 2012a). Matteoda *et al.* (2008) lo han calculado en 10,6 mg/L para cuenca del arroyo El Barreal (Córdoba), valor que consideran puede ser el resultado de más de una centuria de prácticas agrícolas-ganaderas. Blarasin *et al.* (2012a) obtuvieron, en Justo Darak (San Luis) un RFN (valor mínimo y máximo del fondo natural) de 3,0-18,1 mg/L, cuyo valor característico (percentil 50 %) es de 10,0 mg/L.

En las dos cuencas estudiadas en el pre-

sente trabajo, de las 40 muestras extraídas, el 65 % se encuentra por encima del límite máximo del RFN y el 87,5 % es superior al VCF estimado.

Se observan similitudes con los valores de fondo y las situaciones planteadas por Blarasin *et al.* (2006 y 2012a) y Matteoda *et al.* (2008). De la misma manera que dichos autores, aquí se asocian los valores anómalos a contaminación derivada de acciones antrópicas. Aquellos valores ubicados dentro del RFN derivarían de procesos naturales de descomposición de materia orgánica y los ubicados por encima de 10,1 mg/L corresponderían a ano-

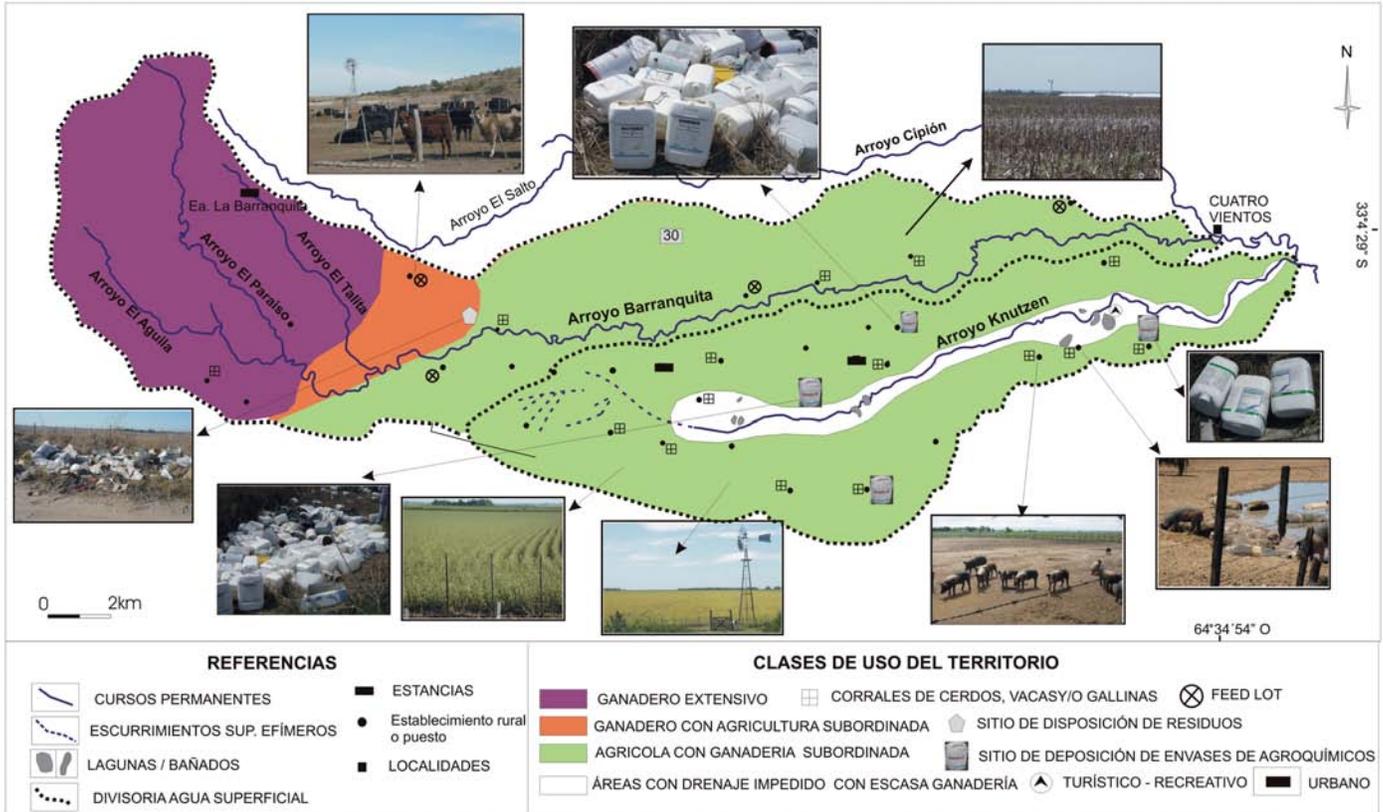


Figura 9: Mapa de uso del territorio. Principales fuentes contaminantes relevadas de las cuencas Barranquita - Knutzen.

malías derivadas de situaciones de contaminación vinculadas a las actividades agropecuarias relevadas. En contraposición a Bonorino *et al.* (1999), en esta área si se han observado actividades que provocan contaminación difusa como lo es la aplicación de fertilizantes, siendo una de las influencias más importantes de aporte de nitr6geno en el sistema.

CONCLUSIONES

En relación a la composición química, se concluye que el agua subterránea queda comprendida en el rango de aguas dulces y evoluciona de cuenca alta a baja, de más bajos a más altos valores de salinidad y de aguas bicarbonatadas cálcicas a sódicas a sulfatadas-bicarbonatadas sódicas. Estos aspectos quedaron condicionados por las características geomorfológicas-litológicas-hidrologicas de las cuencas analizadas. Así, las aguas más dulces y bicarbonatadas cálcicas o sódico-cálcicas se encuentran en zonas de recarga preferencial del acuífero (sierra- pedemonte) y

sectores de mayor permeabilidad (paleocauces) donde los procesos de entrada de solutos al agua están más inhibidos por el menor tiempo de contacto agua-sólido. Por su parte, las aguas más saladas y sulfatadas sódicas se vinculan a la cuenca media-baja, de relieve más plano, donde dominan sedimentos finos y velocidades de circulación más bajas, condiciones que favorecen el ingreso de solutos al agua. Esto también se ve favorecido por el nivel freático cercano a la superficie sujeto a procesos de evapotranspiración que concentran sales.

Los nitratos medidos en el agua subterránea del área estudiada alcanzaron valores comprendidos en un rango amplio entre 3,0 y 192,5 mg/L, quedando su presencia sustentada por la verificación de fuentes contaminantes que lo aportan. Además el oxígeno disuelto en el acuífero, con tenores variables, es un condicionante fundamental, permitiendo la movilidad y persistencia de estos iones. Sobre la base de los valores de nitratos hallados, se estimó estadísticamente el Rango de Fon-

do Natural que resultó entre 3,0 y 10,1 mg/L y el Valor Característico de Fondo de 7,5 mg/L. De este modo, se interpreta que aquellos valores ubicados dentro del RFN derivan de procesos naturales de descomposición de materia orgánica y los ubicados por encima de 10,1 mg/L corresponden a anomalías derivadas de situaciones de contaminación.

Sobre la base de la evaluación del uso del territorio en inmediaciones de cada captación, se concluye que los valores más elevados ubicados por encima del RFN (más anómalos) se encuentran asociados a fuentes de contaminación puntuales, principalmente cría intensiva de ganado (*feed-lots*) y corrales. Los valores más bajos derivarían de fuentes difusas como ganadería extensiva y uso de fertilizantes (urea, fosfatos y sulfatos de amonio) usados en la práctica de siembra directa de soja y maíz, adoptada en los últimos años. Se destaca que los nitratos logran persistir en el acuífero debido a la baja capacidad de dilución por dispersión hidrodinámica, dada la baja conductividad hidráulica de los se-

dimentos que dominan en la mayor parte de la cuenca, hecho que se magnifica en aquellos sitios donde hay alta carga contaminante.

El RFN calculado en estos tiempos podría considerarse como "fondo actual" debido a que los valores obtenidos, si bien son bajos, pueden provenir parcialmente de la acción humana en los agroecosistemas dados los años de asentamiento agrícola, resultando difícil separar aquellos valores puramente naturales.

Del análisis de los resultados surge que, si bien el 65 % de las muestras superan valores considerados derivados de procesos naturales, desde un punto de vista utilitario sólo el 10,5 % de muestras superan el límite de aptitud para consumo humano según el Código Alimentario Argentino. Desde una perspectiva ambiental, el rango de fondo natural de nitratos estimado es de gran utilidad para monitoreos futuros. De esta manera se puede interpretar si el impacto ambiental en los agroecosistemas aumenta o disminuye en el tiempo refiriendo a los valores de fondo calculados. Esta información permite además generar conciencia frente al modo en que se realizan las prácticas agrícolas y otorga herramientas concretas a los entes gestores para la regulación del uso de agroquímicos y la planificación del uso del recurso hídrico.

## AGRADECIMIENTOS

El trabajo de investigación fue subsidiado por FONCYT y MINCYT (PID 35/08 Préstamo BID). Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y al Dr. Guillermo Sagripanti por las sugerencias realizadas.

## TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Addiscott, T. 2005. Nitrate, Agriculture and the Environment. CABI Publishing. 279 p., Oxford.
- Albert, L. 1997. Introducción a la Toxicología Ambiental. Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud/OPS/OMS - Metepec, Gobierno del Estado de México. 471 p.
- Andriulo, A., de Galeto, M., Sasal, C., Abrego, F., Bueno, M., Rimatori, F., de la Cruz, M.A., Venencio, M. del V. y Giacosa, R. 1999. Nitratos en el agua subterránea del partido de Pergamino. Efecto a largo plazo de la agricultura continua extensiva y a corto plazo de la producción intensiva de granos. Sitio argentino de Producción Animal. Sección Suelos. INTA Pergamino.
- Andriulo, A., Sasal, C., Améndola, C. y Rimatori, F. 2003. Impacto de un sistema intensivo de producción de carne vacuna sobre algunas propiedades del suelo y del agua. INTA Argentina. RIA, 32: 27-56.
- APHA-AWWA-WEF. 1999. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> edition. Lenore, Clescerl, Greenberg y Eaton (eds.) American Public Health Assoc., American Water Works Assoc., Water Environment Federation: 1325 p.
- Appelo, C. y Postma, D. 1996. Geochemistry, groundwater and pollution. 536 p. Balkema Publishers, Amsterdam.
- Bavera, G. 2009. Manual de Aguas y Aguadas para el ganado. 3<sup>o</sup> ed.: 472 p. VOROS S.A Edit. Río Cuarto, Cba, Arg.
- Bell, L., Richardson, D. y Ferguson, S. 1990. Periplasmic and membrane-bound respiratory nitrate reductases in *Thiosphaera pantotropha*. FEBS Lett 265: 85-87.
- Blarasin, M., Cabrera, A., Bettera, S., Frigerio, C. y Pagliaricci, M. 2001. Escenarios e indicadores de contaminación urbana en medio anaerobio y aerobio en el acuífero freático, Río Cuarto, Córdoba, Argentina. En Instituto Geológico Minero de España (eds.). Las Caras del agua subterránea. Barcelona. España: Tomo 1: 17-25.
- Blarasin, M., Degiovanni, S., Cabrera, A. y Villegas, M. 2005. Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: una perspectiva geambiental. 320 p. Ed. UNRC.
- Blarasin, M., Damilano, G., Cabrera, A. y Matteoda, E. 2006. Hidrogeoquímica del acuífero freático en un agroecosistema y consideraciones sobre el cálculo de la línea de base de la calidad del agua. Congreso Latinoamericano de Hidrología subterránea. CD: 25 p. Paraguay.
- Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E., Damilano, G. y Giuliano, J. 2008. Indicadores para evaluar cambios ambientales en acuíferos. Consideraciones sobre el fondo natural de la calidad de agua. En Cantú, Becker y Bedano (Eds). Evaluación de la sustentabilidad ambiental en sistemas agropecuarios. Editorial EFUNARC: 184 p.
- Blarasin, M., Moresi, M., D'Eramo, F., Maldonado, L., Felizzia, J., Matteoda, E., Giuliano, J., Cabrera, A., Charliac, M. y Gambero, M. 2010. Recarga por efluentes domésticos y cafeína como indicador de impacto ambiental del acuífero freático en ambiente urbano. 1<sup>o</sup> Congreso Internacional de Hidrología de Llanuras. Azul, Buenos Aires. Tomo 2: 377-384.
- Blarasin, M., Bécher Quinodóz, F., Felizzia, J., Giuliano, J. y Cabrera, A. 2012a. Hidrogeoquímica del acuífero freático, anomalías en nitratos y relación con valores de fondo natural, Justo Daract, San Luis. 2<sup>o</sup> RAGSU. CD: 23-29. Bahía Blanca, Bs. As.
- Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E., Felizzia, J. y Eric, C. 2012b. Exploración hidrogeológica en el entorno de la localidad de Huinca Renancó-Cba. Trabajo de extensión. A pedido de Cooperativa de de Electricidad y Servicios Públicos de Huinca Renancó. Inédito. UNRC.
- Bonorino, G., Albouy, R., Lexow, C. y Carrica, J. 1999. Nitratos en acuífero zona periserrana de las Sierras Australes. 2<sup>o</sup> Congreso Argentino Hidrogeológico. Serie Correlación Geológica N<sup>o</sup> 13: 231-240.
- Bonorino, G. y Albouy, R. 2001. La influencia del sistema carbonatado sobre el quimismo del agua subterránea (cuenca superior del arroyo Chasicó). Geoacta 26: 1-11.
- Brenes, R., Cadena, A. y Ruiz-Guerrero, R. 2011. Monitoreo de la concentración de nitrato en el acuífero del Valle de Puebla. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 27: 313-321.
- Cabrera, A. y Blarasin, M. 1999. Nitrate Contamination in the phreatic aquifer of an agroecosystem of the chacopampeana plain. Córdoba. Argentina. Journal of Environmental Hydrology, Paper 17: 10 p.
- Cabrera, A., Blarasin, M., Matteoda, E. y Giuliano, J. 2009. Modelo geoquímico del acuífero freático sedimentario en la zona de San Basilio, Córdoba, Argentina. 6<sup>o</sup> Congreso Argentino de Hidrogeología. Tomo 2: 651-660. Santa Rosa, La Pampa.
- Canter, L. 1997. Nitrates in groundwater. Lewis Publishers, 261 p. Boca Raton, Florida.
- Carter, J., Hsiao, Y., Spiro, S y Richardson, D. 1995. Soil and sediment bacteria capable of aerobic nitrate respiration. Applied and En-

- vironmental Microbiology 61:2852-2858.
- Chen, J, Tang, C., Sakura, Y., Yu, J. y Fukushima, Y. 2005. Nitrate pollution from agriculture in different hydrogeological zones of the regional groundwater flow system in the North China Plain. *Hydrogeology Journal* 13: 481-492.
- Coetsiers, M. y Walraevens, K. 2007. Application to CKS\_0200\_GWL\_1 and compliance testing of the methodology developed in BRIDGE for the determination of threshold values and natural background levels for groundwaters bodies. En Candela L., Vadillo I., Aagaard P., Trevisan M., Vanclooster M., Viotti P. y López-Geta J.A. (eds.). *WATER POLLUTION IN NATURAL POROUS MEDIA AT DIFFERENT SCALES. ASSESSMENT OF FATE, IMPACT AND INDICATORS. WAPO: 107-114. IGME, España.*
- Deutsch, W. 1997. *Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination.* Lewis Publishers, 221 p.
- Duarte, C. 2009. Cambio global. Impacto de la actividad humana sobre el sistema Tierra. Colección divulgación. 251 p. CSIC. ISBN 978-84-00-08915-3. Editorial Catarata. España.
- Edmunds, W. y Smedley, P. 1996. Groundwater geochemistry and health: an overview. En *The Geological Society of London (ed.) Groundwater geochemistry and health with special reference to developing countries: 91-106.* Liverpool, UK.
- Edmunds, W., Shand, P., Hart, P. y Ward, R. 2003. The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *Science of the Total Environment* 310: 25-35.
- Edmunds, W. y Shand, P. 2008. Groundwater baseline quality. En Edmunds y Shand (eds.) *Natural Groundwater Quality.* Blackwell Publishing: 1-21.
- Fagiano, M. 2007. *Geología y Petrología del Basamento Cristalino de Las Albahacas, Sur de la Sierra de Comechingones, Córdoba.* Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Río Cuarto (inédita), 379 p. Río Cuarto, Córdoba.
- FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS), 1980. *Maximizing the Efficiency of Fertilizer Use by Grain Crops, Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin N° 3,* FAO, Rome.
- Feitosa, F. y Filho, J. 2000. *Hidrogeología, conceitos e aplicações.* 2ª ed. CPRM, Serviço Geológico do Brasil, 391 p.
- Foley, K., Doniger, A., Shock, C., Horneck, D., y Welch T. 2012. Nitrate Pollution in Groundwater, Sustainable Agriculture Techniques, Oregon State University, Department of Crop and Soil Science Ext/CrS 137.
- Follett, R.F. 2001. Nitrogen transformation and transport processes. En Follett R.F. y Hatglierd J.L. (eds.). *Nitrogen in environment: Sources, problems and management.* Elsevier Science, The Netherlands. 17- 44.
- Galaviz-Villa, I., Landeros-Sánchez, C., Castañeda-Chávez, M. del R., Martínez-Dávila, J., Pérez-Vázquez, A., Nikolskii-Gavrilov, I. y Lango-Reynoso, F. 2010. *Agricultural Contamination of Subterranean Water with Nitrates and Nitrites: An Environmental and Public Health Problem.* *Journal of Agricultural Science.* Vol. 2, N° 2: 17-30.
- Giuliano Albo, M.J., Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E. y Damilano, G. 2009a. *Geoquímica del arsénico y flúor en el acuífero freático de la cuenca del arroyo Knutzen, Córdoba.* 1º Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie. 45 p. Córdoba Capital, Argentina.
- Giuliano Albo, M., Blarasin, M., Cabrera, A., Matteoda, E. y Damilano, G. 2009b. *Caracterización hidroquímica de aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del arroyo Knutzen, Córdoba.* 6º Congreso Argentino. de Hidrogeología y 4º Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea. Tomo 2: 631-640. Santa Rosa, La Pampa.
- Giuliano Albo, J., Blarasin, M., Cabrera, A. y Matteoda, E. 2010. *Hidroquímica e isótopos ambientales del agua superficial y subterránea, área pedemontana de la sierra de Comechingones, Córdoba, Argentina.* 5º Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida- 6º Congreso de Ambiente y Calidad de Vida, 268 p. San Fernando del Valle de Catamarca.
- Giuliano Albo, M., Blarasin, M. y Panarello, H. 2011a. *Estudio hidrogeoquímico e isotópico del sistema Barranquita-Knutzen.* Córdoba, Argentina. 7º Congreso Argentino. de Hidrogeología y 5º Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de Hidrología Subterránea: 181-188, Salta Capital, Argentina.
- Giuliano Albo, J., Blarasin, M., Cabrera, A., Felizzia, J., Maldonado, L. y Bécher Quinodóz, F. 2011b. *Cuadernos de uso y manejo de aguas subterráneas. Serie Técnica Keipiñentum: 4- Cuatro Vientos - La Barranquita. Aptitudes de uso del acuífero freático.* Río Cuarto. 28 p.
- Giuliano Albo, M. y Blarasin, M. 2012. *Nitratos y fosfatos en el acuífero freático de un agroecosistema.* Córdoba. Argentina. 2º Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie. Resumen extendido. CD: 103-107. Bahía Blanca, Buenos Aires.
- Giuliano Albo, M.J. 2013. *Evaluación de la contaminación por nitratos en aguas subterráneas de agroecosistemas mediante el uso de isótopos estables <sup>15</sup>N-<sup>14</sup>N, <sup>18</sup>O-<sup>16</sup>O, y otros solutos relacionados.* Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto (inédita), 385 p., Río Cuarto, Córdoba.
- Guzik, M., Liszka, P., Zembal, M. y Pacholewski, A. 2005. Nitrate and nitrite in shallow groundwater. En Razowska-Jaworek y Sadurski (ed.). *Nitrate in Groundwater.* Balkema Publishers: 149-153.
- Hatch, D., Goulding, K. y Murphy, D. 2002. Nitrogen. En Haygarth y Jarvis (eds.) *Agriculture, Hydrology and Water Quality.* CABI publishing: 7-28.
- Heaton T., 1986. *Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review.* *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 59: 87-102.
- Holzman, M., Dalmaso, M. y Mariño, E. 2009. *Contaminación por nitrato en la zona urbana y rural de la localidad de Macachín, La Pampa, Arg.* *Boletín Geológico y Minero,* 120: 553-562.
- Hurlburt, S. 1988. *The problem with nitrates.* *Water Well Journal,* 42: 37-42.
- Hudak, P.F. 2000. *Regional trends in nitrate content of Texas groundwater.* *Journal of Hydrology* 228: 37-47.
- Kreuzinger, N., Claras, M., Strenn, B. y Vogel, B. 2002. *Investigation on the behavior of selected pharmaceuticals in the groundwater after infiltration of treated wastewater.* 2<sup>nd</sup> Int. Conference on pharmaceuticals in water: 281-291. USA.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous environmental geochemistry.* Prentice Hall. 602 p.
- Manzano, M., Custodio, E. y Nieto, P. 2003. *El fondo natural de la calidad del agua subterránea.* 1º Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea: 607-617. Rosario, Santa Fe, Argentina.
- Martínez, D. y Osterrieth, M. 1999. *Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilia.* II Congreso Argentino de Hidrogeología, Serie

- Correlación Geológica N°13: 241-250. San Miguel de Tucumán.
- Martino, R.D. 2003. Las fajas de deformación dúctil de las Sierras Pampeanas de Córdoba: Una reseña general. *Revista Asociación Geológica Argentina*. Vol.58, n.4: 549-571. ISSN 0004-4822. Disponible en: [http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0004-48222003000400007&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-48222003000400007&lng=es&nrm=iso) (ISSN en línea 1851-8249)
- Matteoda, E., Blarasin, M., Damilano, G. y Cabrera, A. 2008. Contaminación por nitratos en el acuífero freático: análisis del fondo natural y relaciones con las actividades de uso del territorio. IX Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea y Expo Agua. CD: 41 p. Quito, Ecuador.
- Matteoda, E. 2012. Evaluación hidrodinámica e hidrogeoquímica de la cuenca del arroyo El Barreal para establecer línea de base ambiental, con énfasis en la geoquímica del cromo. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Río Cuarto (inérita), 370 p. Río Cuarto, Córdoba.
- Mosier, A., Syers, J. y Freney, J. 2004. Agriculture and the Nitrogen Cycle: Assessing the Impacts of Fertilizer Use on Food Production and the Environment, SCOPE Publication Series 65, Island Press, St. Louis, MI.
- Muñoz, H., Armienta, A., Vera, A. y Ceniceros, N. 2004. Nitrato en el agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 20: 91-97.
- Nicolli, H., Bundschuh, J., García, J., Falcón, C. y Jean, J. 2010. Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates Evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research* 44: 5589-5604.
- Ónema, O., Boers, P., van Eerdt, M., Fraters, B., van der Meer, H., Roest, C., Schröder, J. y Willems, W. 1998. Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands. *Environmental Pollution* 102: 471-478.
- OPS, OMS. 1980. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Nitratos, nitritos y compuestos de Nitroso. *Criterios de salud ambiental* 5: 21-25.
- Pacheco, J. y Cabrera, A. 2003. Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Revista Académica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán, México*. Vol. 7, N° 2: 47-54.
- Panno, S., Kelly, W., Weibel, C., Krapac, I. y Sargent, S. 2003. Water quality and agricultural loading in two groundwater basins of Illinois' sinkhole plain. *Environmental Geology Series* 156: 36 p.
- Panno, S., Kelly, W., Martinsek, A. y Hackley, K. 2006. Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Ground Water* 44: 697-709.
- Patureau, D., Zumstein, E., Delgenes, J. y Molletta, R. 2000. Aerobic denitrifiers isolated from diverse natural and managed ecosystems. *Microbial Ecology* 39: 145-152.
- Razowska-Jaworek, L. y Sadurski, A. 2005. Nitrates in groundwater. Balkema Publisher. 295 p. London, UK. ISBN 90 5809 664 5.
- Ribera, F. 2009. Calidad, contaminación y protección de acuíferos. En Escuder R., Fraile J., Jordana S., Ribera F., Sánchez-Vila X. y Vázquez-Suñé E. (eds.) *Hidrogeología*: 531-600.
- Robertson, L. y Kuenen, G. 1983. *Thiosphaera pantotropha* gen. nov., a facultatively anaerobic, facultatively autotrophic sulphur bacterium. *Journal of General and Applied Microbiology* 129:2847-2855.
- Ronen, D., Kanfi, Y. y Magaritz, M. 1983. Sources of nitrates in Groundwater of the Coastal Plain of Israel. *Water Resources* 17: 1499-1503.
- Rossi, P., Lexow, C y Bonorino, G. 1992. Los nitratos en el agua subterránea de la cuenca superior del arroyo Chasicó. 3<sup>er</sup> Jornadas Geológicas Bonaerenses. *Actas*: 201-206.
- Sagripanti, G. L., Schiavo, H. F., Felizzia, J., Villalba, D., Aguilera, H., Giaccardi, A. y Membrives, J. 2011. Fuertes paleosismos de intraplaca y sus retornos vinculados a la falla Las Lagunas, Sierras Pampeanas de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 68: 52-70.
- Sapek, B. y Sapek, A. 2005. Nitrate in groundwater as an indicator of farmstead impacts on the environment. En Razowska-Jaworek y Sadurski (eds.). *Nitrate in Groundwater*. Balkema Publishers: 37-45.
- Shand, P. y Edmunds, W. 2008. The baseline inorganic chemistry of European Groundwaters. En Edmunds W. y Shand P. (eds.). *Natural Groundwater Quality*. Blackwell Publishing: 22-58.
- Siegel, F. 2002. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. *Springer*. 218 p.
- SPSS 2002. Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) o Statistical Product and Service Solutions". Versión 11.5, estándar. En Pardo, A. y Ruiz, M. (ed.). *SPSS 11: Guía para el análisis de datos*. Ed. McGraw-Hill.
- Sracejk, O. y Zeman, J. 2004. Introduction to Environmental Hydrogeochemistry. Masaryk University Brno Faculty Of Science. 102 p.
- Sutton, M., Howard, C., Erismán, J., Bleeker, G., Grennfelt, P., van Grinsven, H. y Grizzetti, B. 2011. The European Nitrogen Assessment Sources, Effects and Policy Perspectives. Press.666 p. Cambridge University.
- Ternes, T. 2002. Pharmaceuticals as new emerging environmental contaminants: a survey. 2<sup>nd</sup> International Conference on pharmaceuticals and endocrine disruptin chemicals in water: 18-26. USA.
- U.S. EPA. 1994. Nitrogen Control. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania: 1-22.
- UNESCO 2009. World Water Assessment Programme: The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World. Paris.
- USGS, United State Geological Survey. 2009. Water basics glossary [en línea]. [http://water.usgs.gov/water-basics\\_glossary.html](http://water.usgs.gov/water-basics_glossary.html). 30/11/2011.
- Vázquez-Suñé, E. 2009. Hidrogeoquímica. En Escuder R., Fraile J., Jordana S., Ribera F., Sánchez-Vila X. y Vázquez-Suñé E. (eds.). *Hidrogeología. Conceptos básicos de Hidrología Subterránea*. Barcelona, España: 426-471.
- Walter, T. 2006. An automated Excel-tool to determine geogenic background values using a probability net. Poster 06 - Landsemat für Umwelt. Saarbrücken. Germany.
- Witczak, S. y Adamczyk, A. 1995. Catalogue of physical and chemical elements of groundwater-methods of analyzing. En Razowska-Jaworek y Sadurski (Eds.). *Nitrate in Groundwater*. Balkema Publishers: 149-153.

Recibido: 28 de agosto, 2013

Aceptado: 20 de diciembre, 2013