# PROCESOS GEOHIDROLÓGICOS Y GEOQUÍMICOS QUE CONDICIONAN LA COMPOSICIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN EL HUMEDAL DE BAHÍA SAMBOROMBÓN

Eleonora Carol

Centro de Investigaciones Geológicas. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CIG-CONICET), Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 64 y diag 113, La Plata (1900), Buenos Aires, Argentina. E. mail: eleocarol@fenum unln edu ar

E-mail: <u>eleocarol@fcnym.unlp.edu.ar</u>

#### Resumen

El agua subterránea en los humedales costeros se caracteriza por presentar grandes variaciones tanto espaciales como temporales en su funcionamiento hidrodinámico y contenido iónico. El humedal de Bahía Samborombón se desarrolla en una planicie costera en la cual se reconocen ambientes de antigua llanura de marea, cordones de conchilla, mantos arenosos y marisma. El objetivo del trabajo fue determinar los procesos geohidrológicos y geoquímicos que condicionan la composición del agua subterránea en los distintos ambientes del humedal. Para ello se definieron unidades hidrogeomorfológicas en las que se diseñó una red de monitoreo de agua subterránea somera y agua superficial para la medición de niveles y muestreo de agua (iones mayoritarios e isótopos ambientales). Los resultados obtenidos permitieron reconocer que la recarga de la lluvia, la influencia mareal, la disolución de CO<sub>2(g)</sub> y de carbonatos, el intercambio iónico, la disolución incongruente de plagioclasa y la oxidación de pirita son algunos de los procesos que condicionan la composición del agua subterránea del humedal. Los datos aportados permiten comprender mejor el funcionamiento de estos ecosistemas tan vulnerables así como también son de utilidad para generar pautas de manejo sustentable del recurso hídrico.

Palabras clave: humedal costero; hidroquímica; unidades hidrogeomorfológicas.

### Abstract

Geohydrological and geochemical processes conditioning groundwater composition in the Samborombón Bay wetland. Groundwater in coastal wetlands is characterized by the occurrence of large spatial and temporal variations in its hydrodynamic behaviour and ion content. The Samborombón Bay wetland extends over a coastal plain in which ancient tidal plain, shell ridge, sand sheet and marsh environments can be recognized. The objective of this work was to determine the geohydrological and geochemical processes conditioning groundwater composition in the different wetland environments. In order to do so, hydrogeomorphological units were defined and a shallow groundwater and surface water monitoring network was designed to measure the levels and for water sampling (major ions and environmental isotopes). The results obtained made it possible to recognize that rainfall recharge, tidal influence,  $CO_{2(g)}$  and carbonate dissolution, ion exchange, incongruent dissolution of plagioclase and pyrite oxidation are some of the processes conditioning the composition of groundwater in the wetland. The data obtained allow a better understanding of the behaviour of these highly vulnerable ecosystems, and are useful in order to develop sustainable management guidelines for the water resources.

Keywords: coastal wetland; hydrochemistry; hydrogeomorphological units.

# Introducción

Los humedales costeros son ambientes geohidrológicos que se caracterizan por presentar grandes variaciones tanto espaciales como temporales en la dinámica y química del agua subterránea [1]. En ellos, los patrones y variaciones del flujo subterráneo son controlados por las fluctuaciones de la marea, el balance hídrico local (evapotranspiración-precipitación), la descarga de agua subterránea desde los sectores más continentales, la geometría y las propiedades hidráulicas de los sedimentos que los constituyen, así como también por su geomorfología [2, 3, 4, 5]. A su vez, los procesos geoquímicos que regulan la química del agua y las características ambientales de estos humedales tienen también una fuerte dependencia de dichas variables [6, 7].

El desarrollo socioeconómico de las áreas costeras hace que muchos humedales sean alterados por el hombre. Modificaciones hidrológicas ocasionadas por la acción antrópica tales como la construcción de rutas y terraplenes, la agricultura, las extracciones mineras, la instalación de industrias y urbanizaciones, han disminuido considerablemente la extensión de los humedales costeros en todo el mundo [8 - 15].

El sector litoral de Bahía Samborombón comprende una zona de humedales que se extiende 180 km a lo largo del estuario exterior del Río de la Plata. En este sector, las oscilaciones del nivel del mar durante el Holoceno, la carga sedimentaria del Río de la Plata y la deriva litoral han creado una vasta planicie costera que actualmente conforma al humedal (Fig. 1). Varias unidades geomorfológicas pueden distinguirse en la planicie costera la cual se forma sobre depósitos loessicos de edad Pleistocena [16]. En las partes más continentales afloran sedimentos correspondientes a una antigua llanura de marea la cual presenta su mayor extensión en el sector sur donde limita con una espiga arenosa. Limitando la llanura de marea en el sector centro norte intercalan cordones de conchillas que se disponen paralelos a la actual línea de costa y constituyen geoformas positivas del relieve. Por su parte en el sector sur de la llanura de mareas se depositan sobre ella pequeños mantos arenosos. Ambientes de marisma se desarrollan actualmente en toda la zona costera los cuales cubren una franja cercana a 500 m en el sector norte que se ensancha hasta más de 15 km en el sector sur (Fig. 1).

El clima es templado húmedo con precipitaciones anuales medias cercanas a 1000 mm y donde la evapotranspiración real promedia los 800 mm. Los balances hídricos muestran excesos hídricos entre abril y octubre y déficit entre noviembre y marzo [17].

La planicie costera comprende las cuencas bajas de los ríos Samborombón y Salado que drenan una extensa región de llanura continental loéssica ubicada al oeste de la planicie costera. Ambos ríos desembocan en el Río de la Plata en la parte central de la bahía, estando el río Salado drenado por dos canales (canal 15 y canal Aliviador). En el sector sur del humedal, donde la planicie costera adquiere su mayor extensión, el drenaje de los excesos hídricos es evacuado a la bahía por el canal 2 y el canal El Palenque que desembocan en el río Ajó, el cual funciona como un gran canal de marea (Fig. 1).



Figura 1. Ubicación del área de estudio y unidades geomorfológicas. Donde RSb: río Samborombón, RS: río Salado, CA: canal Aliviador, C15: canal 15, C2: canal 2, CEP: canal El Palenque y RA: río Ajó.

Por su parte, el Río de la Plata tiene un régimen micromareal semidiurno y recibe en el estuario exterior la influencia del agua marina que ingresa como cuña salina desde el océano. Esto ocasiona la existencia de un gradiente salino dentro del estuario (Fig. 1) registrándose las mayores salinidades (próximas a 20 g/L) en el extremo sur de la bahía, mientras que en el extremo norte el valor promedio es de 1 g/L [18].

Estas variaciones espaciales en la geología y geomorfología del litoral de la bahía sumadas a los cambios en el comportamiento mareal del Río de la Plata a lo largo del estuario exterior determinan que existan distintas características hidrológicas dentro del humedal. El propósito de este trabajo fue determinar los procesos geohidrológicos y geoquímicos que condicionan la composición del agua subterránea en los distintos ambientes del humedal de Bahía Samborombón.

# Metodología

El área de estudio comprende a la planicie costera del Río de la Plata en el sector litoral de la Bahía Samborombón. En ella se efectuó un estudio de los principales ambientes geomorfológicos en base a imágenes satelitales, cartas topográficas y relevamientos geológicos con el fin de identificar unidades hidrogeomorfológicas. Posteriormente se diseñó una red de monitoreo de agua subterránea la cual consta de puntos de medición de niveles y muestreo de agua en las distintas unidades hidrogeomorfológicas. Los puntos de monitoreo corresponden a perforaciones de exploración someras (4 m de profundidad) efectuadas con barreno manual, las cuales cuentan con filtro continuo de PVC y prefiltro de grava silícea bien seleccionada. Dentro de la red de monitoreo también se definieron puntos de medición de nivel y muestreo de agua superficial en los principales ríos del área.

Durante la realización de las perforaciones se efectuaron muestreos de sedimento con el fin de determinar la composición mineralógica. Los sedimentos fueron examinados bajo lupa binocular y se seleccionaron las muestras para su determinación mineralógica a partir de difracción de rayos x (DRX) y su observación en microscopio electrónico de barrido (MEB). Las determinaciones de DRX se llevaron a cabo con un equipo Phillips X'pert Pro y las observaciones con MEB se efectuaron con un equipo JEOL, modelo JSM 6360 LV.

Las mediciones de niveles se realizaron con sondas manuales y con registradores continuos. Los muestreos de agua se efectuaron en marea baja seleccionándose sólo algunos sitios para el muestreo durante la pleamar. La conductividad eléctrica y pH se midieron en campo, mientras que en las muestras extraídas se determinaron iones mayoritarios (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) e isótopos ambientales ( $\delta^{18}$ O y  $\delta^{2}$ H). El muestreo, preservación y procedimientos analíticos se realizaron de acuerdo con los métodos estándares [19].

Las relaciones isotópicas,  $\delta^{18}$ O y  $\delta^{2}$ H, se midieron de acuerdo a [20, 21] utilizando un espectrómetro de masas Finnigan MAT Delta S. Los resultados se expresan como  $\delta$  (‰) utilizando de referencia V-SNOW [22] siendo las incertidumbres analíticas de ± 0,2‰ para  $\delta^{18}$ O y de ± 1‰ para  $\delta^{2}$ H. La estimación de las variaciones isotópicas por evaporación fue efectuada según el modelo analítico definido por [23], el cual se basa en [24]. Para ello se consideró una concentración inicial igual a la media de la descarga subterránea en la planicie costera y un valor medio de humedad relativa de 0,80 [25].

Los datos de iones mayoritarios e isótopos ambientales de las muestras de agua superficial y subterránea fueron analizados conjuntamente con las característica geológicas y geomorfológicas para estudiar los procesos hidrogeoquímicos e hidrodinámicos del humedal. La composición del agua del estuario y del agua de mar también fueron consideradas para evaluar los procesos relacionados al flujo mareal.

# Resultados

En función de las características geomorfológicas, litológicas, hidrodinámicas e hidroquímicas cuatro unidades hidrogeomorfológicas son reconocidas: llanura de marea, cordones de conchilla, mantos arenosos y marisma. A continuación se describen dichas características, así como también la de los principales cursos de agua superficial del humedal.

### Llanura de marea

La llanura de marea se encuentra actualmente fuera del ciclo mareal y está compuesta por sedimentos limo arcillosos en los que intercalan capas más arenosas a veces con delgados niveles de conchilla. En ellos se reconocen granos de cuarzo, plagioclasa sódica, carbonatos (en concreciones, cementos y fragmentos de conchillas), arcillas de tipo caolinita, mortmorillonita y concreciones de hierro - manganeso.

El nivel freático se encuentra entre 4,5 y 3,5 m snm en los sectores más continentales y disminuye a 2,8 m snm hacia la bahía donde se produce la descarga del flujo subterráneo. Los antiguos canales de marea funcionan como zonas deprimidas donde el nivel freático aflora y también se acumula el agua de las lluvias. La densidad de los antiguos canales de marea aumenta considerablemente en el sector sur donde tienden a formar pequeños cuerpos de agua superficial principalmente en los periodos de excesos hídricos.

La composición del agua subterránea muestra variaciones espaciales en relación al contenido de iones mayoritarios. La llanura de marea del sector centro norte presenta salinidades entre 380 y 964 mg/L. El Na<sup>+</sup> es el catión dominante (hasta 12.09 meq/L) siendo escasas las concentraciones de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup> las cuales tienen valores máximos de 0,75, 1,43 y 0,40 meq/L respectivamente. El anión dominante es el HCO<sub>3</sub>. (hasta 13.03 meq/L) seguido por Cl<sup>-</sup> (hasta 3,97 meq/L) y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (hasta 1,44 meq/L) (Tabla I). En los gráficos de relaciones iónicas, las muestras de esta unidad son las que presentan mayores variaciones con valores de Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> entre 2,55 y 13,56, Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>-</sup> entre 0,17 y 1,61 y Ca<sup>+2</sup>/SO<sub>4</sub>.<sup>2</sup> entre 0,77 y 2,25 (Fig. 2). Se observan también leves excesos de Na<sup>+</sup> y deficiencias en Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

En la llanura de marea del sector sur las salinidades son superiores alcanzando valores de 15010 mg/L. Los iones dominantes son Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> los cuales presentan contenidos medios de 144,19 y 156,22 meq/L respectivamente. Las concentraciones medias de los restantes iones mayoritarios son de 22,03 meq/L para  $SO_{4^2}$ , 21,96 meq/L para  $Ca^{2+}$ , 19,00 meq/L para  $Mg^{2+}$ , 17,85 meq/L para  $HCO_{3^-}$  y 2,61 para K<sup>+</sup> (Tabla I). Las relaciones iónicas estudiadas tienen valores próximos a los del agua de mar (Fig. 2), registrándose leves excesos de Na<sup>+</sup> y deficiencias en Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

Para el total de las muestras de la llanura de marea los contenidos isotópicos varían entre -4,5 y -6,6 para  $\delta^{18}$ O y entre -20 y -42 para  $\delta^{2}$ H, observándose una distribución en torno a la recta meteórica (Fig. 3b). En general se aprecia una tendencia al enriquecimiento isotópico sin aumento en el contenido en Cl<sup>-</sup> (Fig. 3c).

# Cordones de conchilla

Los cordones de conchilla son geoformas positivas que se disponen paralelos a la costa con anchos que varían entre 50 y 120 m. Los sedimentos que los componen son principalmente fragmentos de conchilla y arenas cuarzosas, reconociéndose también plagioclasas y concreciones de carbonatos. En algunos sectores intercalan niveles de arcillas de escaso espesor (menor a 0,7 m).

	$\operatorname{STD}$	pН	$HCO_3$	${ m SO}_4$	Cl	Ca	Mg	Na	Κ		
	mg/L		meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L		
llanura de mareas centro norte											
media	602	7,40	7,97	0,75	1,84	0,62	0,92	8,65	0,36		
max	964	7,88	13,03	1,44	3,97	0,75	1,43	12,09	0,40		
min	380	7,18	4,50	0,31	0,69	0,50	0,71	5,44	0,31		
desvío	251	0,33	3,64	0,49	1,50	0,12	0,34	3,01	0,05		
llanura de mareas sur											
media	14457	7,40	$17,\!85$	22,03	156,22	21,96	19,00	144,19	2,61		
max	15010	7,50	$21,\!09$	$26,\!44$	158,22	$23,\!95$	19,99	$149,\!20$	2,92		
min	13904	7,30	14,60	$17,\!61$	154,22	19,96	18,02	139,19	2,30		
desvío	553	0,10	3,24	4,41	2,00	2,00	0,99	5,00	0,31		
cordón conchilla											
media	257	7,48	4,79	0,75	0,89	0,58	1,26	4,28	0,31		
max	343	7,76	$6,\!65$	2,04	1,58	0,90	2,88	5,79	0,60		
min	209	7,37	2,97	0,19	0,50	0,30	0,39	1,48	0,20		
desvío	53	0,16	1,46	0,68	0,37	0,27	0,94	1,57	0,16		
mantos arenosos											
media	7984	7,42	10,79	$16,\!97$	81,87	28,06	11,60	67,12	3,87		
max	20777	7,90	$16,\!60$	50,39	228, 32	71,86	50,02	174,42	8,18		
min	759	7,00	2,56	1,64	4,71	2,00	0,49	6,18	0,31		
desvío	8162	0,35	4,56	$22,\!65$	91,71	30,10	19,63	66,54	3,08		
marisma cen	tro norte										
media	8844	7,16	10,55	40,89	192,87	4,33	$13,\!51$	222,75	3,42		
max	23500	7,51	22,04	$65,\!17$	446,12	6,09	32,00	482,82	7,19		
min	1360	6,90	3,82	8,37	23,72	1,40	1,88	28,16	0,80		
desvío	7330	0,23	6,21	22,82	148,10	1,70	10,16	159,37	2,11		
marisma sur											
media	21856	7,26	17,77	29,44	256, 12	46,75	30,60	223,45	3,93		
max	34760	7,80	$24,\!80$	67,69	424,60	$95,\!81$	$52,\!98$	$364,\!29$	6,01		
min	4052	6,60	9,80	5,45	24,82	2,20	2,06	50,02	0,90		
desvío	12085	0,47	5,47	$23,\!67$	157,73	43,00	19,61	127,63	1,94		

# Tabla I. Estadísticos de datos químicos agua subterránea.

La alta permeabilidad de los sedimentos favorece los procesos de infiltración del agua de lluvia, dando lugar a zonas de recarga preferencial. La morfología positiva de los cordones y la capacidad de almacenar el agua de las lluvias hacen que esta unidad hidrogeomorfológica forme lentes de agua dulce por sobre las unidades más salinas (llanura de marea y marisma). El nivel freático oscila entre 3,0 y 5,0 m snm y la superficie freática tiende a acompañar a la topografía del cordón siendo el flujo subterráneo desde las partes más elevadas hacia la llanura de marea o marisma adyacente.

El agua subterránea es de baja salinidad con valores medios de 257 mg/L. Los iones dominantes son el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (con valores medios de 4,79 meq/L), el Na<sup>+</sup> (con valores medios de 4,28 meq/L) y en menor proporción el Ca<sup>+2</sup> (con valores medios de 1,26 meq/L), siendo la concentración media de los restantes iones mayoritarios inferiores a 1 meq/L (Tabla I). Al igual que en la llanura de mareas del sector centro norte, las muestras de los cordones de conchilla presentan un rango amplio en los valores de las relaciones iónicas. La relación Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> varía entre 0,93 y 11,38, Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>-</sup> entre 0,49 y 2,72 y Ca<sup>+2</sup>/SO4<sup>- 2</sup> entre 0,44 y 2,56 (Fig. 2), observándose también leves excesos de Na<sup>+</sup> y deficiencias en Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> con valores próximos a la recta 1:1 (Fig. 3a).

Los contenidos isotópicos varían entre -5,0 y -5,8 para  $\delta^{18}$ O y entre -24 y -35 para  $\delta^{2}$ H, agrupándose las muestras próximas a la recta meteórica (Fig. 3b) presentando una tendencia al enriquecimiento isotópico sin aumento en el contenido en Cl (Fig. 3c).

#### Mantos arenosos

Los mantos arenosos son delgadas acumulaciones eólicas de escasa extensión areal (0,5 km<sup>2</sup> en promedio) compuestos por arenas finas principalmente de composición cuarzosa. El nivel freático se encuentra entre 2,5 y 3,0 m snm acompañando la superficie freática a la topográfica. Al igual que los cordones de conchilla constituyen zonas de recarga preferencial a partir de la infiltración del agua de lluvia, no obstante su escaso espesor hace que no constituyan una fuente de agua dulce. Esto se refleja en las salinidades, las cuales presentan valores entre 759 mg/L en los mantos de mayor espesor y 20777 mg/L en los más delgados. En todos los casos los iones dominantes son Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> con valores entre 4,71 y 228,32 meq/L y entre 6,18 y 174,42 meq/L respectivamente, ocurriendo el incremento en estos iones con una relación Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> próxima a 1.La relación Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>-</sup> registra en todas las muestras valores próximos a 0,1, mientras que Ca<sup>+2</sup>/SO4<sup>- 2</sup> registra mayores variaciones con valores entre 1,18 y 3,20 (Fig. 2). De las muestras analizadas sólo una presenta leves excesos de Na<sup>+</sup> y deficiencias en Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> (Fig. 3a).

Los contenidos isotópicos varían entre -4,8 y -5,2 para  $\delta^{18}$ O y entre -30 y -40 para  $\delta^{2}$ H, agrupándose las muestras próximas a la recta meteórica (Fig. 3b). En el gráfico de  $\delta^{18}$ O en función de Cl<sup>-</sup> se observa que el aumento en Cl<sup>-</sup> anteriormente descripto ocurre sin un enriquecimiento isotópico (Fig. 3c).

# Marisma

La marisma se extiende a lo largo de la costa actual del Río de la Plata como una franja cuyo ancho varía de 0,5 km en el sector norte de la bahía, a 6 km en el centro y cerca de 15 km en el sector sur. Es un área topográficamente baja (menos de 1,5 m snm) que es inundada periódicamente por la marea. Está compuesta por sedimentos predominantemente limo arcillosos que presentan en sectores capas arenosas. Los componentes minerales de la fracción limo arenosa son cuarzo, plagioclasa básica y carbonato de calcio de origen orgánico (conchillas). Las arcillas suelen tener colores verdosos indicativos de condiciones reductoras en las que se ha determinado la presencia de pirita. La característica más distintiva de la marisma es la presencia de cangrejales los cuales dominan en la parte central y sur de la bahía.



Figura 2. Relaciones iónicas.

El nivel freático se encuentra próximo a la superficie con un flujo regional hacia el estuario, sin embargo la inundación de la marisma por la marea ocasiona la infiltración del agua mareal y periódicamente el flujo subterráneo es modificado. En periodos de gran evaporación el agua mareal puede evaporarse totalmente y formar precipitados de yeso – anhidrita y halita en la superficie de los sedimentos.

El agua subterránea es salina con valores que aumentan desde el norte hacia el sur al igual que ocurre con la salinidad del estuario. En la marisma del sector centro norte, la salinidad varía entre 1360 y 23500 mg/L, mientras que en el sector sur lo hace entre 4053 y 34760 mg/L. En todos los casos los iones dominantes son Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> registrándose que el incremento en estos iones ocurre con una marcada tendencia hacia composiciones similares a las del agua de mar y valores de Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> próximos a 1. Una tendencia hacia composiciones marinas puede observarse también en la relación entre  $Mg^{+2}$  y Cl<sup>-</sup> aunque menos marcada. Gran parte de las muestras presentan valores de  $Ca^{+2}/SO_4^{-2}$  inferiores a 1 alcanzando en algunos casos contenidos de  $SO_4^{-2}$  superiores a los del agua de mar (Fig. 2).

En relación a los isótopos estables, las muestras de la marisma registran valores entre -4,9 y -1,8 para  $\delta^{18}$ O y entre -18 y -30 para  $\delta^{2}$ H, observándose que estas muestras se desvían de la recta meteórica y se ubican en torno a la recta de evaporación y/o mezcla con el agua de mar (Fig. 3b). Asimismo, se aprecia que el incremento en Cl<sup>-</sup> anteriormente mencionado ocurre sin enriquecimiento isotópico (Fig. 3c).

### **Cursos superficiales**

Los ríos Samborombón y Salado desembocan en la parte central de la bahía luego de drenar extensas áreas de llanura loessica. Las salinidades determinadas en marea baja son de 3701 mg/L para el río Samborombón, mientras que para el río Salado y principales canales de drenaje del mismo oscila entre 4770 y 6950 mg/L (Tabla II). Mediciones de campo obtenidas en marea alta muestran un aumento en la salinidad producto de la propagación de la marea del estuario en los cursos. En ambos ríos los iones dominantes son Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup> registrándose al igual que en la marisma un incremento en estos iones asociado a valores Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> próximos a los del agua de mar. Valores similares a las del agua de mar también presentan las relaciones  $Mg^{+2}/Cl^{-}y Ca^{+2}/SO_4^{-2}$  (Fig. 2).



Figura 3. Relaciones iónicas e isotópicas.

El sector sur del humedal es drenado principalmente por el canal El Palenque que desemboca en el río Ajó, este último de carácter intermareal. Al río Ajó también desemboca el canal 2 que trae los excedentes hídricos de la llanura continental ubicada al suroeste del humedal. La desembocadura de ambos canales en el río es controlada por compuerta, que a su vez impiden el ingreso del flujo mareal desde el río hacia los canales.

El canal El Palenque en la zona próxima a su desembocadura en el río Ajó tiene agua con salinidades cercanas a 2000 mg/L donde dominan los iones Cl<sup>·</sup> (17,24 meq/L) y Na<sup>+</sup> (16,88 meq/L) por sobre el resto de los iones mayoritarios. El canal 2 tiene normalmente agua dulce (menos de 1000 mg/L) aunque puede salinizarse levemente en el sector de compuertas. Los iones dominantes también son Cl<sup>·</sup> y Na<sup>+</sup> sin embargo aquí las concentraciones son menores con valores entre 4,71 y 12,33 meq/L para Cl<sup>·</sup> y entre 6,18 y 15,66 meq/L Na<sup>+</sup>. El río Ajó tiene salinidades de 1864 mg/L en el sector próximo a la desembocadura de los canales que aumenta a 5316 mg/L en el tramo medio (Tabla II). No obstante mediciones realizadas en distintos periodos muestran que su salinidad es muy variable producto del flujo mareal que ingresa desde el estuario, manteniendo siempre un gradiente salino que aumenta hacia la bahía. En general las muestras de los canales en el sector de desembocadura en el río Ajó, así como el río Ajó tienen relaciones Na<sup>+</sup>/Cl<sup>·</sup> y Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>·</sup> similares a las del agua de mar, mientras que Ca<sup>+2</sup>/SO4<sup>· 2</sup> tiende a ser superior (Fig. 2).

Para el conjunto de muestras de agua superficial se registran valores de  $\delta^{18}$ O entre -0,5 y -3 y de  $\delta^{2}$ H entre -3 y -22 observándose que las mismas se alinean en torno a la recta de evaporación y/o mezcla con el agua de mar (Fig. 3b). En el gráfico de  $\delta^{18}$ O en función de Cl<sup>-</sup> las mayor parte de las muestras siguen la tendencia descripta por la curva de evaporación teórica desviándose en algunos casos levemente hacia la de mezcla con el agua de mar (Fig. 3c).

# Discusión

Los resultados obtenidos permiten visualizar variaciones en la química del agua subterránea contenida en las distintas unidades hidrogeomorfológicas del humedal, lo que evidencia que distintos procesos ocurren en cada una de ellas.

	STD	pН	HCO <sub>3</sub> -	$SO_4$ -2	Cl	$Ca^{+2}$	$Mg^{+2}$	Na+	$\mathrm{K}^{+}$
superficial centro norte	mg/L		meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L
Río Samborombón	3710	7,85	9,31	17,07	70,10	0,80	5,20	88,69	1,70
Río Salado (canal 15)	6410	7,99	6,37	23,28	187,26	0,49	4,49	209,70	1,99
Río Salado (canal)	4770	7,96	7,84	23,99	95,66	6,39	2,30	116,79	1,90
Río Salado	6950	7,74	2,74	26,67	81,52	0,44	3,40	105,09	1,90
superficial sur									
canal 2	759	7,90	2,56	1,64	4,71	2,00	0,58	6,18	0,31
canal 2	1809	8,30	5,49	4,66	12,33	6,19	0,91	$15,\!66$	0,46
canal El Palenque	2046	7,60	2,93	4,08	$17,\!24$	6,99	0,82	16,88	0,74
Río Ajó	5316	7,70	2,82	6,91	60,08	5,79	10,12	51,76	1,48
Río Ajó	1864	7,70	2,92	4,08	15,32	6,59	0,82	15,49	0,69

# Tabla II. Datos químicos de agua superficial.

En la llanura de marea y cordones de conchilla el contenido isotópico del agua subterránea con valores similares a los de la recta meteórica evidencia que el agua de la lluvia infiltra y recarga a estas unidades hidrogeomorfológicas. Si bien las relaciones iónicas son similares en estas unidades el contenido salino es variable (Fig. 2 y Tabla I) y esto se debe a distintos procesos que ocurren en la interacción entre el agua y los sedimentos.

En el sector centro norte de la llanura de mareas y cordones de conchilla dominan aguas bicarbonatadas sódicas. Su composición química puede explicarse por procesos de disolución de  $CO_{2(g)}$  y de carbonatos, intercambio iónico y disolución incongruente de plagioclasa [25].

El agua de lluvia que infiltra disuelve el  $CO_{2(g)}$  generando iones  $HCO_{3}$  y  $Ca^{+2}$  (ecuación 1).

$$H_2O + CO_{2(g)} + CaCO_3 \longleftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
(1)

Este proceso ocurre durante la infiltración en la zona no saturada o en los sectores más superficiales de la zona saturada producto de la interacción con el  $\text{CO}_{2(g)}$  contenido en los poros del sedimento, el cual procede de la atmósfera y/o de la descomposición de la materia orgánica del suelo. El pH también es un factor que condiciona la disolución de carbonatos. El agua de lluvia con pH levemente ácido favorece la disolución mientras que en el agua subterránea el pH tiende a aumentar ocasionando la precipitación de carbonatos cuando se alcanzan valores cercanos a 8,2. No obstante los pH obtenidos en las muestras de agua fueron en todos los casos inferiores a 8 (Tabla I).

La dominancia de iones Na<sup>+</sup> en el agua puede explicarse por procesos de intercambio catiónico. Los excesos de Na<sup>+</sup> y deficiencias de Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> registradas en las muestras de agua subterránea de estas unidades hidrogeomorfológicas presentan una relación 1:1 (Fig. 3a), característica que evidencia el intercambio de iones Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> de la solución por iones Na<sup>+</sup> adsorbidos en la fracción arcillosa del sedimento según la ecuación 2 [26].

$$X - Na + Ca^{2+} \longleftrightarrow X - Ca + 2 Na^{+}$$
<sup>(2)</sup>

En función de la mineralogía obtenida por DRX otro proceso que contribuiría con iones Na<sup>+</sup> al agua subterránea es la hidrólisis incongruente de plagioclasa básica [27] según las ecuaciones 3 y 4.

$$2\text{NaAlSi}_{3}\text{O}_{8} + 2\text{CO}_{2} + 11\text{H}_{2}\text{O} \longleftrightarrow \text{Al}_{2}\text{Si}_{2}\text{O}_{5}(\text{OH})_{4} + 2\text{Na}^{+} + 2\text{HCO}_{3}^{-} + 4\text{H}_{4}\text{SiO}_{4}$$
(3)  
Albita Caolinita

$$2NaAlSi_{3}O_{8} + Mg^{2+} + 4H_{2}O \longleftrightarrow 2Na_{0.5}Al_{1.5}Mg_{0.5}Si_{4}O_{10}(OH)_{2} + 2Na^{+} + 4H_{4}SiO_{4}$$
(4)  
Albita Montmorillonita (4)

El agua subterránea de los cordones de conchilla presenta contenidos salinos inferiores a los de la llanura de mareas. Esto se debe a que en los cordones de conchilla el agua de lluvia puede infiltrar fácilmente debido a alta permeabilidad de sus sedimentos. Por otra parte, la morfología de los cordones junto con la alta permeabilidad de los sedimentos hace que el flujo subterráneo sea más rápido respecto del de la llanura de marea y en consecuencia menor la interacción química entre el agua y los minerales del sedimento. En consecuencia es de esperar que el contenido iónico del agua subterránea (reflejado en los valores de salinidad) sea menor en los cordones de conchilla. En los datos presentados en este trabajo el contraste en salinidades es poco notorio. No obstante, muestreos efectuados en periodos de déficit, con poca recarga de las precipitaciones, la llanura de marea registra agua clorurada sódica con salinidades considerablemente mayores a las de los cordones [28].

En el sector sur la llanura de marea es más extensa que en el sector centro norte y el flujo subterráneo es muy lento debido al escaso gradiente hídrico (menor a 10<sup>-4</sup>). Esto ocasiona una mayor interacción agua sedimento favoreciendo en el agua subterránea la adquisición de iones disueltos, lo que explica su composición clorurada sódica y elevada salinidad [29]. Asociados a este sector de la llanura de marea se encuentran los mantos arenosos que si bien conforman una unidad hidrogeomorfológica de permeabilidad media a alta donde el agua de lluvia infiltra y se acumula en forma de lente, su salinidad es generalmente elevada. Esto se debe a que son geoformas de reducida extensión y espesor, y entonces el agua dulce almacenada en ellos es escasa y tiende a salinizarse con el agua salina de la llanura de marea adyacente.

En la marisma los contenidos isotópicos y las relaciones iónicas Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> y Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>-</sup> con tendencia hacia el agua de mar, evidencian que la química del agua está estrechamente relacionada a los flujos mareales. Durante la pleamar el agua del océano ingresa como cuña salina en el estuario exterior del Río de la Plata inundando periódicamente la marisma. Durante la inundación el agua mareal infiltra incorporándose al agua subterránea de la marisma. Si bien los sedimentos de la marisma son de media a baja permeabilidad, las madrigueras de los cangrejales (Fig. 4a) constituyen macroporos que facilitan la rápida infiltración del agua mareal [4]. Procesos de evaporación y de aporte de la descarga de agua subterránea desde la llanura de marea adyacente también participan en la química del agua subterránea de la marisma tal como se observa en la distribución de las muestras en el gráfico de  $\delta^2 H$  en función de  $\delta^{18}O$  (Fig. 3b). La disolución de sales presentes en la superficie de los sedimentos aporta también iones al agua subterránea, proceso que queda demostrado por el aumento en la concentración de Cl- sin enriquecimiento isotópico [30] registrado en las muestra de esta unidad hidrogeomorfológica (Fig. 3c). La precipitación de estas sales se produce cuando el agua mareal que inunda la marisma se acumula en superficie y es evaporada totalmente dando lugar a la precipitación de yeso-anhidrita y halita (Fig. 4 b y c, [31]). Las lluvias y los posteriores flujos mareales disuelven estas sales (ecuación 5 y 6) cuyos iones se incorporan al agua subterránea. Esta disolución explica el aumento en los contenidos de Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y Ca<sup>+2</sup>, no obstante excessos de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> se registran en el agua subterránea (Fig. 2g y h). Estos excesos en SO<sub>4</sub>·<sup>2</sup> se originan en la oxidación de la pirita sedimentaria (ecuación 7) presente en los sedimentos de la marisma [25].

$$NaCl + H_2O \longleftrightarrow Na^+ + Cl^-$$
(5)

$$CaSO_4 + H_2O \longleftrightarrow SO_4^{-2} + Ca^{+2}$$
(6)

$$\operatorname{FeS}_{2} + \frac{15}{4O_{2}} + \frac{7}{2H_{2}O} \longleftrightarrow \operatorname{Fe}(OH)_{3} + 2SO_{4}^{-2} + 4H^{+}$$

$$\tag{7}$$



Figura 4. (a) fotografía de cangrejales, (b) precipitados salinos, (C) fotografía con MEB donde Ha es halita, Ye es yeso y Pl es plagioclasa.

Por último, el agua superficial también refleja la influencia mareal desde el estuario. Las relaciones iónicas Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> y Mg<sup>+2</sup>/Cl<sup>-</sup> similares a las del mar y los contenidos isotópicos en torno a la recta de evaporación – mezcla del agua de mar (Fig. 2 y 3b) demuestran que en el sector de cuenca baja los cursos superficiales reciben el aporte del flujo mareal. Los flujos subterráneos también descargan en los cursos superficiales aportando agua que condiciona su composición química. A estos aportes se suma la evaporación del agua tal como se observa en la distribución de las muestras en el gráfico de  $\delta^{18}$ O en función de Cl<sup>-</sup> (Fig. 3c).

El conjunto de procesos descriptos en el presente trabajo son los principales que regulan la composición química del agua subterránea. No obstante y tal como se describió en la introducción los humedales costeros son ambientes que se caracterizan por su gran variación espacial y temporal. Un detalle de los cambios en estos procesos y de los otros procesos intervinientes se describe con mayor profundidad en otros trabajos [3, 4, 15, 17, 25, 28, 29, 31-36].

# Conclusión

En función de las características geomorfológicas, geológicas e hidrológicas pueden reconocerse unidades hidrogeomorfológicas donde distintos procesos geohidrológicos y geoquímicos actúan. Entre ellos, la recarga de la lluvia, la influencia mareal, la disolución de  $CO_{2(g)}$  y de carbonatos, el intercambio iónico, la disolución incongruente de plagioclasa y la oxidación de pirita son algunos de los procesos que condicionan la composición del agua subterránea del humedal.

La geoquímica del agua subterránea en humedales de Argentina es un tema aun poco desarrollado. Los datos aportados en este estudio y en los trabajos precedentes constituyen un avance en el conocimiento de estos ambientes y en la generación de bases de datos a utilizar en la gestión de pautas de manejo sustentable.

### Agradecimientos

La autora del trabajo quiere agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por apoyar sus investigaciones mediante la adjudicación de diversos proyectos.

## Referencias

- [1] J.T. Anderson & C.A. Davis, Wetland *Techniques*, Springer, Dordrecht, 2013.
- [2] F. Montalto, T. Steenhuis & J. Parlange, J. Hydrol. 316, 108 (2006).
- [3] E. Carol, E. Kruse, J. Pousa & A. Roig, *Hydrogeol. J.* 17, 1727 (2009).
- [4] E. Carol, E. Kruse & J. Pousa, J. Hydrol. 403, 234 (2011).
- [5] M. Alvarez, E. Carol, M. Hernandez & P. Bouza, J. South Amer. Earth Sci. 62, 1 (2015).
- [6] B. Ladouche & P. Weng, J. Hydrol. 314, 22 (2005).
- [7] A.B. Moussa, K. Zouari & V. Marc, Phys. Chem. Earth 36, 167 (2011).
- [8] J.W. Portnoy, Environ. Manage. 24, 111 (1999).
- [9] J.M. Teal & M.P. Weinstein, *Ecol. Engin.* 18, 607 (2002).
- [10] L.L. Weishar, J.M. Teal & R. Hinkle R. Ecol. Engin. 25, 231 (2005).
- [11] P. Meire, T. Ysebaert, S. van Damme, E. van den Bergh, T. Maris & E. Struyf, *Hydrobiologia* 540, 1 (2005).
- [12] O. Beauchard, S. Jacobs, T. Cox, T. Maris, D. Vrebos, A. van Braeckel & P. Meire, *Ecol. Engin.* 37, 1849 (2011).
- [13] Z. Jia, W. Luo, J. Xie, Y. Pan, Y. Chen, S. Tang & W. Liu, Agricult. Water Managem. 100, 9 (2011).
- [14] L.B. Huang, J. Bai, B. Chen, K.J. Zhang, C. Huang & P.P. Liu, Ecol. Informat. 10, 49 (2012).
- [15] E. Carol, F. Braga, E. Kruse & L. Tosi, Ecol. Engin. 67, 223 (2014).
- [16] E. Fucks, E. Schnack & M. Aguirre, Rev. Asoc. Geol. Argent. 67, 27 (2010).
- [17] E. Carol, F. Braga, C. Da Lio, E. Kruse & L. Tosi, *Environm. Earth Sci.* 74, 5839 (2015).
- [18] R. Guerrero, E. Acha, M. Framiñan & C. Lasta, Continent. Shelf Res. 17, 727 (1997).
- [19] American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Water Environment Federation, Washington, DC., 1998.
- [20] M. Coleman, T. Sheperd, J. Durham, J. Rouse & F. Moore, Anal. Chem. 54, 993 (1982).
- [21] H. Panarello & C. Paricia, Rev. Asoc. Geol. Argent. 34, 31(1984).
- [22] R. Gonfiantini, Nature. 271 (1978).
- [23] R. Gonfiantini, Environmental Isotopes in Lake Studies. En : Handbook of Environmental Isotope Geochemistry (P. Fritz & J.C. Fontes, Editores), Elsevier, Amsterdam, pp. 13–168, 1986.
- [24] H. Craig & L. Gordon, Deuterium and Oxygen Variations in the Ocean and the Marine Atmosphere. En: Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures (E. Tongiorgi, Editor), CNR Lab. Geol. Nucl., Pisa, pp. 9– 130, 1965.
- [25] E. Carol, J. Mas Pla & E. Kruse, Appl. Geochem. 34, 152 (2013).
- [26] E. Carol, E. Kruse, P. Laurencena, A. Rojo & M. Deluchi, *Environm. Earth Sci.* 65, 421 (2012).
- [27] B. Kortatsi, Environm. Geol. 50, 299 (2006).
- [28] E. Carol & E. Kruse, J. South Amer. Earth Sci. 37, 113 (2012).

- [29] E. Carol, E. Kruse, & J. Mas Pla, J. Hydrol. 365, 335 (2009).
- [30] W.G. Mook & J.J. De Vries, Introduction—theory, methods, review. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, 39. (2000).
- [31] E. Carol, M.P. Álvarez & G. Borzi, Mar. Pollut. Bull. (2016).
- [32] E. Carol, E. Kruse & J. Pousa, Environm. Geol. 54, 95 (2008).
- [33] E. Carol, E. Kruse & A. Roig, *Hydrol. Sci. J.* 55, 754 (2010).
- [34] E.Carol, W. Dragani, E. Kruse & J. Pousa, Continent. Shelf Res. 49, 25 (2012).
- [35] E. Carol, E. Kruse & E. Tavani, J. South Amer. Earth Sci. 34, 26 (2012).
- [36] E. Carol, E. Kruse & M. Tejada, J. Coast. Res. 65, 1098 (2013).

Manuscrito recibido el 29 de marzo de 2016. Aceptado el 29 de abril de 2016.