

APORTES AL MODELO HIDROGEOQUÍMICO CONCEPTUAL DE LA CUENCA DEL RÍO MATANZA-RIACHUELO

Armengol Vall, Sandra ^{1,2}, Manzano Arellano, Marisol ³, Bea, Sergio Andrés ^{1,2}, Pelizardi, Flavia ², Ormaechea, Lucía ^{1,2} y Martínez, Sandra ⁴

¹ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Av. Rivadavia 1917 - C1033AAJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

² Instituto de Hidrología de Llanuras "Eduardo Jorge Usunoff", República de Italia 780 – 7300 Azul – Argentina - +54 2281 432666 ihlla@faa.unicen.edu.ar

³ Escuela de Ingeniería de Caminos, Canales y Puertos y de Ingeniería de Minas, Universidad Politécnica de Cartagena P° de Alfonso XIII 52 - E-30203 Cartagena – España

⁴ Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo Esmeralda 255 PB - C1033AAJ Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

Resumen

La cuenca del Río Matanza-Riachuelo es una de las más importantes del país, abasteciendo al 13.5% de la población argentina. Es conocida por sus serios problemas de contaminación que afectan especialmente al río, pero localmente también al agua subterránea. El objetivo de este trabajo es generar información científica que de soporte a medidas futuras de recuperación de la calidad del agua subterránea. Para ello se ha estudiado la composición química del Sistema Acuífero subyacente a la cuenca y su origen mediante (1) análisis multivariados, (2) evolución hidroquímica y balances de masas a lo largo de líneas de flujo y (3) modelación hidrogeoquímica. El tipo químico de agua más abundante es HCO₃-Na, que resulta de la disolución de CO₂ edáfico y calcita, así como de procesos de intercambio catiónico durante y/o poco después de la recarga. A escala local, existen aguas salinas en dos zonas. Las aguas salinas de tipo Cl-Na que hay en cuenca baja son resultado de la mezcla del agua HCO₃-Na con agua de origen marino y edad posiblemente holocena que ocupa buena parte del sector costero del acuífero. Las aguas ligeramente salinas de tipo ClSO₄-Na que hay en cuenca alta parecen ser resultado de disolución de minerales con azufre en el techo de la Fm Puelches más mezcla con agua de la formación Paraná subyacente.

Palabras claves: Cuenca Matanza-Riachuelo, Aguas subterráneas, Procesos hidrogeoquímicos, Mezclas.

Abstract

The Matanza-Riachuelo River Basin is one of the most important in Argentina. The basin supplies water to 13.5% of Argentinian population, though most of the surface water show severe contamination and groundwater is also polluted locally. The aim of this work is to generate scientific knowledge to support future groundwater quality improvement actions. Groundwater chemistry and its origin was studied using a multi-tool approach including (1) multivariate analysis, (2) hydrochemical evolution and solute mass balances along flow lines and (3) hidrogeochemical modelling. The most common chemical type across the whole aquifer system is the Na-HCO₃ type, which results from soil CO₂ and calcite dissolution, plus cation exchange during or shortly after recharge. On a local scale, saline groundwaters have been identified in two different areas. Strongly saline Cl-Na groundwater in the lower basin is the result of Na-HCO₃ water mixing with marine water, probably of Holocene age, encroached in the coastal part of the aquifer. Slightly saline Na-ClSO₄ groundwater in the upper basin seem to result from dissolution of sulphate bearing minerals in the top of the Puelches Formation and mixing with water of the deeper Paraná Formation.

Keywords: Matanza-Riachuelo River Basin, Puelche Aquifer, Hydrochemical modelling, Mixing processes.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La cuenca del Río Matanza-Riachuelo (CMR) es una de las más industrializadas y pobladas del país y una de las zonas más contaminadas del mundo (Figura 1). Esto es resultado de más de dos siglos de contaminación continuada: empezó en 1800 con la instalación de saladeros, que más tarde fueron reemplazados por curtiembres, frigoríficos e industrias petroquímicas entre otros. Los cauces de agua superficial fueron y siguen siendo los principales afectados por el vertido de los efluentes de estas industrias. En el agua subterránea el principal contaminante es el nitrato, cuyo origen son las aguas residuales.

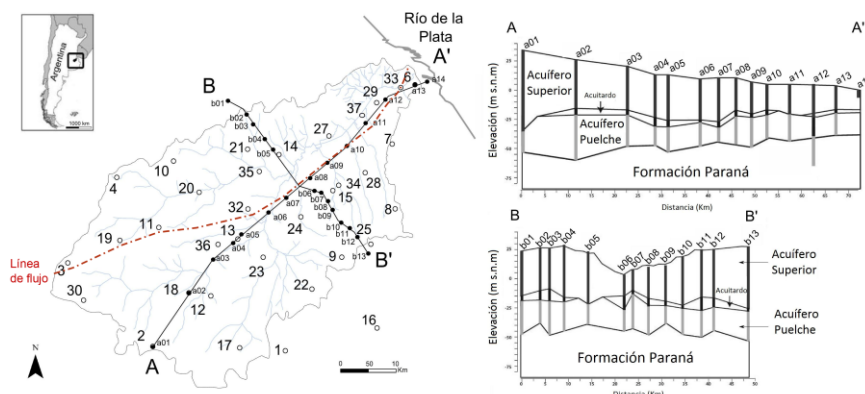


Figura 1. Izquierda: Localización del área de estudio, ubicación de los piezómetros de la red de monitoreo de la Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo usados para este trabajo y línea de flujo estudiada. Derecha: Cortes hidrogeológicos simplificados.

El presente trabajo es una síntesis de un estudio más extenso (Manzano et al., 2015) que es continuación de otro realizado por Zabala et al. (2015a) donde se determinaron los valores característicos de la línea de base del Sistema Acuífero de la Cuenca Matanza-Riachuelo (SACMR). Además del estudio de Zabala et al. (2015a) varios autores se han centrado en el estudio de los principales procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en los acuíferos Pampeano y Puelche, entre otros Logan y Nicholson (1998), Martínez y Osterrieth (1999), Londoño et al. (2008), Carol et al. (2012) y Zabala et al. (2015b).

El objetivo del nuevo trabajo en el SACMR es robustecer el modelo conceptual existente sobre los procesos físicos y químicos que explican la presencia y distribución de los distintos tipos químicos de aguas, validándolo mediante modelación hidrogeoquímica.

METODOLOGÍA

Los datos físico-químicos usados pertenecen a muestras de agua subterránea obtenidas en marzo-abril de 2014 en 35 sondeos ranurados en el techo del acuífero Superior, formado por los sedimentos Postpampeanos y Pampeanos (sondeos denominados con la letra F), y en 34 sondeos ranurados en el techo o la base del acuífero Puelche (denominados con la letra P). En este trabajo se presenta una síntesis del estudio de los componentes mayoritarios (Cl, HCO_3 , SO_4 , Na, K, Ca y Mg). Estos se analizaron en el laboratorio del Instituto Nacional del Agua de Argentina (INA). La calidad de los análisis se evaluó mediante el error de balance iónico, la relación entre la CE y la suma de cargas (meq/L) positivas (CE/cationes) y negativas (CE/aniones) por separado y la relación entre la CE y las concentraciones de cada componente mayoritario individual en el conjunto de las aguas. El 75% de los análisis tiene errores de balance inferiores al 10%; el 25% restante tiene errores ligeramente superiores al 10% y/o sobreestiman o subestiman las concentraciones de algunos iones concretos. Combinando ambos criterios, se descartó la muestra del sondeo 34F por su excesivo error de balance y se redujo el error de las muestras 6F, 8F, 13F, 14F 18F, 28F, 14P y 21P mediante una ligera modificación de las concentraciones de algún soluto, usando como criterio la relación observada entre los

valores de CE y los contenidos de esos solutos en el conjunto de las muestras. Con este mismo criterio se estimaron valores verosímiles de SO_4 en las muestras 1F, 3F, 6F, 17F, 22F, 36F y 22P, en las cuales este componente no se midió.

Los datos químicos se estudiaron mediante varios métodos. La identificación de los procesos potenciales se hizo con el diagrama de Piper, con análisis bivariados y multivariados y observando la evolución de los distintos componentes químicos, de los índices de saturación mineral (IS) y del contenido de CO_2 (PCO_2), a lo largo de líneas de flujo regionales deducidas a partir de la piezometría de diciembre de 2012. Los valores de IS y PCO_2 se calcularon con el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013). Con todo ello se construyó un modelo hidrogeoquímico conceptual. Mediante el código BALANCE (Parkhurst et al., 1982) se realizaron balances de masas para cuantificar algunas hipótesis del modelo (mezclas, disolución e intercambio), y estos cálculos y el propio modelo se validaron mediante modelación hidrogeoquímica con PHREEQC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Identificación preliminar de los principales procesos geoquímicos

El primer paso consistió en estudiar la disposición de las muestras en el diagrama de Piper (Figura 2). En él se observa un incremento en los contenidos relativos de Na y una disminución de los de Ca y Mg manteniéndose el HCO_3 como anión dominante, es decir, una transformación de aguas tipo HCO_3 -Ca en aguas tipo HCO_3 -Na. Esto sugiere la ocurrencia de intercambio catiónico entre Na adsorbido y Ca y Mg en solución.

Por otra parte, se detectan dos tendencias evolutivas de las aguas de tipo HCO_3 -Na, una hacia aguas de tipo Cl-Na (tendencia "a" en Figura 2) y otra hacia aguas de tipo ClSO_4 -Na (tendencia "b"). La tendencia "a" indica la ocurrencia de mezcla con aguas salinas de tipo Cl-Na (probable origen marino), y la tendencia "b" indica un aporte de SO_4 de fuentes adicionales a la mezcla con agua de tipo Cl-Na. En el sistema acuífero estudiado las posibles fuentes de SO_4 adicionales a esta agua son: (1) disolución de minerales con S, tales como sulfuros metálicos y/o yeso; (2) mezcla con aguas salinas ya enriquecidas en SO_4 (procedente de las fuentes citadas en 1). El hecho de que el HCO_3 sea el anión dominante en la mayoría de las aguas sugiere la existencia de varias fuentes de C y la ocurrencia de procesos de disolución de las mismas. Dichas fuentes son el CO_2 edáfico, los minerales carbonatados (calcita, CaCO_3 , y dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

La ocurrencia de los procesos deducidos con el diagrama de Piper se contrastó y amplió con los estudios que se detallan a continuación.

Ocurrencia del intercambio catiónico

Para evaluar la magnitud y el sentido del intercambio catiónico e identificar las muestras más afectadas por este proceso se estudió la relación entre los balances de cargas (meq/L) $[\text{Na}-\text{Cl}]$ y $[\text{Ca}+\text{Mg}-\text{SO}_4-\text{HCO}_3]$. El K no se incluyó tras comprobar que su contribución es irrelevante. La Figura 3 muestra que, en general, las muestras tienen exceso de Na respecto a Cl y déficit de Ca+Mg respecto a la suma de HCO_3+SO_4 , y que las cantidades (meq/L) de excesos y de déficit son muy similares en prácticamente todas ellas, confirmando que el proceso de intercambio es el principal responsable de los excesos y déficit observados. La mayoría de las muestras tienen un exceso de Na ligeramente mayor al déficit de Ca+Mg, lo cual es atribuible bien a la coexistencia de otras reacciones bien a la incertidumbre analítica. La posición de las muestras 37P, 29P y 26F en el primer cuadrante indica intercambio de Na en solución con Ca (y posiblemente Mg) adsorbido, y su ubicación por encima de la línea de pendiente 1 sugiere que estas muestras han podido perder SO_4 , quizás por procesos de reducción. La muestra 6F, tomada en un sondeo de la costa del Río de la Plata, podría tener aportes de SO_4 y/o de HCO_3 procedentes de oxidación de sulfuros metálicos y/o de descomposición de materia orgánica sedimentaria (el sondeo está en sedimentos finos de origen marino).

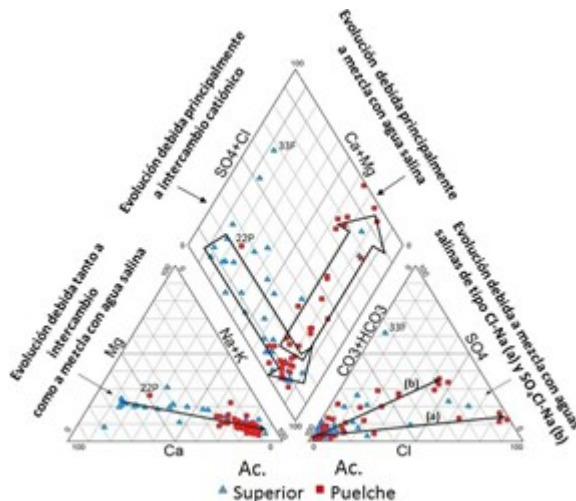


Figura 2. Diagrama de Piper de todas las muestras estudiadas. La muestra del acuífero Puelche identificada como 22P probablemente corresponde en realidad al piezómetro 22F, ranurado en el acuífero Superior.

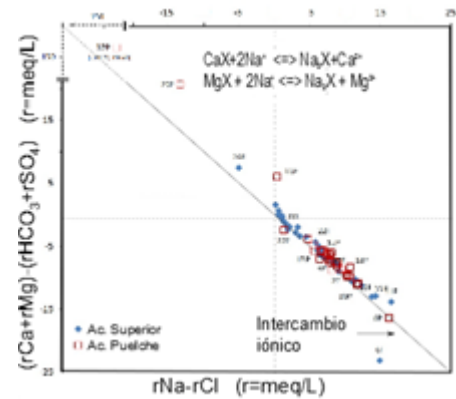


Figura 3. Comparación de los desequilibrios entre los contenidos de Ca+Mg frente a los de HCO₃+SO₄ y entre los contenidos de Na frente a Cl en las aguas estudiadas. El K no se incluye ya que se comprobó que su contribución es irrelevante.

Ocurrencia de mezclas

En la mayoría de las muestras de ambos acuíferos las concentraciones de los solutos Cl, Na, K, Mg, Ca y SO₄ evolucionan según lo esperado para la mezcla entre un agua dulce de tipo HCO₃-Na y un agua de tipo Cl-Na y origen marino (Figura 4a, b, d, e, f y h). Muchas de las muestras poco mineralizadas del acuífero Superior y de tipo HCO₃-Ca y HCO₃-Na no tienen indicios de mezcla, y en ellas los contenidos de Ca, Mg y K parecen aumentar mientras la CE apenas cambia. En realidad en estas aguas los contenidos de Ca, Mg y K disminuyen progresivamente conforme los de Na aumentan hasta alcanzar todos los valores característicos de cada catión en las aguas de tipo HCO₃-Na más dulces de ambos acuíferos (Na ≈ 100-170 mg/L; Ca ≈ 25-35 mg/L; Mg y K ≈ 7-10 mg/L). Estas evoluciones son las esperables como resultado neto del intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca, Mg y K en solución junto con la disolución de CO₂ y carbonatos. La evolución de los contenidos de HCO₃ (Figura 4c) indica que los procesos de aporte de C son muy activos, pues todas las aguas mezcla tienen más HCO₃ del que puede aportar el agua de mar.

La Figura 4g muestra que la contaminación por NO₃ afecta a todos los tipos químicos de aguas y con igual intensidad a ambos acuíferos. Además, la existencia de tres grupos indica que las fuentes de NO₃ están localizadas. Por tanto, la transferencia al acuífero profundo debe estar controlada por cambios en la red de flujo ocasionados por bombeos.

Ocurrencia de disolución mineral

La Figura 4a muestra que los contenidos de Cl aumentan progresivamente entre los valores de las aguas menos mineralizadas y los característicos de las aguas dulces que se mezclan con agua de mar. El aumento de Cl se atribuye al efecto concentrador de la evapotranspiración sumado, posiblemente, a la variabilidad espacial del aporte atmosférico.

Una evolución similar se observa para los contenidos de HCO₃ (Figura 4c) y SO₄ (Figura 4e). Además de los efectos de la evapotranspiración y del aporte atmosférico variable, los aumentos de estos dos componentes podrían obedecer a procesos de disolución mineral. Las principales fuentes de C existentes en este sistema acuífero son el CO₂ edáfico y los minerales carbonatados. Para el SO₄ las fuentes potenciales más

probables son los sulfuros metálicos y el yeso. Para comprobar la existencia de condiciones favorables a la disolución de estos minerales se calcularon las presiones parciales de CO_2 y los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso.

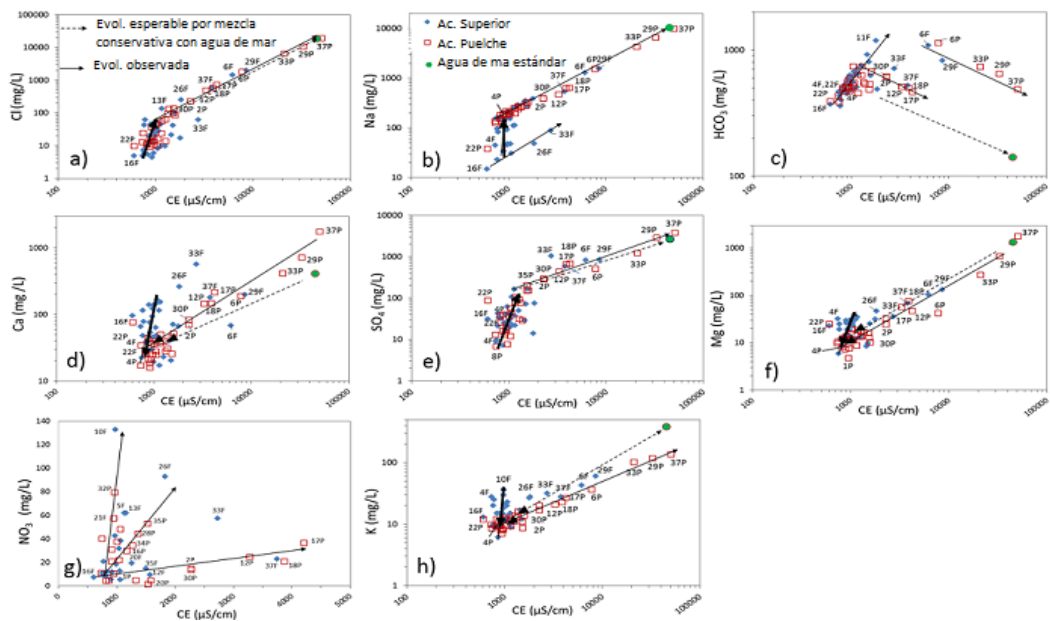


Figura 4. Relación entre concentraciones iónicas y conductividad eléctrica (CE) en las aguas subterráneas estudiadas y en agua de mar estándar.

Todas las muestras tienen concentraciones de CO_2 mayores al valor de referencia de aguas en equilibrio con la atmósfera ($10^{-3.5}$ atm) (Figura 5a). Las aguas con los valores más elevados son muestras del acuífero Superior, indicando que los procesos de disolución tienen lugar en las capas más someras del SACMR, coherente con la localización del CO_2 edáfico. El hecho de que algunas muestras del acuífero Puelche también tengan valores elevados de CO_2 sugiere que a cierta profundidad existe alguna fuente de C distinta a los carbonatos. Esta puede ser la materia orgánica original de los sedimentos aluviales y marinos de las distintas formaciones, incluyendo el acuitardo del techo del Puelche. En algunas zonas con contenidos menores de CO_2 en las aguas del acuífero Puelche, este podría ser remanente del CO_2 edáfico tras una rápida transferencia entre acuíferos.

La mayoría de las aguas de ambos acuíferos están en equilibrio o cerca del mismo con calcita y dolomita (Figura 5b, valores de IS entre ± 0.5). Esto incluye a las aguas menos mineralizadas de ambos acuíferos. Si bien la proximidad al equilibrio sugiere que los procesos que conducen a la saturación son rápidos, se ve una tendencia de aumento en las muestras menos mineralizadas y claramente subsaturadas. Esto sugiere que aunque las muestras estén cerca del equilibrio, la disolución de minerales carbonatados es posible.

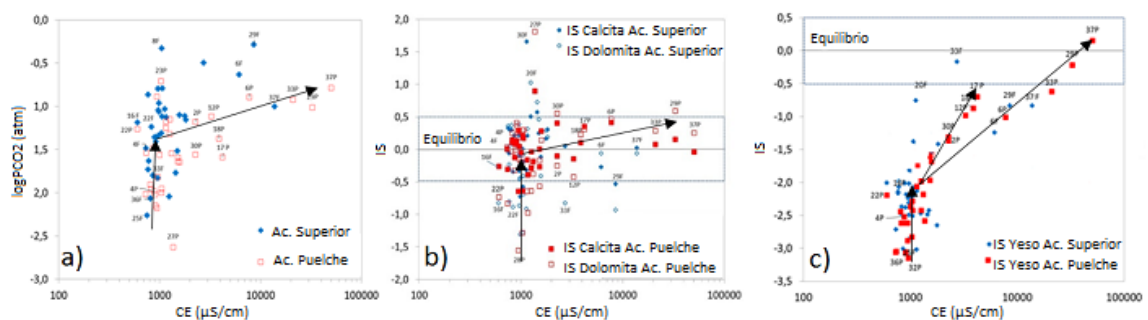


Figura 5. a) Presión parcial de CO_2 ; b) Índices de saturación de calcita y dolomita; c) Índices de saturación de yeso en el conjunto de las aguas subterráneas estudiadas.

Casi todas las muestras están subsaturadas en yeso (Figura 5c), por tanto existen condiciones favorables para la disolución en caso de que este mineral esté presente en el medio. Se observan tres tendencias de aumento del IS yeso: (1) un aumento del IS sin cambios significativos de la CE en las muestras menos mineralizadas, (2) un ligero aumento de la CE acompañado de un gran aumento del IS y (3) un gran aumento de la CE acompañado de un gran aumento del IS. La tendencia 2 afecta a muestras de cuenca alta (2P, 12P, 17P, 18P, 30P) y la 3 a muestras de cuenca baja (6F, 6P, 29F, 29P, 33P, 37F, 37P). En la Figura 4e se ve que esas muestras de cuenca alta tienen algo más de SO_4 del esperable por mezcla con agua de origen marino no modificada, cosa que no ocurre con las muestras de cuenca baja. Esto sugiere que las fuentes de sulfato adicionales al agua de origen marino están presentes especialmente en cuenca alta.

Evolución de la composición química del agua subterránea a lo largo de líneas de flujo regionales

Se describe la evolución de la composición química del agua y la conexión hidráulica de los dos acuíferos a lo largo de sendas líneas de flujo, una en cada acuífero, que tienen prácticamente la misma trayectoria (Figura 1). Lo primero que destaca es la similitud de los rangos de concentración de todos los solutos en ambos acuíferos (Figura 6). Esto se puede explicar por la existencia tanto de mineralogías similares en las formaciones geológicas como de una buena conexión hidráulica entre ambos acuíferos, con transferencia activa de agua entre ambos (fundamentalmente, del Superior al Puelche).

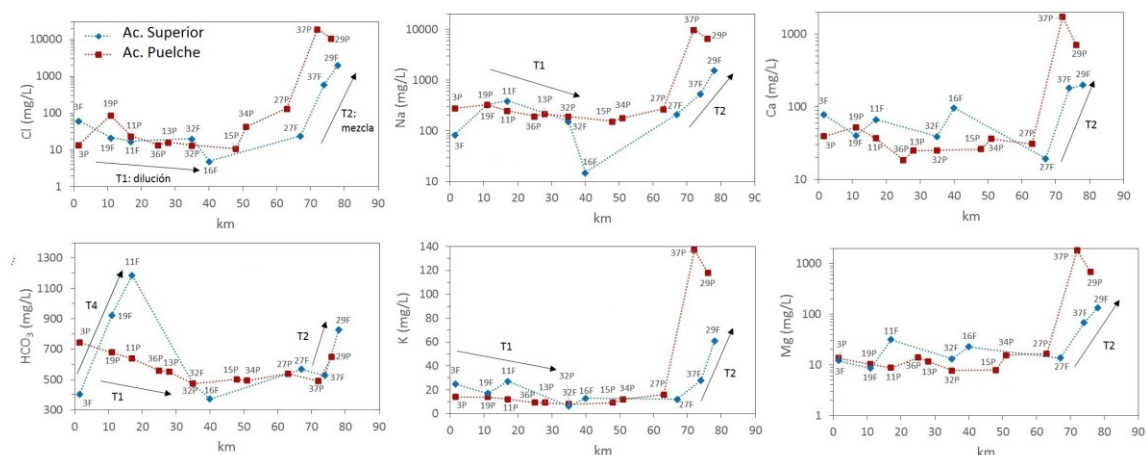


Figura 6. Comparación de la evolución de las concentraciones de Cl, Na, Ca, HCO₃, K y Mg a lo largo de las líneas de flujo mostradas en la Figura 1.

En cuanto a la evolución espacial de la composición química, a escala subregional se observan dos tendencias evolutivas principales que afectan a ambos acuíferos. La tendencia 1 (T1), que se observa más claramente en el acuífero Puelche, consiste en una ligera disminución de las concentraciones de prácticamente todos los componentes mayoritarios entre cuenca alta y cuenca media. Esto se interpreta como el resultado de la dilución que produce la recarga de la lluvia a lo largo del flujo sobre un agua subterránea que procede de cuenca alta y es algo salina (según se ha visto en los apartados anteriores, en cuenca alta existen fuentes de salinidad no existentes en cuenca media). Ca, Mg y HCO₃ presentan una tendencia menos clara en el acuífero Superior que en el Puelche. Esto es esperable para aguas muy someras y recientes, cuya composición debe reflejar la heterogeneidad espacial de la mineralogía y de los tiempos de tránsito por zona no saturada y de residencia en zona saturada. La tendencia 2 (T2) obedece al incremento de salinidad en cuenca baja como resultado de la mezcla con agua salina de origen marino. A menor escala espacial se identifican tendencias que reflejan procesos menos generales, pero no se discuten aquí.

Modelo hidrogeoquímico conceptual y su validación mediante la modelación hidrogeoquímica

De entre todos los procesos deducidos en las secciones anteriores hay dos conjuntos que originan los dos tipos de aguas más característicos en el SACMR, las aguas dulces de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ y las aguas salinas de tipo Cl-Na . Las primeras resultarían de la disolución de CO_2 edáfico y de minerales carbonatados acompañadas de intercambio catiónico, durante y poco después de la recarga. Las segundas resultarían de la mezcla de agua $\text{HCO}_3\text{-Na}$ con aguas de origen marino (distinto en distintas zonas de la cuenca). Para validar el modelo conceptual se han realizado dos modelos hidrogeoquímicos.

Modelo 1: Transformación de agua dulce de tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ en agua dulce de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$

Para la modelación se han elegido dos muestras del acuífero Superior, una de tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (la 16F) y la otra de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (la 35F), y se ha realizado un balance de masas entre ellas considerando los procesos de intercambio catiónico, disolución mineral y de CO_2 . Las cantidades de masa transferida entre las fases gaseosa, líquida y sólida obtenidas (no se muestran aquí por falta de espacio) son verosímiles. A continuación se ha simulado la composición teórica que tendría un agua resultado de poner la muestra 16F en contacto con los gases y minerales considerados en el paso anterior hasta alcanzar la concentración de CO_2 y los índices de saturación de calcita y dolomita que tiene la muestra 35F. Se han realizado dos submodelos, el submodelo 1a considera que hay dolomita en el sistema y el submodelo 1b considera que no la hay. El modelo que considera interacción con dolomita genera un agua de composición más diferente a la muestra 35F real que el modelo en el que no hay dolomita (Tabla 1). Los resultados confirman que para pasar de un agua de tipo $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ como la 16F a otra de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ como la 35F basta con que ocurra disolución de CO_2 edáfico y de calcita (que abunda en las capas de tosca), e intercambio catiónico de Na adsorbido con Ca y Mg disueltos en el agua (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química real de la muestra 35F y composición teórica simulada mediante PHREEQC según los submodelos 1a (con dolomita como reactante) y 1b (sin dolomita).

	pH	Ca (mmol/L)	HCO_3 (mmol/L)	Mg (mmol/L)	Na (mmol/L)	log P_{CO_2} (atm)	IS Calcita	IS Dolomita
Agua 35F real	7.54	51.3	13.2	39.9	15.9	-1.70	0.10	-0.01
Agua 35F teórica según submodelo 1a	7.50	41.6	11.5	0.08	10.3	-1.70	0.10	-0.58
Agua 35F teórica según submodelo 1b	7.54	36.6	12.5	40.0	10.8	-1.70	0.10	-

Modelo 2: Mezcla de agua dulce de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ con agua salina de tipo Cl-Na

En este modelo se partió de tres muestras: una representativa del agua dulce (3P), otra representativa del agua de mar (37P) y otra representativa de cierta proporción de mezcla de las otras dos (33P). Usando las proporciones de las aguas 3P y 37P en el agua mezcla real 33P (MR) calculadas con el Cl, se calculó la composición de un agua mezcla teórica (MTSL) (Figura 7a) y se realizó un balance de masas entre las aguas MR y MTSL. El agua MR tiene menos SO_4 , HCO_3 , Ca, Mg, un poco más de K y bastante más Na que el agua MTSL (Figura b). Las diferencias se explican por la combinación de intercambio catiónico, disolución/precipitación de calcita y dolomita (debe ser calcita magnesiana), disolución de CO_2 (procedente de descomposición de materia orgánica) y reducción de SO_4 .

Dado que el agua mezcla simulada MTSL está más saturada en calcita que el agua mezcla real (Figura 7b), se realizó otro modelo generando una segunda agua mezcla teórica limitada termodinámicamente por el mantenimiento de los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso y de la concentración de CO_2 del agua mezcla 33P real. A esta segunda agua mezcla teórica se ha llamado MTCL. Aunque el agua mezcla MTCL es factible, la composición del agua MTSL se parece más a la del agua real (MR) (Figura 7a). Los únicos

componentes mal ajustados en el agua MTSL son el Ca y el Mg, ambos sobreestimados. Dado que el HCO_3 está bastante bien reproducido, posiblemente se deba a una no muy adecuada simulación del proceso de intercambio catiónico.

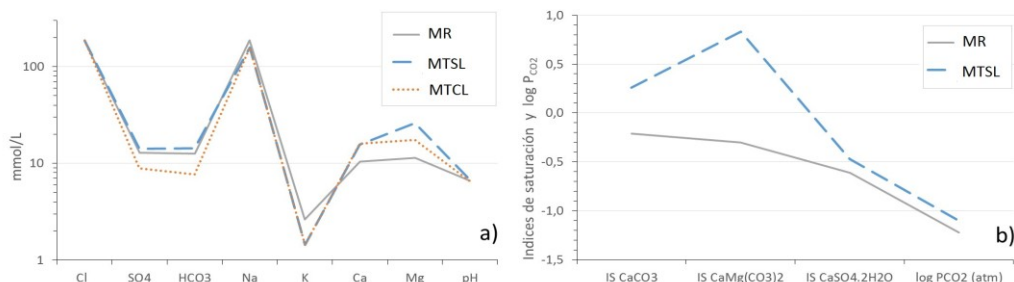


Figura. 7. a) Comparación de las concentraciones de las aguas mezcla real (MR), mezcla teórica sin limitaciones termodinámicas (MTSL) y mezcla teórica con limitaciones termodinámicas (MTCL). b) Comparación de los IS de calcita, dolomita y yeso y del contenido de CO_2 en las aguas MR y MTSL.

CONCLUSIONES

En el sistema acuífero existen dos tipos químicos principales de aguas: aguas dulces de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$, que es el tipo dominante en la mayor parte de la cuenca, y aguas ligeramente salinas de tipo $\text{ClSO}_4\text{-NaCa}$ en cuenca alta y bastante salinas y de tipo Cl-Na en cuenca baja. El estudio realizado ha validado la parte principal del modelo hidrogeoquímico conceptual que se tiene respecto al origen de la composición química del agua subterránea del SACMR. Las aguas de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ son resultado de disolución de CO_2 (edáfico en el acuífero Superior, posiblemente de materia orgánica sedimentaria en el acuífero Puelche), disolución de calcita (y quizás calcita magnesiana) e intercambio catiónico de Na adsorbido por Ca y Mg en solución. Las aguas muy salinas de tipo Cl-Na son resultado de mezcla de aguas tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ con aguas salinas de origen marino en cuenca baja (posiblemente procedente de transgresiones marinas holocenas). Las aguas ligeramente salinas de tipo $\text{ClSO}_4\text{-Na}$ que hay en cuenca alta son resultado de mezcla con agua de la Formación Paraná, pero además tienen aporte de azufre desde alguna fuente litológica como yeso o piritita, aunque la presencia de estos minerales está por confirmar.

REFERENCIAS

- Carol, E.S., Kruse, E.E., Laurencena, P.C., Rojo, A. y Deluchi, M.H., 2012. Ionic exchange in groundwater hydrochemical evolution. Study case: the drainage basin of El Pescado creek (Buenos Aires province, Argentina). *Environmental Earth Sciences*, 65(2), 421-428.
- Logan, W.S. y Nicholson, R. V., 1998. Origin of dissolved groundwater sulphate in coastal plain sediments of the Río de La Plata, eastern Argentina. *Aquatic Geochemistry*, 3, 305-328.
- Londoño, O.M, Martínez, D., Dapeña, C. y Massone, H., 2008. Hydrochemistry and isotope analyses used to determine groundwater recharge and flow in low-gradient catchments of the province of Buenos Aires, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 16, 1113-1127.
- Manzano, M., Armengol, S., Pelizardi, F., Bea, S.A. y Ortega, L., 2015. Estudio del origen de la composición química del agua subterránea de los acuíferos Superior y Puelche. Proyecto de Aguas Subterráneas en la Cuenca Matanza Riachuelo. Informe 7. p. 90.
- Martínez, D. y Osterrieth, M., 1999. Geoquímica de la sílice disuelta en el acuífero pampeano en la vertiente sudoriental de Tandilia. *Hidrología Subterránea. Serie de correlación geológica* 13, 241-250.
- Parkhurst, D. L., Plummer, L. N. y Thorstenson, D. C., 1982. BALANCE: A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water (No. 82-14). US Geological Survey. *Water Resources Investigation Reports*, 29, 82-14.

- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J.**, 2013. Description of input and examples for PHREEQC v. 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, p. 497.
- Zabala, M.E., Martínez, S., Manzano, M. y Vives, L.**, 2015a. Groundwater chemical baseline values to assess the Recovery Plan in the Matanza-Riachuelo River basin, Argentina. *Science of the Total Environment*, 541, 1516-1530. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.006>.
- Zabala, M.E., Manzano, M. y Vives, L.**, 2015b. The origin of groundwater composition in the Pampeano Aquifer underlying the Del Azul Creek basin, Argentina. *The Science of the Total Environment*, 518-519 (2015) 168-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.065>.