

ELEMENTOS TRAZA DEL ACUIFERO PAMPEANO EN LA CUENCA ALTA DEL ARROYO PERGAMINO BAJO USO AGROPECUARIO

LETICIA SOLEDAD GARCIA^{1-*}, ANA CLARA CAPRILE¹, ADRIÁN ENRIQUE ANDRIULO¹

Recibido: 20/03/2019

Recibido con revisiones: 07/01/2020

Aceptado: 07/01/2020

RESUMEN

El agua subterránea del norte de la provincia de Buenos Aires es el recurso más utilizado en el suministro de agua para diferentes fines. Ello justifica profundizar la información hidrogeológica local en relación a elementos traza (ET) para mejorar el diagnóstico de su calidad. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) analizar las fluctuaciones del nivel freático en dos periodos y su efecto sobre la calidad físico-química del agua, b) evaluar la variación de la concentración de As, Mo, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn y Fe del agua subterránea en posiciones de recarga y descarga, en invierno y verano y en dos años con niveles freáticos contrastantes y c) comparar las concentraciones de los mismos ET con los niveles de calidad de agua subterránea para consumo humano, riego y bebida animal, en una red de piezómetros con régimen de flujo natural instalada en cinco microcuencas con producción exclusivamente agropecuaria. En años climáticamente muy diferentes, el posicionamiento de los piezómetros en el paisaje, la profundidad de extracción y la estación del año produjeron importantes diferencias en la concentración de los ET. Además del As, el cual se concentró hacia la descarga y en profundidad, particularmente en verano, y del Mo, también con elevada movilidad y concentración en la base del acuífero, el aumento de la concentración de los ET restantes en la base del acuífero durante periodos de baja recarga, y sobre todo en verano, podría representar un riesgo para la salud y el ambiente. Los umbrales para As, Mo y Zn fueron superados en 70, 50 y 25% para fines de consumo humano, riego y bebida animal, respectivamente. Ello señala la necesidad de tratamiento para el abatimiento de As, la dilución para el caso del Mo y la inclusión de la concentración de Zn en la elaboración de la dieta animal.

Palabras clave: Uso del suelo, Arsénico, Metales de transición, Calidad de agua subterránea.

TRACE ELEMENTS OF THE PAMPEAN AQUIFER IN THE HIGH BASIN OF PERGAMINO STREAM UNDER AGRICULTURAL USE

ABSTRACT

The groundwater of the north of the Buenos Aires province is the most used resource for the water supply for different purposes. This justifies deepening the local hydrogeological information in relation to trace elements (ET) to improve quality diagnosis. The objectives of this work were to: a) analyze the water level fluctuations in two periods and their effect on the physical-chemical water quality, b) evaluate the groundwater variation of As, Mo, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn and Fe concentrations in recharge and discharge positions, in winter and summer and in two years with contrasting levels of the water table and, c) compare their ET concentrations with groundwater quality levels for human consumption, irrigation and animal drink, in a piezometers network with natural flow regime installed in five microbasins under exclusively agricultural production. In very different climatic years, the piezometers's positioning in the landscape, sample extraction depth and the season of the year produced important differences in the ET concentrations. In addition to As, which was concentrated towards the discharge and in depth, particularly in summer, and Mo, also with high mobility and concentration at the base of the aquifer, the increase of the remaining ET concentrations at the aquifer base during periods of low recharge, and especially in summer, could represent a risk to health and the environment. As, Mo and Zn thresholds were exceeded in 70, 50 and 25% for human consumption, irrigation and animal drinking purposes, respectively. This indicates the treatment need for As abatement, Mo dilution and the inclusion of Zn concentration in the animal diet elaboration.

Key words: Soil use, Arsenic, Transition metals, Groundwater quality.

¹ Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), EEA Pergamino. Argentina

* Autor de contacto: garcia.leticia@inta.gob.ar

INTRODUCCIÓN

El agua subterránea es una fuente vital que sustenta globalmente los ecosistemas y las comunidades humanas (Morris *et al.*, 2003). Los humedales, ríos y lagunas/lagos, reciben frecuentemente el flujo de ingreso desde el agua subterránea, la cual mantiene los niveles de agua, la temperatura y la química requeridos por las especies que sostienen. El agua subterránea provee servicios ecosistémicos clave como el almacenamiento y la purificación, los cuales permiten su uso para consumo humano, riego e industria. Sin embargo, su importancia no se refleja en políticas gubernamentales para la protección de su disponibilidad y calidad. Los datos disponibles sugieren que el suministro y la calidad del agua subterránea están amenazados a nivel global por la sobre extracción y la contaminación (MEA, 2005). Es probable que esta pérdida y degradación aumenten en el futuro, debido al cambio climático y al crecimiento de la población humana, con graves consecuencias tanto para las personas como para los ecosistemas (Brown *et al.*, 2011).

En el Norte de la provincia de Buenos Aires, el agua subterránea es el recurso predominantemente utilizado para el suministro de agua con fines de consumo humano, ganadería y riego. Debido al incremento que se prevé en la demanda del recurso, resulta imprescindible evaluar su disponibilidad y calidad, a fin de garantizar el desarrollo productivo (Auge, 2006; Fernández Cirelli & Volpedo, 2016).

La instalación de una red de piezómetros para el seguimiento de niveles y calidades constituye el primer paso para un sistema de prevención hidrogeológico. El monitoreo de la respuesta de un acuífero y de sus tendencias de calidad son básicos para controlar los impactos de la extracción del agua subterránea y de las cargas contaminantes (Tuinhof *et al.*, 2006). En principio, cualquier pozo de extracción construido y operable para el suministro de agua potable, bebida animal o riego podría usarse para el monitoreo de la calidad del agua subterránea. Sin embargo, extraer agua subterránea de estos pozos proporcionará agua mixta de calidad promedio para la captación de agua subterránea relacionada, sin la posibilidad de una mayor diferenciación temporal o espacial.

Por ello, el muestreo regular de agua subterránea en varios lugares dentro de una cuenca proporciona información más detallada (Eulenstein *et al.*, 2016). El monitoreo hidráulico realiza el seguimiento de la evolución del agua almacenada y los niveles deben medirse en reposo, es decir, sin que haya incidencia del bombeo. Así, las variaciones en las reservas pueden asociarse a procesos naturales (recarga-descarga) o artificiales (extracción). En el primer caso, durante los períodos de exceso (recarga superior a descarga) la tendencia general es al ascenso del nivel. En los lapsos de déficit, sucede lo contrario. A estos cambios se los denomina estacionales porque se producen en el transcurso del año hidrológico (Auge, 2008).

Los elementos traza (ET) son parámetros de calidad que pueden perjudicar la salud humana o animal y la producción en el largo plazo (Fernández Cirelli & Volpedo, 2016). En la subregión pampa ondulada argentina, son escasos los estudios relacionados con el efecto de las actividades agropecuarias sobre la acumulación de ET en el agua subterránea (Galindo *et al.*, 2007; Reynoso & Andriulo, 2009; Fernández Cirelli *et al.*, 2009; Fernández Cirelli & Volpedo, 2016).

García *et al.* (2019) mostraron que las cantidades de ET (As, Cd, Mo, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn y Fe) encontradas en el horizonte superficial del suelo luego de 25 años consecutivos de uso de fertilizantes nitrogenados y fosforados resultaron ínfimas en relación a las existentes naturalmente y éstas estuvieron debajo de los niveles guía para considerar al suelo contaminado. Esto podría indicar que el acuífero subyacente no se encuentra contaminado con ET bajo actividad agropecuaria; sin embargo, requiere evaluarse. Además, pueden existir numerosas fuentes de variación atribuibles al muestreo que inciden sobre la calidad y la aptitud del agua para diferentes usos. Entre las más importantes, se pueden mencionar: piezómetros con régimen de flujo natural (sin extracción de agua) y piezómetros en los que se realiza extracción de agua (flujo artificial), posicionamiento en el paisaje (áreas de recarga y descarga), ubicación con respecto a la dirección general del flujo subterráneo, profundidad de extracción (desde el nivel de la capa freática hasta la base del acuífero), momento o período de muestreo. Resulta

interesante contar con información hidrogeológica local que contemple dichas fuentes de variación para mejorar el diagnóstico resultante del monitoreo. Los objetivos del presente trabajo fueron: a) analizar las fluctuaciones de la capa freática en dos períodos y su efecto sobre la calidad físico-química del agua, b) evaluar la variación de la concentración de As, Mo, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn y Fe del agua subterránea en posiciones de recarga y descarga, en invierno y verano y en dos años con niveles freáticos contrastantes y c) comparar las concentraciones de los mismos ET con los niveles de calidad de agua subterránea para consumo humano, riego y bebida animal, en una red de piezómetros con régimen de flujo natural instalada en cinco microcuencas con producción exclusivamente agropecuaria.

MATERIALES Y MÉTODOS

La cuenca del arroyo Pergamino es representativa de la subregión pampa ondulada y forma parte de la cuenca del río Arrecifes, afluente del río Pa-

raná. El trabajo se realizó en cinco microcuencas de la cuenca alta del arroyo Pergamino, Buenos Aires – Argentina, que se encuentran bajo producción exclusivamente agropecuaria (**Figura 1**). La zona estudiada se ubica dentro de la cuenca hidrogeológica del Rosario, limitada por fallas en dirección NO-SE en el NO de la ciudad de Pergamino, a lo largo de la cuenca del arroyo del mismo nombre. Se caracteriza por un relieve plano con muy baja pendiente topográfica, 0-1% (Sainato *et al.*, 2001; Kruse & Zimmermann, 2002).

El paisaje aloja un arreglo de áreas altas y bajas que presentan comportamientos hidrológicos contrastantes en cortas distancias y a lo largo de sutiles diferencias de elevación. Generalmente, las zonas altas se comportan como áreas de recarga generando flujos descendentes y divergentes, sosteniendo suelos libres de sales. Las zonas bajas, en cambio, reciben flujos convergentes y su drenaje pobre conduce a aguas subterráneas enriquecidas en solutos que finalmente descargan en los cursos de agua (Portela *et al.*, 2009).

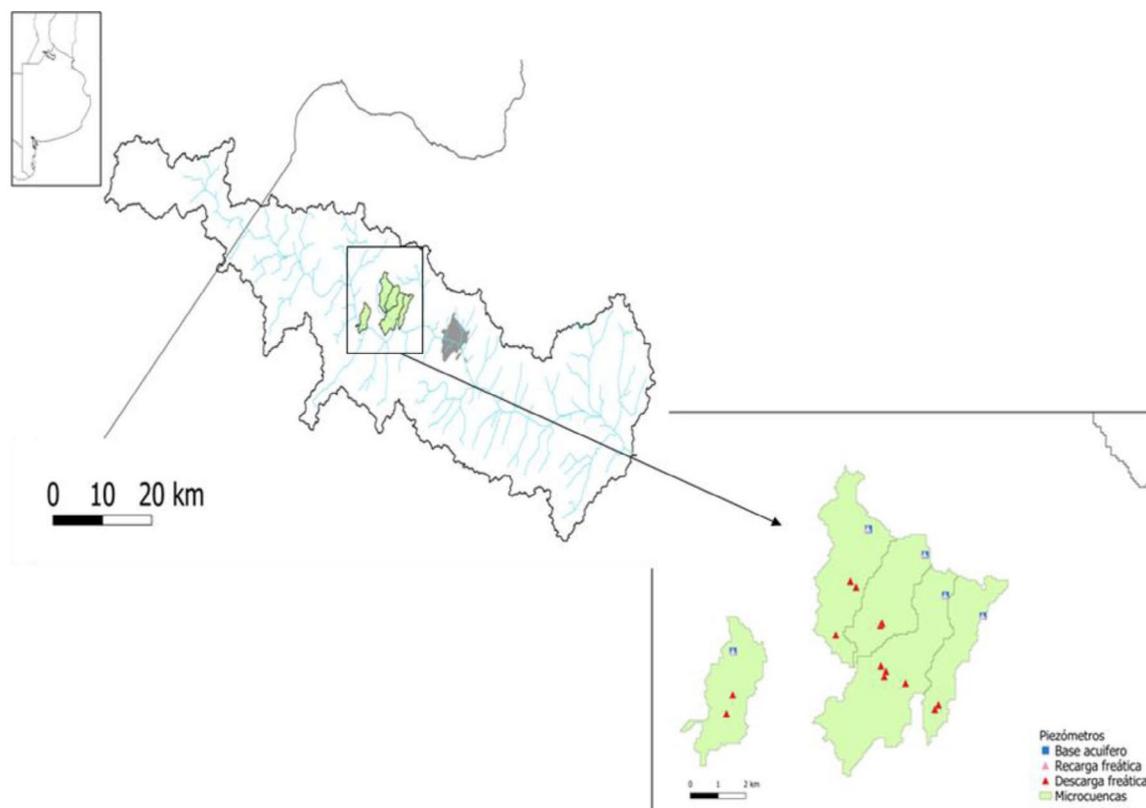


Figura 1. Ubicación de la cuenca del arroyo Pergamino y detalle de las cinco microcuencas con los piezómetros de monitoreo.
Figure 1. Location of the Pergamino stream basin and detail of the five micro-basins with the monitoring piezometers.

El área se encuentra en la formación pampeana (Pleistoceno) de sedimentos loessoides eólicos con reelaboración aluvial. Esta formación alberga el acuífero pampeano, que abarca un acuífero freático y algunos acuíferos semiconfinados más profundos. El agua presenta baja salinidad, predominando el bicarbonato de sodio (Auge, 2004). El agua para consumo y riego se obtiene de la base del acuífero pampeano (profundidad 40-50 m) (Sainato *et al.*, 2001, Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2010).

La temperatura media anual para el período 1967-2019 fue de 16,6 °C y la precipitación media anual para el período 1910-2019 fue de 989 mm (base de datos de la red meteorológica, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). La evapotranspiración real anual promedio es del 70% de la precipitación; así, el clima es templado húmedo (Auge, 2004).

Las características morfológicas, geológicas y edafológicas de la subregión, con redes de evacuación de agua incipientes, y el clima húmedo favorecen la infiltración y el drenaje profundo, principalmente, en otoño y primavera cuando el balance de agua es positivo. El rendimiento hídrico es alrededor del 30% en los sistemas agrícolas de la región: el escurrimiento representa 5%, mientras que el 25% del total de lluvia se pierde por drenaje, favoreciendo la recarga del acuífero Pampeano (Auge, 2004; Nosetto *et al.*, 2012).

Los suelos de la cuenca son Molisoles, profundos, pudiendo alcanzar hasta 2 m sin presentar limitaciones dentro del perfil, lo que permite un alto almacenamiento de agua. Estos suelos se han desarrollado sobre materiales loésicos de distinta granulometría. Según sea el área de deposición considerada, los suelos de textura más gruesa se ubican sobre la margen derecha del arroyo Pergamino (serie Rojas), los cuales presentan mejores características físicas que los desarrollados sobre la margen izquierda, donde prevalece la serie Pergamino, con textura más fina (Losinno *et al.*, 2002). Debido a estas características, la red de monitoreo de pozos se ubicó en este último sector.

En las posiciones altas de la cuenca predominan los suelos clasificados como Argiudoles típicos familia fina térmica illítica. Estos presentan hori-

zontes superficiales de textura franco limosa y horizontes Bt de un espesor variable entre 40 y 90 cm (INTA, 1972). El uso actual de la tierra en las partes altas y de media loma es predominantemente agrícola con cultivos de ciclo primavero-estivales bajo siembra directa; la soja de primera y de segunda ocupan el 51 y 24 % de la superficie agrícola sembrada, respectivamente, seguido por maíz con 15% y trigo con el 20% (MAGyP, 2020). En los sitios bajos y aledaños a cursos de agua, ocupados por suelos alcalinos y/o salinos de las órdenes Molisoles y Alfisoles (USDA Soil Taxonomy), se realiza cría de ganado vacuno.

El muestreo de agua subterránea incluyó 23 piezómetros ubicados dentro de las cinco microcuencas (**Figura 1**). Estas se encuentran en la parte superior de la cuenca, tienen superficies que van de 600 a 1200 ha y están atravesadas por cursos de agua de primer orden. De las 23 perforaciones (**Figura 1**), cinco corresponden a piezómetros ranurados que permiten el ingreso de agua cercana a 40 m de profundidad (base del acuífero) y, el resto de los piezómetros están ranurados hasta 12 m de profundidad (agua freática). Los piezómetros se encuentran distribuidos en las posiciones de recarga y descarga de las microcuencas en una relación de uno a dos/tres, respectivamente. En ellos se determina la altura de la capa freática a lo largo del tiempo. Para el muestreo de agua se realizaron cuatro muestreos correspondientes al invierno 2011 (30/08), verano 2012 (04/01), invierno 2017 (21/07) y verano 2018 (21/02). Las fechas de muestreo se eligieron en función de las fases de recarga y descarga de la capa freática luego de haber estimado el gradiente hidráulico promedio de las cinco microcuencas (el gradiente hidráulico se calculó como el cociente entre la diferencia de potencial entre los puntos de recarga y descarga y la distancia horizontal en la dirección del flujo entre esos puntos en cada microcuenca. Se lo expresó en porcentaje). Se determinaron los contenidos totales de los elementos As, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb y Zn. También se analizó pH y conductividad eléctrica (CE).

Las muestras de agua subterránea se extrajeron con un muestreador de bomba de válvula de pie tipo "ball-point" (12.04, Eijkelpamp, Países Bajos). Para el muestreo de los ET se utiliza-

ron botellas de vidrio color caramelo previamente lavadas con ácido nítrico al 50%. En el momento de la toma de muestra se realizó un enjuague con la muestra y luego se llenó la botella dejando un espacio para el agregado de ácido nítrico concentrado (1,5 ml en 1 L de agua). Las muestras de aguas no filtradas se enviaron al Laboratorio de Análisis Químicos (LANAQUI) CERZOS-CO-NICET- UNS, Bahía Blanca; donde se analizaron según Norma EPA, método 200.7, utilizando espectrómetros de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) marca Shimadzu secuencial 1000 mod. III en línea con un generador de Hidruros Volátiles para el arsénico y un Shimadzu ICP- AES simultáneo 900 de Alta Resolución para los demás metales. El límite de detección (LD) para cada elemento se determinó como: tres x sigma; donde sigma es el promedio de 10 determinaciones cuantitativas consecutivas del blanco (agua ultrapura - tridestilada) para cada elemento en particular. Los LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) fueron los siguientes: As (0,004), Cr (0,0003), Cu (0,0005), Fe (0,0001), Mn (0,00003), Mo (0,0005), Pb (0,001) y Zn (0,0002).

Para evaluar la calidad del agua, se utilizaron los niveles guía provenientes de la Ley de Residuos Peligrosos N° 24051 (1993) para consumo humano, riego y bebida animal.

Para el análisis estadístico se realizó un análisis de la variancia, utilizando el paquete estadístico Infostat (Infostat 2011). Este permitió aislar los efectos de la estacionalidad, la posición en el paisaje y del año de muestreo. El diseño fue completamente aleatorizado (DCA) para el análisis de la estación de todas las perforaciones (invierno, verano), posición (perforaciones de la capa freática ubicadas en área de recarga y de descarga) y profundidad (perforaciones de la capa freática y de la base del acuífero en el área de recarga). Se utilizó la prueba de comparaciones múltiples de Tukey para comparar las medias de los distintos factores cuando resultaron significativamente distintas. Para estudiar la relación entre las concentraciones de ET y los parámetros químicos pH y CE y entre las concentraciones de ET y la profundidad de la capa freática, se utilizaron los coeficientes de correlación de Pearson y sus respectivas probabilidades.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las fluctuaciones del nivel freático

Los momentos de muestreo elegidos mostraron claramente diferencias de gradiente hidráulico (**Figura 2a y b**). En los muestreos de 2011 y 2012 se produjeron pequeñas recargas en un periodo general de grandes descargas (elevado gradiente hidráulico, 0,077-0,083%, **Figura 2a**) mientras que en los muestreos de 2017 y 2018, las precipitaciones de fin de otoño fueron suficientes para recargar el acuífero durante el invierno, disminuyendo el gradiente hidráulico (0,016%). Las precipitaciones de primavera/verano se perdieron por evapotranspiración, aumentándolo nuevamente a 0,042% (**Figura 2b**). Las diferencias de gradiente hidráulico ponen de manifiesto grandes contrastes en el volumen del acuífero y su velocidad de movimiento. Como consecuencia, se producirán cambios significativos en la concentración de cualquier sustancia que transporte y en el tiempo de llegada hasta su base, tanto en las posiciones de recarga como en las de descarga, donde predomina el flujo vertical.

La profundidad de la capa freática se encontró dentro del intervalo informado por Sainato *et al.*, (2001): desde casi superficial hasta una profundidad de 5-7 m (**Figura 2a y 3a**). Además, mostró interacción entre el año de muestreo y la estación (**Figura 3a**). Así, durante el invierno 2011, el nivel freático estuvo profundo y se mantuvo en el verano 2012. En cambio, en invierno 2017, el nivel freático estuvo muy cerca de la superficie y se profundizó significativamente durante el verano 2018, aunque sin llegar a los niveles registrados en 2011 y 2012. También se encontró interacción entre el año de muestreo y la posición (**Figura 3b**). En 2011, el nivel freático de las posiciones de recarga estaba muy lejos de la superficie mientras que las de descarga estaban más cerca; la diferencia fue de 2 m. En 2017 y 2018, el nivel de freático se mantuvo más cerca de la superficie con muy pequeñas diferencias entre posiciones, próximas a 0,5 m, aunque no significativas. Las fluctuaciones de los niveles freáticos son una consecuencia de la variabilidad climática típica de la región (Galindo *et al.*, 1999) en combinación con la alteración del balance de agua regional bajo el sistema de producción agropecuaria más reciente (Jóbaggy, 2011; García *et al.*, 2018).

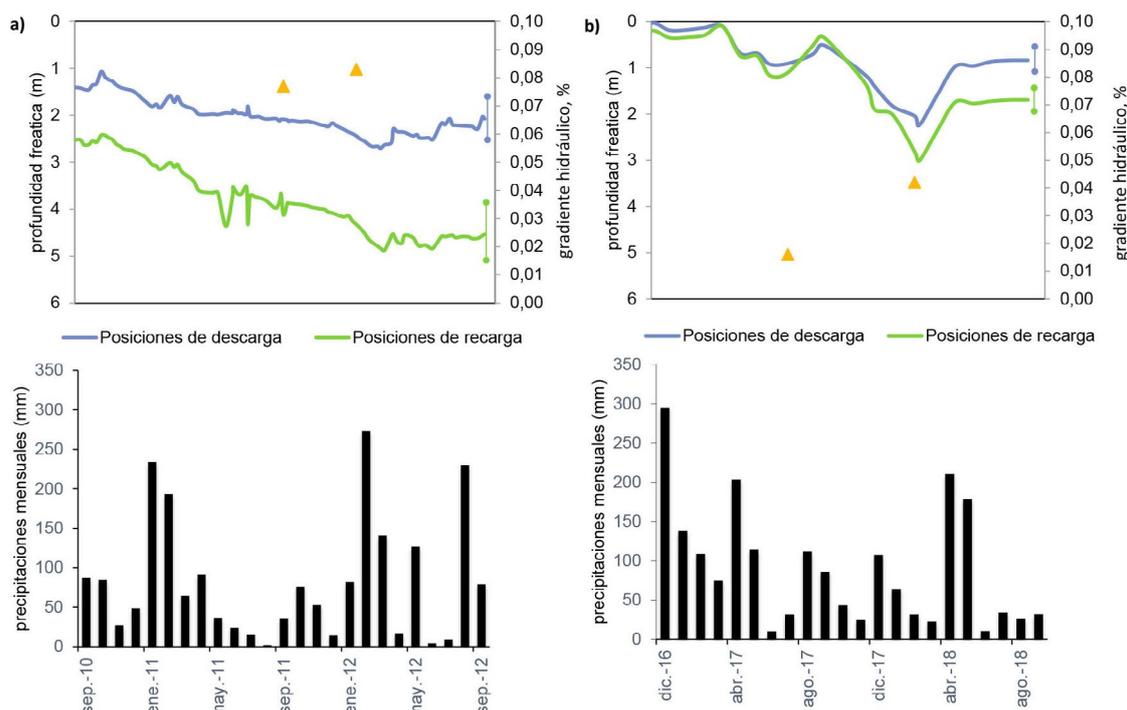


Figura 2. Variación de la profundidad de la capa freática en posiciones de recarga y descarga acompañadas por la distribución mensual de las precipitaciones durante: a) el periodo septiembre 2010 a septiembre 2012 y b) el periodo diciembre 2016 a agosto 2018. Los triángulos indican el gradiente hidráulico, expresado en %.

Figure 2. Variation of the depth of the water table in recharge and discharge positions accompanied by the monthly distribution of rainfall during: a) the period September 2010 to September 2012 and b) the period December 2016 to August 2018. The triangles indicate the hydraulic gradient, expressed in %.

En invierno de 2017 el acuífero registró el valor más elevado de pH. En el verano de 2012 registró un valor intermedio y los valores más bajos se observaron en el invierno 2011 y el verano 2018, sin diferencias entre ellos (**Figura 3c**). Contrariamente a los valores de pH, el acuífero estuvo más diluido en sales en el invierno 2017 y no se registraron diferencias entre las CE de las restantes fechas de muestreo (**Figura 3d**). La diferencia de altura freática produjo cambios en el pH ($r = -0,45$; $p < 0,001$) y tendencias en la CE ($r = -0,16$; $p < 0,11$) (**Tabla 4**). En invierno de 2011, se concentraron protones y sales. Esto disminuyó el pH y la CE fue elevada (**Figura 3c, d**). En el verano 2012 existió disolución, hidrólisis y/o precipitación de elementos que reemplazaron protones y elevaron el pH. Al contrario, en el invierno 2017, la capa freática muy cercana a la superficie diluyó protones y sales. En consecuencia, se elevó el pH y disminuyó la CE. Hacia el verano, cuando el nivel freático descendió, ocurrió lo contrario.

El valor medio de la concentración de sales en la base del acuífero fue de 500 mg L^{-1} , variando desde 50 a 1000 mg L^{-1} , en coincidencia con Galindo *et al.*, (2007) e inferiores al valor promedio de 1000 mg L^{-1} informado por Sainato *et al.*, (2001) para el mismo sector de la cuenca. La cantidad de precipitaciones, su distribución estacional y las características de la agricultura regional (con predominio de cultivos de verano) inciden directamente sobre las sales disueltas totales.

Las tendencias típicas en la química del transporte de agua subterránea, siguiendo la dirección del flujo y con incremento de la profundidad son: el aumento del contenido de sales, la disminución de dióxido de carbono y del oxígeno libre, el potencial redox que cambia de positivo a negativo y el pH de ácido a básico (Tóth, 1999). En el presente trabajo, los valores medios de CE variaron desde $0,57$ a $0,85 \text{ dS m}^{-1}$ ($p < 0,01$) y de pH desde $7,61$ a $7,72$ ($p < 0,11$) en las posiciones de recarga y descarga, respectivamente.

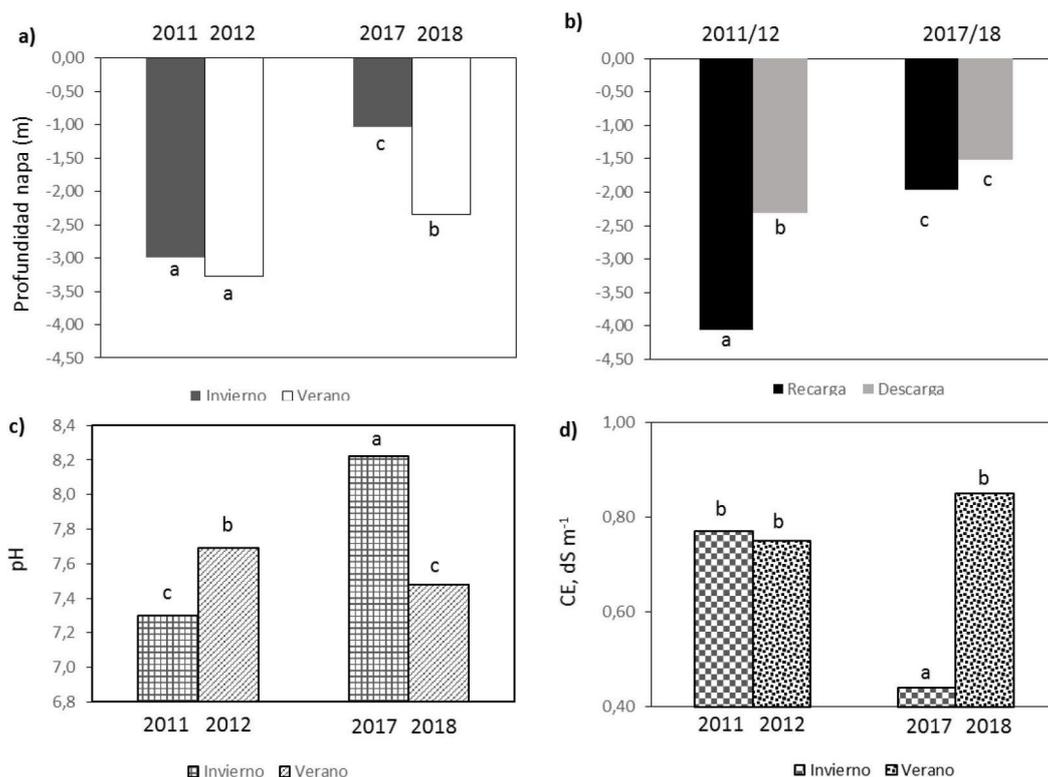


Figura 3. Parámetros del acuífero durante cuatro fechas de muestreo: a) Profundidad de napa en invierno y verano, b) Profundidad de napa en posiciones de recarga y descarga durante los años 2011/12 y 2017/18, c) pH de invierno y verano y d) CE de invierno y verano. Letras diferentes indican diferencias entre fechas de muestreo en a), c) y d) y en b) diferencias entre años.

Figure 3. Aquifer parameters during four sampling dates: a) Napa depth in winter and summer, b) Napa depth in recharge and discharge positions during the years 2011/12 and 2017/18, c) Winter and summer pH and d) Winter and summer CE. Different letters indicate differences between sampling dates in a), c) and d) and in b) differences between years.

Variaciones en la concentración de ET

En general, cuando los niveles están más profundos respecto de la superficie del suelo, con valores de pH relativamente bajos, se registra un aumento en la intensidad del ataque ácido a los materiales loésicos por parte de la disolución del CO₂ que libera elementos de transición al agua subterránea (Martínez *et al.*, 2004; Bonorino *et al.*, 2008). En la **Tabla 1** se muestran las concentraciones promedio de ET presentes en el acuífero, obtenidas a partir de todas las perforaciones en el periodo completo de estudio. Los cambios de volumen y en las propiedades químicas del acuífero produjeron grandes diferencias temporales y espaciales que se expresaron como elevada variabilidad en la concentración de todos los ET analizados. En efecto, los coeficientes de variación (CV) oscilaron entre 87,3 y 295,3%.

Las concentraciones de As y Mo se encontraron dentro del intervalo de concentraciones infor-

mados previamente por Galindo *et al.*, (2007) y por Reynoso & Andriulo (2009) en el mismo curso de agua. La zona próxima al río Paraná contiene As en concentraciones relativamente bajas porque el aporte principal de agua procede de la parte de la cuenca brasileña que no es un área fuente de As (Fernández Turiel *et al.*, 2005).

En general, las concentraciones medias de ET estuvieron por debajo de las informadas por Silva Busso & Santa Cruz (2005) para Zn, Cr, Cu, Pb, Mn y Fe en las cuencas inferiores de los ríos Luján, Escobar y Garín del partido de Escobar bajo uso agropecuario intensivo y extensivo. La presencia de Pb en las aguas subterráneas puede deberse a la interacción con las plagioclasas presentes en los sedimentos psamíticos (Galindo *et al.*, 1999). Su concentración resultó elevada con respecto a otras publicaciones del acuífero pampeano de esta misma subregión (Galindo *et al.*, 2007). Clausen *et al.*, (2011) señalan que

Tabla 1. Concentraciones promedio de ET del periodo analizado presentes en el acuífero pampeano en un sector de la cuenca alta del arroyo Pergamino bajo producción agropecuaria.

Table 1. Average concentrations of ET for the analyzed period present in the Pampean aquifer in a sector of the upper basin of the Pergamino stream under agricultural production.

ET	As	Mo	Zn	Cr	Cu	Pb	Mn	Fe
$\mu\text{g L}^{-1}$								
Concentración promedio	28,8	7,9	82,3	3,6	4,8	14,8	192,3	1321,8
CV, %	87,3	149,6	200,6	131,6	168,3	295,3	273,3	272,5

As: Arsénico; Mo: Molibdeno; Zn: Cinc; Cr: Cromo; Cu: Cobre; Pb: Plomo; Mn: Manganeseo; Fe: Hierro; ET: Elementos traza; CV %: Coeficiente de variación, expresado en %.

As: Arsenic; Mo: Molybdenum; Zn: Zinc; Cr: Chrome; Cu: Copper; Pb: Lead; Mn: Manganese; Fe: Iron; ET: trace elements; CV%: Variation coefficient, expressed in%.

las aguas subterráneas naturalmente tienen muy bajas concentraciones de Pb y que cuando dichas concentraciones son más elevadas, éstas se deben a la introducción de Pb o a errores producidos durante el muestreo o el análisis. La existencia de Pb presente en el PVC que conforman los pozos de muestreo podría ser la causa de su valor elevado. El Pb es un estabilizador térmico durante el procesamiento del PVC (Sánchez & Chirinos, 2014). También puede haberse introducido Pb en dos de las 23 perforaciones analizadas dado que se observaron valores de 81 y 115 $\mu\text{g L}^{-1}$ en la base del acuífero (contaminación puntual, datos no mostrados). Las características del agua freática en posiciones de recarga o descarga y de la variación estacional en los cuatro momentos de muestreo se encontraron entre los factores que produjeron diferencias en las concentraciones de ET (**Tabla 2**). En las posiciones de descarga aumentó la concentración de As, disminuyó la de Mo y Pb mientras que la de Cu no cambió. Particularmente, el As se concentró en el verano y las concentraciones de los cuatro ET se diluyeron en 2017 y 2018. Las concentraciones de Zn, Cr, Mn y Fe no variaron entre posiciones de recarga y descarga. Sin embargo, presentaron interacción significativa entre el año de muestreo y la estación. Durante el verano 2012 los cuatro elementos se concentraron. Particularmente, Fe y Mn estuvieron 81 y 16 veces más concentrados en ese verano, respectivamente. Las concentraciones de Cr y Zn también fueron más bajas en el invierno 2011 mientras que en 2017 y 2018 fueron muy bajas (**Tabla 2**).

Estos resultados son una consecuencia de la composición mineral de los sedimentos y de los procesos geoquímicos que intervienen sobre ellos. Los ET estudiados conforman 2 grupos que muestran su dependencia con la composición química del loess, las cuales condicionan su separación entre el mineral y la solución: metales de transición con escasa movilidad, la cual aumenta en el orden $\text{Fe} < \text{Mn} < \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Zn}$ y elementos que forman aniones oxohidrosos de muy elevada movilidad ($\text{Mo} < \text{As}$) (Bonorino *et al.*, 2008). Por otro lado, numerosos autores han señalado que los vidrios volcánicos loésicos del acuífero de la región serían la fuente de aporte más importante de ET (Nicolli *et al.*, 1989; Arribère *et al.*, 1997; Bonorino *et al.*, 2008).

El As, al presentar la mayor movilidad entre los elementos analizados, sigue el gradiente hidráulico hacia las zonas de descarga (**Tabla 2**) donde aumenta su concentración en verano (**Tabla 2**). El Mo y el Pb presentaron un comportamiento opuesto al del As (**Tabla 2**). La reducción del 50 % de la concentración de Mo en los sitios de descarga se podría explicar porque en este sector de la cuenca (bajos asociados con los cursos de 1° orden que desaguan rápidamente en el arroyo Pergamino) se practica la ganadería de cría; el ganado vacuno se suplementa con Cu y como éste es un antagonista de Mo, aumenta su concentración en las deyecciones. Siendo el Mo muy móvil, al llegar al suelo, se pierde por las vías de escurrimiento, dejando a las áreas de descarga menos concentradas en Mo que las de recarga. García *et al.*, (2017) reportaron concentraciones

Tabla 2. Concentración promedio de ET ($\mu\text{g L}^{-1}$) a nivel freático en los pozos de recarga y descarga, en las estaciones de invierno y verano, y el efecto año de muestreo.

Table 2. Average concentration of ET ($\mu\text{g L}^{-1}$) at the water table level in the recharge and discharge wells, in the winter and summer seasons, and the effect of sampling year.

Elemento Traza	As	Mo	Cu	Pb
$\mu\text{g L}^{-1}$				
Recarga	28,5	10,9	5,4	23,4
Descarga	31,8*	5,2*	5,0	8*
Invierno	25,5	7,2	5,5	17,4
Verano	34,8*	8,8	5,0	14,0
Año 2011/12	47,4	10,4	9,4	28,5
Año 2017/18	12,9*	5,6*	1,0*	2,8*
Elemento Traza	Zn	Cr	Mn	Fe
$\mu\text{g L}^{-1}$				
Recarga	94,9	3,5	177,0	965,7
Descarga	98,0	4,1	219,2	1741,3
Año 2011 Invierno	121,5b	4,3b	117,2a	162,0a
Año 2012 Verano	262,1c	8,7c	666,9b	5278,6b
Año 2017 Invierno	1,0a	1,0a	8a	3,9a
Año 2018 Verano	1,1a	1,2a	0,5a	30,3a

As: Arsénico; Mo: Molibdeno; Cu: Cobre; Pb: Plomo; Zn: Zinc; Cr: Cromo; Mn: Manganeso; Fe: Hierro; [†]($p \leq 0,1$); * ($p \leq 0,05$); Letras distintas indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

As: Arsenic; Mo: Molybdenum; Cu: Copper; Pb: Lead; Zn: Zinc; Cr: Chrome; Mn: Manganese; Fe: Iron; [†] ($p \leq 0,05$); Different letters indicate significant differences ($p \leq 0,05$).

elevadas de Mo en el agua del arroyo Pergamino en este mismo sector, atribuyéndolo al escurrimiento superficial.

La significativa menor concentración de Pb en los sitios de descarga (66%) con respecto a los sitios de recarga se correspondió con napas cercanas a la superficie, sin que se visualizara un efecto estacional (**Tabla 2**). Su baja solubilidad (se presenta principalmente en los sedimentos como PbCO_3) y movilidad, provocarían una marcada dilución durante los periodos de niveles freáticos más cercanos a la superficie del suelo. El Cu, aunque un poco más móvil que el Pb, al predominar como sal de CuCO_3 en los sedimentos (Bonorino *et al.*, 2008), y resultar insoluble en el agua, se encuentra en concentraciones muy bajas.

En las perforaciones ubicadas en la zona de recarga, se observó claramente que los iones más móviles (As y Mo) se concentran hacia la base del acuífero (**Tabla 3**). El resto de los ET no mostró diferencias significativas aunque el Fe, el Mn

y el Zn tendieron a disminuir hacia la base del acuífero. En efecto, sus concentraciones estuvieron alta y positivamente correlacionadas (**Tabla 4**) y obedecen a las fluctuaciones estacionales que se expresan con énfasis cerca de la zona vadosa, en la que la presión de oxígeno juega un rol fundamental en la disolución de los compuestos férricos y mangánicos. Y, por ende, también en la disolución de Zn, debido a su estrecha asociación con el Fe ya mencionada (**Tabla 3**). Por otro lado, el mayor valor medio de Pb hacia la base del acuífero, aunque no significativo, puede deberse a la ya mencionada disolución producida desde las superficies de los tubos de PVC, expresada con mayor intensidad en momentos de nivel freático profundo.

La huella hidroquímica del agua muestra que el As está asociado al Mo ($r = 0,53$, $p < 0,001$) y que estos se concentran con las sales (**Tabla 4**): la asociación As y Mo con la CE mostró valores r de 0,51 y 0,45 ($p < 0,001$), respectivamente (Galindo *et al.*, 2005). A su vez, As se correla-

Tabla 3. Concentraciones promedio de ET presentes a nivel freático y en la base del acuífero pampeano de las posiciones de recarga en un sector de la cuenca alta del arroyo Pergamino bajo producción agropecuaria.

Table 3. Average concentrations of ET present at the water table and at the base of the Pampean aquifer from the recharge positions in a sector of the upper basin of the Pergamino stream under agricultural production.

Posición	As	Mo	Zn	Cr	Cu	Pb	Mn	Fe
	$\mu\text{g L}^{-1}$							
Nivel freático	20,6	3,9	104,7	3,1	6,4	12,1	251,5	1310,2
Base acuífero	36,4*	17,8*	85,1	3,9	4,5	34,6	102,6	621,3

As: Arsénico; Mo: Molibdeno; Zn: Cinc; Cr: Cromo; Cu: Cobre; Pb: Plomo; Mn: Manganeseo; Fe: Hierro.

As: Arsenic; Mo: Molybdenum; Zn: Zinc; Cr: Chrome; Cu: Copper; Pb: Lead; Mn: Manganese; Fe: Iron.

cionó positivamente con Cr ($p < 0,001$), Pb ($p < 0,01$), Mn ($p < 0,02$) y Fe ($p < 0,05$) (**Tabla 4**).

A su vez, se encontraron coincidencias para la asociación clásica relacionada con el sector agropecuario entre Fe y Zn ($r = 0,71$, $p < 0,001$), Fe y Cu ($r = 0,66$, $p < 0,001$) y Fe y Mn ($r = 0,79$, $p < 0,001$) (**Tabla 4**). Como era de esperar, en este sector de la cuenca no se encontró coincidencia en la asociación entre Pb y Cr ($r = 0,11$, $p < 0,32$) debido a que, normalmente, esta se relaciona con los sectores industriales y urbanos (Silva Busso & Santa Cruz, 2005).

Los resultados presentados en las cuatro Tablas anteriores muestran el importante rol del agua subterránea para interactuar con su entorno ambiental y en la distribución espacial sistemática de su flujo. Comportándose como un agen-

te reactivo, algunas de las interacciones fueron identificadas en procesos químicos naturales. Ello, sumado a su comportamiento como agente de transporte de dominio gravitacional, permitió explicar la variación en la concentración de ET y su distribución en espacio y tiempo.

Calidad de agua para diferentes usos

El aumento de la concentración de los ET analizados en la base del acuífero durante periodos de baja recarga, y particularmente en verano, podría representar un riesgo para la salud y el ambiente.

Cuando se compararon las concentraciones de ET de los sitios de recarga y en la base del acuífero con los niveles guía para diferentes usos se obtuvo el porcentaje de muestras que excedieron los niveles de referencia (**Tabla 5**).

Tabla 4. Correlación entre ET, nivel freático, pH y CE del periodo analizado.

Table 4. Correlation between ET, water table, pH and CE of the analyzed period.

	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Pb	Zn	NF	pH	CE
As	1	<0,001	0,06	0,05	0,02	<0,001	0,01	0,12	0,05	0,91	<0,001
Cr	0,52	1	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	0,32	<0,001	0,01	0,50	0,13
Cu	0,2	0,72	1	<0,001	<0,001	0,58	0,01	<0,001	<0,001	0,02	0,19
Fe	0,22	0,82	0,66	1	0	0,17	0,58	<0,001	0,02	0,8	0,89
Mn	0,25	0,73	0,64	0,79	1	0,24	0,31	<0,001	0,03	0,49	0,99
Mo	0,53	0,24	-0,06	-0,15	-0,13	1	0,85	0,34	0,59	0,27	<0,001
Pb	0,27	0,11	0,28	0,06	0,11	0,02	1	0,04	<0,001	0,83	0,28
Zn	0,17	0,69	0,78	0,71	0,68	-0,11	0,23	1	<0,001	0,11	0,33
NF	0,21	0,29	0,46	0,26	0,23	0,06	0,44	0,39	1	<0,001	0,14
pH	-0,01	-0,07	-0,26	-0,03	-0,08	0,12	0,02	-0,18	-0,45	1	0,70
CE	0,51	0,17	-0,14	-0,02	-0,003	0,45	-0,12	-0,11	-0,16	0,04	1

As: Arsénico; Cr: Cromo; Cu: Cobre; Fe: Hierro; Mn: Manganeseo; Mo: Molibdeno; Pb: Plomo; Zn: Cinc; NF: Nivel freático; CE: Conductividad eléctrica. Los valores de correlación con nivel de significancia $\leq 0,05$ están señalados en negrita.

As: Arsenic; Cr: Chrome; Cu: Copper; Fe: Iron; Mn: Manganese; Mo: Molybdenum; Pb: Lead; Zn: Zinc; NF: water table; CE: Electrical conductivity. Correlation values with significance level $\leq 0,05$ are indicated in bold.

Tabla 5. Valores guía sobre la concentración de ET para consumo humano, riego y bebida animal (en $\mu\text{g L}^{-1}$) y porcentaje de muestras que superaron el valor guía correspondiente en los sitios de recarga y en la base del acuífero.

Table 5. Guide values on the concentration of ET for human consumption, irrigation and animal drink (in $\mu\text{g L}^{-1}$) and percentage of samples that exceeded the corresponding guide value at the recharge sites and at the base of the aquifer.

Destino		As	Mo	Zn	Cr	Cu	Pb	Mn	Fe
Consumo humano	Valor guía, $\mu\text{g L}^{-1}$	50		5000	50	1000	50	100	300
	%	30		0	0	0	15	5	5
Riego	Valor guía, $\mu\text{g L}^{-1}$	100	10	2000	100	200	200	200	5000
	%	0	50	0	0	0	5	5	5
Bebida animal	Valor guía, $\mu\text{g L}^{-1}$	500	500	50	1000	1000	100		
	%	0	0	25	0	0	10		

As: Arsénico; Mo: Molibdeno; Zn: Zinc; Cr: Cromo; Cu: Cobre; Pb: Plomo; Mn: Manganeso; Fe: Hierro. Ley 24051 Desechos Peligrosos (1993).

As: Arsenic; Mo: Molybdenum; Zn: Zinc; Cr: Chrome; Cu: Copper; Pb: Lead; Mn: Manganese; Fe: Iron. Law 24051 Hazardous Waste (1993).

Para consumo humano, en la base del acuífero su calidad estuvo disminuida para $\text{As} > \text{Pb} > \text{Mn} = \text{Fe}$. Ello estuvo en coincidencia con lo informado previamente por Reynoso & Andriulo, (2009) y por Galindo *et al.*, (2007) para As y Fe en la misma cuenca.

Para riego, estuvo disminuida en su calidad para $\text{Mo} \gg \text{Pb} = \text{Mn} = \text{Fe}$. Estos resultados también se vieron reflejados en el estudio de Reynoso & Andriulo (2009), coincidiendo en los mismos elementos. En cambio, en la comparación con los resultados informados por Galindo *et al.*, (2007), hubo coincidencias solamente para Mo, quienes lo atribuyeron a los valores favorables de pH que facilitan su movilidad en proveniencia de materiales piroclásticos.

Para bebida animal, el agua de la base del acuífero resultó disminuida en su calidad para $\text{Zn} > \text{Pb}$, en coincidencia con Reynoso & Andriulo (2009). Sin embargo, en la comparación con los resultados informados por Galindo *et al.*, (2007), hubo coincidencias solamente para Zn.

El momento de muestreo, la variación estacional, el tipo de perforación utilizada, la posición en el paisaje y la profundidad del muestreo explican las diferencias encontradas en los trabajos previos que exploraron el agua subterránea del mismo sector de la cuenca. En los trabajos de Galindo *et al.*, (2007) y de Reynoso & Andriulo (2009) el muestreo se realizó en mayo de 2002 y febrero de 2008, respectivamente. El primero ocurrió en un periodo con niveles freáticos cerca-

nos a la superficie (Portela *et al.*, 2009) mientras que el segundo se ejecutó en un verano muy seco, con capas freáticas bastante alejadas de la superficie (Caprile *et al.*, 2019). Esto produjo concentraciones medias de ET relativamente más bajas en el primer trabajo que condujeron a mejor calidad de agua para los diferentes usos analizados. Además, Galindo *et al.* (2007) tomaron muestras de pozos utilizados para extracción de agua. Reynoso & Andriulo (2009) utilizaron piezómetros de observación, con estaciones dedicadas exclusivamente al monitoreo, que se ubican y están diseñadas para detectar cambios potenciales del flujo y de la calidad del agua subterránea debidos al uso agropecuario. Y, particularmente, en el presente trabajo, los muestreos se realizaron expresamente con niveles freáticos diferentes, en diferentes estaciones y posiciones del paisaje, separando la toma de muestra a nivel de la capa freática de la base del acuífero pampeano para mostrar la calidad del agua subterránea frente a condiciones ambientales variadas. Otra diferencia a tener en cuenta es el material que constituye el piezómetro de medición. En el presente trabajo y en el de Reynoso & Andriulo (2009) se utilizaron las mismas perforaciones, construidas con PVC, que conllevan valores de Pb un poco más elevados para todos los usos de agua posibles. Ello se evidenció por la presencia de una contaminación puntual con este ET en dos de las perforaciones que constituyen la red de monitoreo para todos los usos.

El As superó el nivel guía internacional (Organización Mundial de la Salud) en agua para

consumo humano ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) en el 70% de los casos, indicando la necesidad de un tratamiento para su abatimiento (García *et al.*, 2017).

El Mo en agua para fines de riego superó el nivel guía en el 50% de los casos. Si bien no se han reportado casos de toxicidad en la región, se establece como umbral de toxicidad para algunas plantas $50 \mu\text{g L}^{-1}$, es decir, valores tres veces más elevados que el valor medio encontrado en la base del acuífero. Una solución a largo plazo y poco costosa podría ser la dilución (Swistock, 2016).

El Zn es un elemento esencial de la biosfera. En pequeñas concentraciones estimula el crecimiento de las plantas, mientras que en grandes cantidades es muy tóxico para la mayoría de ellas. Su presencia en agua subterránea se debe a que el sedimento loésico está integrado por anfíboles y piroxenos, entre otros minerales (Galindo *et al.*, 1999). Su exceso causa interferencia con otros nutrientes. Niveles altos de Zn en la dieta causan extensión de miembros, convulsiones, opistótonos y muerte, bajan la disponibilidad de Cu y Fe, conduciendo a síntomas típicos de deficiencia de los mismos, como anemias, cardiopatías, etc. (Gerardo & Villanueva, 2011). En base a ello, debería prestarse atención a su concentración en la elaboración de la dieta animal.

La presencia de Fe y Mn en el agua se puede atribuir a suelos que están constituidos por concreciones de Fe y Mn. Además, son elementos muy difundidos en la naturaleza, encontrándose en todos los terrenos (Galindo *et al.*, 1999). En este estudio, sólo el 5 % de las muestras superaron los niveles guía para humano y riego.

La información obtenida sobre las concentraciones totales de los diferentes ET, realizada sobre observaciones directas de campo, especialmente en áreas rurales y de población dispersa, permitió una evaluación completa y oportuna del comportamiento general del agua subterránea. En trabajos futuros, esta información servirá para evaluar el impacto potencial de cambios en el uso del suelo sobre el agua subterránea.

CONCLUSIONES

La observación del acuífero pampeano en un área rural de la pampa ondulada proporcionó

información sobre su funcionamiento hidrogeológico y la variación de la concentración de As, Mo, Zn, Cr, Cu, Pb, Mn y Fe del agua subterránea en posiciones de recarga y descarga, en invierno y verano y en dos años con niveles freáticos contrastantes. Los cambios generales en los flujos de agua y en la concentración de ET respondieron exclusivamente a procesos naturales resultantes del uso del suelo regional y su variación climática. El diseño de la red de monitoreo resultó eficaz y eficiente para la interpretación de los datos, al permitir la detección de cambios de flujo y calidad del agua subterránea para consumo humano, riego y bebida animal. Por último, sentó las bases para la evaluación y control de posibles impactos de actividades específicas futuras.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el marco de los Programas Nacionales de INTA Suelo y Recursos Naturales, Gestión Ambiental y Ecorregiones y del Proyecto Regional con enfoque Territorial para el Norte de Buenos Aires. Agradecemos a Luis Milesi por su aporte profesional en la revisión del manuscrito. A Fernando Rimatori, Diego Colombini, Fabio Villalba y Ana Paula Giannini por el apoyo en las tareas de campo y en la traducción al inglés.

BIBLIOGRAFIA

- Arribére, M; M Cohen; A Ferpozzi; V Kestelman; A Casa & S Riveiro Guevara. 1997. Neutron Activation Analysis of Soils and Loess Deposits for the Investigation of the Origin of the Natural Arsenic Contamination in the Argentine Pampa. *Radiochimica Acta*, 78, 187-191.
- Auge, M. 2004. Regiones hidrogeológicas. República Argentina. www.gl.fcen.uba.ar/investigacion/grupos/hidrogeologia/auge/Reg-Hidrogeo.pdf. Último acceso: 10-01-2020.
- Auge, M. 2006. Agua subterránea, deterioro de calidad y reserva. HidroRed RedIRIS (Red Académica y Científica de España en Internet). <http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/miguel/Deterioro.pdf>. Último acceso: 10-01-2020.
- Auge, M. 2008. Hidrogeología Ambiental. Departamento de Geología Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Bonorino, AG; F Limbozzi; ER Albouy & C Lexow. 2008. Movilidad de metales y otros elementos en el acuífero loésico

- co regional del suroeste bonaerense. *Geoacta*, 33, 31-42 p. Asociación Argentina de Geofísicos y Geodestas.
- Brown, J; L Bach; A Aldous; A Wyers & J DeGagné. (2011). Groundwater-dependent ecosystems in Oregon: An assessment of their distribution and associated threats. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 9(2), 97-102.
- Caprile, A C; MC Sasal; MR Repetti & AE Andriulo. 2019. Plaguicidas retenidos en el suelo y perdidos por escurrimiento en dos secuencias de cultivo bajo siembra directa. *Asociación Argentina Ciencia del Suelo*. <http://www.suelos.org.ar/sitio/volumen-37-numero-2-diciembre-2019/>. 338-354p.
- Clausen, J L; B Bostick & N Korte. 2011. Migration of lead in surface water, pore water, and groundwater with a focus on firing ranges. *Critical reviews in environmental science and technology*, 41(15), 1397-1448.
- Eulenstein, F; M Tauschke; U Schindler; L Müller; MA Lana; R Schindler; WH Mayer; H Drechsler & N Cremer. 2016. Agricultural Land Use Systems and Groundwater Quality: Impact Assessment Using Nutrient Balances for Evaluation, Monitoring and Conservation of Natural Resources. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 11, 49-58.
- Fernández Cirelli, A; N Schenone; AL Perez Carrera & AV Volpedo. 2009. Calidad de agua para la producción de especies animales tradicionales y no tradicionales en Argentina. *AUGMDomus*, 1, 45-66.
- Fernández Cirelli, A & A Volpedo (Eds). 2016. Calidad de agua para la producción agropecuaria. Buenos Aires, Argentina, 2016. ISBN: 978-987-42-0325-0.
- Fernández-Turiel, J L; G Galindo; MA Parada; D Gimeno; M García-Vallés & J Saavedra Alonso. 2005. Estado actual del conocimiento sobre el arsénico en el agua de Argentina y Chile: origen, movilidad y tratamiento.
- Galindo, G; MA Herrero; M Flores & JL Fernández Turiel. 1999. Correlación de metales traza en aguas subterráneas someras de la Cuenca del Río Salado, prov. de Buenos Aires, Argentina. *Hidrología subterránea. II Cong Arg Hidrogeología y IV Sem Hispano Argentino sobre temas actuales de Hidrología Subterránea*. Tineo (Ed.), Serie Correlación Geológica, 13 (1999), pp. 251-261.
- Galindo, G; L FernándezTuriel; MA Parada & D Gimeno Torrente .2005. Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II Seminario HispanoLatinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, 2528 octubre 2005. Argentina. G. Galindo, J.L. FernándezTuriel, M.A. Parada & D. Gimeno Torrente (eds) 2005 – 182 pp. ISBN 9870500587.
- Galindo, G; C Sainato; C Dapeña; JL Fernandez-Turiel; D Gimeno; M Pomposiello & H. Panarello. 2007. Surface and groundwater quality ion the northeastern region of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 23: 336-345.
- García, LS; E Colombini & AE Andriulo. 2017. ¿El contenido de Arsénico en Pergamino limita el desarrollo humano? *Revista de Tecnología Agropecuaria*, EEA INTA Pergamino, 33, <http://www.calameo.com/read/004612594cd9070a1991d>.
- García, PE; ND Badano; AN Menéndez; F Bert; G García; G Podestá; S Rovera; A Verdin; B Rajagopalan & P Aroara. 2018. Influencia de los cambios en el uso del suelo y la precipitación sobre la dinámica hídrica de una cuenca de llanura extensa. Caso de estudio: Cuenca del Río Salado, Buenos Aires, Argentina. *Ribagua*, 5(2), 92-106.
- García, LS; LA Milesi Delaye; ML Darder; AC Caprile & AE Andriulo. 2019. Contenido de elementos traza en argiudoles de la cuenca del arroyo pergamino bajo agricultura continua. *Asociación Argentina Ciencia del Suelo*. <http://www.suelos.org.ar/sitio/volumen-37-numero-2-diciembre-2019/>. 257-268p.
- Gerardo, MVZ & CJ Villanueva. 2011. Nutrición del ganado: zinc. Sitio argentino de producción animal. <http://www.produccion-animal.com.ar>. Último acceso: 10-01-2020.
- Infostat. 2011. Infostat v.1.6. Grupo Infostat. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Agropecuarias, Córdoba, Argentina.
- Instituto Nacional de Estadística y Censo (INDEC). 2012. Censo nacional de población, hogares y viviendas 2010: Censo del Bicentenario: Resultados definitivos, Buenos Aires, INDEC. <https://www.indec.gob.ar/indec/web/Nivel4-Tema-2-41-135>. Último acceso: 10-01-2020.
- Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). 1972. Carta de suelo de la República Argentina. Disponible en: <http://anterior.inta.gov.ar/suelos/cartas/series/Pergamino.htm>. Acceso: 10-01-2020.
- Jóbbagy, EG. 2011. Servicios hídricos de los ecosistemas y su relación con el uso de la tierra en la llanura chaco-pampeana. En: *Valoración de servicios ecosistémicos: conceptos, herramientas y aplicaciones para el ordenamiento territorial*. P Lateralra, JM Paruelo & EG Jobbágy (Eds.), INTA, 740 p.
- Kruse, E & ED Zimmermann. 2002. Hidrogeología de grandes llanuras. Particularidades en la llanura pampeana (Argentina). In *Workshop publication on Groundwater and Human development* (pp. 2025-2038).
- Losinno, BN; OS Heredia; CM Sainato; L Guiffre & G Galindo. 2002. Impacto potencial del riego con agua subterránea sobre los suelos en la cuenca del arroyo Pergamino, Provincia de Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral* 12:55-63.
- Martinez, CE; A Jacobson & MB McBride. 2004. Lead phosphateminerals: Solubility and dissolution by model and natural ligands. *Environ.Sci. Technol*, 38, 5584–5590.

- MEA, Millennium Ecosystems Assessment. 2005. "Ecosystems and Human Well-being: Synthesis. Washington (DC) Island Press".
- Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación (MAGyP). 2020. Estimaciones agrícolas. <http://datosestimaciones.magyp.gob.ar>. Último acceso: 10/01/2020.
- Morris, BL; ARL Lawrence; PJC Chilton; B Adams; RC Calow & BA Klinck. 2003. Groundwater and its susceptibility to degradation: a global assessment of the problem and options for management. Serie de informes de la División de Alerta Temprana y Evaluación, RS. 03-3. Nairobi (Kenya), Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Nicolli, HB; JM Suriano; MAGómez Peral; LH Ferpozzi & OA Baleani. 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environ Geol Water Sci*; 14(1):3-16.
- Nosetto, MD; EG Jobbágy; AB Brizuela & RB Jackson. 2012. The hydrologic consequences of land cover change in central Argentina. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 154:2-11.
- Portela, S I; AE Andriulo; EG Jobbágy & MC Sasal. 2009. Water and nitrate exchange between cultivated ecosystems and groundwater in the Rolling Pampas. *Agriculture, ecosystems & environment*, 134(3-4), 277-286.
- Reynoso, L & A Andriulo. 2009. Estado actual de la calidad del agua en la cuenca del arroyo pergamino. Disponible en: http://www.inta.gov.ar/pergamino/info/documentos/2009/Calidad_agua_Cuenca_APerg_jun09.pdf.
- Sánchez, N & JJC Chirinos. 2014. Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Volumen 15, 178-197.
- Sainato, C; MC Pomposiello; A Landini; G Galindo & H Malleville. 2001. Hydrogeological sections of the Pergamino basin (Buenos Aires province, Argentina): audio magnetotelluric and geochemical results. *Revista Brasileira de Geofísica*, 18(2), 187-200.
- Silva Busso, A & J Santa Cruz. 2005. Distribución de elementos traza en las aguas subterráneas del Partido de Escobar, Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral* 15:31-47. Asociación Argentina de Ecología.
- Swistock, B. 2016. Interpreting irrigation water tests. Pennstate Extension. College of Agriculture Sciences. <http://extension.psu.edu/interpreting-irrigation-water-tests>. Último acceso : 12/2019.
- Tóth, J. 1999. Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology Journal* 7:1-14.
- Tuinhof, A; S Foster; K Kemper; H Garduño & M Nanni. 2006. Requerimientos de monitoreo del agua subterránea para manejar la respuesta de los acuíferos y las amenazas a la calidad del agua (Groundwater monitoring requirements to manage the response of aquifers and threats to water quality). Washington DC, EE. UU: World Bank. Global Water Partnership.