



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
INSTITUTO DE GEOFÍSICA

**MODELO CONCEPTUAL DEL COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO E
ISOTÓPICO DE LOS ESTEROS DE FARRAPOS: APORTES PARA LA
IDENTIFICACIÓN DE LA POSIBLE INTERACCIÓN ENTRE HUMEDAL Y
ACUÍFERO**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

MANUEL CAMILO GIMÉNEZ MARTÍNEZ

TUTOR:

**DR. JOSÉ IVÁN MORALES ARREDONDO
(INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM)**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DRA. MARÍA AURORA ARMIENTA
(INSTITUTO DE GEOFÍSICA, UNAM)**

**DR. JUAN PÉREZ QUEZADAS
(INSTITUTO DE GEOLOGÍA, UNAM)**

**MSC. JORGE EDUARDO DE LOS SANTOS GREGORASCHUK
(FACULTAD DE INGENIERÍA, UDELAR)**

CIUDAD DE MÉXICO, JULIO DE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A mi abuela Chichi, quién me ha brindado siempre su cariño incondicional y a quién admiro por haber tenido la valentía de nunca darse por vencida, ni siquiera en los momentos más hostiles; y a quién agradeceré infinitamente la virtud y la solidaridad de luchar incansablemente para darnos la posibilidad de un futuro mejor para mi madre, para mis hermanos y para mí.

A Emi, porque gracias a su inmenso cariño y apoyo de todos los días he llegado a realizar uno más de los anhelos de mi vida.

Agradecimientos

Al Instituto de Geofísica y al posgrado de Ciencias de la Tierra de la UNAM por la oportunidad que me otorgaron al aceptarme como uno de sus alumnos. En especial, a la Dra. Christina Siebe por compartir sus conocimientos, sus consejos y su calidez humana en las diferentes instancias del posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el financiamiento otorgado a través de su sistema de becas, durante mi estadía en Ciudad de México.

Al Servicio Nacional de Áreas Protegidas de Uruguay y al Centro Regional de Aguas Subterráneas por su apoyo económico y logístico para la realización de los trabajos de campo. En especial, a Gabriel Pineda por su compromiso y disposición para acompañarnos y guiarnos en los trabajos dentro del Área Protegida Esteros de Farrapos.

A los distinguidos y honorables miembros de la comisión asesora y jurado de tesis: Dra. María Aurora Armienta, Dr. Juan Pérez Quezadas, Dr. Antonio Cardona y Dra. Maria Vicenta Esteller, por sus sugerencias y recomendaciones realizadas para el mejoramiento del presente estudio.

Un muy extenso y especial agradecimiento a mi tutor académico: Dr. José Iván Morales Arredondo quien me recibió desde el primer momento y durante mi estadía en la Ciudad de México de la mejor manera posible y, que gracias a su apoyo, conocimientos y compromiso estuvo presente desde el inicio hasta la culminación del trabajo. Con quién estaré siempre agradecido por sus consejos académicos y por su calidez humana.

A Agustín Menta, mi hermano de la vida con quien compartí todas las etapas de mi carrera de grado en Uruguay y de la maestría en México. Con quién hemos sabido levantarnos en todos los momentos difíciles y disfrutar de los felices a lo largo de este camino.

Al profesor Jorge de los Santos por brindarme la oportunidad, la confianza, los consejos y el apoyo en todas las instancias de mi formación académica.

A Alfonso, Santiago, Guillermo, Julián y Javier por su dedicación y por compartir sus consejos, aportes y su trabajo desde el Grupo de Hidrología Subterránea de la Facultad de Ingeniería de Montevideo para que esta investigación sea posible.

A todas y todos los compañeros del posgrado, amigas y amigos que me ha regalado la maravillosa experiencia de vivir en México. Quiénes me han hecho conocer un país fascinante y me han brindado consejos y momentos que serán inolvidables para mí. En especial, a Caro, Eli, Dani, Rafa, Fede, Joel y Karina.

A mis hermanos Matías y Gerónimo, a mi madre Fernanda y a mi padre Luis por ser el sostén de mi camino.

Contenido

Dedicatoria	2
Agradecimientos	2
Resumen	8
Abstract	8
Introducción	9
Antecedentes.....	10
Planteamiento del problema	13
Justificación	14
Hipótesis.....	15
Objetivos.....	15
1. Capítulo 1: Generalidades.....	15
1.1. Localización.....	15
1.2. Fisiografía.....	15
1.3. Clima	16
1.4. Hidrología	17
1.5. Humedales	18
1.6. Actividades de la cuenca	20
2. Capítulo 2: Marco teórico	22
2.1. Sistema hidrológico-hidrogeológico	22
2.1.1. Sistemas de flujo subterráneos.....	22
2.1.2. Interacción humedal-acuífero	23
2.2. Mapa piezométrico	23
2.3. Hidrogeoquímica	24
2.4. Parámetros Físico-químicos	24
2.5. Iones mayoritarios	24
2.6. Elementos menores y trazas	27
2.7. Análisis hidrogeoquímico.....	27
2.8. Análisis estadísticos en hidrogeoquímica	29
2.8.1. Análisis de Cluster	29
2.8.2. Análisis de componentes principales	29
2.9. Estudio isotópico aplicado al agua subterránea	30
2.10. Procesos hidrogeoquímicos en el medio	31
2.10.1. Disolución/precipitación	31
2.10.2. Disolución de CO ₂	32
2.10.3. Disolución de carbonatos	32
2.10.4. Intercambio iónico	34
2.10.5. Alteración de silicatos	35
2.10.6. Disolución de yeso.....	36
2.10.7. Reducción de sulfatos y de hierro.....	36
2.10.8. Mezcla	36
2.11. Modelo conceptual	37
3. Capítulo 3: Geología e hidrogeología	37

3.1.	Geología Regional.....	37
3.2.	Geología Local	38
3.2.1.	Geología de superficie.....	38
3.2.2.	Geología del subsuelo.....	40
3.2.3.	Mineralogía.....	40
3.3.	Geología Estructural	41
3.4.	Hidrogeología	42
4.	Capítulo 4: Metodología	44
4.1.	Recopilación y procesamiento de la información existente	44
4.2.	Estudio piezométrico	44
4.3.	Muestreo hidroquímico e isotópico	46
4.4.	Estudio isotópico	47
4.5.	Estudio hidrogeoquímico	47
4.6.	Modelo conceptual.....	48
5.	Resultados y Discusión	49
5.1.	Banco de datos de perforaciones	49
5.2.	Piezometría del PNEF	49
5.3.	Pozos muestreados y ubicación	52
5.4.	Parámetros físico-químicos	53
5.4.1.	Balance iónico	54
5.4.2.	Temperatura.....	56
5.4.3.	pH.....	56
5.4.4.	Conductividad eléctrica.....	57
5.5.	Iones mayoritarios	59
5.5.1.	Calcio y Magnesio	59
5.5.2.	Sodio y Potasio.....	61
5.5.3.	Bicarbonato	63
5.5.4.	Cloruro y Sulfato.....	64
5.5.5.	Sílice	66
5.5.6.	Nitratos.....	67
5.6.	Elementos traza.....	67
5.6.1.	Hierro y Manganeso	67
5.6.2.	Arsénico	68
5.7.	Tipos de agua y clasificación	70
5.7.1.	Diagramas de Stiff y Piper	70
5.7.2.	Diagramas de D' Amore	73
5.7.3.	Análisis de Cluster	76
5.8.	Origen de las aguas.....	78
5.8.1.	$\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$	78
5.9.	Identificación de procesos hidrogeoquímicos.....	80
5.9.1.	Diagramas primarios de relaciones iónicas.....	80
5.9.2.	Análisis estadístico multivariado	82
5.9.3.	Disolución de carbonatos	83
5.9.4.	Presión parcial de dióxido de carbono	86
5.9.5.	Intercambio iónico	89
5.9.6.	Alteración de silicatos	90
5.9.7.	Disolución de yeso.....	93

5.9.8.	Procesos redox.....	95
5.9.9.	Procesos de mezcla	99
5.9.10.	Índices de saturación.....	103
5.10.	Modelo conceptual	105
5.10.1.	Modelo hidrogeológico.....	105
5.10.2.	Modelo hidrogeoquímico	108
5.10.3.	Interacción entre agua subterránea y cursos de agua	109
5.10.4.	Interacción entre agua subterránea y humedal	111
6.	Conclusiones.....	113
7.	Bibliografía	115
8.	Anexo.....	124
8.1.	Parámetros (A-F) del diagrama D'Amore.....	124
8.2.	Cortes geológicos	125
8.2.1.	Corte geológico 1	125
8.2.2.	Corte geológico 2	126
8.2.3.	Corte geológico 3	127
8.3.	Columna estratigráfica.....	128
8.4.	Características mineralógicas de la geología local.....	129
8.5.	Muestreo químico e isotópico	131
8.5.1.	Características de las muestras obtenidas	131
8.5.2.	Recolección y análisis de muestras	133

Relación de Figuras

Figura 1 :	Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay.....	15
Figura 2:	Zona de Estudio sobre imagen satelital.	15
Figura 3:	MDT de la zona de estudio (IDEUy, 2018).....	16
Figura 4:	Red de drenaje de la zona de estudio. Fuente IDE.	18
Figura 5:	Cuencas hidrológicas y cauces principales en la zona de estudio	18
Figura 6:	Unidades ambientales del humedal (DINAMA, 2014).	19
Figura 7:	Usos de suelo de la zona de estudio. Fuente MGAP (2018).	21
Figura 8:	disolución de calcita en: (a) sistema abierto al CO ₂ ; (b) sistema cerrado respecto al CO ₂ . (Appelo y Postma, 2005).....	34
Figura 9:	Localización de la cuenca Litoral Norte (Gutierrez & Veroslavsky Barbe, 2003).	38
Figura 10:	Mapa geomorfológico del Uruguay (DINAMIGE, 1986).....	38
Figura 11:	Mapa de Geología de superficie de la zona de estudio. Escala 1:40.000. Elaboración: Lic. Guillermo García.....	40
Figura 12:	Límites e isopiezas del Sistema Acuífero Mercedes (De los Santos <i>et al.</i> , 2017) y delimitación de la zona de estudio.	43
Figura 13:	Perforaciones relevadas en la campaña de medición de niveles.	45
Figura 14:	Banco de datos de las perforaciones con perfil litológico.	49
Figura 15:	Histograma de datos de nivel piezométrico estático originales (izquierda) e histograma de los residuales de nivel estático eliminando la tendencia (derecha).	50
Figura 16:	Semivariograma real y ajuste teórico mediante semivariograma esférico. .	50
Figura 17:	Piezometría final del PNEF.	51
Figura 18.	Puntos muestreados para hidroquímica e isotopía en la zona de estudio ..	52
Figura 19:	Perfiles litológicos de los pozos de agua subterránea muestreados.....	53
Figura 20:	Gráfico de CE vs %error del balance iónico.	56
Figura 21:	Diagramas boxplot de pH según la fuente de agua.....	57
Figura 22:	Valores de pH en los puntos muestreados.....	57

Figura 23: Diagramas boxplot de CE según la fuente de agua	58
Figura 24: Conductividad eléctrica de las muestras.	58
Figura 25: Isolíneas de CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$).....	58
Figura 26: Diagramas boxplot para concentraciones de Ca y Mg según la fuente de agua.	60
Figura 27: Isolíneas de concentración del ion Ca^{2+}	61
Figura 28: Isolíneas de concentración del ion Mg^{2+}	61
Figura 29: Diagramas boxplot para concentraciones de Na y K según la fuente de agua.	62
Figura 30: Isolíneas de concentración del ion Na^{+}	62
Figura 31: Isolíneas de concentración del ion K^{+}	62
Figura 32: Boxplot para el anión HCO_3^{-} según las fuentes de agua.	64
Figura 33: Isolíneas de concentración del ion HCO_3^{-}	64
Figura 34: Diagramas boxplot para concentraciones de Cl^{-} y SO_4^{2-} según la fuente de agua.	64
Figura 35: Isolíneas de concentración del ion Cl^{-}	66
Figura 36: Isolíneas de concentración del ion SO_4^{2-}	66
Figura 37: Diagrama boxplot para concentraciones de NO_3^{-} según la fuente de agua.	67
Figura 38: Diagramas boxplot para concentraciones de Fe y Mn según la fuente de agua.	68
Figura 39: Diagramas boxplot para concentraciones de As según la fuente de agua.	69
Figura 40: Isolíneas de concentración de As.	69
Figura 41: Diagrama de Piper de todas las muestras analizadas y clasificadas según la fuente.	70
Figura 42: Diagrama de Piper de las muestras de agua subterránea.....	71
Figura 43: Diagrama de Piper de las muestras de agua del humedal.	71
Figura 44: Diagrama de Piper de las muestras de agua superficial.....	71
Figura 45: diagramas de Stiff para las muestras analizadas	73
Figura 46: diagrama D'Amore Grupo 1	75
Figura 47: diagrama D'Amore Grupo 2.....	75
Figura 48: diagrama D'Amore Grupo 3.....	75
Figura 49: diagrama D'Amore Grupo 4.....	76
Figura 50: dendrograma de análisis de cluster para aguas subterráneas	77
Figura 51: Perfiles geológicos y agrupaciones Cluster y D'Amore para cada muestra de agua subterránea.....	78
Figura 52: Representación del contenido isotópico de las muestras analizadas.	79
Figura 53: Gráfico de Ca/Cl vs Cl según grupos D'Amore.....	80
Figura 54: Gráfico de K/Cl vs HCO_3 según grupos D'Amore.	81
Figura 55: Diagrama bidimensional de Na^{+} vs Cl^{-}	81
Figura 56: Gráfico de $\text{Cl}/\Sigma\text{aniones}$ vs $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ según grupos D'Amore.	82
Figura 57: Matriz de correlaciones	82
Figura 58: Diagrama de Chadha con muestras extraídas en la zona de recarga (ZR) (Giménez, 2020).	84
Figura 59: Gráfico de $\text{Ca}+\text{Mg}$ vs HCO_3+SO_4 con muestras extraídas en la zona de recarga (ZR) (Giménez, 2020) y muestras de la zona de estudio clasificadas según Grupo D'Amore (1-4).	85
Figura 60: concentraciones calculadas de pCO_2 (atm).....	86
Figura 61: concentraciones calculadas de pCO_2 (atm) en pozos de agua subterránea.	87
Figura 62: Diagrama de relación entre pCO_2 y pH propuesto por Clark (2015). 1,2,3 y 4 Grupos según clasificación D'Amore.....	88
Figura 63: Diagrama de relación entre pCO_2 y Ca^{2+} propuesto por Clark (2015). 1,2,3 y 4 Grupos según clasificación D'Amore.....	89
Figura 64: índices cloro-alcalinos para las muestras del PNEF según su fuente.....	90

Figura 65: diagrama bidimensional de (Ca+Mg-SO ₄ -HCO ₃) vs (Na+K-Cl) según los Grupos D'Amore.	90
Figura 66: Diagrama de relaciones (Ca/Na) vs (HCO ₃ /Na) según fuente (Clark, 2015). (ZR) zona de recarga (Giménez, 2020)	91
Figura 67: Diagrama de relaciones (HCO ₃ /SiO ₂) vs (Na + K - Cl) / (Ca + Mg - SO ₄) según fuente (Clark, 2015). (ZR) zona de recarga (Giménez, 2020).....	92
Figura 68: Diagrama de relación entre HCO ₃ y Na según Grupos D'Amore.	93
Figura 69: Diagrama bidimensional SO ₄ vs Ca.....	94
Figura 70: Mapa geológico 1:40000 extendido para la zona de estudio, piezometría medida, puntos de muestreo y zona de aporte de SO ₄ de la Fm Bellaco.....	94
Figura 71: Diagrama de relación entre r(SO ₄ /Cl) vs NO ₃ según fuentes de agua.	96
Figura 72: Diagrama de relación entre r(SO ₄ /Cl) vs Fe según fuentes de agua.....	97
Figura 73: Diagrama de δ ¹⁸ O vs SO ₄ según las fuentes de agua.....	98
Figura 74: Diagrama de la relación r (SO ₄ / Cl) vs δ ¹⁸ O según las fuentes de agua.....	98
Figura 75: Diagrama bidimensional de δ ¹⁸ O vs Cl según fuente de la muestra.	99
Figura 76: Diagrama bidimensional de Li vs Cl según fuente de la muestra.	100
Figura 77: Diagrama bidimensional de Sr vs Cl según fuente de la muestra.....	100
Figura 78: Gráfico de Concentraciones medidas vs concentraciones estimadas por MIX Code para los miembros extremos seleccionados.....	102
Figura 79: Composición a partir de los radios de mezcla (R1, R2 y R3) de las muestras en función de un proceso de mezcla pura.....	103
Figura 80: índices de saturación (SI) para los minerales que se encontraron más próximos al equilibrio en el agua subterránea (1-12: pozos P1 a P12).....	104
Figura 81: Gráfica de SI de albita, calcita y feldespato K respecto a la concentración de SDT para las muestras de agua subterránea.....	105
Figura 84: Diagrama de Mifflin (Mifflin, 1968) para las muestras analizadas e identificación cualitativa de las componentes de flujo.	108
Figura 85: Diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970) para las muestras analizadas.....	110
Figura 86: Representación del modelo conceptual en el corte 2.	112
Figura 87: Representación del modelo conceptual en el corte 3.	112
Figura 88: Sección del mapa geológico de detalle de la zona de estudio donde se sitúan los cortes geológicos.	125
Figura 89: Corte geológico 1.....	126
Figura 90: Corte geológico 2.....	127
Figura 91: Corte geológico 3.....	128
Figura 92: Columna estratigráfica definida en la zona de estudio.	129

Resumen

Los humedales de los Esteros de Farrapos representan uno de los ecosistemas naturales que albergan mayor biodiversidad en Uruguay. La cuenca de aporte al humedal ha sufrido un proceso de intensificación de uso de suelo con fines agrícolas y forestales en las últimas dos décadas. Esto podría suponer un impacto en los balances de agua y de solutos, afectando a los humedales. No se cuenta con estudios antecedentes que investiguen en profundidad la vinculación entre la cuenca de aporte superficial, el agua subterránea y los humedales.

En este trabajo se propone el primer modelo hidrogeoquímico de la cuenca de aporte a los humedales de los Esteros de Farrapos, estudiando con técnicas hidrogeoquímicas, isotópicas e hidrogeológicas convencionales la vinculación hidráulica de los distintos cuerpos de agua (agua subterránea, agua superficial y humedales) que conforman al sistema hidrológico del Parque Nacional Esteros de Farrapos (PNEF).

Se midieron los niveles piezométricos en 99 puntos, se analizaron iones mayores y menores, así como $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en 12 pozos, 5 cursos de agua y 4 puntos del humedal. Se utilizaron herramientas estadísticas, hidrogeológicas, hidroquímicas e isotópicas para el análisis de los resultados de los muestreos y mediciones.

Los principales procesos que dominan la composición hidroquímica del sistema hidrogeológico son la disolución de carbonatos, la alteración de silicatos, los procesos de intercambio iónico, mezcla de agua y procesos de disolución de yeso a nivel local. En las zonas cercanas al humedal se observan posibles procesos redox.

La piezometría, la hidroquímica y la isotopía muestran una descarga de agua subterránea hacia los cursos principales de la cuenca de aporte a los esteros. Las lagunas semipermanentes no muestran evidencia de aporte subterráneo pero el nivel freático del humedal muestra la misma composición química del agua subterránea que circula por la Fm Fray Bentos.

Si bien se visualiza necesario extender las campañas de muestreo y generar más información para fortalecer el modelo conceptual del sistema, esta investigación hidrogeoquímica e isotópica enfocada en aportar evidencias sobre la vinculación hidráulica entre el agua subterránea del Sistema Acuífero Mercedes (SAM) y los humedales del PNEF refleja que el rol del agua subterránea parece ser de vital importancia en la dinámica y sustento hídrico del humedal, especialmente en épocas de estiaje o déficit hídrico. Este resultado no había sido evidenciado ni documentado hasta el momento en el Plan de Manejo y Conservación del Humedal.

Abstract

The Esteros de Farrapos wetlands represent one of the natural ecosystems that host the greatest biodiversity in Uruguay. The basin of contribution to the wetland has undergone a process of intensification of land use for agricultural and forestry purposes in the last two decades. This could have an impact on water and solute balances that could affect wetlands. There are no antecedent studies focused on the link between the surface input basin, groundwater and wetlands.

This work proposes the first hydrogeochemical model of the basin that houses this wetlands and delves into the hydraulic linkage of the different water bodies (groundwater, stream courses and wetlands) that make up the hydrological system of the Esteros de Farrapos National Park (PNEF).

Piezometry was measured at 99 points, major and minor ions, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopes were analyzed in 12 wells, 5 water courses and 4 points of the wetland. Statistical,

hydrogeological, hydrochemical and isotopic tools were used for the analysis of the results of the samplings and measurements.

The main processes that dominate the hydrochemical composition of the hydrogeological system are carbonate dissolution, silicate alteration, ion exchange processes, water mixing and gypsum dissolution processes at the local level. Possible redox processes are observed in the areas near the wetland.

Piezometry, hydrochemistry and isotopy show a discharge of groundwater towards the main courses of the catchment basin to some areas of the wetland. The semi-permanent lagoons do not show evidence of groundwater contribution. However, the water table of the wetland shows the same chemical composition of groundwater that flows through the Fm Fray Bentos.

Although it is considered necessary to extend the sampling campaigns and generate more information to strengthen the conceptual model of the system, this first hydrogeochemical and isotopic work focused on understanding the hydraulic link between the groundwater of the (Mercedes Aquifer System) SAM and the wetlands of the PNEF reflects that the role of groundwater seems to be of vital importance in the dynamics and hydric sustenance of the wetland, especially in times of low water or water deficit. This result had not been evidenced or documented so far in the Wetland Conservation and Management Plan.

Introducción

Los humedales se valoran como una pieza fundamental del equilibrio natural por proporcionar soporte a una gran biodiversidad animal y vegetal, además de ser parte importante de la configuración paisajística y social de las áreas en las que se emplazan.

Esta investigación se desarrolla en la cuenca Esteros de Farrapos que alberga uno de los ecosistemas más emblemáticos de Uruguay. Sitio que pertenece al área natural protegida, denominada: Parque Nacional Esteros de Farrapos (PNEF) donde se desarrolla uno de los humedales de mayor extensión del país. En 2004, 175 km² de esta zona, que incluyeron los esteros y 24 islas, fueron designadas como sitio Ramsar (tratado para la protección de los humedales). Posteriormente en 2008, 59 km² de esta zona ingresaron al Sistema Nacional de Áreas Protegidas (SNAP). Mientras que, en el año 2018, se incorporan al SNAP otros 110.5 km² de superficie.

En el PNEF se han desarrollado numerosos estudios de carácter agronómico y biológico, determinando las especies de flora y fauna que habitan la zona y su adaptabilidad al medio (Ernst, *et al.*, 2018; Sosa, *et al.*, 2018; Díaz y Achkar, 2010; Chebataroff, 1980). Sin embargo, a pesar de que estos humedales son importantes reservorios de biodiversidad y proveen importantes servicios ecosistémicos como el control de inundaciones, la estabilización de la costa, la protección contra eventos extremos y la mitigación al cambio climático (MVOTMA, 2018), no se ha encontrado información antecedente adecuada que permita determinar de manera objetiva el modelo conceptual del funcionamiento hidrológico y la vinculación de los humedales con la hidrogeología local.

Los cuerpos de agua superficial son parte activa del sistema de flujo del agua subterránea (Winter, 1999). Muchos humedales están hidrológica y ecológicamente influenciados por el agua subterránea. El grado de interacción puede ser muy variable. Existen humedales completamente dependientes de la descarga de aguas subterráneas en diversas condiciones climáticas, en tanto que otros pueden tener un grado de dependencia muy limitado, por ejemplo, solo en condiciones de sequía extrema (Convención de Ramsar, 2010).

Una herramienta importante aplicada al análisis de sistemas hidrológicos es la hidrogeoquímica, que permite identificar tipos (familias, facies) de agua y algunos procesos como la interacción del agua con la roca y mezcla de diferentes componentes a lo largo de líneas de flujo. Las técnicas isotópicas también han demostrado ser otra herramienta útil en la validación y ajuste de modelos hidrogeológicos conceptuales (Romanelli *et al.*, 2010).

En esta investigación se realiza una caracterización y modelo hidrogeoquímico del PNEF e implementan herramientas hidroquímicas, isotópicas e hidrogeológicas convencionales para identificar la vinculación hidráulica entre los humedales, el agua subterránea y el agua superficial; aportando conocimiento sobre el funcionamiento hidrológico del sistema de humedales.

Antecedentes

En el mundo, las investigaciones actuales están permitiendo conocer los mecanismos que regulan el funcionamiento hidráulico de muchos humedales y su interrelación con el ciclo hidrológico, así como su función como reguladores del balance de nutrientes en la biosfera, como sistemas de depuración de aguas continentales y como sistemas de regulación del balance hídrico global (Pérez, 2013).

El análisis e interpretación hidroquímica para la determinación del origen del agua y cálculo de proporciones de mezcla, la aplicación de técnicas isotópicas tales como el estudio de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ y ^3H , o la realización de perfiles de temperatura entre otros, permite mejorar el conocimiento de los modelos conceptuales de humedales estudiados mediante técnicas hidrogeológicas más tradicionales (Sophocleous, 2002 y 2009).

La conexión hidráulica entre humedales y acuíferos puede ser definida mediante técnicas que estudien los procesos de interacción agua-roca. El estudio de la composición química y fisicoquímica de las aguas del humedal y de su entorno geológico constituyen una herramienta de gran utilidad para determinar la génesis y evolución de los humedales (Gutierrez y Escalante, 2002).

La hidrogeoquímica se ha utilizado en el mundo para resolver problemas específicos en diversos sistemas acuíferos y especialmente para alimentar y favorecer la comprensión de modelos conceptuales hidrogeológicos. Entre ellos, modelos en los que se vinculan humedales con aguas subterráneas.

El uso de isótopos ambientales en estudios hidrológicos e hidrogeológicos constituye una herramienta muy actual y adecuada para fortalecer modelos conceptuales. La hidrología isotópica como técnica nuclear aplicada a estudios hidrogeológicos permite obtener información sobre la renovación de las aguas en los acuíferos (recarga), identificación de aguas antiguas (origen y edad del agua), interconexiones hidráulicas entre varios acuíferos, mezcla de aguas de origen diferente, hidrodinámica de los acuíferos (flujos y edad), intrusión de aguas marinas en acuíferos costeros y vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación, entre otros (Peralta Vital *et al.*, 2015).

Heredia *et al.*, 2009 utilizaron diversas técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas para determinar el modelo hidrogeológico conceptual del sistema de la Laguna de Fuente de Piedra en Málaga (España). Mediante análisis químicos e isotópicos se han caracterizado las familias de aguas, las cuales resultaron concordantes con la estructura hidrogeológica de la cuenca. En esa investigación se identificaron cuerpos de salmueras ligados a karstificaciones. El análisis de los valores de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$) permitió identificar procesos de evaporación sobre los grupos de salmueras diferenciadas. Además, la relación entre $\delta^{18}\text{O}$ y la salinidad (SDT) de las muestras permitió identificar otros procesos como mezcla y disolución de halita. También se

dataron las aguas y se comprobaron algunos procesos de mezcla en ciertas zonas del sistema de flujo, haciendo uso del ^3H .

El acuífero de Doñana y su relación con los pequeños y medianos humedales (lagunas, arroyos y criptohumedales) de agua dulce que generan una gran variedad de ecosistemas es un caso que ha sido muy estudiado en España. Los estudios hidrogeoquímicos, isotópicos y de modelación realizados han ayudado a conocer el funcionamiento de la mayoría de los humedales y han permitido evaluar la influencia de la extracción de agua subterránea y de la gestión de la vegetación en los cambios observados en la hidrología de algunos humedales (Manzano *et al.*, 2009). En este sistema de flujo se han utilizado diversas técnicas isotópicas para estudiar los tiempos de permanencia y de tránsito del agua subterránea en el acuífero, el origen del agua de recarga y los procesos modificadores que el agua experimenta en el sistema (Baonza *et al.*, 1984; Poncela *et al.*, 1992; Iglesias, 1999; Manzano *et al.*, 2001; Lozano *et al.*, 2005; Manzano *et al.*, 2007).

En el trabajo de Manzano *et al.*, 2009 se estudia y desarrolla la relación entre el acuífero de Doñana y los humedales del manto eólico litoral y se sintetizan resultados de estudios desarrollados hasta ese momento. Los autores de este trabajo explicaron el fondo químico natural del manto eólico y su origen a través de un modelo hidroquímico conceptual que implica la combinación de estudios estadísticos, de tendencias químicas, de trazadores temporales y de modelación hidrogeoquímica. Los principales procesos que se determinaron en la zona de recarga fueron: la concentración iónica por evaporación, la disolución de CO_2 edáfico, el equilibrio con sílice, la disolución de feldespatos de Na y K y la disolución de CaCO_3 . También se encontró contaminación de origen antrópica en algunas zonas. La disolución de carbonatos es el proceso más importante que ocurre durante el flujo del agua por el acuífero. En este estudio, el ^{18}O y el ^2H han permitido identificar el origen de la recarga, su marca isotópica y la existencia de procesos de evaporación y mezcla. El ^3H , el ^{14}C y el ^{13}C han proporcionado información relevante sobre la red de flujo en distintas zonas, sobre tiempos de tránsito y sobre procesos hidrogeoquímicos modificadores de la actividad inicial del ^{14}C . El ^{34}S y el ^{18}O del SO_4 han permitido conocer las fuentes de S al acuífero y algunos procesos modificadores. Se ha logrado establecer la relación entre el acuífero y arroyos, que son recargados por componentes locales o medias (agua reciente) del sistema de flujo. Además, la composición química del agua de los humedales del manto eólico refleja la del agua subterránea. El principal cambio que se observó por los autores en la composición de estas aguas es el grado de mineralización pero el tipo químico es el mismo.

Pérez y Lambán (2009) realizaron un estudio hidrogeológico, hidrogeoquímico e isotópico del entorno del humedal de Estaña en Huesca, España, donde realizaron la caracterización hidrogeoquímica e isotópica ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ y ^3H) de las aguas subterráneas, con la finalidad de determinar, junto con otros estudios, la relación de las Lagunas de Estaña con el acuífero de Estopiñán, así como el funcionamiento hidrológico e hidrogeológico del sistema. Dicha caracterización permitió diferenciar cuatro tipos principales de agua subterránea, así como deducir cualitativamente los procesos hidroquímicos dominantes (disolución de carbonatos, yeso y/o anhidrita y halita), observándose una variabilidad química regional atribuida a los diferentes niveles acuíferos, así como a procesos de mezcla.

En Argentina Romanelli *et al.*, 2010 profundizó en el conocimiento de los modelos hidrogeológicos conceptuales de humedales de la Llanura Pampeana Bonaerense mediante técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas. Para ello, los autores seleccionaron tres lagunas de distinto origen y colectaron muestras de agua en superficie y profundidad para su análisis físico-químico e isotópico (^{18}O y ^2H). También se muestrearon arroyos y agua subterránea. Los autores destacan que en este trabajo los parámetros que más información proporcionaron para el ajuste y validación de cada modelo fueron, la CE en la identificación de zonas de recarga preferenciales y el

contenido isotópico para establecer las interacciones entre el agua superficial, subterránea y meteórica.

En Uruguay no se han encontrado antecedentes de trabajos publicados en los que se hayan utilizado herramientas hidrogeoquímicas e isotópicas para el estudio del funcionamiento hidrológico de humedales y su interacción con el agua subterránea. De todas formas, si existen algunos casos de estudios publicados en los que se utilizan herramientas hidrogeoquímicas para el estudio del funcionamiento hidrogeológico de sistemas de flujo de aguas subterráneas (Martínez *et al.*, 2000; Almagro y Custodio, 2004; Postiglione *et al.*, 2009).

Martínez *et al.*, 2000 realizaron una primera caracterización hidrogeoquímica de aguas superficiales y subterráneas del sur y suroeste del Uruguay. Analizaron iones mayoritarios y nitratos en aguas superficiales y subterráneas de dos regiones geológicamente diferentes (sedimentaria y cristalina) del suroeste del país. El alcance de este estudio logró identificar las diferencias en cuanto al comportamiento de los iones respecto de sus concentraciones y distribución atribuidas a los distintos ambientes geológicos.

Almagro y Custodio, 2004, caracterizaron hidrogeoquímicamente a las aguas subterráneas de la Formación Chuy, en la franja costera del Este del Uruguay. En esta región el nivel freático es relativamente poco profundo y aflora en pequeños humedales. En este trabajo los autores utilizaron la información de composición de iones mayores, sílice y nitratos de 36 perforaciones en el acuífero para realizar una modelación hidrogeoquímica del medio, identificando los distintos tipos de agua y los procesos que generan una evolución de la calidad del agua subterránea a lo largo de las líneas de flujo. A pesar de la homogeneidad litológica y de la baja reactividad química de los componentes minerales, Almagro y Custodio (2004) encontraron diferencias hidrogeoquímicas en el área, en función de cambios en la evapoconcentración de la lluvia infiltrada y de la presencia o ausencia de restos carbonatados fósiles y de agua marina en las formaciones afectadas.

El antecedente más importante de uso de herramientas hidroquímicas e isotópicas para armar y validar un modelo conceptual hidrogeológico en Uruguay ha sido el trabajo que se realizó en el marco del Proyecto IAEA-RLA/8/031. El cual tenía por objeto obtener el Plan de Gestión de las aguas subterráneas en el Acuífero Raigón (acuífero más explotado del país) que permita la utilización sostenible del recurso con la participación efectiva de todos los usuarios y actores. Este ha sido llevado a cabo por un conjunto multidisciplinario de técnicos pertenecientes a siete instituciones públicas reunidas en el marco del Proyecto, quienes han aplicado técnicas convencionales, herramientas hidrogeoquímicas y técnicas isotópicas con el apoyo del IAEA. Desde el punto de vista isotópico, se aplicaron técnicas de determinación de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ para establecer relaciones entre aguas subterráneas y aguas superficiales, tritio para la datación y tiempo de tránsito del agua, ^{14}C para datación, ^{15}N para la determinación del origen de los nitratos y gases nobles complementando la datación y origen del agua (Postiglione *et al.*, 2009). Se analizaron datos hidroquímicos (iones mayores y elementos traza) de 441 muestras correspondientes a 12 campañas efectuadas. Las variaciones no fueron significativas en el estudio de series temporales por parámetro. Se estudió la relación roca – agua subterránea con el fin de determinar las causas de las diferentes clases de agua que fueron detectadas en el SAR. También se estudiaron las anomalías en la calidad del agua subterránea debidas a causas naturales o antrópicas. Como etapa final del trabajo se aplicaron métodos de modelación hidrogeoquímica a los efectos de validar los modelos manejados y/o proponer nuevos modelos. Postiglione *et al.*, (2009) destacan que la isotopía jugó un rol preponderante a través del uso de los isótopos ^2H , ^{18}O , ^3H , ^{14}C , ^{13}C y ^{15}N , que permitió la determinación de las características de la recarga, uno de los principales componentes del modelo hidrogeológico y que la aplicación de técnicas

convencionales en conjunto con herramientas hidrogeoquímicas e isotópicas permitieron establecer un modelo hidrogeológico conceptual para el acuífero Raigón.

El PNEF se emplaza sobre una zona de descarga del Sistema Acuífero Mercedes (SAM). El cual es un sistema de agua subterránea regional de doble porosidad ubicado en la región oeste del Uruguay, abarcando aproximadamente 11500 km² (De los Santos *et al.*, 2017). Los trabajos antecedentes más importantes de este sistema acuífero son Corbo *et al.*, 2014 y De los Santos *et al.*, 2017. En este proyecto se realizó una caracterización hidrogeológica y un modelo de flujo del SAM. Dicho proyecto fue ejecutado en conjunto por el Grupo de Hidrología Subterránea (GHS) de Facultad de Ingeniería, UdelaR y por el Instituto de Geofísica de la UNAM. En ese trabajo se determinó un modelo conceptual y modelo de flujo en régimen estacionario del acuífero, una caracterización hidroquímica básica de las aguas del acuífero, una carta parcial de vulnerabilidad y un mapa hidrogeológico del SAM. El estudio realizado tiene un carácter regional, brindando un primer antecedente de estudio hidrogeológico de la zona. Su escala no permite determinar el modelo conceptual en la zona de los Esteros de Farrapo. En este trabajo se realizó un muestreo hidrogeoquímico de iones mayores y metales trazas en 10 pozos que extraen agua del SAM (De los Santos *et al.*, 2017), uno de ellos se emplaza sobre la zona de estudio de este trabajo.

No existen antecedentes publicados de estudios hidrogeoquímicos e isotópicos en el Parque Nacional Esteros de Farrapos (PNEF).

Planteamiento del problema

El Parque Nacional “Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay” (PNEF) concentra una alta biodiversidad y su conservación es prioritaria para el país. Es una zona de humedales y suelos de blanqueales (muy salinos y arenosos) con algarrobales y arenales asociados, ambientes escasos en Uruguay (Sosa, 2006). Los esteros y su sistema fluvial concentran un elevado número de especies de aves, peces y flora nativa (Rodríguez-Gallego *et al.*, 2008).

Los recursos hídricos (tanto las aguas superficiales como las aguas subterráneas) y los humedales deben ser objeto de un manejo integrado para garantizar la sostenibilidad del ecosistema y del agua que proporciona (Convención de Ramsar, 2010). Para ello, es imprescindible conocer la vinculación entre las distintas aguas y el modelo conceptual hidrológico de la cuenca en la que se ubica el humedal. Para comprender mejor la dependencia de los humedales con el agua subterránea, gestionar la extracción de los sistemas acuíferos conectados a los humedales y para proteger la calidad del agua de los humedales, es imperativo poder documentar la conexión y cuantificar los flujos de agua y solutos entre los ecosistemas de aguas subterráneas y humedales (Gilfedder *et al.*, 2015).

Comprender la vinculación entre aguas superficiales y aguas subterráneas puede ayudar a los administradores de los recursos hídricos en la toma de decisiones, relacionadas con la mitigación de inundaciones, el aprovechamiento de las aguas subterráneas y la conservación de la biodiversidad, en forma más integrada y sostenible (Schot y Winter, 2006).

La conexión hidráulica entre humedales y acuíferos puede ser estudiada mediante procedimientos hidroquímicos específicos, si bien, resulta imprescindible abordar el problema con un conocimiento lo mayor posible de las condiciones de contorno geoquímicas, hidrológicas e hidrogeológicas (Gutierrez & Escalante, 2002).

Algunas de las preguntas técnico/científicas son:

¿Cuáles son los procesos hidrogeoquímicos que determinan la composición iónica de las aguas del PNEF?

¿Existe aporte de agua subterránea a los cursos de agua superficiales que aportan a los esteros?

¿Existe aporte de agua subterránea a los humedales, ya sea mediante la descarga de flujos locales o aportes directos del sistema acuífero de la zona de estudio? En caso de existir aportes, ¿cuál es su origen?

Justificación

El Servicio Nacional de Áreas Protegidas (SNAP) no cuenta con conocimiento completo del funcionamiento hidrogeológico del PNEF, ni un modelo conceptual que relacione la hidrología de superficie con la hidrogeología y humedales comprendidos dentro del Parque. Estos humedales son la base que sustenta la gran biodiversidad de especies nativas de flora y fauna que habitan el Parque Nacional.

No se han encontrado trabajos o proyectos de investigación que estudien el funcionamiento hidrogeológico en el área del Parque Nacional Esteros de Farrapos, ni un modelo conceptual que relacione la hidrología de superficie con la hidrogeología y humedales existentes en el Parque. Es importante profundizar en el conocimiento de esta interacción, ya que los humedales son la base que sustenta la gran biodiversidad de especies nativas de flora y fauna que habitan el Parque Nacional (DINAMA, 2014).

Elaborar modelos conceptuales que expliquen el funcionamiento y relación de los cuerpos de agua de una zona, resulta esencial para generar políticas de gestión del recurso hídrico. Conocer en detalle la geología de la zona de estudio aporta conocimiento vital al armado de un modelo conceptual del funcionamiento del flujo subterráneo. La interacción entre las fuentes de agua superficial y los acuíferos es compleja. Para entenderla con relación a factores climáticos, topográficos, geológicos y bióticos, se requiere de un marco hidrogeológico robusto (Sophocleus, 2002). El conocimiento geológico puede complementarse con información piezométrica en el área de estudio, que aporte información sobre las direcciones del flujo subterráneo, la interacción entre agua subterránea –superficial y la existencia de zonas de recarga y descarga de flujos subterráneos.

La determinación de modelos conceptuales en humedales normalmente requiere combinar las técnicas hidrodinámicas con las hidrogeoquímicas e isotópicas. Si se tiene en cuenta que el humedal probablemente sea un área de evaporación, ocurrirán modificaciones isotópicas del agua, las que pueden ser útiles para interpretar la vinculación entre el humedal y el agua subterránea (Custodio, 2010).

La utilización de herramientas que permitan conocer los principales procesos hidrogeoquímicos e isotópicos, ocurridos durante la interacción agua-roca, y la importancia de cada uno de ellos dependiendo de las características del sitio donde dicha agua se contiene o fluye ayudarán a comprender mejor el funcionamiento hidrogeológico e hidrológico de la zona de estudio.

Las instituciones involucradas en la gestión del territorio (SNAP, Ramsar y Ceregas) han manifestado amplio interés en desarrollar un proyecto que permita comprender el funcionamiento hidrogeológico de la zona para poder determinar y mejorar las herramientas de gestión del territorio que se aplican. Este aspecto toma especial importancia bajo el contexto de cambio de uso de suelo que se ha ido desarrollando en las últimas dos décadas en la cuenca de aporte al PNEF. Donde según Gazzano (2014), se han sustituido los pastizales, monte nativo y la actividad ganadera a campo natural por usos más intensivos como la plantación de eucaliptus para uso industrial y la actividad agrícola intensiva para producción de soja. Este cambio de uso de suelo modifica los balances de agua y de solutos, generando posibles impactos en el funcionamiento de los humedales.

Hipótesis

Los cursos de agua menores que desaguan en los humedales de los esteros podrían representar al flujo base proveniente de la descarga del acuífero. Posiblemente las lagunas permanentes sean recargadas parcialmente por descargas directas del acuífero, por agua de lluvia o por crecidas del río Uruguay.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es generar un modelo hidrogeoquímico de la zona de estudio y fortalecer el conocimiento de la interacción entre agua subterránea, humedales y agua superficial; aportando al conocimiento del funcionamiento hidrológico e hidrogeológico del PNEF.

1. Capítulo 1: Generalidades

1.1. Localización

El Parque Nacional “Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay” (PNEF) se localiza sobre la costa del Río Uruguay ($32^{\circ}37'36.308''$ S – $58^{\circ}09'40.920''$ O) en el departamento de Fray Bentos. Abarca un total de 202 km² en territorio uruguayo, extendiéndose de norte a sur desde la localidad de San Javier hasta la localidad de Nuevo Berlín (Figura 1). En esta zona se incluyen diversos ambientes como los esteros, el albardón, la paleocosta, los canales y 24 islas e islotes sedimentarios.

En la Figura 2 se muestra la zona que se delimitó para el estudio junto al PNEF. La zona de estudio se definió de acuerdo con la cuenca de aporte superficial del PNEF. El área de estudio comprende una superficie de 448 km².

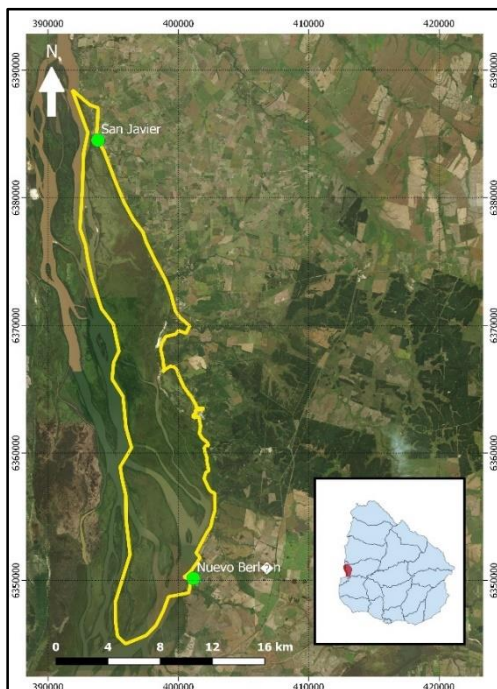


Figura 1 : Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay.

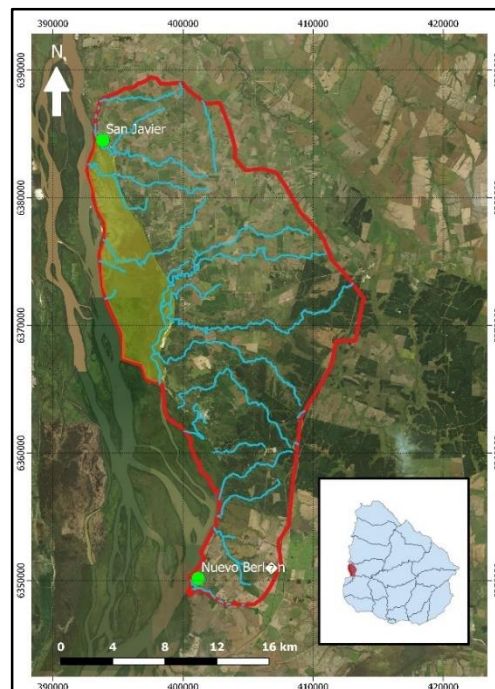


Figura 2: Zona de Estudio sobre imagen satelital.

1.2. Fisiografía

Como rasgos topográficos generales, el área presenta llanuras altas y bajas. Se ubica en la cuenca del Río Uruguay y es atravesada por varias cañadas y arroyos. La zona

de estudio se emplaza sobre la costa este del Río Uruguay y sobre la cuenca sedimentaria litoral de Uruguay.

El territorio no cuenta con diferencias topográficas significativas, siendo la altura máxima del terreno de 75 msnm al Este de la zona de estudio y la mínima 0 msnm en la costa del Río Uruguay. En la Figura 3 se observa el Modelo de Elevación Digital de Terreno (MDET) de la zona de estudio obtenido a partir de ortofotos del IDEUy (2018).

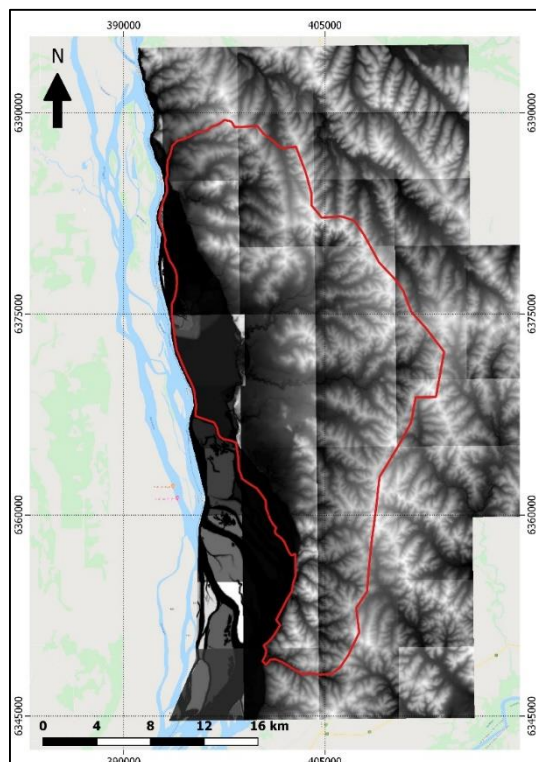


Figura 3: MDT de la zona de estudio (IDEUy, 2018).

1.3. Clima

El territorio continental del Uruguay se encuentra comprendido en la zona templada. La ausencia de sistemas orográficos importantes contribuye a que las variaciones espaciales de temperatura, precipitación y otros parámetros sea pequeña en todo el territorio. El clima de Uruguay pertenece casi en su totalidad al clima subtropical húmedo (Cfa).

La temperatura media anual es de unos 17.5°C, variando desde unos 20 °C en la zona noroeste, hasta unos 16°C en la costa atlántica. Las temperaturas medias más altas se presentan en el mes de enero y febrero y las medias más bajas en junio y julio, de acuerdo con la región.

Las precipitaciones en el Uruguay se caracterizan por su extrema irregularidad y variabilidad interanual. Se han producido extensos períodos de sequía, como los registrados en 1891-94, 1916-17, 1942-43, 1964-65, 1988-89 y 1999-2000. También no son hechos infrecuentes años con abundantes precipitaciones como lo fueron 1914, 1959, 1977, 1983, 1997-98 y 2016. De acuerdo con las estaciones meteorológicas y pluviométricas de INUMET (Instituto Uruguayo de Meteorología) más cercanas a la zona de estudio, la precipitación anual promedio es de 1015 mm/año. En la Tabla 1 y Tabla 2 se indica el nombre de la estación y su ubicación.

Tabla 1: Estaciones Meteorológicas. Coordenadas UTM 21S.

Nombre	X_UTM	Y_UTM
Mercedes	400512	6320489
Paysandú	402128	6421401
Young	439061	6384000

Tabla 2: Estaciones Pluviométricas. Coordenadas UTM 21S.

Nombre	X_UTM	Y_UTM
San Javier	393480	6385058
Bellaco	413924	6374169
Nuevo Berlín	401050	6350211
Fray Bentos	379103	6333886
Las Víboras	390898	6330366

La humedad relativa media anual oscila entre el 70% y el 75% en todo el país; el mes más húmedo es julio, con una media de 80%, y el mes más seco es enero con una media de 65%.

1.4. Hidrología

La cuenca de drenaje donde subyace el PNEF posee una superficie de 418 km² (Ríos, 2012) y cuenta con una densa red hidrográfica con cursos de diferente orden. El PNEF se encuentra limitado al oeste por el Río Uruguay. Los cursos de menor orden tienen dirección este-oeste siendo afluentes del Río Uruguay y teniendo parte de su recorrido dentro del parque. El curso más importante es el Román Grande. Ninguno de estos afluentes del Río Uruguay tiene estaciones de aforo por lo que sería importante monitorear los caudales de aporte de estos cauces a la zona del PNEF. En la Figura 4 se muestra la principal red de drenaje del área.

En función de la información consultada en IDE (Infraestructura de Datos Espaciales de Uruguay) de donde se descargó el MEDT con celdas de 2.5 m x 2.5 m y una precisión de 0.1 m, se trazaron las principales cuencas superficiales que se encuentran dentro de la zona de estudio. En la Figura 4 se muestra la red de drenaje que se encuentra en la zona de estudio.

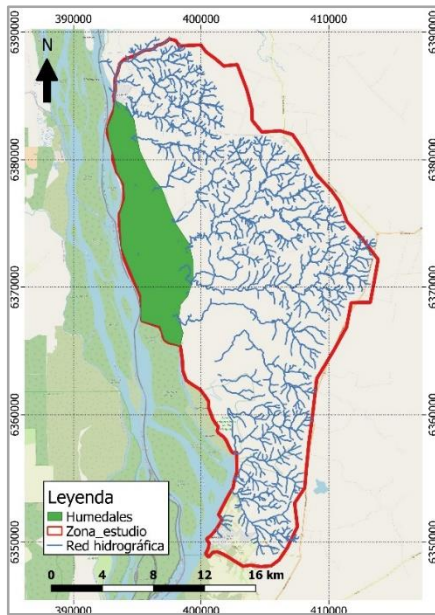


Figura 4: Red de drenaje de la zona de estudio. Fuente IDE.

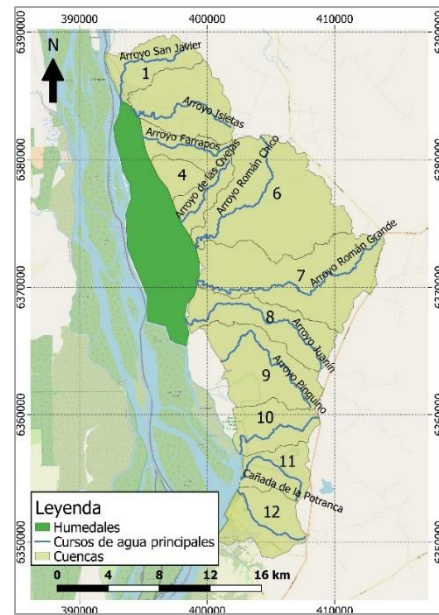


Figura 5: Cuencas hidrográficas y cauces principales en la zona de estudio

A partir de la información mencionada anteriormente se trazaron 12 subcuencas hidrográficas. En la Figura 5 se muestran las cuencas y su respectivo cauce principal. En la Tabla 3 se detallan las principales características de estas.

Tabla 3: Parámetros de las cuencas hidrográficas en la zona de estudio

Nombre	Área (Km ²)	Perímetro (Km)	Pendiente Media Cuenca (%)	Desnivel Máximo (m)	L cauce (km)	Pendiente Media Cauce (%)	Tc (hs)
Cuenca1	19.9	24.63	2.46	37.34	9.90	0.38	3.39
Cuenca2	34.9	28.36	2.6	37.10	11.85	0.31	4.19
Cuenca3	14.8	22.04	2.2	41.73	9.34	0.45	3.04
Cuenca4	8.9	12.88	2.08	28.23	4.33	0.65	1.45
Cuenca5	11.7	19.12	1.87	39.00	7.90	0.49	2.57
Cuenca6	73.4	48.25	2.82	51.72	16.01	0.32	5.22
Cuenca7	66.1	51.06	2.73	62.60	22.20	0.28	7.07
Cuenca8	32.3	37.52	1.87	52.81	16.99	0.31	5.54
Cuenca9	39.8	33.56	2.36	46.97	13.39	0.35	4.40
Cuenca10	21.2	21.39	3.51	54.39	10.01	0.54	2.97
Cuenca11	17.7	19.27	3.89	44.69	8.47	0.53	2.64
Cuenca12	25.7	22.70	3.48	45.65	7.88	0.58	2.41

1.5. Humedales

Según DINAMA, 2014, los humedales de Farrapos constituyen uno de los humedales de mayor extensión del país. Se localizan en un sector de la llanura aluvial del río Uruguay en el que el cauce del río se ensancha disminuyendo la velocidad de su corriente, incrementando la sedimentación y facilitando la conformación de un sistema de islas y bancos arenosos.

Actualmente estos humedales son caracterizados como fluviales (DINAMA, 2014), lo que sugiere que el funcionamiento de este ecosistema está fuertemente vinculado a la dinámica fluvial actual y pasada del río Uruguay.

1.5.1. Unidades estructurales del humedal

Según DINAMA, 2014, desde el punto de vista estructural este ecosistema se caracteriza por presentar las siguientes unidades ambientales (Figura 6): (a) el albardón costero (b) el estero, definido como un área más o menos inundable que presenta también cauces activos y paleocauces; (c) una paleocosta (terrazza antigua) que separa al humedal de las tierras altas (d) las islas fluviales y (e) el sistema fluvial (Fernández *et al.*, 2010). Estas estructuras fueron identificadas como unidades ambientales macro unidades físicas o ecológicas fácilmente identificables en las imágenes satelitales (Rodríguez *et al.*, 2008).

El albardón se conforma de sedimentos arenosos y areno-limosos no consolidados, modernos y actuales, trabajados y redepositados por la dinámica fluvial (DINAMA, 2014). Protege al humedal en períodos de aumento del nivel de agua del río Uruguay y contiene los niveles hídricos al interior del humedal a lo largo del año (Cayssials *et al.*, 2002).

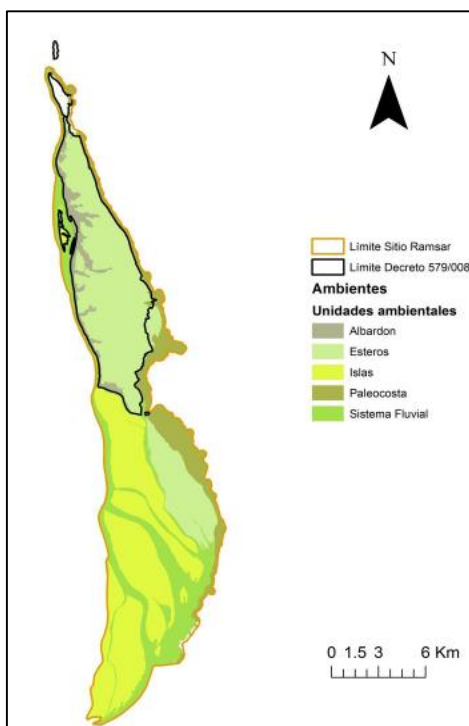


Figura 6: Unidades ambientales del humedal (DINAMA, 2014).

Los esteros están conformados por las planicies de inundación fluvial con procesos de hidromorfismo permanente o semipermanente. Dentro de las cuales se pueden distinguir diferentes ambientes como: (a) el monte ripario o fluvial, (b) el campo natural o praderas, ubicadas sobre las superficies de mayor altitud relativa. (c) El humedal semipermanente, áreas que presentan períodos de inundación estacional y (d) el humedal permanente que corresponde a las planicies de inundación fluvial del humedal con procesos de hidromorfismo permanente (DINAMA, 2014).

La paleocosta forma una escarpa de transición entre las tierras altas y el estero, donde los principales ambientes presentes en esta unidad son los arenales y los blanqueales (Cayssials *et al.*, 2002).

Las islas del río Uruguay son estructuras dinámicas, que se desarrollan por el aporte de sedimentos del río Uruguay (Cayssials *et al.*, 2002). Presentan en sus márgenes albardones que alcanzan los 2 y 3 metros de altura. Sobre estas estructuras se

desarrolla el monte ribereño. Al interior de las islas se desarrollan pequeñas lagunas con un régimen de inundación temporal o permanente (Cayssials *et al.*, 2002).

Según DINAMA, 2014, el sistema fluvial es el principal elemento regulador y de control del nivel de inundación del humedal. El nivel de las aguas del sistema fluvial controla el régimen de inundación desde el río hacia el humedal y el régimen de descarga desde el humedal hacia el río (DINAMA, 2014).

1.5.2. Modelo conceptual del sistema hidrológico Esteros de Farrapos

El único antecedente que se encontró publicado que explica el modelo conceptual hidrológico del sistema de Farrapos se detalla en el Plan de manejo del Parque Nacional de Esteros de Farrapos (DINAMA, 2014). No obstante, en este trabajo no se aborda en profundidad la relación del humedal y de aguas superficiales con la componente hidrogeológica del sistema, enfatizando que el funcionamiento de este humedal se encuentra estrechamente vinculado a la dinámica fluvial del río Uruguay.

Según dicho trabajo (DINAMA, 2014), las entradas de agua al humedal estarían determinados principalmente por:

- (1) Precipitaciones directas.
- (2) Los 14 cursos de aguas de las tierras altas que desembocan en forma directa en el humedal constituyen el principal nexo hidráulico entre el humedal y las tierras altas.
- (3) El flujo subsuperficial según DINAMA (2014) podría aportar agua al humedal y esto lo sustentan por la presencia en la cuenca de napas colgadas que afloran en algunos lugares de la paleocosta. En este trabajo destacan la presencia de “ojos de agua” próximos a la paleocosta.
- (4) Las crecidas del río Uruguay constituyen el mayor aporte de agua al sistema, según DINAMA (2014). Cuando el caudal de agua del río Uruguay crece y supera el nivel de su albardón inunda el humedal. La extensión y profundidad de la inundación dependerá de la magnitud de la inundación.

Según DINAMA (2014) el régimen de descarga de agua del humedal estaría vinculado fundamentalmente a los siguientes procesos:

- (1) Evapotranspiración
- (2) Flujo subsuperficial, “considerando las características topográficas del humedal es de esperar que el proceso de infiltración constituya un importante mecanismo para la liberación de agua del humedal como resultado de la infiltración el agua del humedal se movilizaría hacia la napa freática.” DINAMA, 2014.
- (3) Cursos tributarios del río Uruguay, según dicho trabajo, tanto los cursos activos, como los paleocursos constituirán importantes canales de descarga.

Como resumen, en el trabajo publicado por DINAMA (2014), se destaca el rol hidrológico de la crecida de niveles del río Uruguay como el principal factor de recarga del humedal. Además, se menciona que los cursos de agua tributarios del río Uruguay funcionan incorporando agua al humedal durante eventos de crecidas y descargando agua desde el humedal en los períodos de estiaje. Por último, se menciona que el ingreso al humedal de sustancias químicas, nutrientes y sedimentos provenientes de las tierras altas estaría vinculado a los aportes de los cursos de agua de su cuenca y se minimizan los aportes de agua, solutos y contaminantes provenientes directamente de procesos de escorrentía superficial. En esta publicación no se valoriza la componente hidrogeológica del sistema como aporte de agua, ni reguladora de la calidad de agua del humedal.

1.6. Actividades de la cuenca

En la zona de estudio los usos de suelos para producción más importantes son la forestación con *Eucalyptus* spp y la agricultura bajo diferentes manejos. El uso de suelo de pastizal también cubre un área importante de la zona. En la Figura 7 se

muestran los usos de suelos escala 1:50.000 realizado por el Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca (MGAP, 2018).

Al sur del área protegida se ubica el poblado de Nuevo Berlín y al norte el poblado de San Javier. Nuevo Berlín cuenta con aproximadamente 2,400 habitantes (Melendres, 2004), siendo la caza, la pesca, la apicultura y los trabajos zafrales en establecimientos forestales, agrícolas y silos importantes fuentes laborales para su población (Rodríguez-Gallego, 2008). En San Javier viven aproximadamente 1,700 personas siendo la apicultura, ganadería y también el turismo, actividades (Rodríguez-Gallego, 2008) económicas importantes para esta localidad.

El uso de suelo de la cuenca que se encuentra fuera del área protegida comprende en un 14 % la forestación para la industria papelera (DINAMA, 2014), con fuerte intensificación en esta zona del territorio uruguayo en los últimos 20 años, así como la producción agrícola intensiva de cultivos de soja y maíz (46 %). Una pequeña porción del territorio es dedicada a la producción ganadera extensiva. Esta actividad se ha desarrollado también dentro del área protegida, siendo una práctica que data de varios años atrás, cuando la propiedad del área continental del Parque Nacional pertenecía al Instituto Nacional de Colonización (DINAMA, 2014)

Según Gazzano (2014), en 13 años, los usos menos intensivos pasaron de 60 a 20% y los más intensivos de 40 a 80%. Al tomar como base 1998, para el año 2014 los bosques nativos habían disminuido 92% y el pastizal 52%. Esto genera un aumento de la presión ambiental sobre la zona protegida del PNEF.

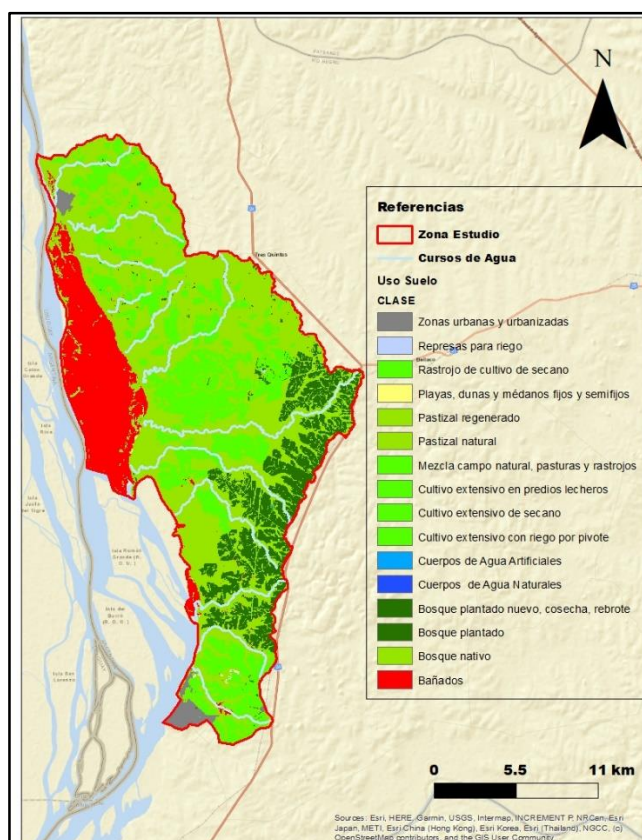


Figura 7: Usos de suelo de la zona de estudio. Fuente MGAP (2018).

2. Capítulo 2: Marco teórico

2.1. Sistema hidrológico-hidrogeológico

Los humedales son superficies del territorio que se caracterizan por la presencia permanente o temporal de una lámina de agua somera, o un nivel freático a poca profundidad y accesible a parte de la vegetación (Custodio, 2009). Estos cuerpos de agua proporcionan importantes servicios ambientales para la vida y actividad humana, siendo zonas de gran productividad vegetal y ricos en fauna que constituyen reservorios para la biodiversidad de especies (Custodio, 2010; Manzano *et al.*, 2013).

Los cuerpos de agua superficial están conectados al agua subterránea en la mayoría de los tipos de paisajes. Conocer la interacción entre el agua superficial y subterránea es fundamental para entender los procesos que se dan en los humedales (Winter, 1999).

2.1.1. Sistemas de flujo subterráneos

Hubbert (1940) y luego Tóth (1962; 1963) introdujeron el concepto de los sistemas de flujo de agua subterránea. Según Hergt (2009) este concepto y el conocimiento de sus características y procesos físicos y químicos asociados complementan adecuadamente la descripción de la situación hidrogeológica de una región, perfeccionando la tradicional clasificación basada en acuífero-acuitardo o sistema acuífero.

Los sistemas de flujo de agua subterránea están definidos por las condiciones impuestas por su marco fisiográfico, geológico y por la distribución de su recarga (Winter, 1999).

Tóth (1963) indicó que, en pequeñas cuencas, como es el caso de estudio, pueden ocurrir y estar superpuestos entre sí, tres tipos de sistemas de flujo de agua subterránea: local, intermedio y regional. Los sistemas locales están separados por límites subverticales, y los sistemas de diferente orden están separados por límites subhorizontales. Las líneas de flujo de sistemas regionales no cruzan las principales características topográficas del terreno. Los cuerpos de agua superficiales cerrados, como lo son lagunas, pequeños lagos y humedales que dependen del agua subterránea, suelen ocurrir en puntos donde distintas componentes de los sistemas de flujo se encuentran o se ramifican.

El agua subterránea de los sistemas de flujo locales suele descargar en manantiales, lagos y humedales. Estos sistemas de flujo local son recargados comúnmente en pequeñas depresiones de tierras altas cerca de dichos lagos y humedales (Lissey, 1971; Winter y Rosenberry, 1995).

Según Tóth (1963), la distribución de los sistemas de flujo tendrá, a su vez, su efecto sobre la calidad química de las aguas subterráneas. La calidad del agua subterránea de flujos locales puede variar más fácilmente por ocurrencia de altibajos topográficos locales y es fuertemente influenciada por el clima. Mientras que las componentes de flujo regional suelen tener composiciones químicas más estables que son influenciadas por la interacción agua-roca (Mifflin, 1968) pero no por las condiciones climáticas, al tratarse de flujos más profundos con mayor tiempo de residencia en el medio geológico.

La evolución química del agua en el sistema de flujo también tiene una secuencia de evolución natural indicada por Chebotarev (1955), en la que suelen dominar aguas bicarbonatadas en las componentes local corta y local, dándose un aumento progresivo de la mineralización hasta llegar a aguas del tipo cloruradas sódicas en la componente regional del sistema de flujo.

2.1.2. Interacción humedal-acuífero

Las interacciones entre arroyos, lagos y humedales con las aguas subterráneas se ven afectadas por las posiciones geográficas y topográficas de los cuerpos de agua con respecto a los sistemas de flujo subterráneos, por las características geológicas de sus lechos y por el clima de la zona. Para lograr una comprensión profunda de la hidrología de estos cuerpos de agua superficiales, se deben tener en cuenta estos tres factores (Winter, 1999).

La génesis de los humedales puede ser diversa pudiendo tener un origen subterráneo, meteórico o subsuperficial, e incluso responder a un proceso de mezcla de aguas de orígenes distintos (Gutierrez & Escalante, 2002). Muchos humedales dependen total o parcialmente del agua subterránea y son áreas de descarga de los acuíferos (Winter y Llamas, 1993; Llamas, 1992), aunque esta característica no ha sido suficientemente reconocida hasta épocas relativamente recientes (Custodio, 2001). Las condiciones hidrogeológicas de los humedales que dependen del agua subterránea son muy variables de un lugar a otro y dependen estrechamente de características geográficas, geológicas, climatológicas e hidráulicas del sitio, con especial relevancia de las relaciones con las aguas superficiales (Sophocleous, 2002; Custodio, 2010). Así, en función de esta interrelación se establecieron cuatro tipos principales de regímenes de flujo en humedales (Sophocleous, 2009): a) humedales influentes o perdedores conectados con el acuífero, en el que el humedal recarga al acuífero; b) humedales influentes o perdedores desconectados del acuífero, en los que el humedal recarga al acuífero con un flujo suficientemente lento como para que exista una zona no saturada bajo el humedal; c) "Flow-trough wetland" o flujo a través del humedal, en los que existe una zona de recarga del acuífero al humedal y una zona de descarga del humedal hacia el acuífero y d) humedales efluentes o ganadores, en los que el acuífero recarga al humedal.

Los humedales pueden ser permanentes o fluctuantes, estacional o interanualmente. La fluctuación es una importante característica ecológica de muchos de ellos, en especial cuando la vegetación ribereña asociada tiene un consumo de agua con notorias variaciones estacionales (Custodio, 2009). Comúnmente son de agua dulce, aunque pueden llegar a ser salinos esto dependerá de los aportes de agua subterránea y superficial al humedal, así como de las tasas de evaporación y evapotranspiración de la vegetación presente.

2.2. Mapa piezométrico

Los mapas piezométricos aportan información sobre el comportamiento hidráulico del acuífero. Permiten identificar direcciones y trayectorias de flujo, posibles zonas de recarga y descarga, así como evidenciar posibles interacciones entre la hidrología superficial y el acuífero.

El límite más dinámico de la mayoría de los sistemas de flujo de agua subterránea es el nivel freático. La configuración de la capa freática cambia continuamente en respuesta a la recarga y descarga del sistema (Winter, 1983). En un sistema hidrogeológico dicha configuración tiene implicaciones significativas en el modelo conceptual hidrogeológico y especialmente en la interacción de las aguas subterráneas y superficiales (Winter, 1999).

Los mapas piezométricos suelen obtenerse a través de interpolaciones geoestadísticas de niveles de agua medidos en campo. La geoestadística se puede definir como un conjunto de técnicas para resolver problemas de estimación que involucran variables espaciales georeferenciadas. Existen varios métodos para elegir la ubicación de los pozos de monitoreo tales como: la interpolación geoestadística, métodos geoestadísticos basados en la varianza y los métodos geoestadísticos basados en la concentración, lo cuales a su vez se fundamentan en: i) la varianza, ii)

en la evaluación de semivariograma, iii) en la teoría de variables regionalizadas y iv) los de enfoque en la redundancia espacial y temporal (De la Rosa, 2010).

2.3. Hidrogeoquímica

Las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, pedológicos, antrópicos, químico-físicos y otros (Fagundo, 1990).

Los principios de la hidrogeoquímica constituyen una valiosa herramienta, que permite al hidrogeólogo hacer una correcta interpretación de cómo las aguas adquieren su composición química inicial, y cómo ésta puede cambiar por evolución natural o por la acción de la actividad humana (Fagundo & Gonzáles. 2005).

Appelo y Postma (2005) definen a la hidrogeoquímica como una ciencia interdisciplinaria que se enfoca en conocer la composición del agua subterránea mediante análisis químicos que involucran procedimientos analíticos. Proporciona conocimiento acerca de su origen y permite mejorar la comprensión del funcionamiento del sistema de flujo involucrado. Esto brinda la posibilidad de determinar los factores y procesos que modifican o condicionan las características físico-químicas del agua (Werner, 1996).

2.4. Parámetros Físico-químicos

Los parámetros físico químicos más importantes en estudios hidrogeológicos suelen ser la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica y la alcalinidad.

La temperatura del agua es una propiedad que representa el potencial calorífico del agua, la cual se expresa en grados centígrados (°C) (Martínez et al., 2006). La variación de esta propiedad afecta directamente a la solubilidad de sales y gases en el agua y en general a todas sus propiedades, tanto químicas como microbiológicas. La temperatura en un cuerpo de agua puede variar en función del terreno, de la naturaleza de las rocas y de la profundidad.

El pH es el logaritmo negativo (en base 10) de la actividad del ion hidrógeno, se mide en una escala adimensional que va de 0 a 14. Este mide la intensidad de la condición de acidez o alcalinidad de una solución, donde los valores inferiores a 7 corresponden a medios ácidos, los valores superiores a 7 corresponden a medios alcalinos, mientras que el valor de 7 corresponde a un pH neutro (Hounslow, 1995; Martínez *et al.*, 2006).

La conductividad eléctrica (CE) se define como la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica y esta depende tanto de la cantidad de sales disueltas, como de la carga de los iones y su movilidad (Martínez *et al.*, 2006). Cuando los valores de la CE son bajos (<500), el agua tiene poca mineralización, por el contrario, si son altos (>500), puede deberse a que el agua tiene una mayor mineralización y mayor tiempo de permanencia en el sistema de flujo.

La alcalinidad se refiere a la capacidad de un agua para neutralizar ácidos. La presencia de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos de calcio, magnesio y sodio son las causas más comunes de alcalinidad en aguas naturales.

2.5. Iones mayoritarios

Según Doménico (1990) la química del agua subterránea varía con la profundidad de las cuencas sedimentarias. En la parte alta, existen grandes movimientos de aguas que remueven sales minerales por la disolución de las rocas, provocando que existan pocos sólidos disueltos y sus contenidos sean altos en bicarbonatos (HCO_3). En la parte media, el movimiento es más lento, y el agua gana mayor cantidad de sólidos disueltos, y el ion sulfato (SO_4^-) es el dominante. En la parte baja, el movimiento es casi nulo, lo que hace que haya una remoción de sales por disolución, además se incrementan los sólidos diluidos. El ion predominante es el ion cloruro (Cl^-).

El calcio (Ca^{2+}) es uno de los cationes con más abundancia en las aguas naturales, teniendo la propiedad de ser muy soluble por lo que se puede precipitar con facilidad en carbonato. Este ion procede de la disolución de calizas, dolomías, yeso y anhidrita. Ataque de feldespatos y otros silicatos cálcicos. Disolución de cemento calcáreo de muchas rocas. Está frecuentemente en estado de saturación y su estabilidad en solución depende del equilibrio $\text{CO}_2\text{—CO}_3\text{H}^-\text{—CO}_3^-$. Puede precipitarse con facilidad y es muy afectado por el intercambio iónico (Custodio y Llamas, 1983).

El magnesio (Mg^{2+}) es un ion menos abundante en aguas naturales que el calcio. Procede de la disolución de dolomías y calizas dolomíticas. Ataque de silicatos magnésicos y ferromagnésicos. Localmente del lavado de rocas evaporitas magnésicas (carnalita, kaiserita, etc.). También puede proceder de la mezcla con agua del mar y de contaminación industrial y minera. Aunque se disuelve más lentamente es más soluble que el calcio y tiende a permanecer en solución cuando éste se precipita. También es afectado por el intercambio iónico (Custodio y Llamas, 1983).

Según Custodio y Llamas (1983) el ión sodio (Na^+) es muy soluble y es el catión más abundante en el agua de mar. La procedencia más común del ion Na^+ es la disolución de minerales como la plagioclasa sódica (albita) y halita (NaCl), así como del proceso de intercambio iónico (Hounslow, 1995; Reddy et al., 2010; Reddy et al., 2012; Amadi et al., 2014; Li et al., 2015). También procede del ataque de feldespatos, feldespatoides y otros silicatos. Lavado de sedimentos de origen marino e intercambio de bases con arcillas del mismo origen. La mezcla con agua marina también es una procedencia común en acuíferos costeros (Custodio y Llamas, 1983).

El ion potasio (K^+) tiende a ser fijado irreversiblemente por el terreno durante la formación de arcillas por lo que en las aguas naturales $r\text{K}/r\text{Na}$ es mucho menor que 1, excepto en aguas muy diluidas, en las que ese valor puede llegar a ser 1 (Custodio y Llamas, 1983). Comúnmente las aguas subterráneas presentan cantidades de K^+ que ocurren de 1 a 5 mg/l (Davis y De Wiest, 2009), no obstante, cuando las concentraciones son mayores a 10 mg/l tienen relación con la salmuera (Milán, 2015) o procesos de intemperismo importantes. Según Custodio y Llamas (1983) el K^+ puede proceder del ataque de la ortosa y otros silicatos (micas, arcillas, etc.). Localmente de la disolución de sales potásicas naturales (silvinita, carnalita, etc.) y en ocasiones procede de contaminación industrial, minera y agrícola (abonos).

El ion bicarbonato proviene principalmente de la disolución de CO_2 que existe en la atmósfera y de la disolución congruente de carbonatos (Hounslow, 1995; Clark, 2015), otros aportes de bicarbonatos llegan a darse principalmente por la disolución de calizas y dolomías, cada uno de estos procesos tiene relación directa con el nivel de pH, ya que si los iones dan alcalinidad al agua y consumen los ácidos, se crea una solución tampón lo que los vuelve inoxidables y no reducibles, provocando que se precipiten en forma de CaCO_3 (Custodio & Llamas, 2001; Milán, 2015). La presencia de HCO_3^- también puede deberse a la disociación del H_2CO_3 durante la hidrólisis de silicatos.

La descomposición de sustancias orgánicas de origen tanto vegetal como animal, aportan importantes cantidades de sulfato (SO_4^{2-}) al agua, sin embargo, el principal aporte es dado por la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4) (IGME., 1985). Según Custodio y Llamas (1983) el SO_4^{2-} procede del lavado de terrenos formados en condiciones de gran aridez o en ambiente marino. Oxidación de sulfuros

de rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias. Disolución de yeso, anhidrita y terrenos yesíferos. También las actividades urbanas, industriales y en ocasiones agrícolas pueden aportar cantidades importantes. Es afectado por la reducción de sulfatos y puede precipitarse como SO_4Ca y más raramente en forma de SO_4Sr o SO_4Ba .

El cloruro (Cl^-) es el anión más abundante en el agua del mar, pero puede ser el menos importante de los mayoritarios en aguas continentales. No llega a saturar casi nunca y es muy difícilmente alterado por intercambio iónico u otro tipo de acción (Custodio y Llamas, 1983). Se considera un ion conservativo ya que es de baja reactividad (Younger, 2007), por lo que en flujos regionales suelen presentarse altas concentraciones, debido a que no llega a formar parte de estructuras cristalinas, salvo en casos especiales, que precipita para formar NaCl o KCl (Hounslow, 1995).

Este ion procede naturalmente del lavado de terrenos de origen marino; las aguas congénitas y fósiles pueden aportar cantidades importantes. Agua de lluvia y su concentración en el terreno. Mezcla con agua marina en regiones costeras. Ataque de rocas, aunque en general el aporte es pequeño por ser un elemento escaso en la corteza terrestre. Muy localmente tiene interés el aporte de ion cloruro por rocas evaporitas (sal gema, etc.) y por el ataque de ciertos minerales asociados a rocas ígneas y metamórficas (sodalita, apatito, etc.) (Custodio y Llamas, 1983). Su fuente artificial tiene lugar en las aguas negras procedentes de la industria y las ciudades que aportan este ion a las aguas naturales (Milán, 2015).

La molécula de SiO_2 se encuentra en el agua subterránea de baja temperatura debido a la alteración de silicatos, aunque en aguas geotérmicas deriva de la disolución del cuarzo o calcedonia (Hounslow, 1995). Según Custodio y Llamas (1983) el valor del pH es muy importante en el ciclo de este ion en las aguas naturales, precipitándose sílice si éste desciende. El CO_2 juega un papel muy importante en su solubilización. Su procedencia se asocia al ataque de silicatos y otras rocas que contienen sílice soluble. En muy pequeñas cantidades de la disolución de cuarzo y sus formas alotrópicas. Las rocas carbonatadas apenas tienen sílice soluble mientras que las rocas plutónicas y volcánicas pueden llegar a dar hasta 100 mg/L, frente a alrededor de 7 ppm las primeras (Davis, 1969). La sílice puede ser un indicador del tipo de terreno atravesado por el agua subterránea y aún mejor de la temperatura del acuífero (Custodio y Llamas, 1983).

El origen de los nitratos no es siempre claro y puede ser natural en concentraciones bajas o antropogénico (Hounslow, 1995). Es relativamente estable, pero puede ser fijado a veces por el terreno o ser reducido a N_2 o NH_4 en ambientes reductores. Muchas veces es un indicador de contaminación, en cuyo caso suele estar estratificado, dominando las concentraciones mayores en la parte alta del acuífero libre. Si se tiene menos de 10 mg/L se considera que el contenido es bajo, aunque en aguas subterráneas no contaminadas es raro superar los 20 mg/L. Procede naturalmente de procesos de nitrificación naturales (bacterias nitrificantes), por ejemplo, en las raíces de las leguminosas. En pequeña proporción del agua de lluvia y muy raramente del lavado de ciertos minerales nitrogenados, emanaciones volcánicas o lavado de suelos antiguos (Custodio y Llamas, 1983). En general se asocia a un gran número de fuentes antropogénicas como el drenaje de fosas sépticas, las aguas residuales domésticas en alcantarillado inadecuado, la eliminación indebida de residuos orgánicos e inorgánicos y el uso de fertilizantes o agroquímicos y abonos (Hounslow, 1995; Kumar *et al.*, 2006; Reddy *et al.*, 2010; Reddy *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2015).

2.6. Elementos menores y trazas

Los elementos menores se presentan como cationes y aniones, por parte de los cationes se destacarán el hierro y el estroncio, mientras que en los aniones se destaca el ion fluoruro. Estos comúnmente varían entre 0.01 y 10 mg/L (Martínez *et al.*, 2006). Los elementos como el aluminio (Al), el arsénico (As) y el litio (Li) suelen presentarse en concentraciones menores a 0.1 mg/l, por lo que son conocidos como elementos traza (Hounslow, 1995).

El hierro (Fe) es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre, su nivel de concentración en el medio acuoso se encuentra controlada por procesos de equilibrio químico, y puede presentarse como Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $FeOH^+$ en función del pH y de los demás elementos que estén contenidos en el agua, como pueden ser carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, etc. (USGS, 1962). En ambientes donde se presentan aguas de condiciones anaeróbicas moderadamente reductoras, se encuentra en la forma Fe^{2+} en cantidades significativas que oscilan en el rango de 1-10 mg/l (Hounslow, 1995).

El manganeso (Mn) es un elemento traza en aguas subterráneas, solo se alcanzan concentraciones significativas de Mn en aguas subterráneas cuando, ante la carencia de O_2 , se da la disolución del metal (sobretudo, en presencia de materiales orgánicos). En general se encuentra asociado al Fe, presentando dinámicas oxido-reductoras muy similares. La fuente de este metal en aguas subterráneas puede ser tanto geogénica como antropogénica. Según Matteoda *et al.*, (2010) el Mn es un metal utilizado en muchos establecimientos agrícola-ganaderos donde es aplicado en fertilizantes para el cultivo de soja y/o en forma de suplementos para el ganado vacuno y porcino, así como también en distintos emprendimientos industriales.

El arsénico (As) es un elemento calcófilo que tiene afinidad para formar sulfuros (Kauffman, 1997; Bundschuh *et al.*, 2012). Forma parte de la estructura química de más de doscientos minerales, principalmente asociados a yacimientos minerales ricos en sulfuros, aunque también se encuentra presente en menor proporción en otros minerales formadores de rocas (Ortega-Guerrero, 2009). Se ha encontrado que las rocas riolíticas-ignimbríticas, además del F^- , también contienen cantidades importantes de arsénico en estructuras minerales, que pueden ser incorporadas en solución durante su contacto con el agua subterránea en condiciones oxidantes (Robertson, 1989; Smedley y Kinniburgh, 2002; Bundschuh *et al.*, 2004; Vivona *et al.*, 2007).

2.7. Análisis hidrogeoquímico

El estudio hidrogeoquímico comienza con la toma de muestras de agua subterránea, el cual es un procedimiento que se realiza con extremada precaución para que las propiedades a analizar correspondan a las que posee el agua in situ; se debe asegurar de que la muestra tomada corresponda al agua del acuífero y no a la almacenada en el interior del pozo (Werner, 1996) para que esta sea representativa de la hidroquímica del medio hidrogeológico.

Las relaciones entre los iones disueltos en el agua pueden guardar cierta relación con el terreno del que procede el agua o indicar la acción de fenómenos modificadores. Todas las concentraciones iónicas deben representarse en meq/L (Custodio y Llamas, 1983).

El manejo y estudio de análisis químicos puede simplificarse con el empleo de gráficos y diagramas, en especial cuando se trata de hacer comparaciones entre varios análisis de aguas de un mismo lugar en épocas diferentes o de diferentes lugares (Custodio y Llamas, 1983). La representación gráfica de los datos hidroquímicos constituye una

herramienta de trabajo muy eficiente en la interpretación de las propiedades del agua, así como para hacer comparaciones y evaluar las interacciones agua – roca que ocurren en el medio. Esto permite evaluar el comportamiento y evolución de un agua en un medio determinado y a través del tiempo (Fagundo, 1996).

El diagrama de Piper (Piper, 1944) tiene la ventaja de permitir representaciones de un gran número de muestras en un solo gráfico y está basado en el empleo de triángulos equiláteros, donde los triángulos de aniones y cationes ocupan los ángulos inferiores izquierdo y derecho con sus bases alineadas, en la parte central se encuentra un rombo y sobre este se proyectan los puntos de cada uno de los triángulos por medio de una recta al borde superior del rombo (Fagundo & González, 2016).

En los dos triángulos se representan los porcentajes de las concentraciones en miliequivalentes (meq/l) de cationes y aniones respectivamente. En el rombo central se pueden determinar los tipos de agua, solución o precipitación de componentes, mezclas de agua y procesos de intercambio iónico; con este mismo diagrama es posible diferenciar tipos de agua de acuerdo con la cantidad relativa entre alcalinotérreos (Ca^{2+} y Mg^{2+}) y alcalinos (Na^+ y K^+), así como entre ácidos débiles (HCO_3^- y CO_3^{2-}) y ácidos fuertes (SO_4^{2-} y Cl^-) (Piper, 1944; Hounslow, 1995).

El diagrama de Stiff (Stiff, 1951) emplea un sistema de ejes horizontales paralelos y un eje vertical. En cada uno de estos se coloca un ion determinado. La estructura de estos diagramas consiste en colocar en los ejes de la izquierda las concentraciones (meq/l) de los iones $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} y Mg^{2+} de arriba hacia abajo y, en el mismo orden, en los ejes de la derecha, los iones Cl^- , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, así como SO_4^{2-} . Este método permite apreciar y comparar en forma rápida los diferentes tipos de agua. Son especialmente útiles cuando se quiere apreciar cambios en el comportamiento del agua con la profundidad del pozo en determinado tiempo, debido a condiciones climáticas, hidrogeológicas o a efectos antrópicos (Fagundo & González, 2016). También resultan útiles para visualizar cambios en los tipos de aguas que se ubican en diferentes posiciones geográficas dentro de un mismo sistema de flujo.

Los diagramas D'Amore (D' Amore *et al.*, 1983) representan una variación de los diagramas de Schoeller-Berkaloff (Schoeller, 1962) y muestran la concentración relativa de iones en meq/L de las diferentes muestras analizadas (Morales-Arredondo. *et al.*, 2016). Estos diagramas constituyen una buena herramienta para relacionar entornos hidrogeoquímicos con entornos geológicos.

Se construyen para cada muestra a partir de 6 parámetros (A-F), calculados como combinaciones entre los diferentes iones de la muestra. En el Anexo 8.1 se muestran las expresiones que determinan cada parámetro (A-F) y su relación con el entorno geológico.

El diagrama de Chadha (Chadha, 1999), es una versión modificada del diagrama de Piper (1944) y suele utilizarse en conjunto el diagrama de Piper para determinar procesos que ocurren dentro de un sistema de flujo de agua subterránea. La clasificación de aguas se lleva a cabo según la ubicación de las muestras en el diagrama, distinguiendo entre los siguientes tipos de agua:

1. Agua de recarga (aguas tipo Ca-HCO_3).
2. Contaminación por cementante o intercambio iónico reversible (aguas tipo Cl-Ca).
3. Intrusión marina (aguas tipo Na-Cl).
4. Aguas de intercambio de base (aguas Na-HCO_3).

Los diagramas de relaciones bidimensionales utilizan las partes positivas de dos ejes coordenados cartesianos. Tienen interés en estudios de análisis repetidos de un mismo punto y en estudios de análisis de aguas semejantes de una misma zona, y sirven para poner de relieve relaciones entre iones (Custodio y Llamas, 1983). Estos diagramas hacen posible establecer balances estequiométricos entre iones, la identificación de procesos como intercambio iónico, dilución y evolución del agua subterránea (Lloyd & Heathcote, 1985).

2.8. Análisis estadísticos en hidrogeoquímica

Un gran número de trabajos han demostrado la utilidad de los métodos de análisis multivariados, especialmente la combinación del análisis de componentes principales y el análisis de Cluster (Mathes y Rasmussen, 2006; Suk y Lee, 1999; Vidal *et al.* 2000; Güler *et al.*, 2002) en el estudio de información hidrogeoquímica de sistemas de flujos.

Según Hergt *et al.*, (2009) el análisis estadístico multivariado puede constituir una importante herramienta para la diferenciación de los flujos, y permite tener elementos adicionales de juicio para una interpretación hidrogeológica que lleve a detectar la existencia de procesos físicos y químicos que los caracterizan.

2.8.1. Análisis de Cluster

Los análisis de cluster constituyen herramientas útiles para la descripción de datos cualitativos y cuantitativos. Este método consiste en seleccionar las mayores similitudes (correlaciones) entre parejas de variables (Pulido-Bosch, 1989). De esta manera, se forman las primeras parejas que denotan una mayor similitud entre las mismas. A continuación, se genera una nueva matriz de similitud que ya incluye a las agrupaciones previas, como si se tratase de una sola variable (Callejón *et al.*, 1984). Una vez agrupadas todas las variables, el gráfico que resulta (dendograma) permite visualizar en forma rápida los grupos de variables afines y distinguirlos de aquellos que apenas guarden relación con el resto.

Güler *et al.*, (2002) compararon varias técnicas multivariadas para clasificar datos químicos de agua, comprobando que la técnica más eficiente fue la técnica de cluster de jerarquía con el método de Ward (1963). Este también es conocido como el método de varianza mínima porque une en cada etapa el par de conglomerados, cuya fusión minimiza el aumento en la suma total de cuadrados de error dentro del grupo, según la distancia euclidiana entre los centroides. Las pruebas han demostrado que es bueno para recuperar la estructura del clúster, aunque es sensible a los valores atípicos y pobre en la recuperación de los clústeres alargados (Lorr, 1983). En general, se considera como muy eficiente (Vega *et al.*, 1998; Helena *et al.*, 2000).

2.8.2. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales es una técnica estadística utilizada para describir un conjunto de datos en términos de nuevas variables ("componentes") no correlacionadas. Los componentes se ordenan por la cantidad de varianza original que describen, por lo que la técnica es útil para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos.

El procesamiento de los datos en un análisis de componentes principales parte de la obtención de n autovalores y autovectores (componentes principales) de la matriz de $(n \times n)$ correlaciones y de la estimación de la fracción de la varianza total de los datos explicados por cada uno de tales componentes (Pulido-Bosch, 1989). Estos se pueden interpretar a su vez, como nuevas "variables" no correlacionadas, las cuales son combinaciones lineales de las variables originales, lo cual conduce a una reducción de la dimensionalidad del espacio en que se trabaja, sin pérdidas significativas de la varianza del conjunto de datos.

Para interpretar mejor los factores se ejecuta en estos una rotación varimax, mediante la cual las variables originales son proyectadas sobre los ejes. Esta operación no modifica la varianza explicada por los factores antes de la rotación (Fagundo & González, 2005).

2.9. Estudio isotópico aplicado al agua subterránea

La aplicación de técnicas isotópicas en los estudios hidrogeológicos ha demostrado ser una importante herramienta en la validación y ajuste de modelos conceptuales (Clark y Fritz, 1997; Mazor, 1997).

Los isótopos ambientales pueden dividirse en: estables y radiactivos. Los isótopos estables, como el ^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{34}S y ^{15}N , no sufren procesos de desintegración y se utilizan como trazadores del origen de los solutos y para determinar procesos hidrogeoquímicos. Los isótopos radiactivos, como el ^3H y ^{14}C , son afectados por procesos de desintegración y son utilizados para determinar la edad de las aguas (Martínez *et al.*, 2006; Milán, 2015).

La molécula del agua está compuesta por los elementos hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno presenta tres isótopos: ^1H , ^2H y ^3H . El isótopo ^2H llamado deuterio, es un isótopo estable con una abundancia de 0.0156 % en la naturaleza. Los isótopos más importantes del oxígeno son: ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O . El oxígeno 18 (^{18}O) es estable y presenta una abundancia de 0.1995 % en la naturaleza. Es así como pueden existir 18 moléculas de agua isotópicamente diferentes, pero las combinaciones más importantes y frecuentes, además de la $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, son $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ y $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ (Custodio y Llamas, 1983).

Los isótopos de la molécula del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) son una herramienta útil para conocer el origen del agua y procesos hidrológicos (Sohi *et al.*, 2010; Clark, 2015).

En la mayoría de los sistemas hidrogeológicos, la distribución isotópica de las distintas aguas que lo componen se controla mediante la interacción de dos procesos, el fraccionamiento de isótopos que ocurre durante cualquier reacción física o química, y la destilación de isótopos del reactivo o depósito a medida que avanza la reacción. Estos dos procesos operan simultáneamente para particionar isótopos en diferentes depósitos (Clark, 2015). Las moléculas de agua ligeras pasan al estado de vapor más rápido que las pesadas, por lo tanto, en el ciclo del agua, el agua que se evapora desde los océanos es más ligera que la que permanece en ellos, mientras que el agua de lluvia es más pesada que el vapor que se mantiene en las nubes (Martínez *et al.*, 2006). El fraccionamiento isotópico es el proceso donde se separan las moléculas ligeras de las pesadas. La temperatura es importante para determinar la intensidad de este proceso, ya que el mismo es impulsado principalmente por procesos de evaporación. Las aguas evaporadas suelen presentar un enriquecimiento de ^{18}O (Martínez *et al.*, 2006; Clark, 2015). Es así como los procesos meteóricos modifican la composición de los isótopos estables del agua, y, por ende, el agua de recarga en un ambiente particular tendrá una marca isotópica característica. Esta marca servirá como un trazador natural para analizar la proveniencia del agua.

La representación gráfica del ^{18}O y ^2H se hace mediante un gráfico x,y, donde se representa la composición isotópica del agua subterránea y agua superficial, en el cual se agrega la Línea Global de Aguas Meteóricas (GMWL, por sus siglas en inglés). Dicha recta corresponde a un promedio de varias líneas de aguas meteóricas (MWL, por sus siglas en inglés) regionales y locales que difieren de la GMWL debido a factores climáticos y geográficos y se expresa según la siguiente relación: $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} - 10\text{‰}$. (Werner, 1996; Martínez *et al.*, 2006; Clark, 2015; Milán, 2015; Ahmed *et al.*, 2019). Estudiar las relaciones de los isótopos ^{18}O y ^2H entre el agua subterránea y la lluvia permite la identificación de los factores que influyen en la

recarga de aguas subterráneas. La línea de agua meteórica global (GMWL) sirve como referencia para comprender los factores que influyen en la evolución geoquímica del agua subterránea. (Ahmed *et al.*, 2019).

Cada región del mundo debe contar con una línea de agua meteórica local, ya que las masas de vapor pueden ser afectadas durante su trayectoria por fuentes de vapor continentales. Estas líneas de agua meteórica local (LMWL, por sus siglas en inglés) se calculan usando datos de los eventos de lluvia de la región en particular. Esta proporciona una línea de referencia más precisa para el agua subterránea recargada en dicha zona y para evaluar si ha sufrido procesos de fraccionamiento isotópico (Clark, 2015). En Uruguay existe solo una estación, ubicada en Montevideo, que proporciona desde el año 2011 datos isotópicos del agua de lluvia local. Estos datos no están analizados y no se han encontrado antecedentes publicados que determinen la línea meteórica local para Montevideo. En cambio, si se ha encontrado publicada la línea meteórica local para la ciudad de Buenos Aires (Dapeña y Panarello, 2004). La cual presenta la siguiente ecuación: $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} - 14\text{‰}$.

2.10. Procesos hidrogeoquímicos en el medio

Las interacciones entre el agua subterránea y el medio circundante tienen lugar de diversas maneras, condicionadas por la tendencia de ambos sistemas a alcanzar el equilibrio. De ese modo se producen una serie de efectos, cuya naturaleza depende de las condiciones físicas, químicas y cinéticas a escala local (Tóth, 2000).

Cada proceso hidrogeoquímico es de importancia, ya que de estos depende la calidad química del agua subterránea, entre ellos, los principales son: el proceso de evaporación, la alteración de silicatos, intercambio iónico, precipitación/solución de minerales, mezcla (Hounslow, 1995; Werner, 1996; Appelo y Postma, 2005; Clark, 2015), intrusión de agua marina, procesos de óxido-reducción y procesos biológicos los cuales pueden darse al mismo tiempo y determinar la composición del agua (Sheikhy, *et al.*, 2014).

2.10.1. Disolución/precipitación

La disolución es un proceso determinante en la composición iónica del agua, ya que es uno de los principales mecanismos de aporte de iones al agua subterránea y que genera un aumento de su mineralización a medida que fluye dentro de un sistema hidrogeológico (Werner, 1996). Al aumentar el tiempo de contacto del agua con el terreno se pueden ir disolviendo más sales hasta alcanzarse los respectivos productos de solubilidad. El proceso de disolución es función del pH y de la temperatura del agua, además de serlo del déficit de saturación. El aumento de concentración permite en general disolver nuevas cantidades de sales que previamente saturaban a consecuencia del aumento de fuerza iónica (Custodio y Llamas, 1983).

En la interacción agua-roca la disolución de un cierto mineral podrá darse hasta que la reacción de disolución de dicho mineral entre en equilibrio cinético. El tiempo necesario para cada caso depende en parte del tipo de mineral que se trate. Mientras que los carbonatos suelen alcanzar rápidamente el equilibrio, la disolución de los silicatos es mucho más lenta, sin embargo, cuando el agua subterránea tiene un tiempo de residencia del orden de décadas o centenarios, las reacciones de alteración de silicatos alcanzan el equilibrio (Younger, 2007).

Cuando los productos de una reacción de disolución son todas especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Este es el caso de la disolución por las aguas naturales de los minerales halita, calcita, dolomita y yeso. Cuando, por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente. Este último es el caso de muchos aluminosilicatos (Fagundo & González, 2005).

La precipitación de minerales es un proceso que impone un límite sobre las concentraciones disueltas de algunos iones (Younger, 2007). En la solución se pueden llegar a producir precipitaciones conforme se van alcanzando los productos de solubilidad de las distintas sales posibles. La primera sal que suele precipitar es el carbonato cálcico y luego con más dificultad el sulfato cálcico (Custodio y Llamas, 1983). En general, la precipitación de minerales disueltos en agua puede darse por tres razones. La primera es debido a reacciones con la roca que forman precipitados no solubles. La segunda es por la variación en presión y temperatura, parámetros que afectan la solubilidad de algunos componentes químicos. La tercera se debe a la oxidación de materia orgánica disuelta que al tener contacto con la superficie atmosférica da lugar a compuestos menos solubles, como es el caso de la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Tóth, 2000).

El índice de saturación (IS) indica la relación que existe entre las actividades en solución de los iones que forman un mineral y la constante de equilibrio de la reacción de disolución de ese mineral. Ambos parámetros se deben determinar a la misma temperatura, la que se alcanza en el sitio de estudio (Martínez *et al.*, 2000). La expresión matemática de IS es:

$$IS = \log IAP / Ksp \quad (1)$$

Donde: IAP (por sus siglas en inglés) es el producto de actividad iónica, y Ksp la constante de equilibrio del producto de solubilidad. Como las saturaciones minerales pueden variar en algunos órdenes de magnitud, generalmente se usa la forma logarítmica ($\log (IS)$).

Este índice permite determinar en una reacción de disolución-precipitación de un mineral cuán lejos o cerca se encuentra del equilibrio con su producto de solubilidad (Clark, 2015). Su interpretación se hace de la siguiente manera: si $IS > 1$ o $\log (IS) > 0$, significa que la solución está sobresaturada y el mineral tiende a precipitar; si $IS < 1$ o $\log (IS) < 0$, esto indica que la solución está subsaturada y, al entrar en contacto con el mineral procederá a disolverlo. Si el $IS = 1$ o $\log (IS) = 0$, puede indicar que la solución está en equilibrio o saturada en el mineral en cuestión. Cuanto mayor es la desviación de la unidad, mayor es el grado de desequilibrio. (Martínez, *et al.*, 2000; Clark, 2015).

2.10.2. Disolución de CO_2

Las aguas naturales contienen cantidades significativas de CO_2 disuelto como resultado tanto de la disolución del dióxido de carbono atmosférico como de la descomposición anaeróbica de la materia orgánica. El proceso de disolución de gases en el medio acuoso, que se encuentran presentes en la atmósfera, depende de la naturaleza del gas, de la presión del gas en equilibrio con el agua y de la temperatura, respondiendo a la Ley de Henry (Fagundo & González, 2016).

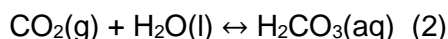
El CO_2 del suelo, es generado por la respiración de los seres vivos y la descomposición de material orgánico (Appelo & Postma, 2010) y la cantidad de este gas disponible en el aire del suelo constituye un factor determinante en todo proceso de disolución de carbonatos (Fagundo & González, 2005). Cuando el agua se infiltra al subsuelo, suele disolver CO_2 presente en el suelo de acuerdo a la presión parcial de este gas (pCO_2). De esta forma el agua va adquiriendo la acidez que permite llevar a cabo procesos químicos en interacción con la roca presente, como la disolución de carbonatos, alteración o hidrólisis de silicatos, etc (Clark, 2015).

2.10.3. Disolución de carbonatos

La disolución de los carbonatos por las aguas naturales es un proceso complejo donde intervienen muchos factores. Cuando el agua de lluvia se infiltra al terreno y en este existen carbonatos presentes, el proceso de disolución de los carbonatos de calcio en

condiciones normales ocurre rápidamente, el CO₂ disponible se consume y se eleva el pH.

El CO₂ disuelto en el agua genera, en primera instancia, ácido carbónico (H₂CO₃) el cual rápidamente entra a formar parte del complejo equilibrio ácido-base en el que participan las diferentes formas carbonatadas presentes en un agua. Así pues, la química de los procesos ácido-base de un agua natural está dominada por la presencia del ion carbonato, CO₃²⁻, que es una base moderadamente fuerte, así como del ácido débil H₂CO₃, y de sus interrelaciones. Cuando el CO₂ se disuelve en agua, el CO₂ gaseoso (g) se convierte en CO₂ acuoso (aq), y algo de esto se asocia con moléculas de agua para formar ácido carbónico, H₂CO₃ (Appelo y Postma, 2005):



Una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones:



La fuente mayoritaria de bicarbonato en un agua natural no es este proceso, sino el proveniente del lavado de rocas calizas que hace que parte del carbonato que contienen pase al agua, aumentando de forma natural el pH de estas aguas, ya que hidroliza parcialmente al agua dando OH⁻, lo que lo convierte en una base moderadamente fuerte.



Las aguas naturales expuestas a la caliza se denominan aguas calcáreas, ya que su contenido en carbonatos/bicarbonatos es notable. De esta forma, estas reacciones implican equilibrios que tienen lugar entre tres fases: aire, agua y rocas.

El proceso de disolución de los minerales carbonatados puede darse en condiciones de sistema abierto o sistema cerrado respecto al CO₂. La distribución de especies de carbonato disuelto se puede calcular para estos dos casos idealizados (Appelo y Postma, 2005).

En la naturaleza tienden a primar, por lo general, las condiciones de disolución de los carbonatos en sistema abierto o más bien de tipo intermedio entre sistema abierto y cerrado. Un ejemplo de ello es la disolución en lagos, presas y estanques, donde el CO₂ se toma directamente de la atmósfera y se utiliza por las aguas para disolver las paredes rocosas. Otro ejemplo, se da cuando el agua procedente de las precipitaciones se filtra lentamente en un suelo kárstico, que tiene buen drenaje y capacidad de aireación, adquiere una elevada pCO₂ y la difusión del gas en el agua se produce como si el suministro de este fuera constante. Si en esas condiciones el agua interactúa con rocas carbonatadas subyacentes, evoluciona adquiriendo un elevado contenido de Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃⁻. En esas condiciones el pH se va incrementando a medida que avanza la disolución de los carbonatos hasta alcanzar un valor cercano a 8 (Fagundo & González, 2005).

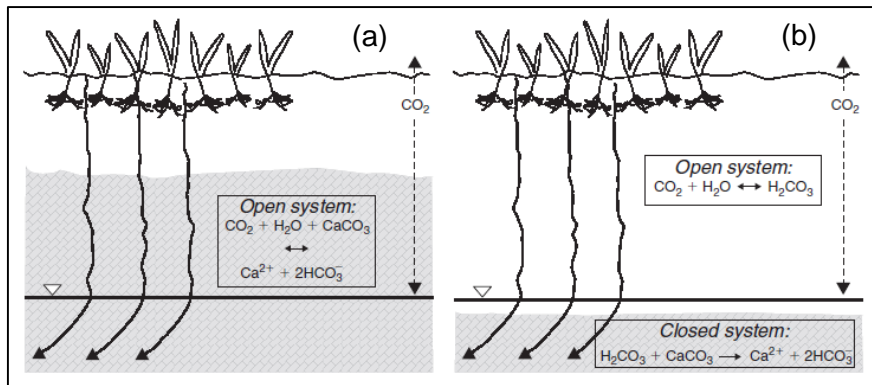


Figura 8: disolución de calcita en: (a) sistema abierto al CO₂; (b) sistema cerrado respecto al CO₂. (Appelo y Postma, 2005).

Si por el contrario, la disolución de los carbonatos por las aguas naturales se produce en virtud del suministro inicial de CO₂, que luego no se repone en el transcurso de la reacción, ésta se produce en condiciones de sistema cerrado respecto al CO₂. En este caso la concentración de carbono inorgánico total (TIC) es conocida y constante (Appelo y Postma, 2005). Un ejemplo de esto se da cuando un agua procedente de las precipitaciones se pone en contacto con una determinada pCO₂ en la zona del suelo, luego se infiltra a través de una cobertura no kárstica (por ejemplo: depósitos de tipo fluvial) y, por último, alcanza las secuencias carbonatadas (Fagundo & González, 2005).

2.10.4. Intercambio iónico

El intercambio iónico afecta principalmente a los cationes. Estos fenómenos son especialmente importantes en los minerales de la arcilla que poseen un grado notable de capacidad de quimisorción. Su interés está relacionado con acuíferos con una fracción arcillosa. Los materiales orgánicos naturales también poseen una capacidad de cambio de bases a tener en cuenta. (Custodio y Llamas, 1983).

En este proceso los cationes disueltos (p. ej. Ca²⁺), reemplazan a los cationes de las arcillas (p. ej. Na⁺) en un proceso denominado intercambio iónico (ablandamiento natural) o intercambio iónico reversible (endurecimiento), cuando ocurre a la inversa, es decir, el Na⁺ disuelto reemplaza al Ca²⁺ de las arcillas (Hounslow, 1995; Clark, 2015). El intercambio iónico afecta principalmente a los cationes Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ y también al H⁺, Li⁺ y Sr²⁺ mientras que el K⁺ y el NH₄⁺ tienden a ser fijados irreversiblemente. Este proceso modifica en general las relaciones entre cationes tales como rK/rNa, rNa/rCa, rNa/rMg, rMg/rCa, rNa/(Mg + Ca), rCa/rCl, rMg/rCl, rNa/rCl (Custodio y Llamas, 1983).

El uso de los Índices de Intercambio de Base (IBE, por sus siglas en inglés) o índices Cloro Alcalinos (CAI, por sus siglas en inglés); ayudan a la determinación del proceso de intercambio iónico. Estos índices ayudan a la interpretación del intercambio iónico que ocurre entre el agua subterránea y el material del entorno (Custodio y Llamas, 1983).

El cálculo de estos índices se efectúa utilizando las ecuaciones siguientes:

$$CAI_1 = \frac{[Cl^- - (Na^+ + K^+)]}{Cl^-} \quad (5)$$

$$CAI_2 = \frac{[Cl^- - (Na^+ + K^+)]}{(SO_4^{2-} + HCO_3^- + CO_3^{2-} + NO_3^-)} \quad (6)$$

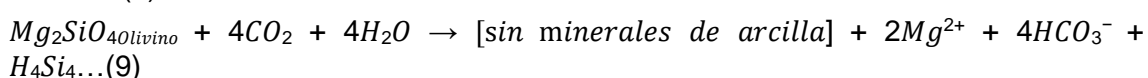
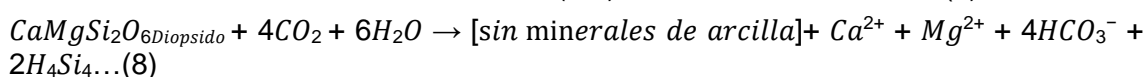
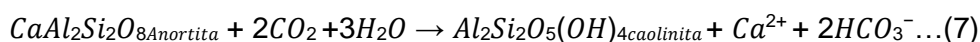
Cuando hay intercambio catiónico entre el sodio y el potasio del agua con el magnesio y el calcio de la roca, el intercambio se conoce como directo (endurecimiento del agua), esto sucede cuando los índices calco alcalinos son positivos. Si los índices son negativos, el intercambio es inverso e indirecto (ablandamiento natural) (Schoeller, 1967; Kumar *et al.* 2007).

2.10.5. Alteración de silicatos

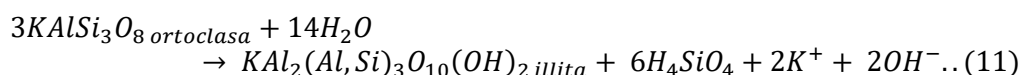
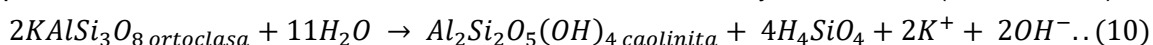
La alteración de silicatos es un proceso de descomposición de minerales silicatados mediante hidrólisis (disociación de la molécula del agua). El H⁺ ataca y sustituye a otros iones con carga positiva de la estructura cristalina de los minerales, lo que destruye la disposición ordenada de los átomos para finalmente descomponer al mineral (Tarbuck *et al.*, 2005; Grotzinger *et al.*, 2007).

En contraste con los minerales carbonatados que tienden a disolverse por completo en agua sin depositar ninguna fase sólida nueva (disolución congruente), los minerales de silicato están sujetos a una disolución incongruente, en el que se da la liberación de iones Ca²⁺, Mg²⁺ y SiO₂ a la solución y simultáneamente van precipitando minerales arcillosos. Por lo que, esta es la fuente más común de sílice (SiO₂) disuelto en aguas. La disolución incongruente de silicatos tiene como efecto sobre la química del agua subterránea la adición de cationes y sílice y, de forma secundaria, la formación de bicarbonato (Appelo y Postma, 1993), por lo que puede resultar determinante en la composición del agua subterránea.

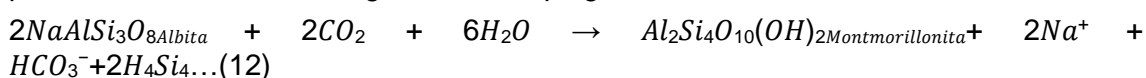
Además, este proceso también es fuente de la disolución de Ca²⁺ y Mg²⁺ en aguas subterráneas. Por ejemplo, en los llamados ultrabásicos y básicos (incluidas las lavas de basalto), la disolución de Ca²⁺ y Mg²⁺ se derivan de la meteorización de plagioclasa anortítica (CaAl₂Si₂O₈), diopsídica piroxeno (CaMgSi₂O₆) y olivina forsterítica (Mg₂SiO₄) (Younger, 2007). Las ecuaciones de reacción 7, 8 y 9 muestran la liberación del Ca²⁺ y Mg²⁺ a partir de la disolución congruente e incongruente de carbonatos y silicatos respectivamente.



La ortoclasa es un feldespato potásico que suele alterarse a caolinita (ecuación 10) donde todo el potasio se elimina por solución. En cambio, si permanece algo de potasio en la fase mineral, la ortoclasa se alterará en illita y no caolinita (ecuación 11).



La mayoría de los feldespatos de plagioclasa contienen al menos algo de Na⁺, y en muchas rocas ígneas ácidas y sedimentos asociados predomina la plagioclasa rica en Na, con una composición cercana al de la albita pura (NaAlSi₃O₈). Estos mismos tipos de roca también se enriquecen en feldespatos potásicos de varios tipos (KAlSi₃O₈). Por lo cual, la alteración de silicatos también es una fuente común de iones Na⁺ y K⁺. (Younger, 2007). En la ecuación de reacción 12 se muestra la liberación del Na⁺ a partir de la disolución incongruente de la plagioclasa albita.

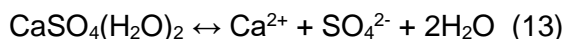


De las reacciones de alteración mencionadas anteriormente, las aguas subterráneas típicamente obtienen facies bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas sódicas. La

meteorización de ortoclasas a feldespatos potásicos conduce preferentemente a arcillas con sílice disuelta (Clark, 2015).

2.10.6. Disolución de yeso

La disolución de yeso es un proceso bastante más sencillo que la disolución de carbonato cálcico y se puede resumir con la siguiente fórmula:



Las formaciones yesíferas pueden dar concentraciones muy elevadas en SO_4^{2-} y Ca^{2+} , y con frecuencia también en Mg^{2+} , Na^+ y Cl^- debido a su disolución preferente cuando el yeso contiene atrapadas sales de esos iones (Custodio y Llamas, 1983)

2.10.7. Reducción de sulfatos y de hierro

La reducción de sulfatos es un proceso biogeoquímico que se da en ambiente reductor con abundante materia orgánica y consiste en el paso del ion sulfato SO_4^{2-} a un estado inferior de oxidación, en general S^{2-} y a veces S o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Se realiza a través de ciertas bacterias que viven en el terreno, incluso a grandes profundidades, y que actúan como catalizadores químicos de una serie de reacciones que en su ausencia no se producen naturalmente con suficiente rapidez. Si las reacciones se producen a poca profundidad, puede desprenderse CO_2 . (Custodio y Llamas, 1983).

La reducción de sulfatos suele ser un proceso mucho más rápido que su aporte por disolución de sales del terreno y por ello donde se produce con cierta intensidad, las aguas muestran bajos contenidos de ion SO_4^{2-} . Las aguas subterráneas que han sufrido reducción de sulfatos frecuentemente tienen olor sulfhídrico y contienen hierro disuelto, de todos modos, esto no es una regla inequívoca, pues procesos posteriores de oxidación bacteriana pueden destruir las pequeñas cantidades de S^- , SH_2 y Fe^{2+} sin casi alterar el resto del contenido iónico del agua (Custodio y Llamas, 1983).

2.10.8. Mezcla

Los procesos de mezcla de aguas de diferentes orígenes y facies hidroquímicas se reflejan en variaciones espaciales y temporales de las características geoquímicas e isotópicas del agua subterránea y superficial. La mezcla de aguas ocurre en todas las etapas del flujo del agua subterránea, desde la atenuación de entradas estacionales en el área de recarga, a la mezcla de líneas de flujo someras y profundas en zonas de descarga. (Clark, 2015).

Calcular las proporciones de mezcla brinda una comprensión del origen del agua y del transporte de solutos en aguas naturales. En su forma clásica la mezcla se calcula a partir de las concentraciones de especies conservativas como Cl^- , $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, siempre que sus concentraciones sean conocidas para los diferentes miembros extremos de la mezcla (Carrera. *et al.*, 2004; Clark, 2015). Otros trazadores, como Ca^{2+} y Na^+ o HCO_3^- , SO_4^{2-} y sus isótopos son menos confiables debido a un intercambio no conservativo o a su alteración en reacciones redox. (Clark, 2015).

La mayoría de los métodos disponibles para calcular las relaciones de mezcla están basados en suponer que las concentraciones de los miembros extremos son perfectamente conocidas, lo cual rara vez ocurre. A menudo, los miembros extremos son desconocidos, no pueden muestrearse, y sus concentraciones varían en el tiempo y espacio (Carrera. *et al.*, 2004).

El Análisis de mezcla de miembros extremos (EMMA) fue desarrollado por Christopherson y Hooper (1992) para estimar el número de miembros extremos involucrados en la mezcla. Este método se puede aplicar utilizando datos multivariados o univariados de las mezclas y utilizando un adecuado procesamiento numérico se puede obtener mucha información sobre ellos (Carrera *et al.*, 2004).

El Mix Code desarrollado por Carrera. *et al.* (2004) es un algoritmo de probabilidad máxima para calcular relaciones de mezcla con miembros extremos inciertos. Este algoritmo requiere como datos de entrada la concentración de los miembros extremos y de las mezclas, y la covarianza que caracteriza la incertidumbre de los miembros extremos y de las muestras mixtas. El algoritmo usa mínimos cuadrados para calcular las relaciones de mezcla asumiendo que las concentraciones de los miembros extremos son conocidas. De esta solución inicial, la función de probabilidad se maximiza para estimar los valores de concentraciones finales esperados para las mezclas y para los miembros extremos. El procedimiento se repite iterativamente hasta la convergencia. (Morales - Casique, 2012).

2.11. Modelo conceptual

Un modelo es una representación simplificada de la realidad. En el proceso para construir un modelo hidrogeológico se pueden distinguir dos grandes etapas: la elaboración del modelo conceptual y la elaboración del modelo numérico (SEA, 2012).

Un modelo conceptual es una representación gráfica del sistema de flujo del agua subterránea, que se realiza incorporando toda la información geológica e hidrogeológica disponible en un simple esquema del modelo a realizar (Anderson y Woessner, 1992). La elaboración de un modelo conceptual debe ser el punto de partida en la construcción de cualquier modelo hidrogeológico (SEA, 2012).

La modelación hidrogeoquímica es el proceso por el cual los principios físico-químicos se aplican a la interpretación del origen y funcionamiento de los sistemas hidrogeoquímicos (Martínez *et al.*, 2000).

3. Capítulo 3: Geología e hidrogeología

3.1. Geología Regional

La geomorfología regional está representada por dos elementos estructurales principales: la cuesta basáltica y la cuenca sedimentaria litoral.

La cuesta basáltica corresponde al basamento de esta región y está constituido por basaltos de naturaleza tholeítica del Cretácico Temprano (Neocomiense) que se disponen en coladas (Gutierrez & Veroslavsky Barbe, 2003). Estas rocas efusivas de composición basáltica ocupan algo más de 40.000 km² en la Cuenca Norte reuniéndose en la Formación Arapey.

La formación de la cuesta basáltica se asocia a los eventos de magmatismo mesozoico relacionados con los eventos tectónicos responsables de la apertura del océano Atlántico. Durante el Mesozoico se registraron en Uruguay importantes transformaciones geológico-tectónicas similares a las ocurridas para el margen meridional de la plataforma sudamericana (Gutierrez & Veroslavsky Barbe, 2003). Según Preciozzi *et al.* (1985) estos eventos tectónicos estarían relacionados a cuatro etapas principales de fracturación, caracterizada cada una por diferentes asociaciones magmáticas. La cuarta y última fase de fracturación, estaría representada por los derrames basálticos del Noroeste uruguayo correspondientes a la Formación Arapey (Bossi 1966). Las edades establecidas para esta unidad están en torno a 130 millones de años (Creer *et al.* 1965; Umpierre 1965 *apud* Bossi 1966; Féraud *et al.* 1999).

A lo largo del Río Uruguay, en la Cuenca sedimentaria Litoral (Figura 9) de aproximadamente 25000 km², aparecen sedimentos de edad Cretácica, Terciaria y Cuaternaria, con un espesor en torno a los 300 m, que generan un paisaje de colinas alargadas aplanadas y de baja pendiente que se continúa geográficamente en la Mesopotamia Argentina (Bonjour, 2013).

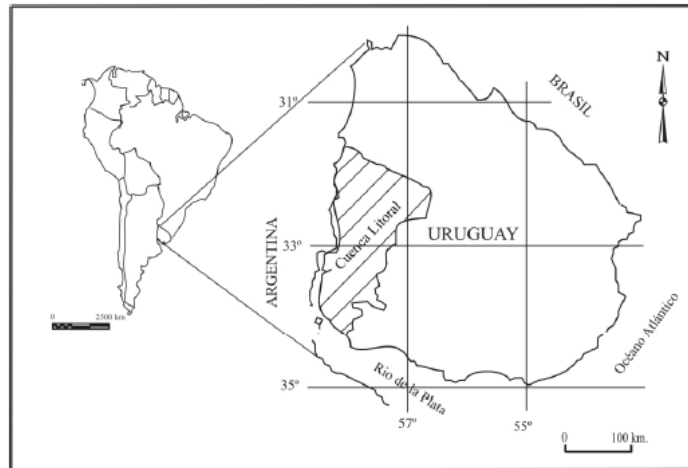


Figura 9: Localización de la cuenca Litoral Norte (Gutierrez & Veroslavsky Barbe, 2003).

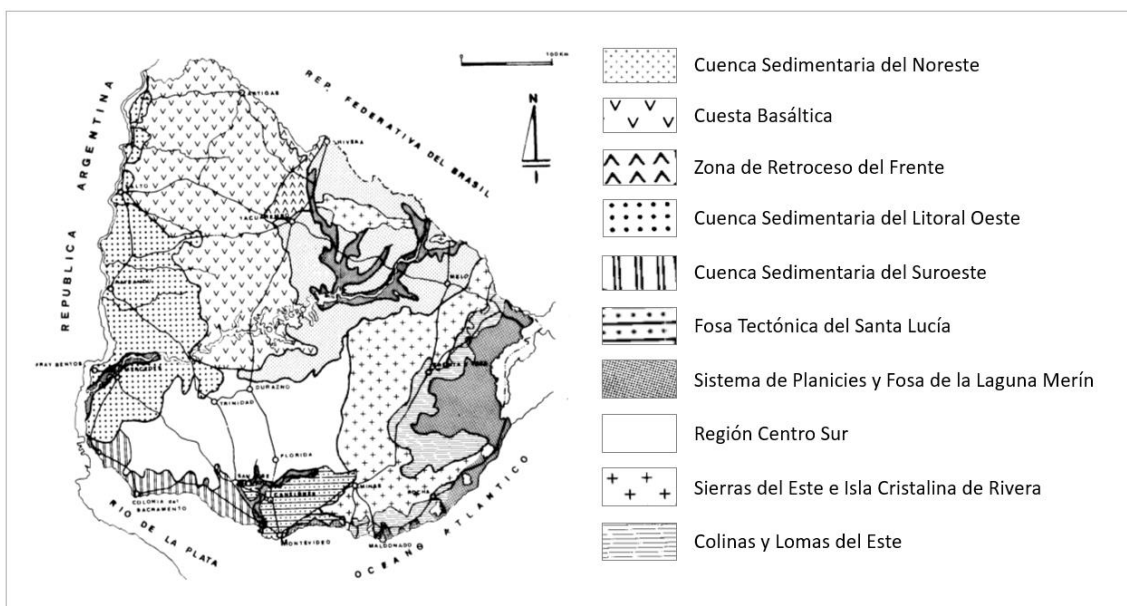


Figura 10: Mapa geomorfológico del Uruguay (DINAMIGE, 1986).

3.2. Geología Local

En el año 1998, Bossi y otros autores publican, por parte de la Cátedra de Geología de la Facultad de Agronomía (Universidad de la República), la Carta Geológica del Uruguay a escala 1:500.000. Es interesante tener en cuenta que los autores describen en la zona de trabajo la presencia de la Fm. Bellaco, conteniendo cristales de yeso dispersos, el cual puede jugar un papel significativo en la hidrogeoquímica del agua subterránea que circula por esta formación.

3.2.1. Geología de superficie

En resumen, los autores describen las siguientes unidades geológicas en la zona de trabajo, de más antiguo a más reciente:

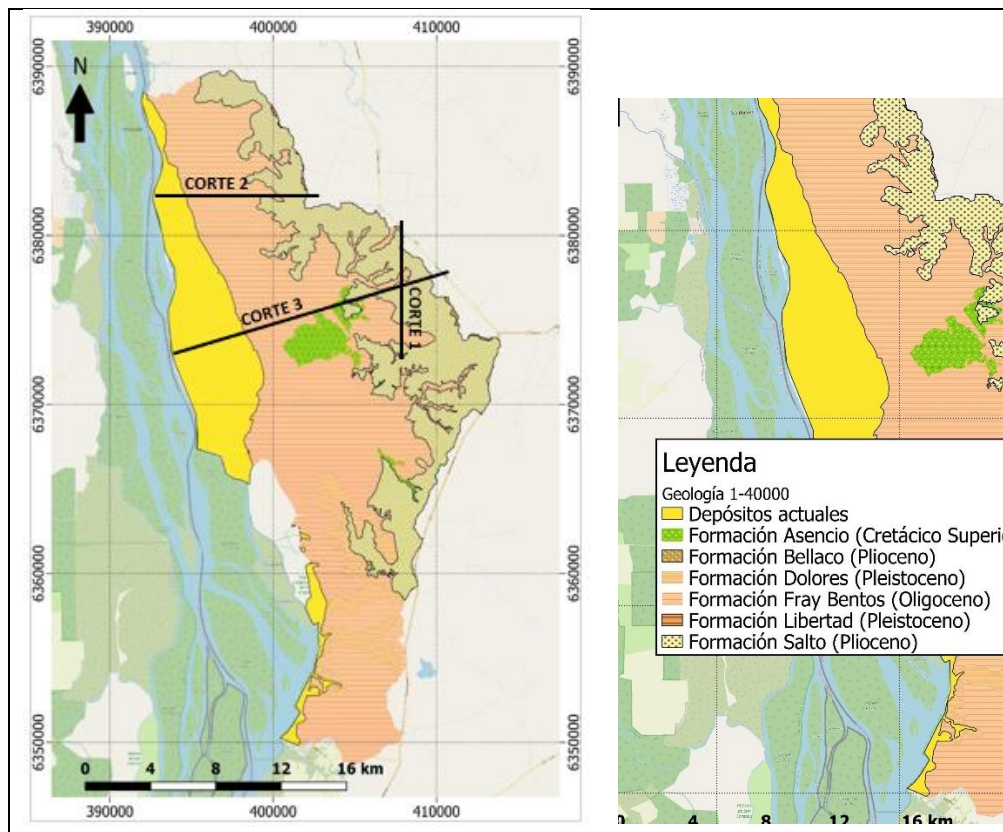
- Formación Asencio (Cretácico Superior): areniscas finas, bien seleccionadas, arcillosas, masivas, de colores blanco y rosado. Presenta procesos secundarios de ferrificación y silicificación, de color rojo herrumbre, con intercalaciones de calizas.
- Formación Fray Bentos (Oligoceno-Mioceno temprano): diamictitas, areniscas finas, loess y algunos niveles pelíticos, que como carácter unificante poseen un color bastante homogéneo en tonos anaranjados, pardo anaranjados o pardo rosados.

- Formación Salto (Plioceno): diamictitas en la base, sobre las que se apoyan areniscas y conglomerados, silicificados o no, que se alternan hasta la cima con neto predominio de las estructuras lenticulares y con estratificaciones cruzadas.
- Formación Bellaco (Plioceno): rocas pelíticas macizas, que en la base presentan tonos rojizos dominantes y escasos moteados grises amarillentos, los que varían constantemente hacia la parte superior del perfil donde la relación de tono se invierte e incluso localmente desaparecen los tonos de oxidación.
- Formación Dolores (Pleistoceno): Consiste en lodolitas masivas y friables de color pardo con locales tonos gris verdosos. La granulometría es variable pero siempre fina, con contenido de limo relativamente constante entre 35 y 47%.
- Aluviones (Actual): agrupa una asociación muy heterogénea de materiales sedimentarios acumulados en épocas muy recientes por los actuales cursos de agua.

El mapa geológico de superficie que se utiliza para la zona de estudio del presente trabajo fue confeccionado con una mayor escala de detalle (escala 1:40.000) en una etapa anterior del presente trabajo. Para ello, se estudiaron los antecedentes geológicos publicados para la zona de estudio, se realizó una fotointerpretación de fotografías aéreas a escala 1:40.000 tomadas por el Servicio Geográfico Militar y se realizaron dos campañas de relevamiento geológico de campo a cargo del Lic. en Geología Guillermo García.

Este mapa puede observarse en la Figura 11, donde se representan las siguientes unidades litológicas: Formaciones Asencio, Fray Bentos, Salto, Bellaco, Libertad, Dolores y los Depósitos Actuales. Los depósitos actuales incluyen los depósitos aluviales y los depósitos que conforman el bañado. Se incluyen en el mapa los afloramientos rocosos relevados.

El mapa geológico excede la zona de estudio del presente trabajo debido a la existencia de la Formación Bellaco, que únicamente se registra en la porción centro-superior del margen oriental de la zona de estudio. De esta manera se pretende mostrar que no solo es un afloramiento aislado, sino que dicha litología aflora en una porción considerable de esta fracción del territorio nacional.



3.2.2. Geología del subsuelo

El paquete sedimentario de la zona de estudio presenta además dos formaciones geológicas con gran importancia desde el punto de vista hidrogeológico y que no fueron descritas en la Carta Geológica del Uruguay a escala 1:500.000 para la zona de trabajo del presente estudio. A continuación, se adjuntan las descripciones de estas formaciones realizadas por Preciozzi et al. (1985):

- Fm. Mercedes (Cretácico Superior): areniscas medias a conglomerádicas, mal seleccionadas, arcillosas, con estratos silicificados, de estratificación cruzada, de colores blanco y rosado. Presenta intercalaciones de conglomerados, lutitas y calizas. Su génesis corresponde a sedimentación continental fluvio torrencial.
- Fm. Guichón (Cretácico Inferior): areniscas finas a medias, bien seleccionadas, estratificación cruzada y/o paralela, de color rojizo. Excepcionalmente niveles conglomerádicos. Su génesis corresponde a Sedimentación continental clima árido.

En el presente trabajo se detectó que en el área de estudio la Fm Mercedes aflora muy localmente en zonas cercanas a la costa, lo cual parece deberse a zonas de fallamiento con lineamiento paralelo al río Uruguay. Estos afloramientos no estaban descritos, ni mencionados en mapas y cartas geológicas antecedentes.

Con la finalidad de realizar bocetos que muestren la evolución de la geología en subsuelo, en el proyecto en que se enmarca el presente trabajo de tesis se realizaron 3 cortes geológicos (Ver Anexo 8.2). En la Figura 11 se ubican los cortes con referencia al mapa geológico de superficie escala 1:40.000 realizado por el Lic. Guillermo García para dicho proyecto.

3.2.3. Mineralogía

En la zona de estudio destaca la presencia de minerales de origen sedimentario y volcánico. Es importante la presencia de carbonato de calcio en diferentes formas en la mayoría de las formaciones geológicas presentes.

La Fm Salto está compuesta por areniscas cuarzosas, arcillosas con impregnación de óxidos de hierro. Los niveles conglomerádicos de potencia variable presentan cantos de naturaleza silíceo (cuarzo, calcedonia, ópalo), basáltica y de areniscas.

La Fm Fray Bentos se compone parcialmente por areniscas finas cuarzosas a cuarzo feldespáticas, con cemento arcilloso y/o calcáreo, masivas de color rosado. Las rocas limosas, presentan contenido variable de fracción arcilla y carbonato de calcio masivos de color rosado a rosado pálido. El carbonato de calcio es una característica constante de la Formación, se dispone en forma pulverulenta, concrecional y en carapachos. La composición mineralógica de la fracción arcilla es fundamentalmente del tipo: illita, esmectita e illita-clorita (Ferrando-Daza, 1974).

Las areniscas de la Fm Mercedes son cuarzo-feldespáticas. Estas presentan cemento arcilloso y calcáreo, siendo común la presencia de fenómenos secundarios de silicificación. Según Tófaló et al, (2011) la fracción arena se compone de 45 a 70% de Qz monocristalino, 10 a 32 % de feldespatos (ortoclasa y algo de plagioclasas), 10 a 20% calcedonia, cristobalita y chert, 2-3% minerales accesorios como magnetita, hemanita, granate, piroxeno y epidoto.

Al norte dominan litoclastos procedentes de los basaltos de la Fm Arapey y al sur los clastos se componen de fragmentos de rocas graníticas y feldespatos K.

En la fracción arcilla domina la esmectita y caolinita (Ferrando *et al.*, 1989). En la base de la Fm Mercedes domina la illita (Bossi *et al.*, 1998).

La Fm Bellaco que se localiza al este de la zona de estudio tiene la particularidad de que se ha producido la recristalización de yeso en cristales cuyo tamaño en términos generales aumenta hacia abajo, aunque disminuyendo su cantidad. La fracción arcilla de estas pelitas se compone de un 60% de montmorillonita, 30 % de illita y 10% de caolinita.

En la Tabla 12 del Anexo se presenta un resumen de las características mineralógicas y de los procesos de génesis de las diferentes Formaciones Geológicas presentes en el área de estudio.

3.3. Geología Estructural

No es posible encontrar antecedentes respecto a la geología estructural de la zona de estudio en los mapas geológicos de escala 1:500.000 realizados para el territorio uruguayo (Preciozzi *et al.*, 1985 y Bossi *et al.*, 1998).

En los trabajos referentes a la Carta Geológica del Uruguay a escala 1:100.000, se hacen observaciones de la geología estructural en algunas de las hojas cartografiadas.

Por un lado, en la Hoja N-15 Guayabos se hace referencia a que los afloramientos de las diferentes formaciones de origen sedimentario presentan un basculamiento regional de bloques con buzamiento al SW, y definen que el mismo fue generado por un evento probablemente post-Oligoceno (Gancio y Ford, 1990).

En la Hoja N-16 Algorta también se hace referencia a un basculamiento de similar naturaleza (al SW) de posible edad post-Oligoceno, y se cartografían lineamientos estructurales con direcciones NW-SE (Ford y Gancio, 1990).

En la Hoja N-18 El Ombú se cartografían lineamientos estructurales con dirección NW-SE (Ford, 1990), sin especificar su desarrollo en el subsuelo.

Por último, en la Hoja N-19 Paso del Palmar, los autores reconocen la existencia de fallamientos en el SW de la hoja, con direcciones predominantemente NW-SE, aunque también reconocen, en menor medida, fallas con rumbo NW-SE (Ford *et al.*, 1990).

En resumen, es posible identificar un basculamiento tectónico de las litologías sedimentarias preoligocénicas (la Fm. Mercedes y la Fm. Asencio, ambas del Cretácico Superior) definida en los antecedentes (Gancio y Ford, 1990 y Ford y

Gancio, 1990) mediante la información que se desprende de los cortes geológicos realizados en trabajos antecedentes.

3.4. Hidrogeología

A partir de la reseña litológica de cada Fm. (expuesta en la sección 3.2) y de los datos de los pozos estudiados, se expone el comportamiento hidrogeológico de cada una de ellas:

Fm. Salto: si bien las litologías definidas dentro de la Fm. Salto (sobre todo los niveles conglomerádicos) pudiera darle a esta unidad condiciones para ser un acuífero productivo, no presentan este comportamiento en la zona de estudio debido a su posición cuspidal en el perfil litológico y a su escasa potencia. Debido a estas características, y a la falta de datos de aportes de agua a los pozos analizados, no se pudo determinar si el NE corresponde estrictamente al agua perteneciente a la Fm. Salto o si corresponde a un acuífero confinado subyacente.

Fm. Fray Bentos: teniendo en cuenta las litologías que conforman esta Fm., se podría inferir un comportamiento hidrogeológico semejante al de un acuitardo, llegando a actuar como acuífero en algunos sectores.

A partir de los datos obtenidos de la base de perforaciones, es posible observar que su comportamiento difiere del antes mencionado, debido a la presencia de pozos que extraen agua únicamente de esta formación en caudales considerables (hasta 4.5 m³/h con un descenso de 10 m). Por lo tanto, se entiende que esta Fm. tiene un comportamiento hidrogeológico relativamente bueno.

Fm. Asencio: si bien esta Fm. está compuesta por litologías que podrían otorgarle un comportamiento hidrogeológico considerable, éste se reduce al tener en cuenta la presencia de cementación. Debido a esto, es esperable que la Fm. Asencio no tenga un buen comportamiento hidrogeológico como acuífero. Se define entonces a esta Fm. con comportamiento de acuitardo.

Fm. Mercedes: es posible concebir a la Fm. Mercedes como una Fm. acuífera según su litología, de manera similar a como ocurre con la Fm. Asencio. En cambio, esta definición puede presentar variaciones debido a la presencia de cemento silíceo en diferentes estratos, el cual reduciría su capacidad de transporte de agua, además de otorgarle la característica de acuitardo en diferentes estratos. Cabe la observación de que la presencia de cemento en los poros no es continua tanto vertical, como horizontalmente, por lo que el comportamiento de acuitardo estaría reducido a las zonas con presencia de cementación en los poros. En ciertas zonas esta Fm es muy productiva desde el punto de vista hidrogeológico, brindando caudales cercanos a los 100 m³/h (De los Santos *et al.*, 2017).

Fm. Guichón: de acuerdo con su litología, se define a la Fm. Guichón como una Fm. acuífera. No es posible realizar conjeturas en cuanto a su comportamiento hidrogeológico relativo, debido a que no se cuenta con información necesaria, debido a la escasa presencia de perforaciones que extraen agua de este nivel.

En resumen, todas las formaciones presentes en la zona de estudio tienen, en mayor o menor grado, capacidad para almacenar y transportar agua. También, presentan eventos de cementación con diferentes tipos de cemento (ferroso, silíceo). Sumado a esto, puede observarse que el nivel estático en las perforaciones está muchas veces ubicado por encima del contacto entre dos formaciones, cuando la subyacente presenta mayor conductividad hidráulica.

Si se toman en cuenta estas observaciones puede definirse que el sistema acuífero conformado por las diferentes formaciones mencionadas presenta la característica de semiconfinado a confinado. El confinamiento podría generarlo los niveles o zonas cementadas y/o la presencia de niveles arcillosos de las diferentes formaciones.

Desde el punto de vista hidrogeológico, el área de estudio pertenece a una zona de descarga del Sistema Acuífero Mercedes (SAM) (Figura 12). El cual es un sistema de agua subterránea regional de doble porosidad ubicado en la región oeste del Uruguay, abarcando aproximadamente 11500 km² (De los Santos *et al.*, 2017).

El SAM se desarrolla en los sedimentos cretácicos del litoral este del río Uruguay, abarcando los departamentos Colonia, Soriano, Río Negro y Paysandú. Este recurso subviene necesidades de abastecimiento a pequeñas poblaciones, a la producción ganadera, a las industrias radicadas en los perímetros de las ciudades principales y, últimamente, al riego de cierta escala. La bibliografía especializada le atribuye continuidad en la margen oeste, por los sedimentos de la formación Mariano Boedo, en la provincia de Entre Ríos, Argentina. Se trata de un acuífero con buen grado de consolidación y permeabilidad mixta, variedad litológica, espesores que pueden alcanzar o superar 150 m y formaciones de distinta capacidad geohidrológica, que se apoyan sobre el basalto o el cristalino, directamente (De los Santos *et al.*, 2017).

El SAM está conformado por tres formaciones sedimentarias diferentes (Fm. Asencio, Fm Mercedes y Fm. Guichón), de granulometría y consolidación distintas, sus cualidades hidráulicas varían mucho lateralmente y en profundidad.

A diferencia de otros acuíferos sedimentarios del Uruguay, el SAM presenta bajos caudales específicos y gran desarrollo vertical, lo que igualmente permite extracciones por pozo del orden de 100 m³/h a 150 m³/h en sus mejores expresiones.

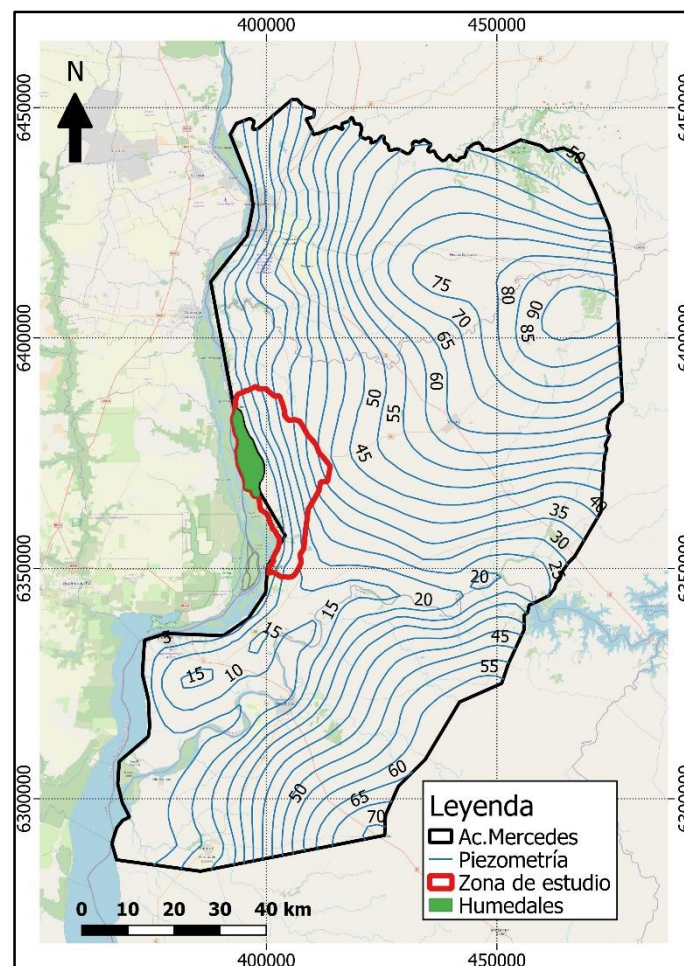


Figura 12: Límites e isopiezas del Sistema Acuífero Mercedes (De los Santos *et al.*, 2017) y delimitación de la zona de estudio.

4. Capítulo 4: Metodología

4.1. Recopilación y procesamiento de la información existente

Se realizó una revisión y recopilación de información meteorológica, piezométrica, geológica, geofísica, hidroquímica e isotópica de la zona de estudio.

Se reunió toda la información de pozos y perforaciones de la zona, consultando distintas fuentes, en dos etapas. En la primera etapa se recopiló toda la información registrada disponible. Se elevó una solicitud de información a la Dirección Nacional de Aguas para visualizar y utilizar la información de todos los pozos que se habían registrado en el área de estudio. Se utilizó la base de datos del proyecto antecedente del SAM (De los Santos *et al.*, 2017), la información de una tesis de posgrado de Facultad de Ciencias de la Udelar (Bonjour, 2013) y se consultó a la empresa estatal de abastecimiento de agua a poblaciones (OSE) para obtener información de sus perforaciones en la zona. Dado que la información de los pozos registrados era escasa e incompleta, en la segunda etapa se procedió a realizar una búsqueda de posibles perforaciones a través de imágenes satelitales y consultando a vecinos del lugar con amplio conocimiento de la zona de estudio. Una vez obtenida la información de la posible existencia de otras perforaciones, se contactó a empresas perforadoras y se consiguió una base de ubicación de perforaciones de un programa estatal llamado PRENADER que se ejecutó en la década de los 90 para brindar abastecimiento de agua a pequeños productores rurales, donde se accedió a una base de datos de perforaciones realizadas en dicho programa. Esta información fue chequeada y validada en una campaña de relevamiento en campo.

Se revisaron las distintas fuentes de información disponibles (OSE, DINAGUA, BDIMFIA, tesis de grado y posgrado anteriores, papers publicados) y no se encontraron datos isotópicos e hidroquímicos (iones mayores) antecedentes. Los datos generados en esta tesis representaron la primera caracterización hidroquímica e isotópica del sistema hidrogeológico del PNEF.

La información geológica utilizada corresponde a un trabajo anterior realizado por el equipo de investigación de la Facultad de Ingeniería al que pertenece el autor de la presente tesis. En el mismo se elaboró un mapa geológico de la zona de estudio (escala 1:40.000) a partir de antecedentes geológicos y realizando la fotointerpretación de fotografías aéreas a escala 1:40.000 del Servicio Geográfico Militar. En zonas del área de estudio donde la información fue suficiente se elaboraron algunos cortes estratigráficos. En estas tareas fue fundamental el apoyo de especialistas en geología, quienes aplicaron técnicas como la interpretación de información geofísica y de perfiles litológicos para el trazado de mapas de espesores y profundidades de las diferentes formaciones geológicas constituyentes del perfil estratigráfico.

Se elaboró una base de datos geoespacial vinculada con información de los pozos, uso de suelo, topográfica, geológica, geofísica y piezométrica (proyecto SAM) con el objeto de ubicar espacialmente la densidad y los vacíos de información.

4.2. Estudio piezométrico

El área de estudio actual representa una pequeña porción (448 km²) en comparación a los 11500 Km² que abarca el SAM, por lo que fue necesario realizar un relevamiento piezométrico con mayor detalle para conocer la interacción local del acuífero con los esteros y sus cursos de agua afluentes.

Se realizó un grillado del dominio en polígonos cuadrados de 2.5 Km de lado con el objetivo de identificar y relevar al menos un pozo en cada grilla. En total se relevaron un total de 87 pozos y 12 puntos de control en cauces superficiales. La inaccesibilidad a campos forestales, que cubren una superficie importante en el área de estudio, dejó algunos vacíos de información.

Para realizar el relevamiento piezométrico se llevó a cabo una campaña de medición de niveles estáticos, con el correspondiente georreferenciamiento con GPS diferencial de cada pozo relevado. Se conformaron dos equipos técnicos contando con el apoyo logístico del IMFIA - Facultad de Ingeniería y el SNAP a través de su sede en San Javier. La Figura 13 muestra la grilla y las perforaciones relevadas.

A los datos relevados se les realizó un análisis estadístico que consistió en:

1. Análisis exploratorio de los datos
2. Análisis estructural
3. Interpolación o predicción de la variable piezometría

El objetivo del análisis exploratorio de los datos fue caracterizar a la muestra tratando de obtener la mayor información posible sobre el comportamiento de la variable, imprescindible para realizar correctamente cualquier análisis estadístico y en particular, un análisis geoestadístico.

Para validar el análisis geoestadístico la muestra debió cumplir algunos requisitos, como ser que la muestra no se viera afectada por valores anómalos u outliers, que su distribución de probabilidad sea normal; que no existiese tendencia en los datos y que la población tuviera una distribución espacial homogénea.

El objetivo del análisis estructural radicó en identificar una función que describa el grado de correlación espacial de la variable analizada. En este caso se utilizó la función del semivariograma.

Finalmente, la interpolación de la piezometría se realizó mediante Kriging ordinario.

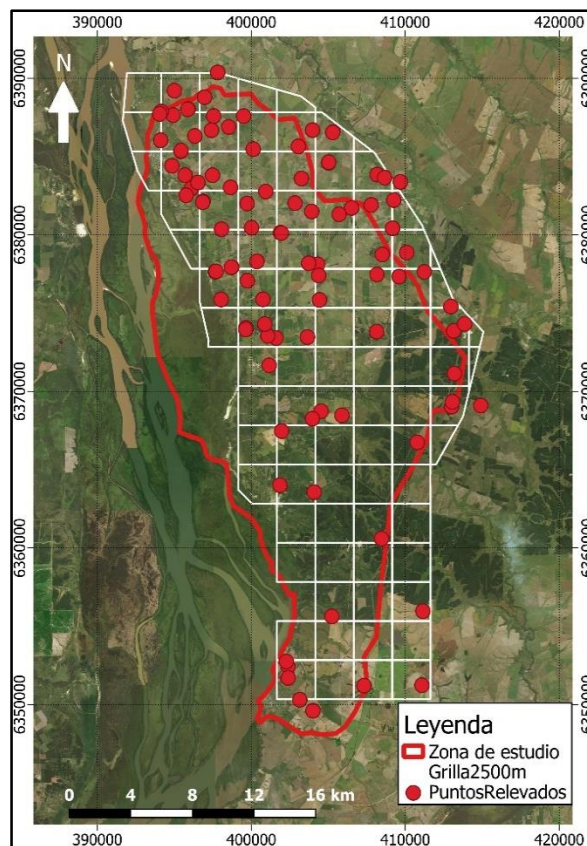


Figura 13: Perforaciones relevadas en la campaña de medición de niveles.

4.3. Muestreo hidroquímico e isotópico

En primer lugar, se determinó la red de muestreo hidroquímica e isotópica. Para ello, se utilizó la información geológica de base y la piezometría obtenida a partir de las campañas de mediciones de niveles realizadas en la etapa anterior. El diseño de la red de monitoreo buscó cubrir los objetivos planteados con el presupuesto disponible para ejecutar el trabajo.

El escaso registro de información de perfiles de pozos y la disponibilidad limitada de fondos para las campañas de hidroquímica e isotopía condicionaron la selección de puntos de muestreo. Las perforaciones se seleccionaron teniendo en cuenta aspectos básicos como su distribución geográfica respecto a las líneas de flujo, la posibilidad de acceso al sitio para recoger las muestras de agua, profundidad de captación de agua y conocimiento de perfiles de pozos.

Se seleccionó una red de muestreo de 21 puntos. Compuesta por 12 pozos de agua subterránea que captan a diferentes niveles, 5 cursos de agua, 2 lagunas semipermanentes y 2 muestras del nivel freático del humedal tomadas a 1 metro de profundidad.

La campaña de muestreo se realizó entre los días 15 y 17 de abril del año 2019. El primer día se muestrearon los pozos y cursos de agua de la región norte del área de estudio. El segundo día se ingresó embarcado por el Río Uruguay a la zona de humedales y se muestrearon las lagunas y zonas interlagunares del humedal, además se realizaron medidas de conductividad eléctrica en diferentes zonas de las lagunas y del humedal. En el tercer día se muestrearon los cursos de agua y pozos de la región sur del área de estudio. Es de destacar, que, si bien se muestreó en un período de escasas precipitaciones, en el primer día de muestreo se dio un episodio de lluvias con un acumulado de 5 mm.

En cada punto de muestreo, se extrajeron 4 muestras: una para medir alcalinidad en un laboratorio nacional, otras dos para medir aniones, metales y cationes en un laboratorio internacional (Actlabs, Canadá) y otra para determinar isótopos estables en el laboratorio del Instituto de Geología y de Costas del Cuaternario de Mar del Plata, Argentina. También se midió en cada punto la conductividad eléctrica, temperatura y pH del agua in situ. Se utilizó para esto una sonda de campo multiparamétrica Hanna Combo.

La recolección y conservación de las muestras se realizó teniendo en cuenta las especificaciones de muestreo y conservación dispuestas por los laboratorios analíticos intervinientes y por la guía de buenas prácticas para la recolección de muestras de agua subterránea publicada por DINAMA (2004). La metodología detallada de muestreo se puede ver en el Anexo 8.5.

Las muestras destinadas a medir alcalinidad se derivaron antes de las 24 horas de haberse recolectado a un laboratorio nacional. Las muestras destinadas a medir aniones, cationes y metales se enviaron al laboratorio Actlabs de Canadá, antes de los 30 días de extracción. Las muestras destinadas para el análisis de las relaciones de isótopos estables se conservaron según lo dispuesto por los técnicos del Instituto de Geología y de Costas del Cuaternario de Mar del Plata, Argentina, donde se enviaron a analizar el día 2 de mayo del 2019.

Los análisis se tercerizaron a tres laboratorios distintos. En el laboratorio LAAI de Uruguay se analizó la alcalinidad de las muestras extraídas utilizando la metodología analítica Standard Method 2320 B, 22 nd ed. 2012.

En el laboratorio Actlabs de Ontario, mediante ICP-MS (Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo) se determinaron 67 elementos (Na, K, Ca, Mg, Li, Be, Al, SiO₂, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi, Th y U). Por cromatografía de iones se determinó el contenido en F, Cl, NO₂, Br, NO₃, PO₄ y SO₄ disueltos. Cuando se superaron los límites superiores de detección por ICP-MS se analizaron por ICP-OES (Espectroscopía de emisión óptica de Plasma Acoplamiento Inductivo), que permite determinaciones en soluciones con mayor concentración iónica.

En el laboratorio argentino del Instituto de Geología y de Costas del Cuaternario de Mar del Plata, se analizaron los contenidos de oxígeno 18 y de deuterio de las muestras enviadas, utilizando espectroscopia láser con una precisión de 0,15 ‰ para δ¹⁸O y de 1,0 ‰ para δ²H.

Una vez obtenidos los resultados de laboratorio, se realizó el balance iónico de cada muestra con el fin de determinar la calidad de estos.

El agua es eléctricamente neutra, por lo tanto, la suma de los cationes expresados en meq/L debe ser igual a la suma de los aniones expresados como meq/L.

Como mecanismo de control de calidad de los análisis se estimó el porcentaje de error en el balance de carga iónica para cada muestra, en función de la siguiente expresión:

$$error = \frac{\sum Cationes - \sum Aniones}{\sum Cationes + \sum Aniones} * 100 \quad (14)$$

Donde las concentraciones están en meq/L o unidad proporcional equivalente.

4.4. Estudio isotópico

Para la determinación del origen del agua, se utilizaron las relaciones de isótopos estables ¹⁸O y ²H de las diferentes muestras. Así, se graficaron los valores de deuterio respecto a los valores de oxígeno 18 de todas las muestras junto a la línea meteórica de la ciudad de Buenos Aires (Dapeña y Panarello, 2004), la línea meteórica de Montevideo y la línea meteórica mundial (GMWL).

La línea meteórica de Montevideo se construyó a partir de la base de datos GNIP de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés) donde se cuenta con información de relación de ¹⁸O y ²H para agua de lluvia en la localidad de Montevideo. Los datos registrados disponibles con paso mensual van desde enero del 2011 hasta diciembre del 2016. Con esta información y con la información del volumen de precipitación mensual se construyó la línea meteórica local de Montevideo, utilizando el método de pesos ponderados de Hughes & Crawford (2012).

4.5. Estudio hidrogeoquímico

Se utilizaron diversas herramientas de análisis estadístico, análisis gráfico y análisis espacial de datos fisicoquímicos para analizar la información hidrogeoquímica obtenida.

En primer lugar, las muestras se dividieron en tres grupos según su procedencia: aguas subterráneas (12), aguas superficiales (5) y aguas del humedal (4) y se calcularon los estadísticos básicos de cada grupo: valor máximo, valor mínimo, valor promedio y desviación estándar para los iones mayoritarios, pH, temperatura y conductividad eléctrica. El análisis exploratorio de los datos se continuó con el armado de una matriz de correlación entre los principales componentes fisicoquímicos: pH, conductividad eléctrica, temperatura e iones mayoritarios.

Para profundizar en el estudio se realizó un análisis de cluster, dividiendo los puntos de muestreo de agua en un número finito de grupos con composición hidrogeoquímica similar. El análisis de cluster se realizó utilizando el método de Ward (Ward, 1963). Para ello, se programó el algoritmo en un script ejecutado por el software estadístico R. En adición, se utilizó el programa de código abierto PSPP para ejecutar un análisis

de componentes principales (ACP) con los iones mayoritarios de las muestras de agua subterránea.

Se utilizaron diagramas para mejorar la comprensión de la composición iónica del agua, clasificar los tipos de agua e intuir procesos hidrogeoquímicos (Milán, 2015).

Se graficaron los diagramas bidimensionales que se consideraron más importantes, en función de las correlaciones observadas en el análisis estadístico de los datos.

Como parte del análisis exploratorio de los datos también se mapearon los valores de pH, CE y concentraciones de iones mayoritarios y algunos elementos traza del agua subterránea, utilizando una interpolación simple mediante kriging en QGIS.

Se calcularon los parámetros (A-F) y se graficaron los diagramas D'Amore (D'Amore *et al.*, 1953).

Para el análisis de las facies hidroquímicas del agua se utilizó el programa Diagrammes (Simler, 2013) y se realizaron los diagramas de Piper (Piper, 1944), Schoeller (Schoeller, 1962), y Stiff (1951).

Como último paso se graficaron los diagramas de Gibbs (Gibbs, 1970) y de Mifflin (Mifflin, 1968), herramientas útiles para separar las diferentes componentes de un sistema de flujo.

Para identificar los procesos hidrogeoquímicos, además del uso de algunos diagramas bidimensionales, se utilizaron otras técnicas de análisis como:

1. Relaciones iónicas molares:

- $(Ca/Na) \text{ vs } (HCO_3/Na)$ (15)

- $(Na + K - Cl) / (Ca + Mg - SO_4) \text{ vs } (HCO_3/SiO_2)$. (16)

2. Determinación de la presión parcial de dióxido de carbono (pCO_2).

3. Índices de saturación.

4. Índices Cloro-Alcalinos (CAI).

A su vez se utilizó un análisis de mezclas de miembros extremos (EMMA) y el código MIX elaborado por Carrera *et al.*, (2004) para calcular las relaciones de mezcla explicando la incertidumbre en la composición de los miembros extremos y muestras mixtas. La selección de los miembros extremos fue el primer paso para el cálculo de las mezclas. Estos se determinaron haciendo uso de diagramas bidimensionales donde se relacionaron elementos conservativos.

4.6. Modelo conceptual

El modelo conceptual se determinó haciendo uso y combinando toda la información disponible y generada para este trabajo. Se representaron en forma gráfica y simplificada los elementos más importantes del sistema físico y su comportamiento, basándose en toda la información disponible (geología, hidrología, hidrogeoquímica, isotopía e hidrogeología) recopilada y/o generada en la investigación.

5. Resultados y Discusión

5.1. Banco de datos de perforaciones

Las perforaciones registradas con información litológica e hidráulica se limitan a las zonas cercanas a los centros poblados (San Javier y Nuevo Berlín), existiendo vacíos de información registrada en la parte central de la zona de estudio.

En la Figura 14, se muestra la ubicación de todas las perforaciones registradas en la zona de estudio (117). De todas ellas, 67 pertenecen a bases de datos antecedentes con perfiles litológicos confiables. Mientras que las 50 restantes no estaban identificadas y se registraron en recorridas de campo realizadas en el presente trabajo. En solamente 12 de estas 50 perforaciones se tienen perfiles litológicos confiables. La información disponible de perforaciones se encuentra concentrada en la zona de San Javier (Figura 14).

Los perfiles se distribuyen según la fuente, 15 sitios aportados por el banco de datos del IMFIA (BDIMFIA), 16 sitios por la Dirección Nacional del Agua (DINAGUA), 27 sitios aportados por una tesis de posgrado de Facultad de Ciencias de la UdelaR (Bonjour, 2013), 4 perforaciones de las Obras Sanitarias del Estado (OSE) y 17 perfiles aportados por el Proyecto de Producción Responsable (PPR) del Ministerio de ganadería Agricultura y Pesca (MGAP).

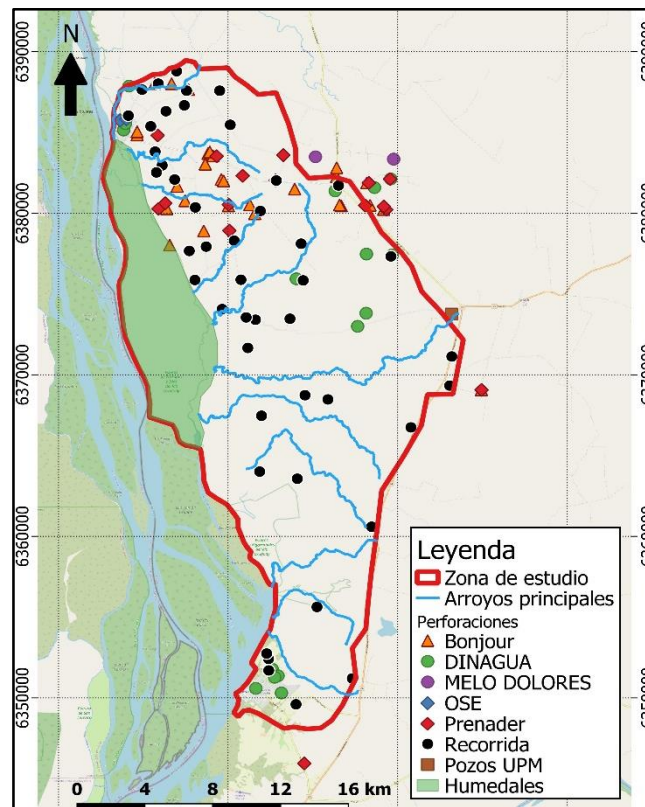


Figura 14: Banco de datos de las perforaciones con perfil litológico.

5.2. Piezometría del PNEF

A nivel regional se cuenta con un mapa piezométrico del Sistema Acuífero Mercedes (SAM) (De los Santos *et al.*, 2017) desarrollado en el año 2016 por el IMFIA. La piezometría del SAM (Figura 12) muestra que las áreas de recarga están ubicadas al noreste y sudeste, y las descargas se producen hacia los cauces superficiales como: Río Uruguay, Río Negro, Arroyo Negro y Arroyo Grande, entre los más importantes. La escala del trabajo anterior no permite determinar el comportamiento piezométrico local de la zona de estudio (PNEF), pero si permite establecer que esta se ubica sobre una zona de descarga regional del SAM.

En base a la información obtenida en las campañas de medición de niveles de campo se corrigieron los datos de pozos que mostraban efectos de bombeo en momentos previos a medir y se modificaron los valores de algunos pocos puntos que generaban distorsiones irreales en las curvas piezométricas.

Inicialmente se contaba con 99 datos, de los cuales se eliminaron aquellos puntos con incidencia de bombeo y valores atípicos, quedando la muestra en 69 datos.

Del análisis exploratorio de los datos de niveles piezométricos se observó que presentaban tendencia espacial en la dirección Este - Oeste. Para eliminar la tendencia se ajusta la media (deriva) utilizando un polinomio de primer orden y posteriormente se trabaja con los datos residuales, los cuales, a diferencia de los datos originales, presentan una distribución semejante a la normal (Figura 15).

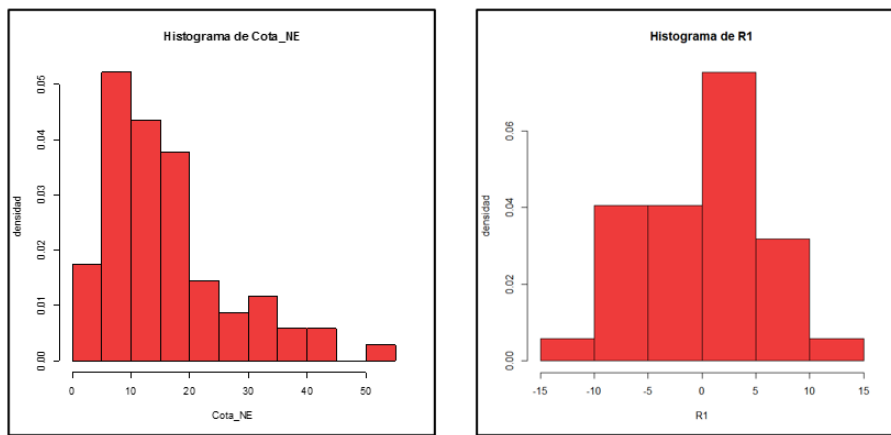


Figura 15: Histograma de datos de nivel piezométrico estático originales (izquierda) e histograma de los residuales de nivel estático eliminando la tendencia (derecha).

Los datos residuales se ajustaron a un modelo esférico de semivariograma teórico a semivariograma experimental (Figura 16). La Tabla 4 presenta los parámetros del semivariograma teórico ajustado.

Tabla 4: Parámetros del semivariograma teórico ajustado.

Umbral (m²)	37.9
Nugget (m²)	4.2
Rango (m)	15973

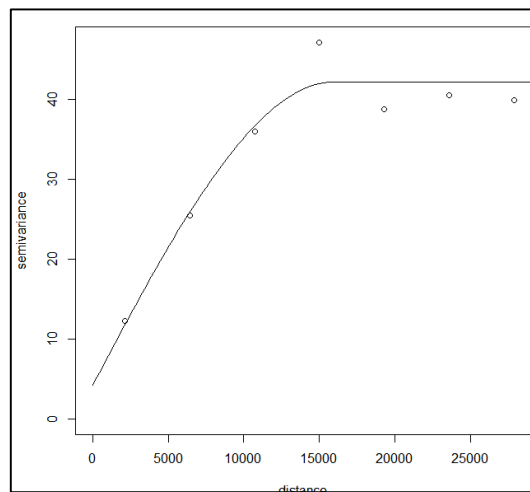


Figura 16: Semivariograma real y ajuste teórico mediante semivariograma esférico.

En la Figura 17 se muestra el mapa piezométrico de isolíneas cada 5 m que se obtuvo para la zona de estudio.

Como resultado del mapa piezométrico se definió la existencia de un flujo con dirección E-W en todo el sistema, con valores piezométricos que van desde los 50 m al E hasta 0 m en las cercanías del río Uruguay (W). Sumado a lo anterior, se observa la interacción con los cursos de agua superficial menores, los cuales en su mayoría oficiarán, al igual que el río Uruguay, de zonas de descarga del acuífero.

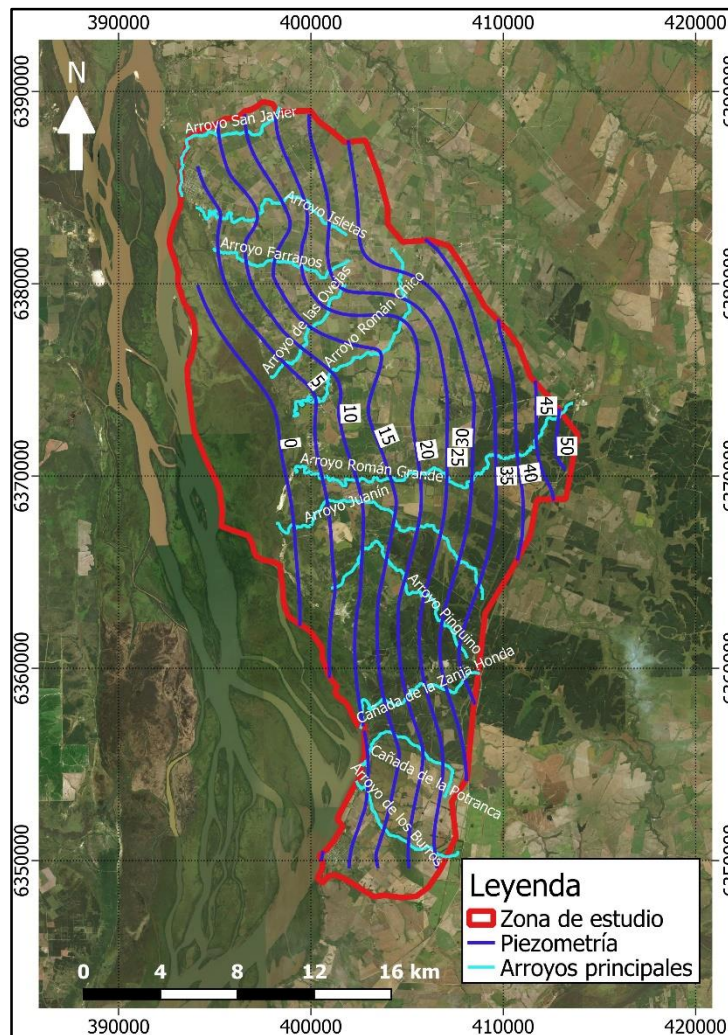


Figura 17: Piezometría final del PNEF.

Un resultado notable desde el punto de vista piezométrico es la uniformidad de los niveles medidos en cada zona a pesar de que en el sistema hay pozos en zonas donde el acuífero parece ser confinado, otros en las que el sistema funciona como acuífero libre y que captan de distintas formaciones geológicas. Lo anterior no afecta a la piezometría del sistema. Esto implica que el flujo subterráneo tiene una predominancia en su componente horizontal pero también presenta flujo vertical, variable según la geología local en cada zona del sistema. En este sentido, podríamos definir que casi todo el sistema funciona como un acuífero libre a semiconfinado con grados mayores o menores de confinamiento en función de la litología de cada zona.

5.3. Pozos muestreados y ubicación

La red de muestreo se conformó con 21 puntos. De los cuales 12 son pozos de agua subterránea que captan a diferentes niveles, 5 son cursos de agua menores, 2 lagunas semipermanentes y 2 muestras del nivel freático tomadas a 1 metro de profundidad en la zona de humedales. En la Figura 18 se muestra la localización y el tipo de fuente de agua muestreada y en la Figura 19 se observan los perfiles litológicos de los pozos de agua subterránea muestreados.

Los puntos seleccionados se ubicaron en la zona norte y centro de la cuenca hidrográfica superficial que determina el área de estudio. Esto debido a que es la zona donde se observa mayor continuidad del humedal y además donde fue posible acceder a perforaciones de agua subterránea. En la zona sur de la cuenca las perforaciones se concentran solamente alrededor de la localidad de Nuevo Berlín.

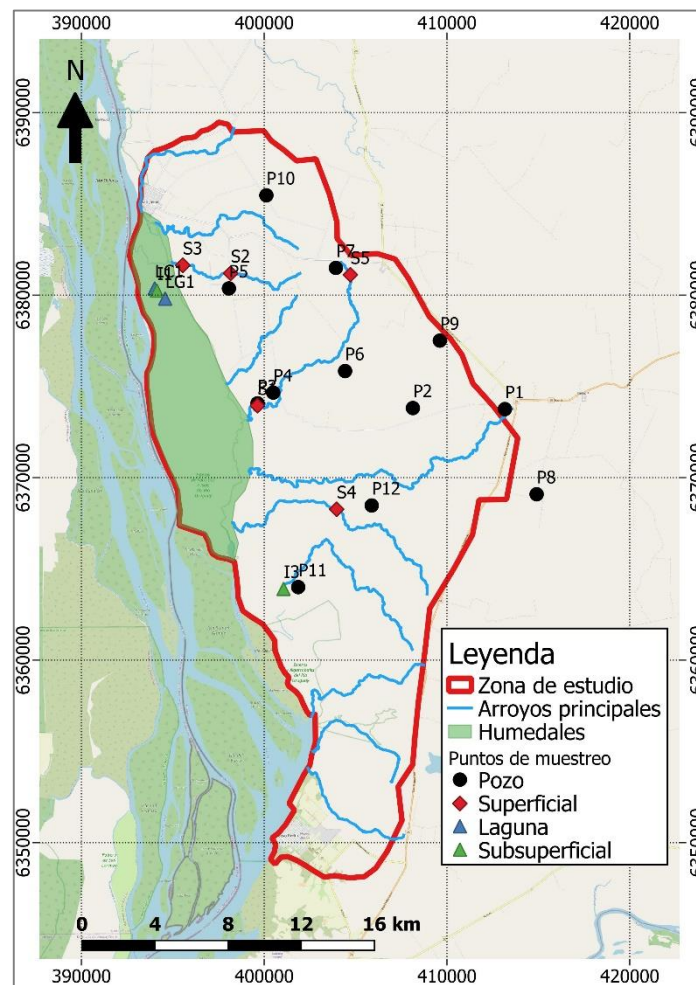


Figura 18. Puntos muestreados para hidroquímica e isotopía en la zona de estudio

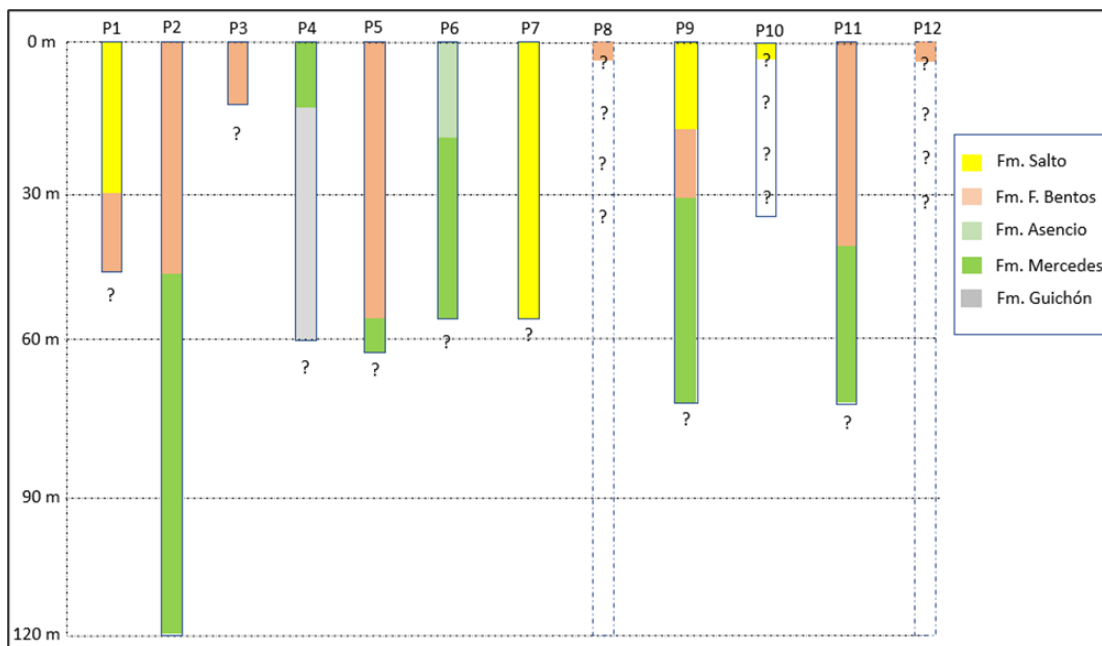


Figura 19: Perfiles litológicos de los pozos de agua subterránea muestreados.

En la Tabla 13 del Anexo se muestra la nomenclatura, localización, tipo y momento de muestreo de cada uno de los puntos que conformaron la red.

Los puntos LC1 y LG1 corresponden a las lagunas semipermanentes que se forman en las cercanías de la localidad de San Javier. El punto I1 corresponde al agua muestreada en la zona del humedal entre ambas lagunas (LC1 y LG1). El nivel freático en dicha zona se ubicó a aproximadamente 80 cm de profundidad desde el terreno.

El punto I3 corresponde a agua tomada en superficie cubierta por densa vegetación en la zona sur del humedal. Este punto se localizó cerca del pozo P11, el cual resultó ser surgente desde el punto de vista hidráulico.

5.4. Parámetros físico-químicos

Los parámetros físico-químicos: temperatura, pH, CE, iones mayores (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , K^+ y NO_3^-) y los elementos menores y trazas que se consideraron más importantes, correspondientes a las 15 muestras de agua del PNEF se presentan en la Tabla 5 y en la Tabla 6 respectivamente.

Tabla 5: Valores de pH, T, CE e iones mayoritarios.

Muestra	pH	T (°C)	CE (us/cm)	Alcalinidad (mg/L CaCO_3)	HCO_3 (mg/L)	NO_3 (mg/L)	Cl (mg/L)	SO_4 (mg/L)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
P1	6.3	19.1	285	122.3	149.2	9.2	7.8	16.7	27.8	3.4	4.7	27.1
P2	7.1	20.1	453	216.5	264.1	5.9	6.1	17.3	50.7	2.9	4.6	47.1
P3	6.3	20.8	656	254.6	310.6	30.5	22.9	30.9	45.6	11.2	11.1	63.1
P4	7	19.7	865	318.8	388.9	1.2	29.2	110.0	115.0	5.2	10.1	66.2
P5	6.7	19.3	790	399.0	486.8	22.1	9.1	9.0	17.1	17.1	36.5	97.4
P6	7.2	19.9	728	282.7	344.9	24.4	10.9	24.7	100.0	4.1	7.7	61.6
P7	5.6	20	106	38.1	46.5	16.6	3.6	5.3	3.6	9.6	1.7	8.6
P8	7.3	19.7	495	254.6	310.6	0.1	4.2	20.1	71.2	2.6	4.1	41.2
P9	7.1	19.5	600	189.0	230.5	14.3	8.8	85.7	64.6	3.9	7.3	58.8
P10	6.6	19.6	535	270.7	330.3	13.0	6.1	7.6	25.8	5.7	11.5	73.5
P11	7.2	19.5	560	302.8	369.4	4.7	5.4	17.1	84.0	3.6	5.3	43.0

P12	7.3	22	674	334.8	408.5	8.2	7.5	17.6	100.0	3.0	6.1	46.2
S1	7.6	17.7	604	320.8	391.4	2.9	4.7	17.6	49.6	5.1	11.4	74.1
S2	7.4	18.5	480	266.7	325.4	0.1	3.0	5.2	28.1	8.1	8.6	66.5
S3	7.1	17.7	595	336.8	410.9	8.2	6.1	10.8	37.7	5.7	11.5	80.8
S4	7.2	16.9	585	381.0	464.8	7.4	6.4	11.4	71.8	5.2	8.7	55.4
S5	7	22.3	72	46.1	56.2	0.3	3.1	0.2	4.0	5.5	1.9	5.8
LG1	8.2	17.3	80	66.2	80.8	0.0	0.5	0.1	3.3	0.7	2.7	10.0
LC1	7.5	20.2	77	80.2	97.8	0.0	0.6	0.1	2.4	0.6	2.7	9.4
I1	6.3	22	318	326.8	398.7	0.1	15.0	8.1	24.2	0.6	34.6	66.0
I3	6.6	20	138	104.3	127.2	0.2	2.6	0.2	16.1	3.0	3.1	13.6

Tabla 6: Concentraciones de algunos elementos menores y trazas.

Muestra	Al (ug/L)	Mn (ug/L)	Sr (ug/L)	Ba (ug/L)	Fe (ug/L)	As (ug/L)	F (mg/L)	SiO2 (mg/L)	Br (ug/L)	U (ug/L)	Li (ug/L)
P1	4.0	0.3	232.0	250.0	20.0	6.9	0.2	55.0	0.10	1.79	8.0
P2	4.0	0.2	302.0	109.0	20.0	20.3	0.4	80.4	0.06	5.12	13.0
P3	4.0	3.1	494.0	225.0	20.0	17.5	0.2	91.6	0.13	2.99	23.0
P4	8.0	0.8	485.0	31.1	20.0	26.2	0.2	89.6	0.11	8.88	24.0
P5	6.0	3.6	1410.0	575.0	20.0	25.9	0.6	107.8	0.12	6.97	38.0
P6	7.0	0.3	409.0	163.0	20.0	23.5	0.4	84.5	0.12	8.35	20.0
P7	569.0	47.2	62.2	221.0	1720.0	3.2	0.0	52.2	0.03	0.47	5.0
P8	4.0	1.5	276.0	107.0	20.0	21.5	0.2	79.6	0.06	2.81	15.0
P9	15.0	3.7	403.0	50.0	20.0	23.2	0.7	77.0	0.06	4.91	14.0
P10	4.0	0.2	618.0	488.0	20.0	18.3	0.5	89.9	0.14	5.17	21.0
P11	4.0	0.4	262.0	109.0	20.0	13.0	0.3	72.3	0.06	6.75	13.0
P12	4.0	2.4	353.0	142.0	100.0	20.6	0.4	84.7	0.08	8.16	19.0
S1	9.0	18.3	651.0	221.0	20.0	22.2	0.5	73.2	0.06	9.13	22.0
S2	8.0	24.4	461.0	292.0	30.0	6.4	0.3	58.2	0.06	5.60	12.0
S3	6.0	14.2	697.0	325.0	20.0	22.4	0.4	80.0	0.08	5.78	22.0
S4	14.0	13.7	475.0	187.0	20.0	18.5	0.4	80.2	0.06	7.24	18.0
S5	161.0	33.0	54.8	222.0	720.0	1.6	0.1	9.6	0.04	0.07	2.0
LG1	22.0	13.4	58.2	21.3	150.0	0.9	0.1	9.0	0.03	0.05	2.0
LC1	24.0	42.0	54.1	21.7	170.0	0.9	0.1	15.4	0.03	0.04	1.0
I1	336.0	62.9	424.0	319.0	340.0	0.5	0.4	64.8	0.06	1.62	2.0
I3	438.0	135.0	118.0	526.0	550.0	2.3	0.1	16.5	0.03	1.08	4.0

5.4.1. Balance iónico

Una vez obtenidos los resultados de laboratorio se determinó el balance iónico de cada muestra con el fin de determinar la calidad de estos. Los resultados del balance iónico se expresan en la Tabla 8.

De modo general, la literatura considera como aceptables a aquellos análisis con errores comprendidos entre el rango $\pm 5\%$. El balance iónico en 14 de los 21 puntos muestreados posee errores en este entorno. No obstante, Custodio y Llamas (1983) afirman que los rangos de error para aceptar o no el análisis de una muestra de agua,

dependen del valor de conductividad eléctrica. Este enfoque parece ser el más adecuado para este estudio ya que existe una correlación directa entre el porcentaje de error del balance iónico y la conductividad de las muestras analizadas. En la Tabla 7 se muestra el error aceptable según el valor de conductividad eléctrica.

Tabla 7 : Error aceptable en balance iónico según la conductividad eléctrica (Custodio y Llamas, 1983).

Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	50	200	500	2000	> 2000
Error aceptable (%)	± 30	± 10	± 8	± 4	± 4

Tabla 8: Valores de CE y del Balance iónico (% error).

Muestra	Tipo	CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	% error
P1	Pozo	285	-1.9
P2	Pozo	453	0.6
P3	Pozo	656	-3.8
P4	Pozo	865	-1.1
P5	Pozo	790	1.8
P6	Pozo	728	8.7
P7	Pozo	106	-8.7
P8	Pozo	495	-0.5
P9	Pozo	600	3.1
P10	Pozo	535	-0.4
P11	Pozo	560	-2.3
P12	Pozo	674	-1.1
S1	Superficial	604	-0.1
S2	Superficial	480	-0.4
S3	Superficial	595	-3.4
S4	Superficial	585	-9.3
S5	Superficial	72	-12.4
LG1	Laguna	80	-20.1
LC1	Laguna	77	-32.8
I1	Humedal	318	0.9
I3	Humedal	138	-10.7

Al considerar el error aceptable en función de la conductividad eléctrica de las muestras, el balance iónico en 19 de los 21 puntos muestreados fue aceptable, pues se obtuvieron errores comprendidos dentro de los rangos de aceptabilidad postulados por Custodio y Llamas (1983). Esto se muestra en la Figura 20.

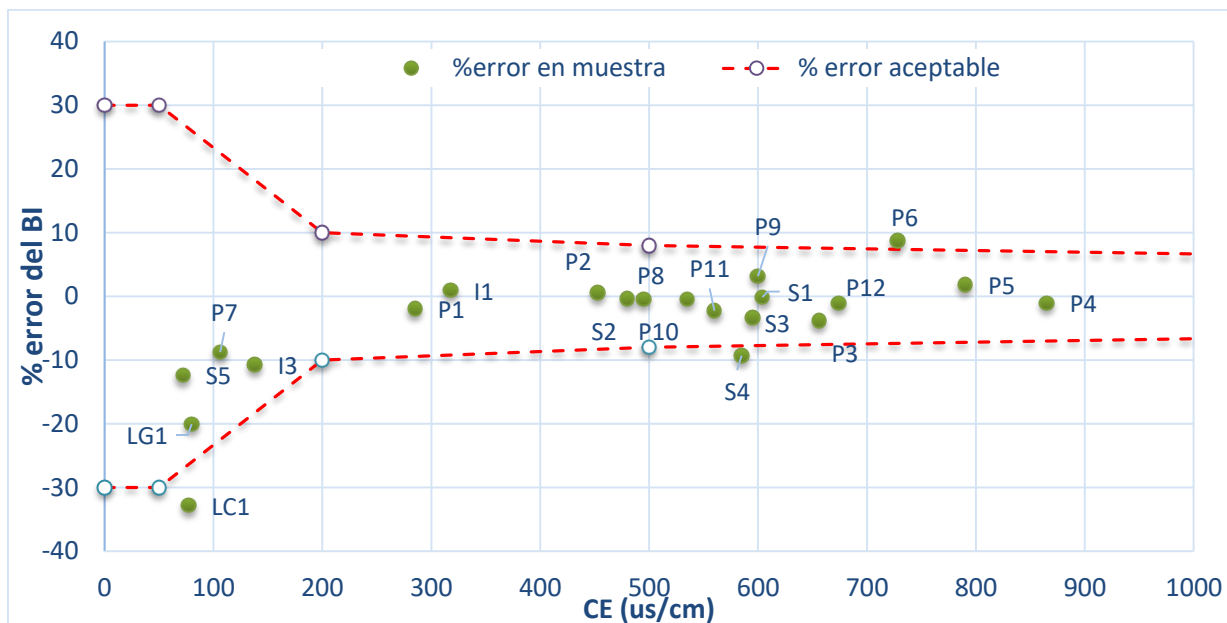


Figura 20: Gráfico de CE vs %error del balance iónico.

Las muestras con menores valores de conductividad eléctrica (S5, LG1, LC1, I3) correspondientes a un curso de agua, a las dos lagunas, y a un punto dentro del humedal, reportaron valores altos en el porcentaje de error del balance iónico. Las conductividades en estas aguas son todas menores a 138 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Todos estos desbalances iónicos son negativos. Por lo que, la suma de aniones es mayor a la suma de cationes. Dichas muestras al ser de agua superficial presentaban contenidos elevados de sedimentos y coloides. Esto puede afectar los errores del balance iónico como informaron Knights y Stenner (1999), donde encontraron que la presencia de sedimentos y/o coloides en las muestras producen un imbalance de iones.

Otras posibilidades que generen un imbalance iónico pueden ser cambios químicos causados por cambios en la presión parcial del gas dióxido de carbono (CO_2) y por cambios en la temperatura de la muestra de agua.

Asimismo, el pH de una muestra de agua puede disminuir por oxidación de hierro disuelto (Hem, 1985) y esto afectar al balance iónico.

5.4.2. Temperatura

El rango de temperaturas de todas las muestras osciló entre 16.9 y 22.3 $^{\circ}\text{C}$. Lo cual refleja un sistema de flujo sin influencia de procesos geotérmicos. Muchos de los pozos muestreados son someros. Las mayores temperaturas se dieron en el curso de agua S5 y en el punto del humedal I1. El punto S5 corresponde al punto de inicio del drenaje de una cañada afluente al Arroyo Román Chico, donde el caudal era relativamente bajo y presumiblemente se trataba de agua de escorrentía superficial. La cual fue muestreada al mediodía, en un día de verano, cuando las temperaturas del agua se ven afectadas por las condiciones climáticas.

5.4.3. pH

El rango de pH de las 21 muestras analizadas oscila entre 5.6 y 8.2, el promedio del valor del pH del total de las muestras es de 7.0. Se pueden observar ciertas diferencias de pH entre grupos de agua según la fuente (Figura 21).

En las aguas de los cursos superficiales los valores de pH oscilan entre 7.0 y 7.6 con una media de 7.3 y una desviación estándar de 0.2. Las aguas de las lagunas semipermanentes presentan los valores de pH más elevados, LC1 tiene un pH de 7.5 y LG1 de 8.2. El agua de los humedales presenta valores bajos de pH, I1 de 6.3 e I3

de 6.6. Esto posiblemente asociado a procesos de descomposición de materia orgánica vegetal en el humedal. En las aguas subterráneas los valores de pH oscilan entre 5.6 y 7.3 con una media de 6.8 y una desviación estándar de 0.5.

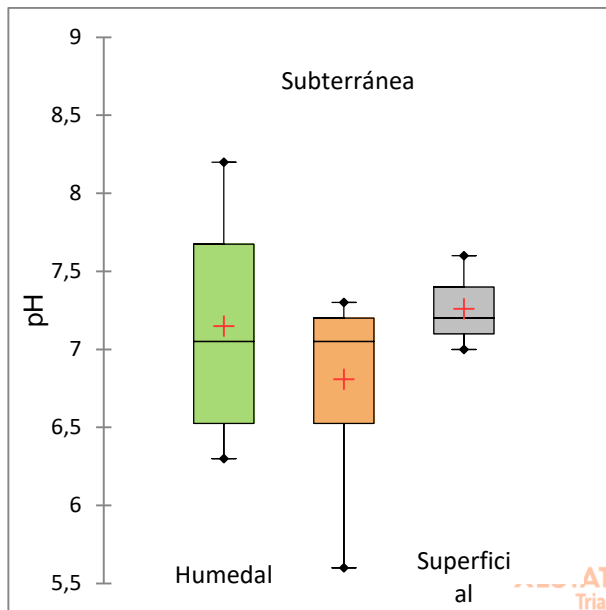


Figura 21: Diagramas boxplot de pH según la fuente de agua

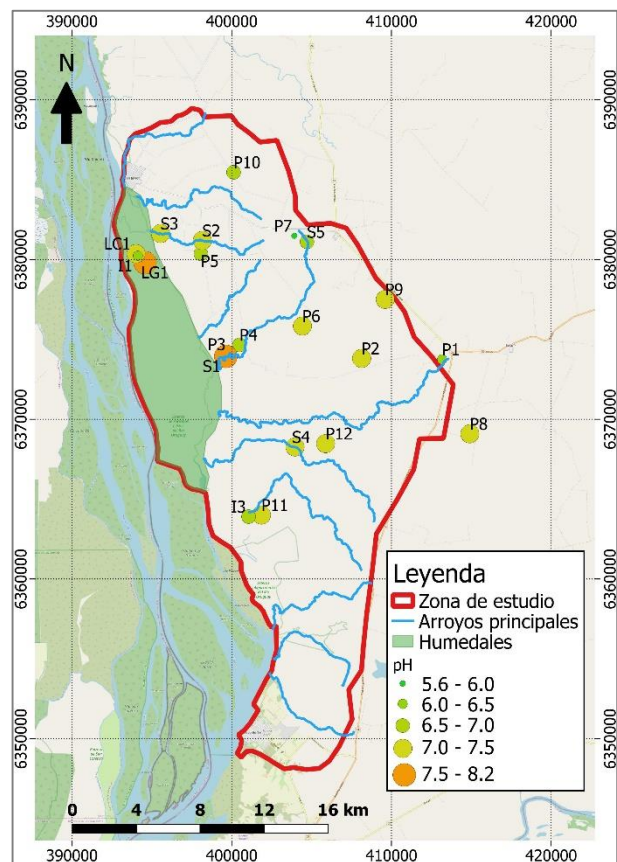


Figura 22: Valores de pH en los puntos muestreados.

En la Figura 22 se muestran los valores de pH medidos en el sistema. Se destaca el valor de pH del pozo P7 (5.6). En sistemas de flujo subterráneo, el pH ácido es característico de zonas de recarga, donde el CO_2 atmosférico se disuelve con el agua de lluvia para formar ácido carbónico (H_2CO_3), alcanzando un pH de poco menos de 6 (Hounslow, 1995). El pozo P7 tiene una profundidad de 40 m y su perfil geológico corresponde a arenas medias de la Fm. Salto que llegan a aflorar en superficie. El bajo valor de pH podría asociarse a agua de lluvia de reciente infiltración local y probablemente pueda existir un porcentaje de esta agua que se infiltre directamente por entre el espacio anular del pozo y la tubería. Esto debería evaluarse en campo en función de las características constructivas del pozo.

La mayoría de las muestras de agua subterránea presentan valores de pH neutro. Lo cual tiene relación con ambientes carbonatados que amortiguan la acidez creada por el H_2CO_3 ; los silicatos también ayudan a amortiguar la acidez al someterse a procesos de alteración (Appelo y Postma, 2005; Clark, 2015).

5.4.4. Conductividad eléctrica

La CE presenta valores que varían entre 72 y 865 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Se observan ciertas diferencias de CE entre grupos de agua según la fuente (Figura 23). En la Figura 24 se presenta un mapa con los valores de CE para cada punto muestreado. Con estos valores se confeccionó un mapa de isolíneas de CE en la zona de estudio (Figura 25).

En las aguas subterráneas los valores de CE oscilan entre 106 y 865 $\mu\text{s}/\text{cm}$ con una media de 562 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y una desviación estándar de 203 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Los pozos P7 y P1 son

los que tienen menores valores de CE, 106 y 285 $\mu\text{s}/\text{cm}$ respectivamente. Ambos pozos tienen una gran influencia de la Fm. Salto que presenta minerales poco reactivos (Tabla 12) que no favorecen la disolución de elementos en las aguas subterráneas. Esto podría explicar los bajos valores de CE y pH comparados con el resto de las aguas de la zona.

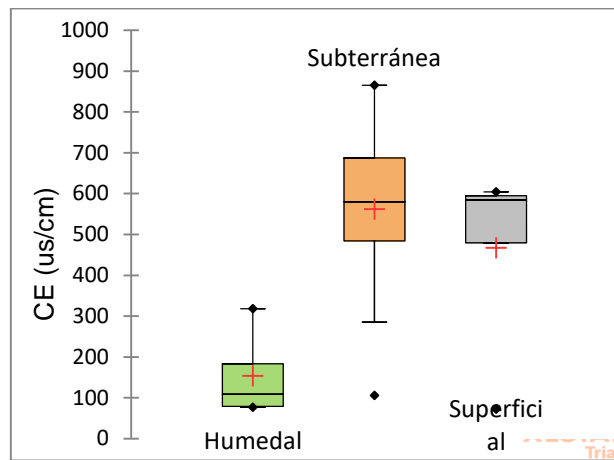


Figura 23: Diagramas boxplot de CE según la fuente de agua

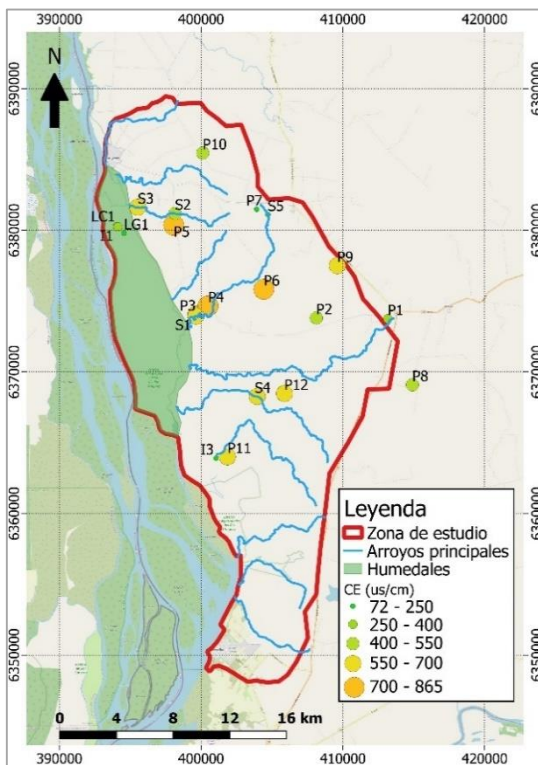


Figura 24: Conductividad eléctrica de las muestras.

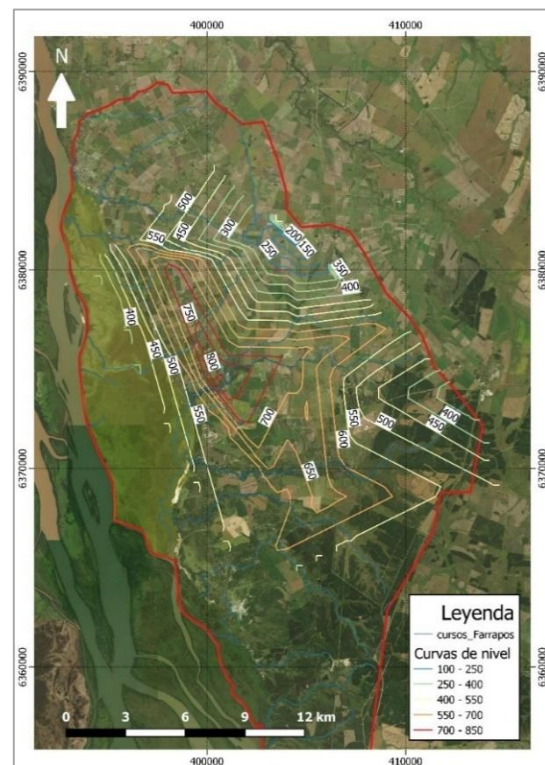


Figura 25: Isolíneas de CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$).

Los pozos que captan de las Fms Fray Bentos, Asencio y Mercedes (P2, P3, P4, P5, P6, P8, P9, P11 y P12) presentan valores de CE más elevados que oscilan entre 450 y 790 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y valores de pH neutros, indicando la influencia del ambiente carbonatado o la influencia de silicatos. El pozo P4 es el que presenta el valor de CE más elevado (895 $\mu\text{s}/\text{cm}$), este se ubica en una zona de afloramiento de la Fm. Mercedes y posiblemente también capte agua de la Fm. Guichón.

En las aguas de los cursos superficiales los valores de CE oscilan entre 72 y 604 $\mu\text{s}/\text{cm}$ con una media de 467 $\mu\text{s}/\text{cm}$ y una desviación estándar de 203 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Los

cursos de agua y sus afluentes muestreados fueron: Arroyo Román Chico (S1 y S5), Arroyo Farrapos (S2 y S3) y Arroyo Junín (S4).

En general se observa que la CE en los cursos de agua tiende a parecerse a la CE de las aguas subterráneas de la zona y aumenta en los arroyos Román Chico y Farrapos conforme nos vamos moviendo hacia aguas abajo (en dirección del flujo).

En la cabecera de cuenca del Arroyo Román Chico (S5) la CE tiene un valor de 72 $\mu\text{s/cm}$ y cerca de su desembocadura (S1) la CE presenta un valor de 604 $\mu\text{s/cm}$, similar a la del agua subterránea en P3 (656 $\mu\text{s/cm}$), que se ubica a unos 150 m del sitio muestreado.

En el arroyo Farrapos la CE en el punto S2 (tramo medio) es de 480 $\mu\text{s/cm}$, hacia aguas abajo en el punto S3 la CE presenta un valor de 595 $\mu\text{s/cm}$. Aquí también se observa una tendencia de aumento de la CE en el sentido del flujo.

El aumento de la CE a lo largo del flujo de los cursos superficiales podría deberse a la descarga de agua subterránea a lo largo del mismo.

Las aguas de las lagunas semipermanentes presentan los valores de CE más bajos de la zona, LC1 presenta un valor de 77 $\mu\text{s/cm}$ y LG1 de 80 $\mu\text{s/cm}$.

El agua de los humedales presenta valores de CE más elevados que los de las lagunas, pero un poco menores que los valores de agua subterránea de la zona. I1 presenta un valor de CE de 318 $\mu\text{s/cm}$ e I3 de 138 $\mu\text{s/cm}$. El valor de I1 se aproxima a los valores de CE del agua subterránea.

5.5. Iones mayoritarios

5.5.1. Calcio y Magnesio

El rango de concentraciones del ion Ca^{2+} de las 21 muestras analizadas oscila entre 5.8 y 97.4 mg/L. Las concentraciones de ion Mg^{2+} varía entre 1.9 y 36.5 mg/L. Se pueden observar diferencias apreciables de concentración de Ca^{2+} entre grupos de agua según la fuente. En cambio, no se observan grandes diferencias estadísticas entre los valores del ion Mg^{2+} según la fuente de procedencia de la muestra (Figura 26).

Las aguas subterráneas muestran una distribución simétrica de las concentraciones del ion Ca^{2+} con valores límites que se ubican entre 8.6 y 97.4 mg/L con una media de 53.0 mg/L. El valor mínimo se encuentra en el pozo P7 y el valor máximo en P5.

Las aguas superficiales de los arroyos de la cuenca muestran concentraciones del ion Ca^{2+} con valores y evolución similares a las del agua subterránea, cuyos límites se ubican entre 5.8 y 80.8 mg/L con una media de 56.5 mg/L. El valor mínimo se encuentra en S5 (cabecera de cuenca) y el valor máximo en S3 (punto más aguas abajo del arroyo Farrapos), observándose un incremento a en el sentido del flujo.

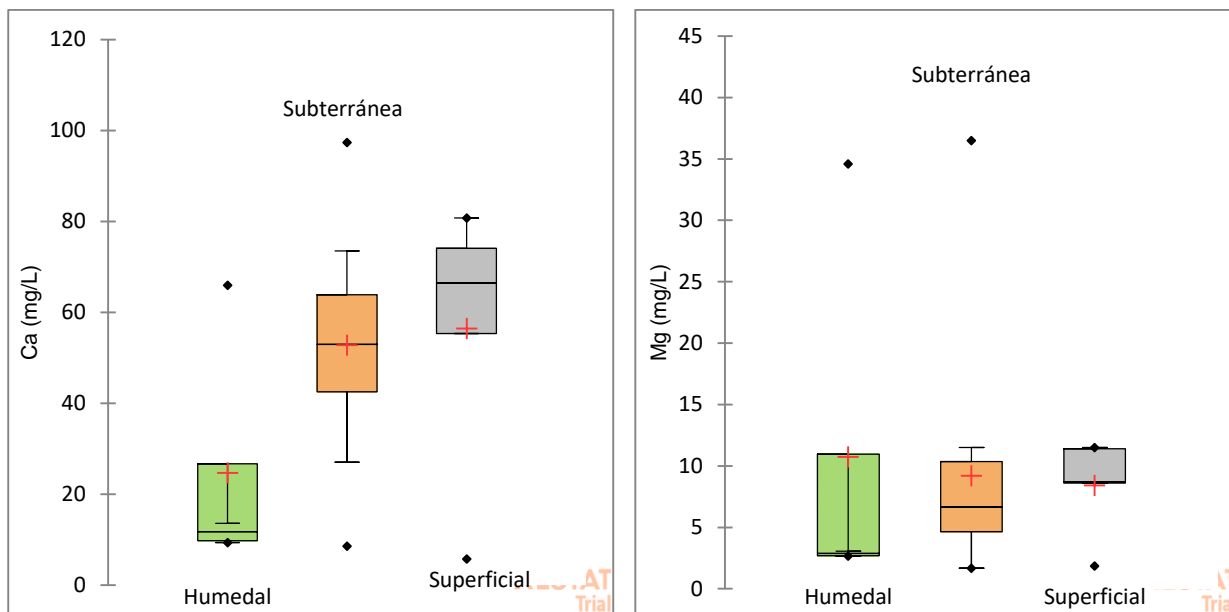


Figura 26: Diagramas boxplot para concentraciones de Ca y Mg según la fuente de agua.

En la (Figura 27) se muestra la distribución de las isolíneas de concentración del ion Ca^{2+} en el sistema de flujo. Se observa una evolución de los valores de concentración en el sentido del flujo con valores máximos en los pozos P5 y P4. En el humedal los valores de concentración de calcio decrecen.

A excepción de I1, con una concentración de 66.0 mg/L, el agua de los humedales presenta concentraciones del ion Ca^{2+} menores a las del agua subterránea y superficial. La concentración de I3 es de 13.6 mg/L, en LG es 10.0 mg/L y en LC es 9.4 mg/L, evidenciando una menor incidencia de los minerales carbonatados respecto al resto del sistema de flujo.

Las aguas subterráneas muestran una distribución de las concentraciones del ion Mg^{2+} con valores límites que se ubican entre 1.7 y 36.5 mg/L con una media de 9.2 mg/L. Al igual que con el ion Ca^{2+} el valor mínimo se encuentra en el pozo P7 y el valor máximo en P5. Al observar las isolíneas de concentración del ion Mg^{2+} (Figura 28) se observa que la concentración parece aumentar a lo largo de las líneas de flujo hacia la zona donde se ubica P5.

Las aguas superficiales de los arroyos de la cuenca muestran concentraciones medias del ion Ca^{2+} con valores similares a las del agua subterránea, cuyos límites se ubican entre 1.9 y 11.4 mg/L con una media de 8.4 mg/L. El valor mínimo se encuentra en S5 (cabecera de cuenca) y el valor máximo en S3 (punto más aguas abajo del arroyo Farrapos), observándose también un incremento en el sentido del flujo.

Al observar los valores de concentración del ion Mg^{2+} en el humedal, se destaca la concentración en I1 con un valor de 34.6 mg/L, diferente al resto de los valores del sistema, pero muy similar al valor de P5, ubicado aguas arriba de I1. Esto puede ser un indicio de que el agua del nivel freático del humedal en esa zona tiene una posible incidencia de las líneas de flujo de agua subterránea que capta la perforación P5. El resto del agua muestreada en los humedales presenta concentraciones del ion Mg^{2+} menores a las del agua subterránea y superficial. La concentración en I3 es de 3.1 mg/L y en LG y LC es 2.7 mg/L.

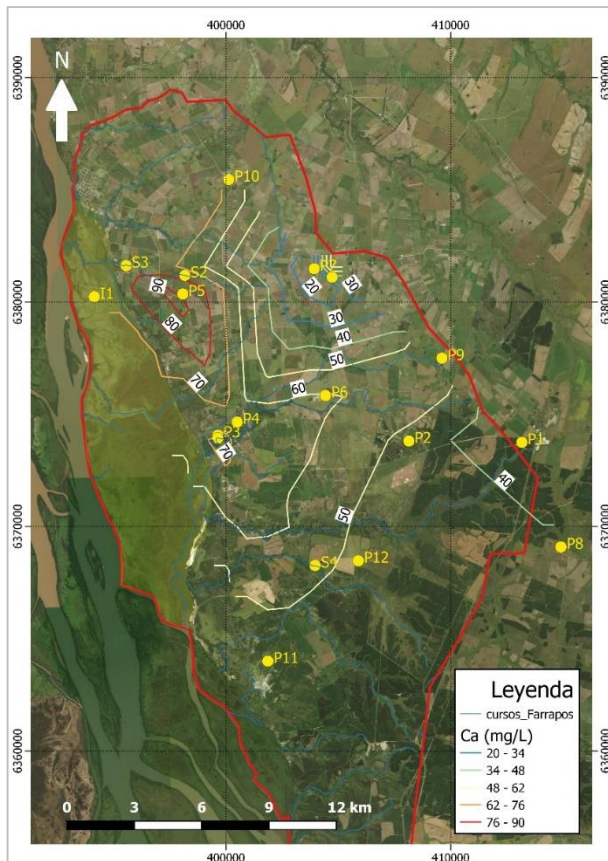


Figura 27: Isolíneas de concentración del ion Ca^{2+} .

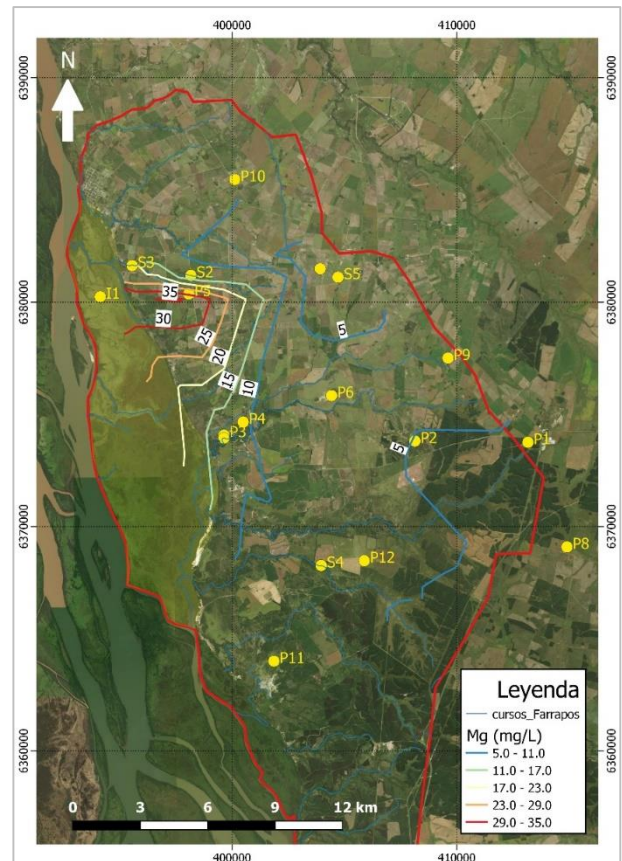


Figura 28: Isolíneas de concentración del ion Mg^{2+} .

5.5.2. Sodio y Potasio

El ion Na^+ varía de 2.4 a 115.0 mg/l, con una media de 45.0 mg/L, mientras que el K^+ varía de 0.6 a 17.1 mg/l, con una media de 5.1 mg/L. En la Figura 29 se muestran los diagramas boxplot para ambos iones, observándose diferencias en la distribución de los resultados según la fuente de agua.

Los valores de ion Na^+ están distribuidos simétricamente en las tres fuentes de agua con una mayor dispersión para el agua subterránea. El humedal presenta las menores concentraciones de sodio, dándose las más bajas en las lagunas. Los puntos en el humedal (I1 e I3) presentan concentraciones similares a las concentraciones mínimas que se encuentran en el agua subterránea (P7 y P5). Es interesante destacar que P5, a pesar de ser uno de los pozos con mayores valores de SDT, presenta valores muy bajos del ion Na^+ . Las mayores concentraciones se encuentran en los pozos P11, P12, P4 y P6, todos ellos pozos profundos que captan de la Fm Mercedes.

Las aguas superficiales muestran un incremento del ion Na^+ conforme el flujo avanza hacia aguas abajo. Esto es consistente con un mayor caudal de descarga de agua subterránea, incrementando el flujo base hacia aguas abajo en los arroyos de la cuenca.

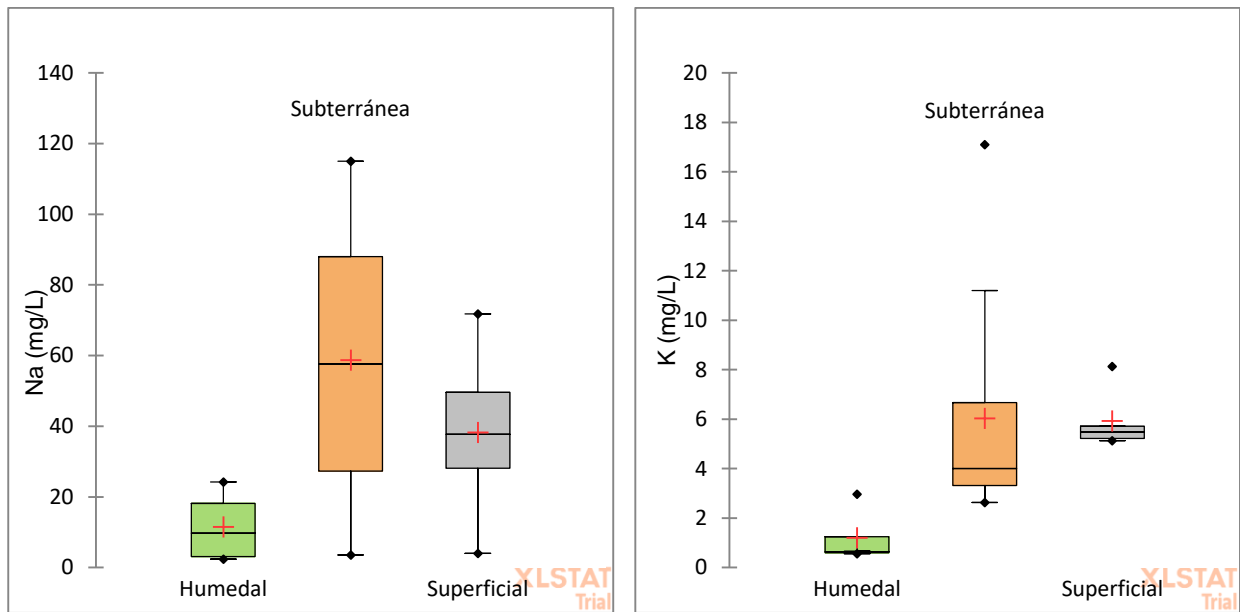


Figura 29: Diagramas boxplot para concentraciones de Na y K según la fuente de agua.

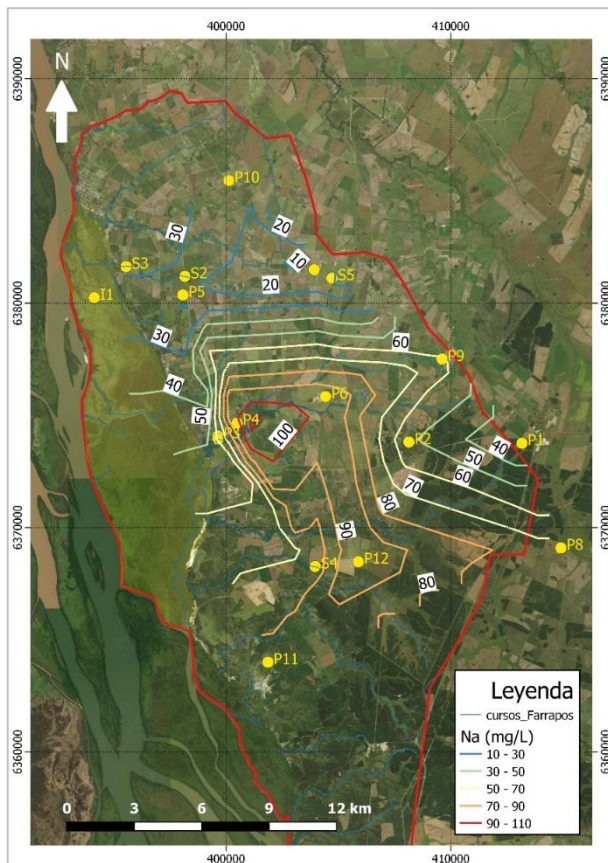


Figura 30: Isolíneas de concentración del ion Na⁺.

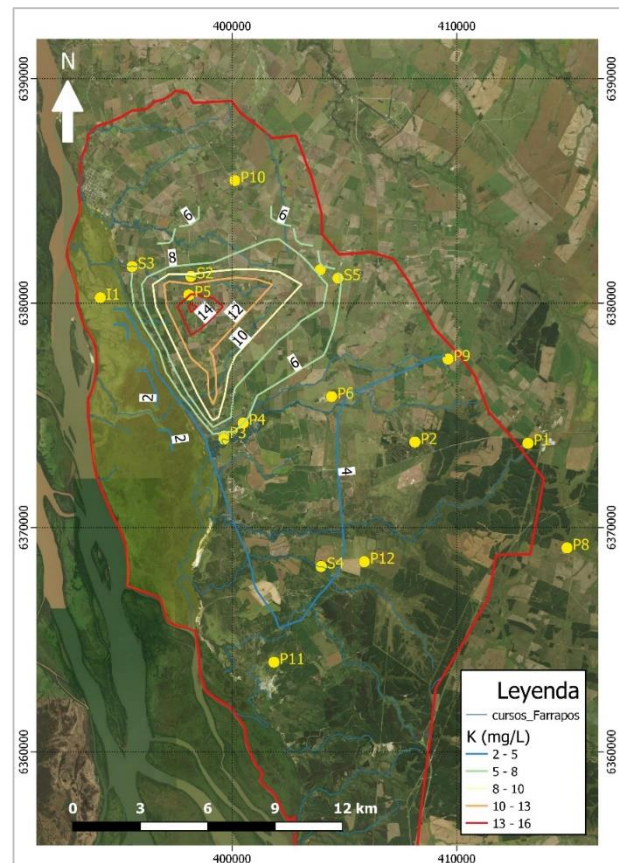


Figura 31: Isolíneas de concentración del ion K⁺.

En la Figura 30 se observan las isolíneas de concentración del ion Na⁺. Es destacable que la concentración de este ion parece aumentar en el sentido del flujo y que en la zona norte de la cuenca las concentraciones son sensiblemente menores que en el centro y sur. Esto último puede deberse a que la Fm Salto tiene una mayor incidencia hidrogeológica al norte y desde el punto de vista mineralógico (Tabla 12) esta no posee minerales arcillosos que pueden ser los que estén dotando al agua subterránea de la zona centro y sur de mayor concentración de Na⁺. El pozo P4 es el que presenta

mayores concentraciones de Na^+ , siendo el agua más mineralizada y con mayor evolución iónica del sistema.

Las medias de las concentraciones del ion K^+ no muestran grandes variaciones según sea la fuente de agua (Figura 29). El humedal presenta los menores valores de concentración de este ion, seguidas por las aguas superficiales. El comportamiento observado del K^+ en el agua subterránea es inverso al observado para el ion Na^+ , donde las mayores concentraciones se observan en los pozos más profundos que captan de la Fm Mercedes. En este caso, los pozos someros (P3 y P10), así como los pozos profundos que tienen comportamientos hidrogeoquímicos diferentes al resto (P7 y P5) son los que presentan las mayores concentraciones del ion K^+ (Figura 31). Estos resultados muestran que las fuentes de sodio y potasio no son las mismas. No obstante, para el pozo P5 la fuente de potasio y magnesio es probablemente la misma y se relacione con la litología local.

5.5.3. Bicarbonato

Las concentraciones del anión HCO_3^- varían de 46.5 a 486.8 mg/l con un promedio de 285.5 mg/L en todas las muestras analizadas. Estos valores extremos se dan en agua subterránea en los pozos P7 y P5 respectivamente.

En la Figura 32 se muestran los boxplots para las concentraciones de HCO_3^- según las tres fuentes de agua analizadas. Las aguas del humedal son las que presentan los menores valores de concentración como grupo. No obstante, dado que la mayor dispersión de valores se encuentra en el agua subterránea, tanto los humedales como las aguas superficiales, presentan concentraciones de HCO_3^- comprendidas dentro del rango de concentraciones que presenta el agua subterránea en este sistema de flujo.

En el mapa de isóneas de la Figura 33 se observa que la concentración del ion HCO_3^- parece aumentar en el sentido del flujo subterráneo. En las partes altas de la cuenca se observan los menores valores de concentración. Mientras que en las zonas de descarga se observan los valores más altos. Según Kamtchueng (2014) esto es frecuente en los sistemas de agua subterránea y se debe a la incorporación de bicarbonatos al agua por la existencia de intensos procesos de meteorización química y procesos de amortiguamiento que se llevan a cabo en el medio subterráneo a medida que el agua fluye de las zonas altas hacia las zonas bajas.

Existen dos zonas donde la concentración del anión HCO_3^- aumenta de manera importante. Por un lado, en la zona donde se ubica el pozo P5, donde además se observa la influencia del agua subterránea en el punto de muestreo del cauce inferior del arroyo Farrapos (S3) y en el punto medido en el humedal I1. Por otro lado, en el agua del cauce inferior del arroyo Junin (S4) se observa un valor de 464.8 mg/L de HCO_3^- , siendo el segundo valor más alto reportado. La muestra subterránea con mayor proximidad geográfica (P12) a S4 reporta una concentración de este anión muy similar, evidenciando (una vez más) la incidencia del agua subterránea en la composición hidroquímica del agua superficial.

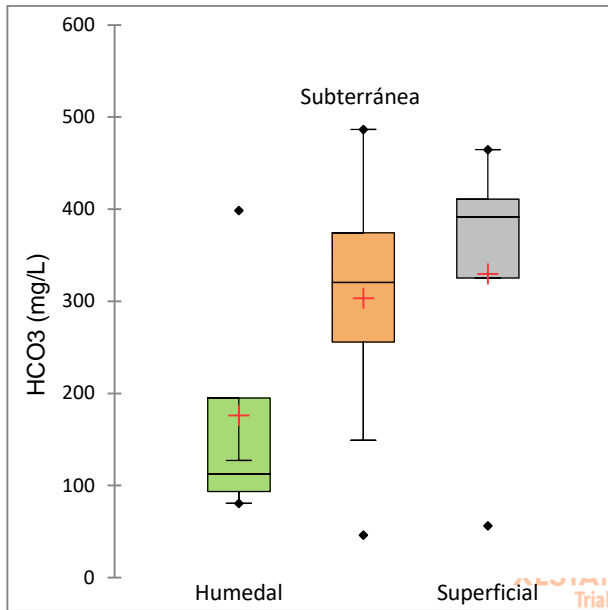


Figura 32: Boxplot para el anión HCO_3^- según las fuentes de agua.

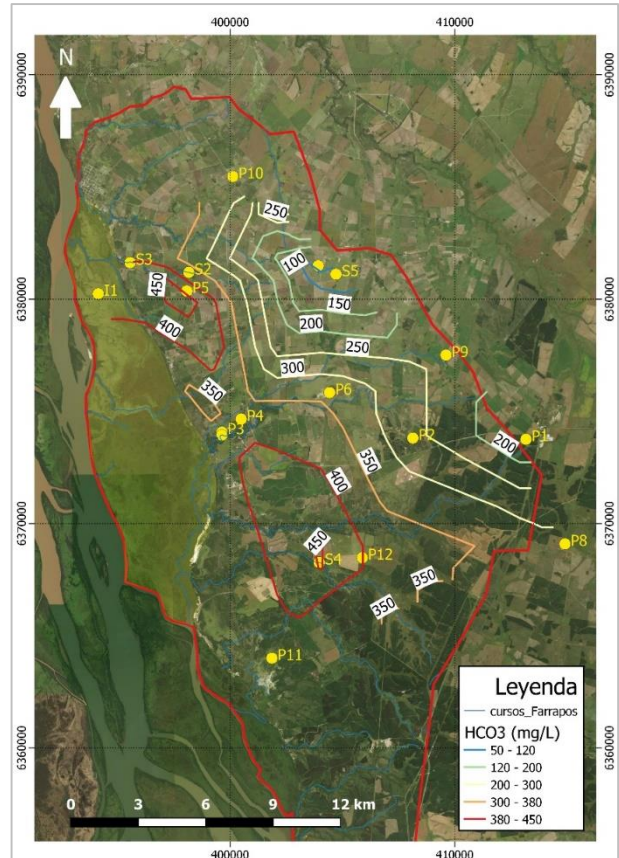


Figura 33: Isólneas de concentración del ion HCO_3^- .

5.5.4. Cloruro y Sulfato

El ion Cl^- varía de 0.5 a 29.2 mg/l, con una media de 7.8 mg/L, mientras que el SO_4^{2-} varía de 0.1 a 110.0 mg/l, con una media de 19.8 mg/L. En la Figura 34 se muestran los diagramas boxplot para ambos iones, observándose las diferencias en la distribución de los resultados según la fuente de agua.

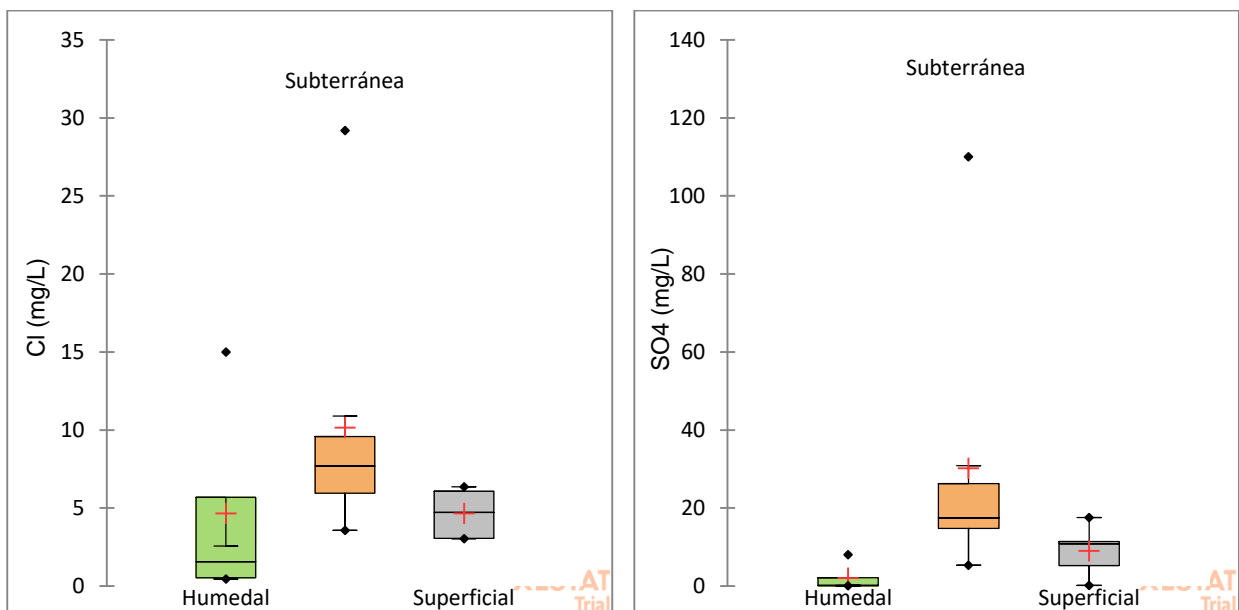


Figura 34: Diagramas boxplot para concentraciones de Cl^- y SO_4^{2-} según la fuente de agua.

Los valores de ion Cl^- en el humedal y en el agua subterránea se distribuyen asimétricamente respecto a su media, mientras que en el agua superficial la distribución es simétrica.

Las aguas de las lagunas y el punto I3 del humedal presentan los valores más bajos de concentración del ion Cl^- . No obstante, el punto I1 del humedal presenta una de las concentraciones más elevadas del sistema (15.0 mg/L), reflejando nuevamente una incidencia del agua subterránea en la composición química del agua del nivel freático del humedal en la zona de emplazamiento de I1.

El agua subterránea presenta concentraciones del ion Cl^- que varían de 3.1 a 29.2 mg/L. Las concentraciones más bajas se encuentran en la parte alta de la cuenca en P7 y P8, mientras que las concentraciones más altas se encuentran en P4 y P3 (Figura 35). A pesar de que P3 es un pozo somero que capta de la Fm Fray Bentos y P4 es un pozo profundo que capta de la Fm Mercedes, ambos se localizan próximos y en una zona de posible fallamiento, por lo que, la similitud en su concentración de ion Cl^- puede advertirnos de posibles procesos de mezcla de agua que son estudiados más adelante en la sección 5.9.9.

El ion Cl^- se considera una especie conservativa en sistemas de flujo subterráneo, siendo un buen trazador natural (Custodio y Llamas, 1983) que nos permite formar hipótesis sobre la vinculación entre el agua subterránea y el humedal. En este caso, se ha observado cierta similitud entre la composición hidroquímica del pozo P5 y del punto medido aguas abajo en el nivel freático del humedal I1. En particular, la concentración de cloruros en P5 es 9.1 mg/L y en I1 es 15.0 mg/L. Los valores de cloruros en las demás aguas del humedal varían entre 0.5 y 2.6 mg/L. Por lo que, I1 parece tener una fuerte influencia del agua subterránea muestreada en P5 con procesos de evapoconcentración debido a la densa vegetación existente en el humedal.

El agua superficial presenta concentraciones del ion Cl^- que varían de 3.3 a 6.4 mg/L con un valor medio de 4.7 mg/L, levemente inferior a la media encontrada para aguas subterráneas. Esto puede asociarse a efectos de mezcla entre el flujo base de agua subterránea y aportes de escorrentía superficial. Este aspecto se analiza en la sección 5.9.9.

El agua subterránea presenta las mayores concentraciones del ion SO_4^{2-} del sistema. Estas varían de 5.3 a 110.0 mg/L con una media de 30.2 mg/L. A excepción de P3 que capta de la Fm Fray Bentos (30 mg/L de SO_4^{2-}), los pozos someros que captan de Fm. Salto (P7 y P10) y Fm Fray Bentos (P1 y P5) presentan las concentraciones de SO_4^{2-} más bajas para el agua subterránea con una media de 9.7 mg/L. Los pozos con nivel de toma en Fm. Mercedes (P2, P6, P8, P11 y P12) presentan valores de concentración sensiblemente mayores con una media de 19.4 mg/L.

Los pozos P3 (Fm Fray Bentos), P4 (Fm. Mercedes y Fm Guichón) y P9 (Fm. Mercedes) tienen un comportamiento diferente respecto a sus grupos litológicos y presentan las mayores concentraciones de ion sulfato de todas las aguas analizadas (Figura 36).

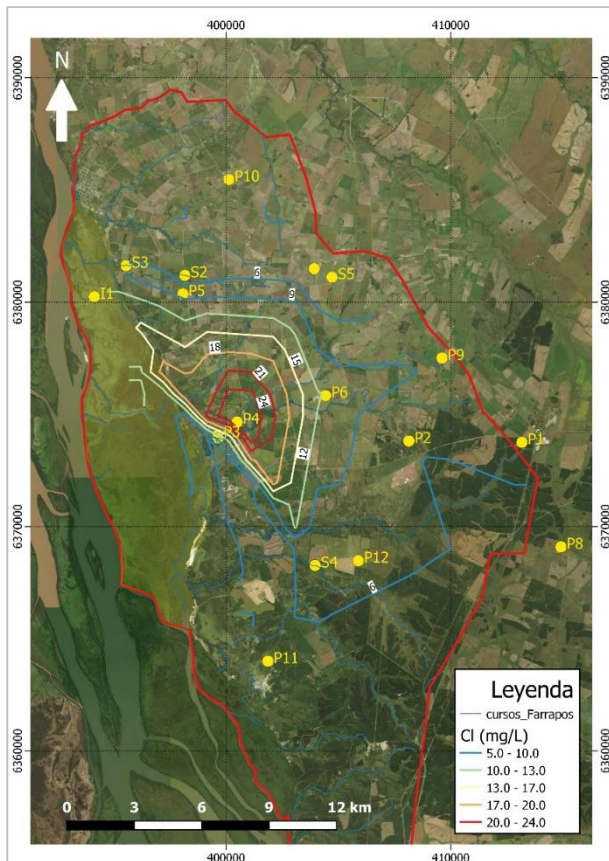


Figura 35: Isolíneas de concentración del ion Cl^- .

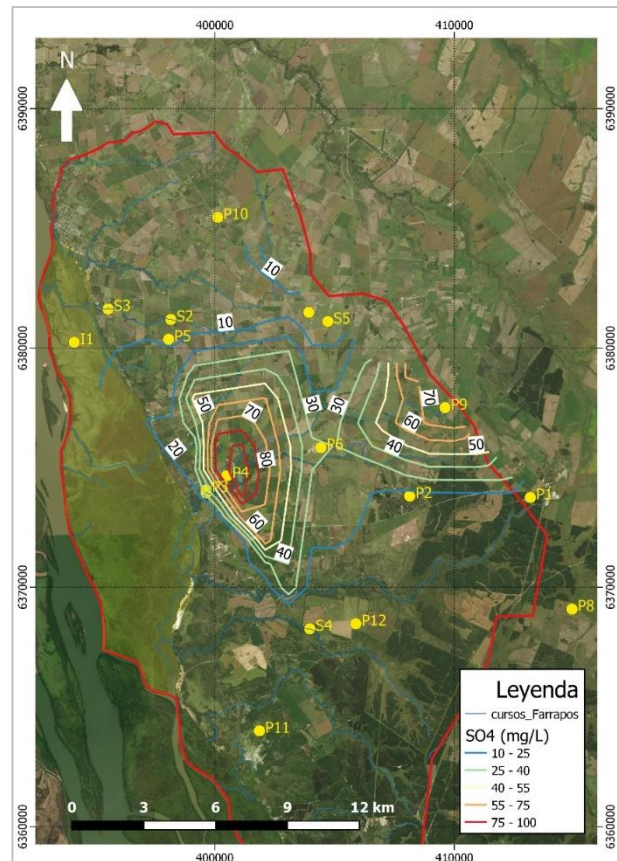


Figura 36: Isolíneas de concentración del ion SO_4^{2-} .

La muestra del pozo P9 presenta una concentración de 85.4 mg/L de SO_4^{2-} , la cual parece ser bastante elevada dada la ubicación de P9 en el sistema de flujo respecto a las demás concentraciones de sulfatos en el sistema. No obstante, dicho valor de concentración se puede explicar debido a la existencia de una reserva de yeso, perteneciente a la Fm Bellaco, ubicada aguas arriba de este punto. Ver sección 5.9.7.

El agua superficial de los arroyos presenta concentraciones de ion SO_4^{2-} que varían de 0.2 a 17.6 mg/L con un valor medio de 9.0 mg/L. La mayor concentración se encontró en S1 (17.6 mg/L) que se emplaza muy cerca y aguas abajo de P3. Esta concentración refleja la influencia de la mezcla de aguas más evolucionadas y aguas más someras producto de la falla local que se ubica en dicha zona.

Al igual que ocurre con el ion Cl^- , las aguas del humedal presentan los valores más bajos de concentración del ion SO_4^{2-} de todas las muestras. Las aguas de las lagunas y el punto I3 del humedal presentan valores entre 0.1 y 0.2 mg/L. No obstante, el punto I1 del humedal presenta una concentración más elevada (8.1 mg/L), reflejando nuevamente una incidencia del agua subterránea (P5 contiene 9.0 mg/L de SO_4^{2-}) en su composición química.

5.5.5. Sílice

Las concentraciones de SiO_2 oscilan de 9.0 a 107.8 mg/L con una media de 53.9 mg/L.

Las aguas subterráneas muestran valores límites que se ubican entre 52.2 y 107.8 mg/L con una media de 88.4 mg/L. Las menores concentraciones de SiO_2 se encuentran en los pozos P7 y P1 ambos con un gran desarrollo en la Fm Salto. Como se mencionó en 5.4.4 estas aguas son las menos mineralizadas del sistema de flujo, indicando una escasa alteración del medio debido a la predominancia de minerales

silíceos poco alterables en dicha formación. La mayor concentración de SiO₂ se da en P5. El resto de los pozos (a excepción de P7) presentan concentraciones entre los 70.6 y 107.8 mg/L.

Las aguas superficiales de los arroyos de la cuenca muestran concentraciones de SiO₂ con valores y evolución similares a las del agua subterránea, cuyos límites se ubican entre 9.6 y 80.2 mg/L con una media de 60.3 mg/L. El valor mínimo se encuentra en S5 (cabecera de cuenca) y el valor máximo en S4 (punto más aguas abajo del arroyo Junín), observándose un incremento a en el sentido del flujo.

De manera similar que ocurre con la mayoría de las demás especies iónicas, las aguas del humedal presentan los valores más bajos de concentración de SiO₂. Las aguas de las lagunas y el punto I3 del humedal presentan valores entre 9.0 y 16.5 mg/L. No obstante, el punto I1 del humedal presenta una concentración más elevada (64.8 mg/L), reflejando nuevamente una incidencia del agua subterránea en su composición química.

5.5.6. Nitratos

El ion NO₃⁻ se encontró en bajas concentraciones en toda la cuenca. Las concentraciones se ubican entre 0.0 y 30.5 m. En las aguas del humedal, todas las concentraciones se encuentran por debajo del límite detectable. En el agua subterránea se tienen valores entre 0.2 y 30.5 mg/L con una media de 12.5 mg/L.

La máxima concentración de nitrato se dio en el pozo P3, pozo de brocal (noria) que se ubica muy cerca de una vivienda perteneciente a un empleado de un establecimiento rural. Se observaron ciertas deficiencias en el estado constructivo de la noria que probablemente generen filtraciones hacia el agua subterránea. Se analizaron las concentraciones de fosfatos y en este pozo es donde se dan los valores más elevados (1.3 mg/L de PO₄). Esto puede deberse a una contaminación local del pozo P3 por filtraciones de fertilizantes y/o residuos domésticos de la vivienda cuyos lixiviados puedan ingresar por las paredes de la noria.

Dado que la zona de estudio se localiza sobre un área protegida es de esperar que no se registren episodios importantes de contaminación antrópica por uso excesivo de fertilizantes, vertidos domésticos o efluentes ganaderos.

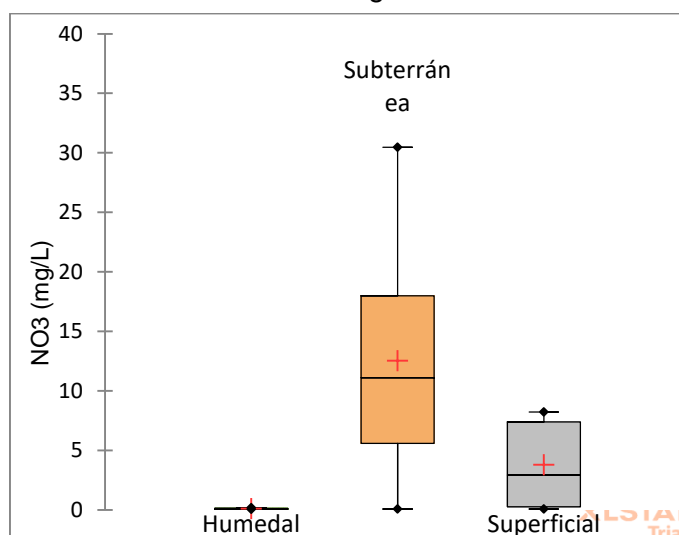


Figura 37: Diagrama boxplot para concentraciones de NO₃⁻ según la fuente de agua.

5.6. Elementos traza

5.6.1. Hierro y Manganeseo

Dentro de las muestras de agua subterránea solamente P7 (1720.0 ug/L) presentó valores detectables (20.0 ug/L) de hierro (Fe) y S5 (720.0 ug/L) fue la única muestra

con valores por encima del límite detectable en agua superficial. En cambio, para las aguas del humedal se obtuvieron valores de concentración de hierro detectables entre 150.0 y 500.0 ug/L.

Las concentraciones de manganeso oscilan de 0.2 a 135.0 ug/L con una media de 20.0 ug/L.

Los resultados obtenidos para el manganeso según la fuente de la muestra son similares, aunque en este caso, para el agua subterránea se obtuvieron valores detectables. Las aguas subterráneas muestran valores límites que se ubican entre 0.2 y 47.2 ug/L con una media de 5.3 ug/L. Las aguas superficiales muestran valores límites que se ubican entre 13.7 y 33.0 ug/L. Mientras que las aguas del humedal son las que presentan los mayores valores de concentración con valores límites que se ubican entre 13.4 y 135.0 ug/L con una media de 63.3 ug/L.

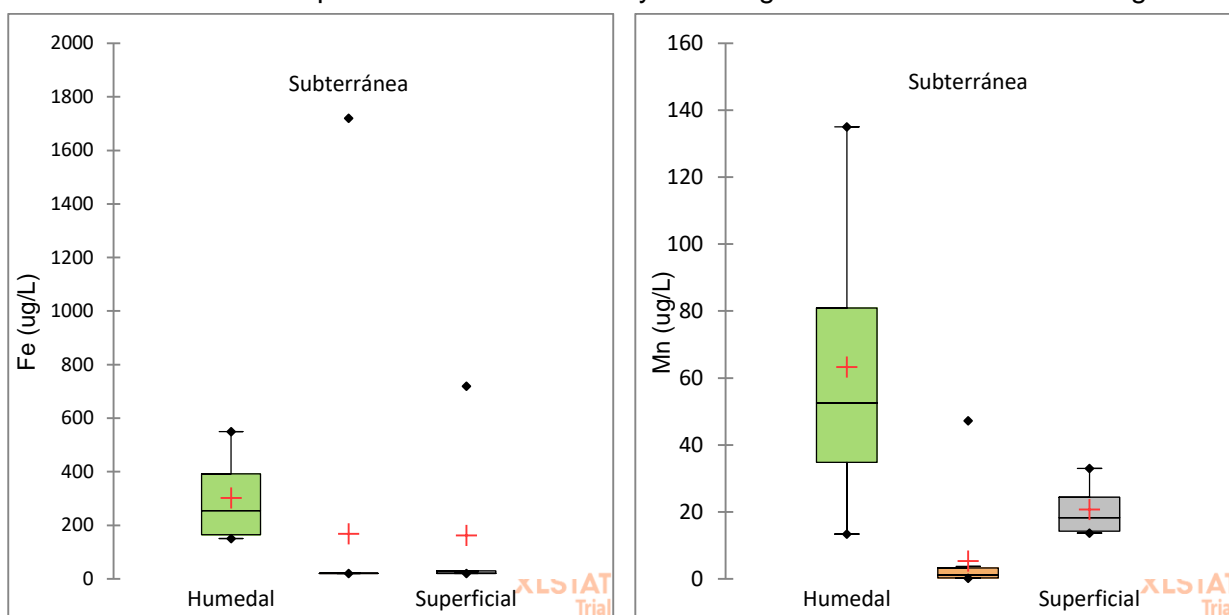


Figura 38: Diagramas boxplot para concentraciones de Fe y Mn según la fuente de agua.

5.6.2. Arsénico

Las concentraciones de As varían de 0.5 a 26.2 ug/l con una media de 14.1 ug/L. En la Figura 39 se muestran los diagramas boxplot para las concentraciones de As, donde se observan las diferencias en la distribución de los resultados según la fuente de agua.

El agua subterránea presenta las mayores concentraciones de As del sistema. Estas varían de 3.2 a 26.2 mg/L con una media de 18.3 mg/L, siendo valores coherentes para la zona según estudios antecedentes (Mañay, *et al.*, 2019).

Los mayores valores se encuentran en P4, P5, P6 y P9 rondando los 25 mg/L. A excepción de P5, los pozos que muestran mayores niveles de concentración de As presentan sus mayores niveles de aporte en la Fm Mercedes, siendo sus iones dominantes Na^+ y HCO_3^- . Esto demuestra la influencia litológica en el contenido de As del agua subterránea y es consistente con lo observado en varios estudios, donde la presencia de concentraciones elevadas de As y F^- en agua subterránea en entornos volcanosedimentarios se relaciona con aguas de pH alcalino y enriquecidas en Na^+ y HCO_3^- (aguas Na-HCO_3). Ya que en conjunto facilitan la movilización y desorción del As y F^- (Kim *et al.*, 2000; Ortega-Guerrero, 2009; He *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015; Butaciu *et al.*, 2017).

Los pozos P7 y P1 son los que presentan las menores concentraciones de As en agua subterránea con valores de 3.2 y 6.9 mg/L respectivamente. Ambos pozos muestran un desarrollo importante sobre la Fm Salto. En la Figura 40 se observa que en la zona

noreste de la cuenca los valores de As disminuyen dada la predominancia de pozos que se abastecen de la Fm Salto debido a su buen desarrollo en espesor. Los valores de As aumentan hacia el centro oeste de la cuenca y en dirección a la localidad de San Javier.

En 2010, las autoridades sanitarias de Uruguay redujeron el nivel máximo de concentración permitido de As en el agua potable de 50 $\mu\text{g/L}$ a un valor objetivo de 10 $\mu\text{g/L}$ según lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2011), con un nivel provisional de 20 $\mu\text{g/L}$ (UNIT, 2010). Desde entonces, los niveles de concentración de As en las aguas subterráneas utilizadas para el consumo se han convertido en un tema de preocupación y de relevancia geoquímica-ambiental. 7 de los 12 pozos muestreados no cumplen con el nivel máximo de concentración provisional de 20 $\mu\text{g/L}$. Mientras que 10 de los 12 pozos no cumplirían con el nivel máximo objetivo de 10 $\mu\text{g/L}$ para agua potable.

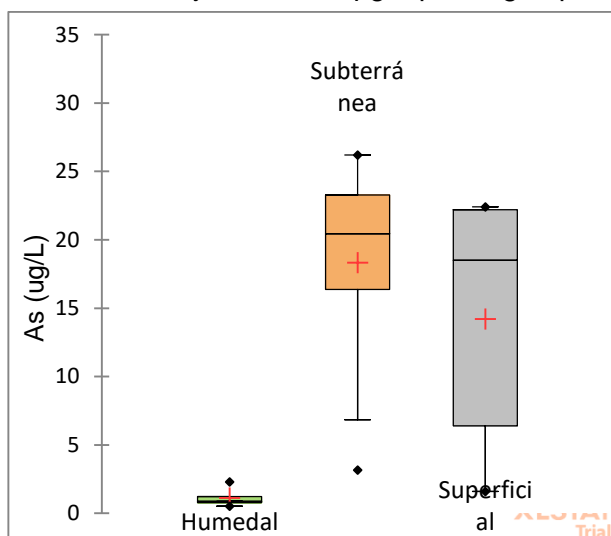


Figura 39: Diagramas boxplot para concentraciones de As según la fuente de agua.

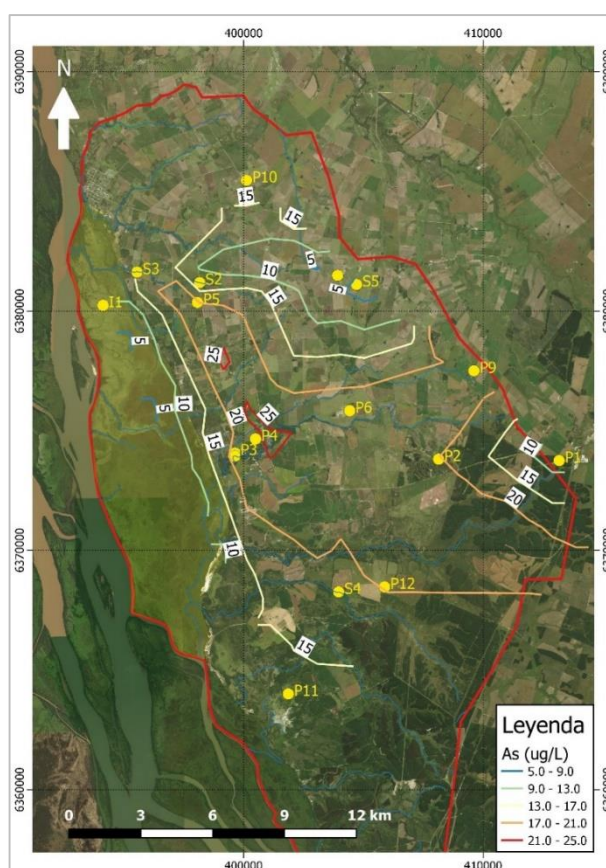


Figura 40: Isolinias de concentración de As.

Las aguas superficiales de los arroyos de la cuenca muestran concentraciones de As con valores y evolución similares a las del agua subterránea, cuyos límites se ubican entre 1.6 y 22.4 $\mu\text{g/L}$. El valor mínimo se encuentra en S5 (cabecera de cuenca) y los valores máximos en S1 (descarga del Ao Román Chico) y S3 (descarga del Ao Farrapos), observándose un incremento en el sentido del flujo del agua superficial y evidenciando la influencia de la calidad del agua subterránea en la calidad del agua de los arroyos de la cuenca.

De manera similar que ocurre con la mayoría de las demás especies químicas, las aguas del humedal presentan los valores más bajos de concentración de As. Las aguas de las lagunas y del humedal presentan valores entre 0.5 y 2.3 $\mu\text{g/L}$. Este comportamiento con algunos metales traza es un efecto reconocido en diversos humedales del mundo (Custodio, 2010; Espinosa., *et al.* 2011; Manzano., *et al.* 2013) y

puede asociarse con la capacidad de los sedimentos del humedal de acumular metales en formas que son poco biodisponibles y difíciles de remover, debido a sus propiedades físicas y químicas, caracterizadas por su condición reductora y por ser ricos en materia orgánica y en sulfuros (Wang., *et al.* 2019).

5.7. Tipos de agua y clasificación

5.7.1. Diagramas de Stiff y Piper

Como parte del análisis exploratorio de datos y para determinar las facies del agua en estudio, se realizaron los diagramas de Piper (Figura 41 a Figura 44) y de Stiff (Figura 45).

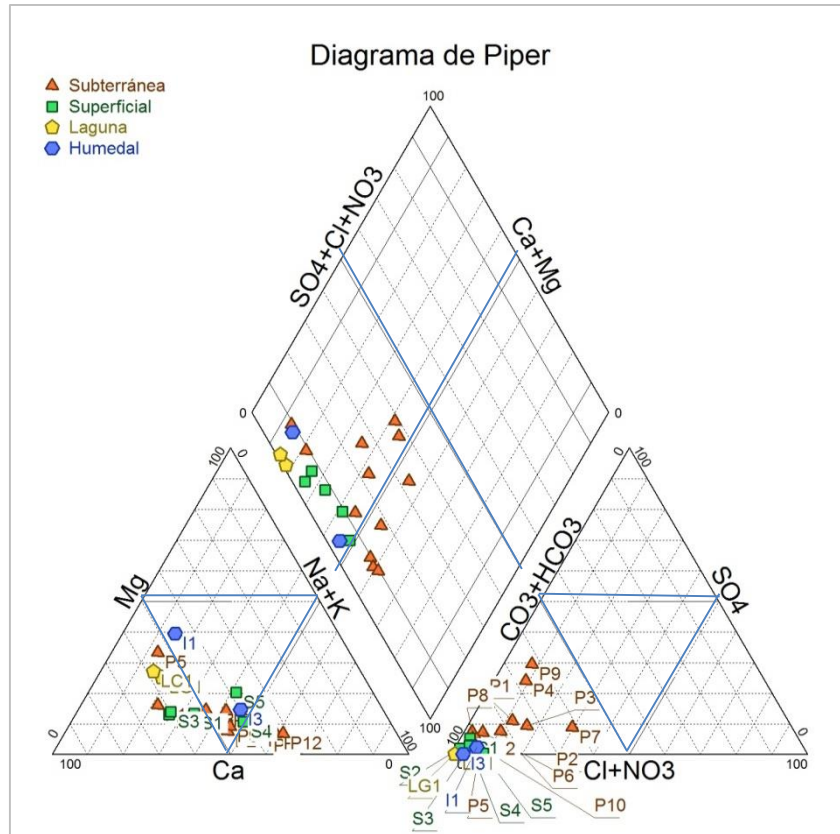


Figura 41: Diagrama de Piper de todas las muestras analizadas y clasificadas según la fuente.

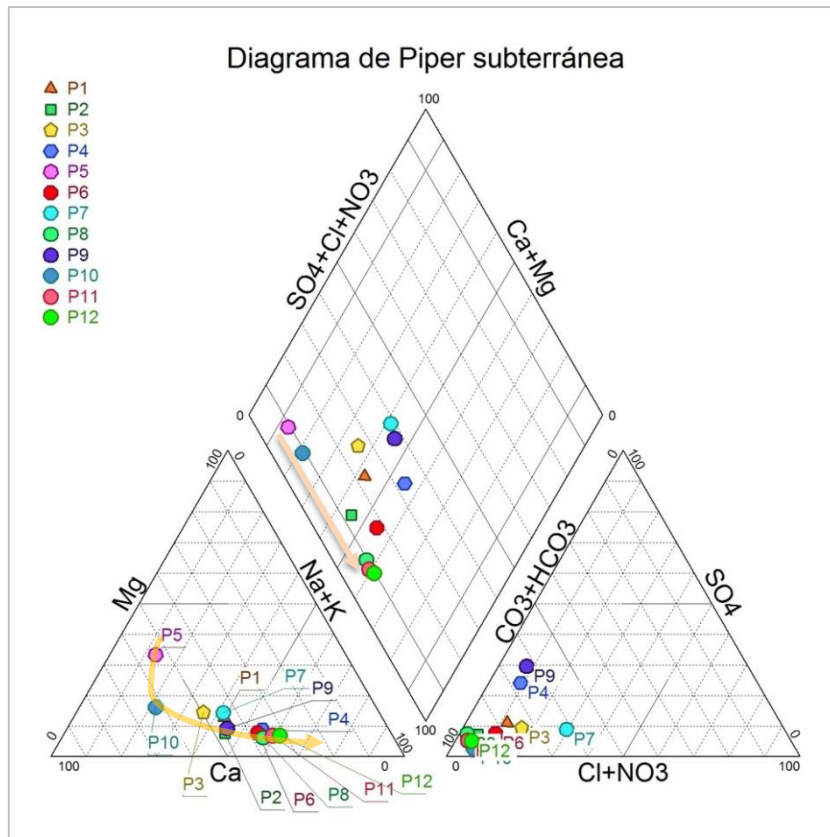


Figura 42: Diagrama de Piper de las muestras de agua subterránea.

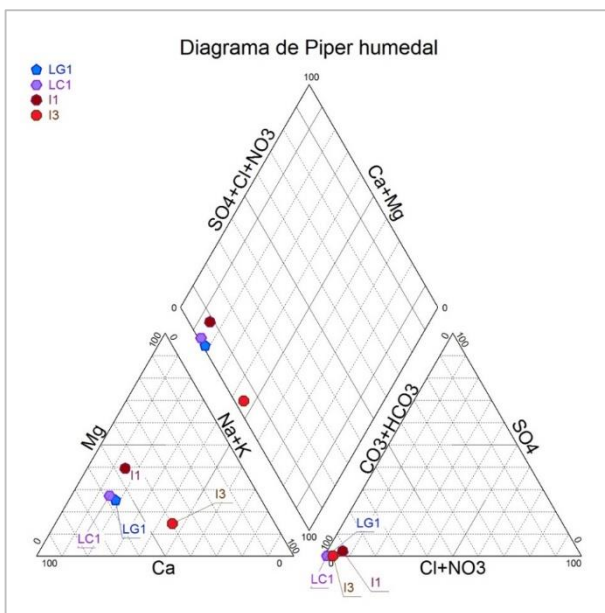


Figura 43: Diagrama de Piper de las muestras de agua del humedal.

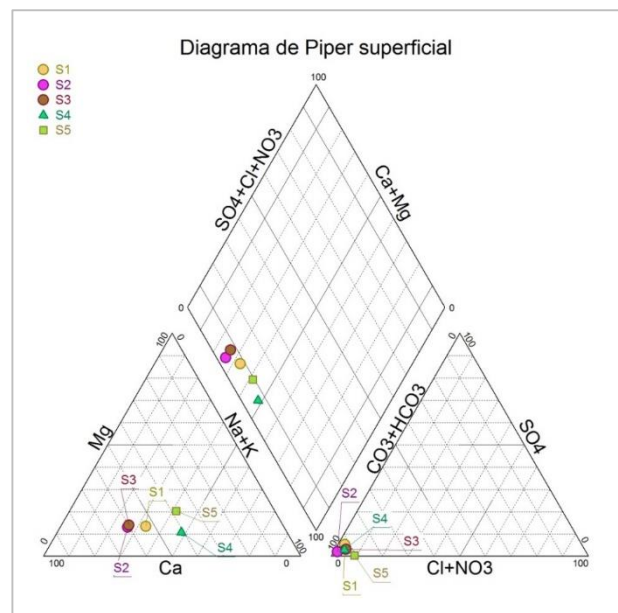


Figura 44: Diagrama de Piper de las muestras de agua superficial.

El agua de la cuenca presenta familias de agua bicarbonatadas cálcicas y bicarbonatadas sódicas. Esta clasificación resulta consistente en el análisis de los diagramas de Piper y de Stiff.

Al hacer un análisis más exhaustivo, el agua de los pozos P2, P4, P6, P8, P11 y P12 es del tipo bicarbonatada sódica. Estos pozos son los que presentan mayor desarrollo en profundidad y captan en su mayoría agua de la Fm Mercedes.

El agua subsuperficial tomada en la zona de los humedales (I1 e I3) y del pozo P5 es del tipo bicarbonatada cálcico – magnésica.

El agua de los pozos P1, P3, P7, P9 y de los cursos de agua S4 y S5 son del tipo bicarbonatada intermedia. Los pozos P1 y P7 captan mayoritariamente de la Fm Salto, mientras que el pozo P9 tiene niveles de captación en la Fm Salto y en la Fm Mercedes. El pozo P3 es el más somero del sistema y capta de la Fm Fray Bentos, aunque se ha constatado que se ubica en una zona de falla, teniendo incidencia de la hidroquímica del agua perteneciente a líneas de flujo más profundas.

El resto de las aguas: pozo P10, cursos de agua S1, S2 y S3 y lagunas LC1 y LG1 son bicarbonatadas cálcicas. El pozo P10 es un pozo relativamente somero (35 m de profundidad) en el sistema y tienen incidencia de la Fm Salto. Los cursos de agua S1, S2 y S3 tienen una composición hidroquímica similar entre sí y a pesar de presentar la misma facie que el agua de las lagunas (LC1 y LG1) se diferencian de ellas ya que presentan concentraciones iónicas más cercanas a las del agua subterránea.

En el agua subterránea se observa (Figura 42) una evolución de aguas bicarbonatadas cálcicas a aguas bicarbonatadas sódicas. Esto podría asociarse a procesos de ablandamiento natural que ocurren en el sistema de flujo.

Los diagramas de Stiff (Figura 45) muestran resultados coherentes y similares a los diagramas de Piper pero permiten notar una clara diferencia de concentraciones iónicas entre dos o tres grupos de agua. Se observa que las lagunas, S5 (inicio de cañada), I3 (humedal al sur) y los pozos P1 y P7 presentan el agua con menores concentraciones iónicas del sistema y diferentes al resto del agua subterránea y superficial (arroyos S1, S2, S3 y S4).

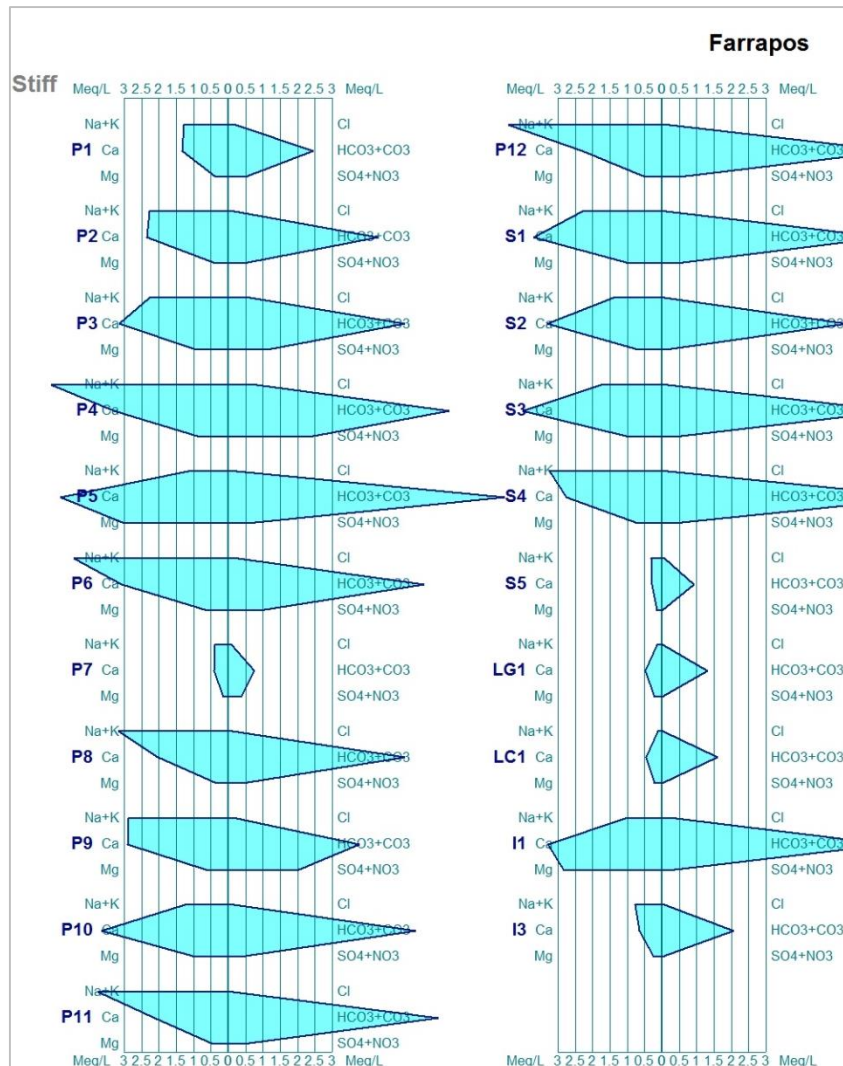


Figura 45: diagramas de Stiff para las muestras analizadas

5.7.2. Diagramas de D' Amore

En función del cálculo de los parámetros (A-F) de los diagramas D'Amore se determinan cuatro grupos de agua diferentes clasificadas según la forma y similitud en concentraciones relativas observadas en el diagrama de cada muestra. Estas agrupaciones según D'Amore se muestran en la Figura 46 a Figura 49. Dicho análisis permitió mejorar la clasificación entre grupos de agua en función del entorno geológico donde se desarrolla el sistema hidrogeológico en estudio.

Los cuatro grupos de agua tienen diferentes relaciones entre los parámetros A-F. No obstante, comparten algunas tendencias similares. Así, el parámetro A presenta siempre valores positivos, lo que significa que el agua circula por un medio con carbonatos. Resultado coherente con la geología de la zona de estudio, ya que la Fm Fray Bentos presenta carbonatos en forma pulverulenta y como concreciones, y las areniscas de Mercedes, Asencio y Guichón presentan cemento carbonático y algunas concreciones calcáreas (Preciozzi, *et al.*, 1985).

El parámetro B es negativo en todos los grupos de aguas evaluados. Esto se asocia con agua que circula en material sedimentario con arcillas enriquecidas en sodio. Esto es coherente con la geología presente en la cuenca sedimentaria, donde todas las formaciones geológicas presentan niveles arcillosos, destacándose composiciones mineralógicas del tipo: montmorillonita, illita, esmectita e illita-clorita (Ferrando-Daza, 1974).

Todos los Grupos D'Amore presentan valores positivos del parámetro C, asociado con agua que circula por sedimentos o rocas de origen volcánico ($C > 0$), como los presentes en las areniscas de la Fm Mercedes. Según Tófaló *et al* (2011) los clastos presentes en las areniscas de las formaciones sedimentarias de la cuenca suelen ser de origen basáltico.

Los Grupos 1, 2 y 4 presentan valores positivos para el coeficiente D, lo cual indica que el agua no ha fluido por calizas dolomitizadas. El Grupo D'Amore 3 presenta valores negativos para D, lo cual indica posibles procesos de dolomitización.

El parámetro E toma valores negativos para todas las muestras y podría relacionarse con agua que ha circulado en depósitos con sulfatos. Esto puede deberse a procesos de disolución de yeso debido al tránsito de ciertas líneas de flujo del sistema por una reserva yesífera, la Fm. Bellaco (ver sección 5.9.7). Otra hipótesis, menos probable, puede ser que la zona donde aflora la Fm. Bellaco sea una posible zona de recarga local que no se visualiza en la piezometría regional del SAM. Esta hipótesis debe analizarse cuidadosamente ya que la Fm Bellaco está formada por pelitas (Bossi *et al.*, 1998).

Los valores del coeficiente F son negativos en los Grupos D'Amore 1 y 4, lo cual indica que el incremento del ion K^+ puede tener relación con la meteorización de plagioclasas Na o feldspatos K. Todas estas muestras presentan una relación Na/Cl elevada, por lo que debe existir una fuente litológica que aporte sodio al agua subterránea. Probablemente se trate de procesos en los que interviene la fracción arcillosa presente en la cuenca sedimentaria, como lo son procesos de alteración de silicatos o procesos de intercambio catiónico. Esto se analiza en las secciones 5.9.5 y 5.9.6.

Los valores del coeficiente F de los Grupos 2 y 3 son positivos, esto indica que el incremento del ion K^+ podría asociarse a procesos de meteorización de silicatos en estas aguas.

El Grupo 1 (Figura 46) está constituido por los pozos P2, P4, P6, P8, P11 y P12 los cuales se asocian a niveles de captación en la Fm Mercedes y a agua del tipo bicarbonatada sódica. Estas aguas parecen ser las más evolucionadas del sistema y con mayor tiempo de tránsito en el medio acuífero, por ello, es bastante razonable pensar que estén intercambiando Ca^{2+} y Mg^{2+} por Na^+ y K^+ con las arcillas del medio geológico. Esto se analiza en la sección 5.9.5.

En el Grupo 2 (Figura 47) se encuentran los pozos P3, P10, P7 y todas las aguas superficiales, a excepción de S4. Los pozos, no tienen ninguna correlación geográfica pero P7 y P10 tienen en común que presentan un gran desarrollo en la Fm Salto. P3 y P10 son los pozos más someros y se desarrollan en la Fm Fray Bentos y en la Fm Salto y Fm Fray Bentos respectivamente.

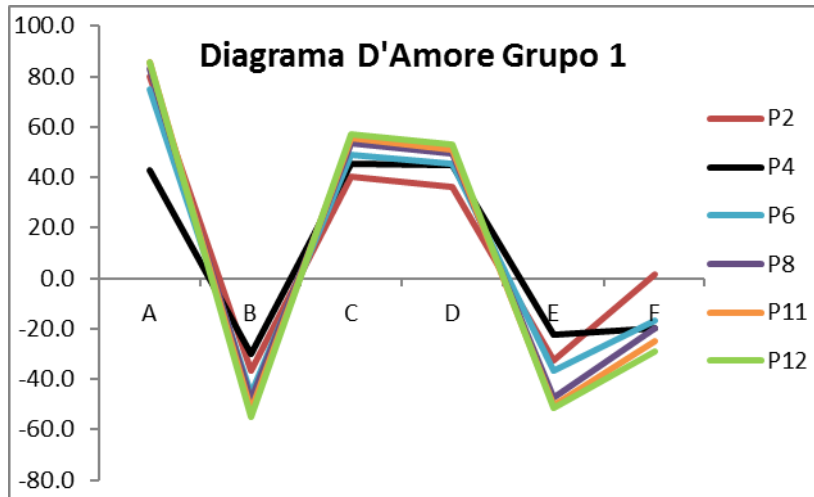


Figura 46: diagrama D'Amore Grupo 1

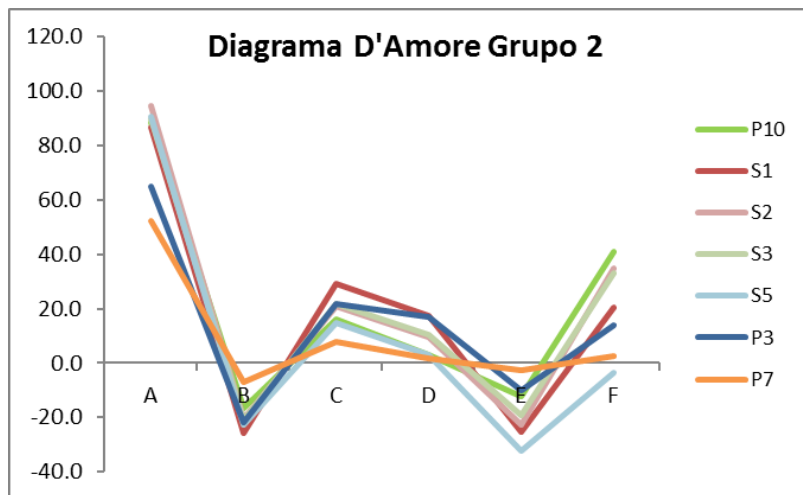


Figura 47: diagrama D'Amore Grupo 2

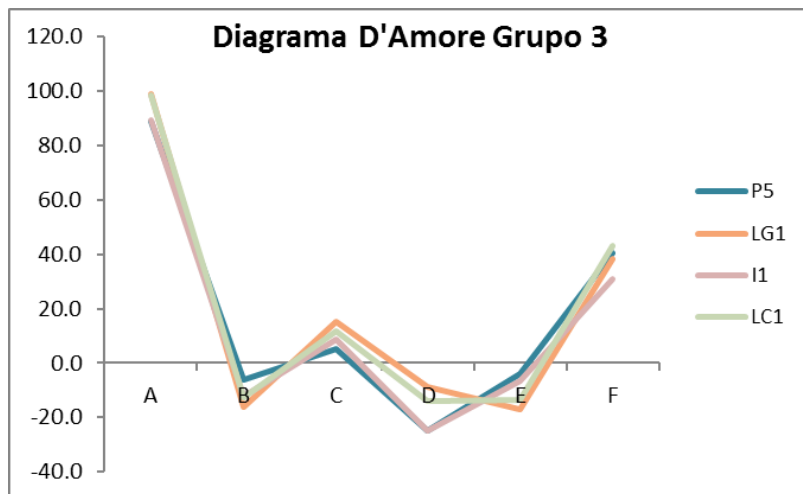


Figura 48: diagrama D'Amore Grupo 3

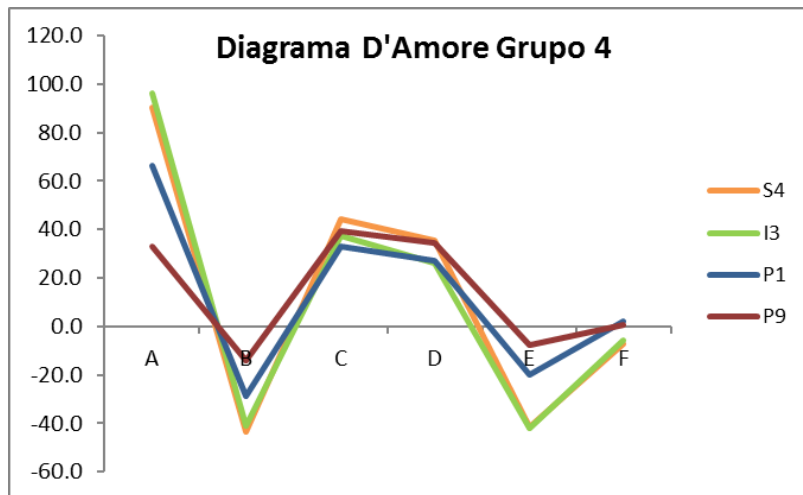


Figura 49: diagrama D'Amore Grupo 4

En el Grupo 3 se encuentra el pozo P5, las lagunas LG1, LC1 y agua de la zona interlagunar perteneciente al humedal (I1) todas estas muestras parecen pertenecer a una misma línea de flujo según la piezometría. Se podrían determinar dos subgrupos donde en particular se observa una gran similitud entre P5 e I1 y, por otro lado, entre LG1 y LC1.

El Grupo 4 (Figura 49) agrupa a los pozos P1 y P9, el curso de agua S4 y el humedal I3. P1 y P9 se diferencian del resto de los pozos en que presentan niveles de captación en la Fm Salto, Fm Fray Bentos y en particular P9 también en la Fm Mercedes. Es probable que su composición iónica refleje una mezcla de aguas de estas distintas formaciones sedimentarias. S4 e I3 tienen en común que se ubican al sur de la zona de estudio.

5.7.3. Análisis de Cluster

Se realizó un análisis de cluster para el grupo de aguas subterráneas con el fin de obtener una agrupación estadística por el método de jerarquía cluster que aporte a la comprensión del comportamiento hidrogeoquímico de la zona de estudio. En la Figura 50 se muestra el dendrograma obtenido con el método de Ward (1963).

El análisis de cluster clasificó las muestras de agua subterránea en cuatro grupos. En los que diferencia las aguas más mineralizadas y con mayor tiempo de tránsito en el sistema (P4), de aquellas menos mineralizadas y de recarga más reciente (P1 y P7). A su vez, reúne en un mismo grupo a las muestras P5 y P10 que corresponden a pozos ubicados en la zona norte del sistema. El resto de las aguas, correspondientes a pozos ubicados hacia el centro y sur de la zona de estudio, conforman el Grupo cluster 2.

El Grupo Cluster 1 se compone por los pozos P1 y P7, ambos captan agua mayormente de la Fm Salto y son las aguas subterráneas menos mineralizadas del sistema.

El Grupo Cluster 2 se compone por los pozos P2, P6, P8, P9, P11 y P12, todos ellos captan de la Fm Mercedes. La mayoría de estos pozos se agrupan en el Grupo 1 según la clasificación D'Amore (a excepción de P9).

El Grupo Cluster 3 se compone solo por el pozo P4. El cual presenta el agua más evolucionada del sistema y se emplaza en una zona de falla donde aflora la Fm Mercedes. Es el único pozo que tiene un nivel de captación en la Fm Mercedes y otro en la Fm Guichón, la cual subyace a la primera.

El Grupo Cluster 4 lo componen P3, P5 y P10. Los pozos P3 y P10 son los pozos más someros que se muestrearon. P10 capta agua de la Fm Salto. Mientras que P3 capta

de la Fm Fray Bentos pero pareciera recibir aportes de líneas de flujo más profundas dado que se encuentra en una zona de falla.

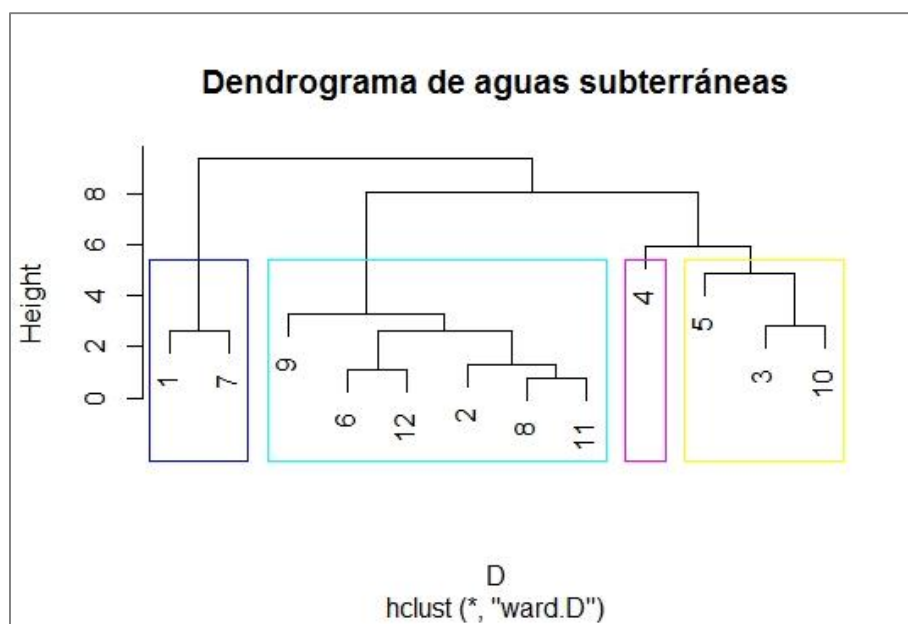


Figura 50: dendrograma de análisis de cluster para aguas subterráneas

En la Figura 51 se muestra el perfil litológico, y las clasificaciones D'Amore y Cluster para cada pozo de agua subterránea, con el fin de visualizar y analizar similitudes y diferencias de ambas clasificaciones.

El Grupo D'Amore 1 coincide casi en su totalidad con el Grupo Cluster 2. A excepción de que D'Amore 1 no considera a P9 y Cluster 2 no considera a P4. Todas las aguas agrupadas en D'Amore 1 coinciden con la clasificación química de Piper (sección 5.7.1) para aguas bicarbonatada sódicas. Los Grupos D'Amore 1 y Cluster 2 se correlacionan de buena manera con los pozos que captan de la Fm Mercedes y que presentan un mayor grado de mineralización.

El Grupo Cluster 1 reúne a los dos pozos con menor evolución iónica. Aunque no se relaciona directamente con ningún Grupo D'Amore, responde muy bien a aquellos pozos que tienen mayor desarrollo en la Fm Salto.

El Grupo Cluster 4 reúne a los dos pozos más someros del sistema, lo cual es coherente con el Grupo D'Amore 2. No obstante, Cluster 4 también incluye a P5 pero D'Amore 2, en su lugar, incluye a P7.

Si bien, ambas clasificaciones tienen varias similitudes entre sí y con el perfil litológico de cada pozo, no logran coincidir totalmente en su agrupación. Esto es esperable, y su explicación podría deberse a que se asumen hipótesis de agrupación diferentes para cada una de estas herramientas utilizadas.

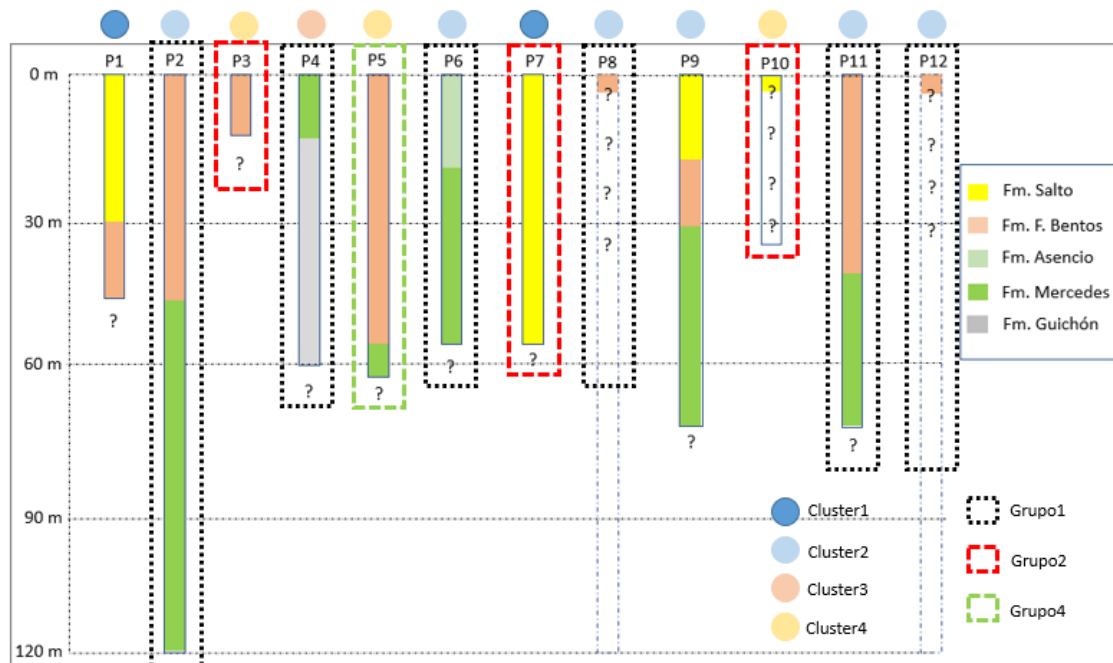


Figura 51: Perfiles geológicos y agrupaciones Cluster y D'Amore para cada muestra de agua subterránea.

Cada herramienta de clasificación permitió visualizar y enfatizar diferentes asociaciones de grupos de agua según la fortaleza de cada análisis. Por ejemplo, con el método D'Amore se agruparon muy bien las aguas según su entorno geológico y posible vínculo hidráulico. No obstante, el método de Cluster respondió bien a la agrupación geológica, pero permitió visualizar una diferencia entre las aguas de la Fm Mercedes y el pozo P4 que representa el agua más evolucionada del sistema, siendo el único pozo que además de captar agua de Mercedes también lo hace de la Fm Guichón. Este análisis resultó complementario y permitió obtener un panorama más detallado del sistema, posibilitando el desarrollo de hipótesis primarias para profundizar en el estudio del comportamiento hidrogeoquímico de la zona.

En síntesis, el uso de los diferentes métodos de clasificación ha resultado complementario para el análisis exploratorio de los datos, mejorando la comprensión del sistema en estudio. Las aguas se clasificaron en 4 grupos o familias que parecen responder bien a su entorno geológico y que permiten visualizar y comenzar a estudiar su posible vinculación hidráulica.

5.8. Origen de las aguas

5.8.1. $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$

En la Figura 52 se graficaron los valores de deuterio respecto a los valores de oxígeno 18 de todas las muestras junto a la línea meteórica mundial, la línea meteórica de la ciudad de Buenos Aires (Dapeña y Panarello, 2004) y la línea meteórica de la ciudad de Montevideo, determinada en este trabajo (ver sección 4.4) a partir de la información disponible en la base de datos GNIP de la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA, por sus siglas en inglés).

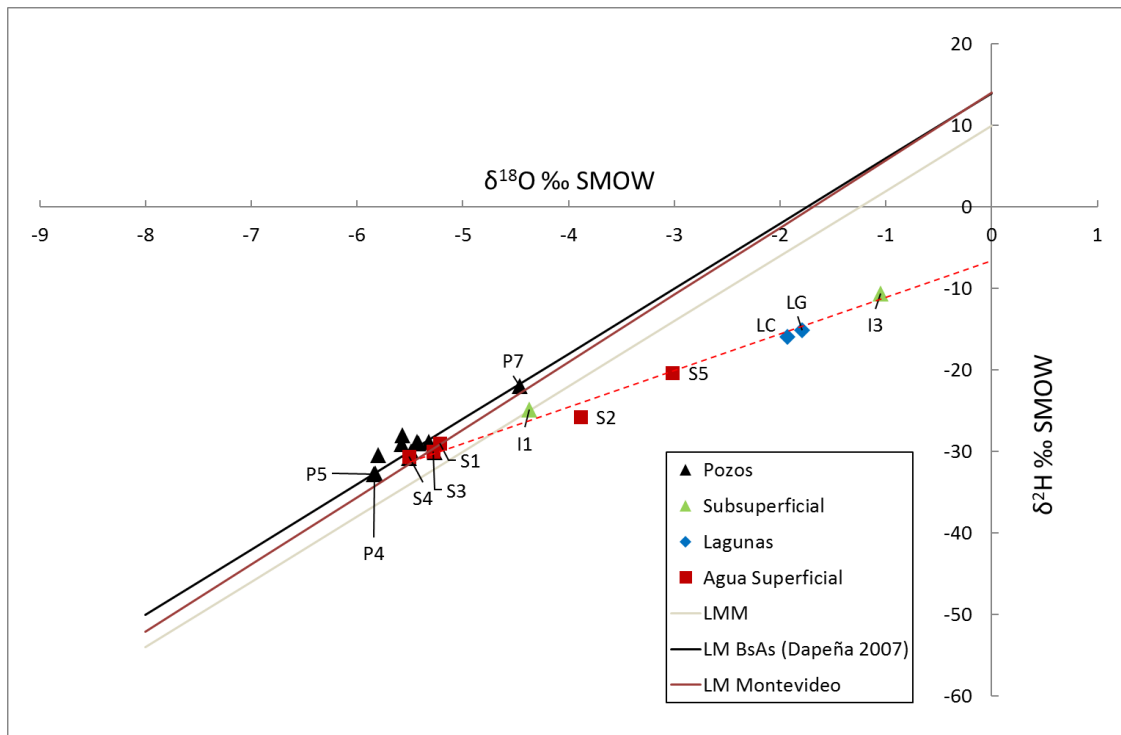


Figura 52: Representación del contenido isotópico de las muestras analizadas.

Todas las muestras de agua subterránea se localizan sobre (o muy próximas a) las líneas meteóricas de agua de lluvia de la ciudad de Buenos Aires y Montevideo. Esto confirma algo ya conocido que es que el agua que circula por todo el sistema hidrogeológico SAM es agua de lluvia local (De los Santos *et al.*, 2017).

Las muestras I1, I3, S2, S5, LC1 y LG1 se ubican sobre una recta de pendiente igual a 4.5. Dicho valor de pendiente en el gráfico de la Figura 52 suele asociarse a aguas de lluvia local evaporadas (Clark, 2015). Esto es un resultado esperable ya que las muestra I1 e I3 son agua del nivel freático tomadas a 1 m y 0.5 m de profundidad respectivamente, en dos zonas de vegetación densa dentro del humedal. El agua freática es evapotranspirada a través de la cubierta vegetal del humedal. El punto S5, es agua de una cañada en el inicio de cuenca. En el sitio de toma de muestra el flujo presentaba caudal y concentración iónica muy bajos, lo que parece reflejar que no existiría aporte de agua subterránea, tratándose de un drenaje superficial encauzado. El punto S2 corresponde a agua del tramo medio del Arroyo Farrapos que parecía estar estancada, aunque fluía a bajo caudal. Los puntos LC1 y LG1 corresponden a las lagunas semipermanentes de la zona del humedal y presentan un grado de evaporación elevado del agua de lluvia local, lo cual es coherente por tratarse de un cuerpo de agua léntico de superficie libre. Al prolongar la recta de evaporación que une a estas muestras, hacia las líneas meteóricas (Figura 52), se llega al entorno donde se ubica la marca isotópica del agua subterránea. Esto indica que todas las aguas tienen un origen común (agua meteórica local) y que probablemente existan vinculaciones entre las diferentes fuentes de agua estudiadas en el sistema.

A excepción del pozo P7, todas las muestras de agua subterránea se ubican en un entorno relativamente acotado muy próximo a las líneas meteóricas locales. En cambio, el pozo P7 muestra un agua con valores isotópicos más positivos, lo que podría indicar que la frecuencia de recarga de estas aguas es mayor y se debe a una condición geológica local, esto es coherente con los datos hidroquímicos que muestran una marcada diferencia en la hidroquímica del punto P7 respecto de las restantes muestras de agua subterránea. Posiblemente se trate de agua de lluvia de

verano (momento del muestreo) que se infiltra rápidamente debido a la geología local donde se emplaza este pozo (Fm Salto).

Las aguas superficiales S1, S3 y S4 muestran la misma marca isotópica que los pozos de agua subterránea con una leve tendencia a la evaporación. Es interesante notar que la marca isotópica de S3 coincide casi con la de P3 que es un pozo de brocal, donde el agua posiblemente haya sufrido un mínimo proceso de fraccionamiento isotópico por evaporación desde la superficie libre del brocal. Tal como esperaríamos que suceda en los cursos de agua.

Los pozos P4 y P5 presentan una marca isotópica idéntica, siendo las aguas más empobrecidas del sistema. Probablemente se trate de aguas que se recargan por lluvias más empobrecidas, quizás en tormentas de otoño o invierno.

5.9. Identificación de procesos hidrogeoquímicos

5.9.1. Diagramas primarios de relaciones iónicas

Las relaciones iónicas son empleadas como apoyo en la identificación del posible origen del agua subterránea o procesos hidrogeoquímicos que se presentan a medida que el agua transita por el subsuelo, definiendo la evolución hidroquímica del sistema.

A modo de primer análisis, para definir los principales aspectos que regulan la composición hidroquímica de la cuenca de estudio, se utilizaron los diagramas de la Figura 53 a Figura 56. En estos, las muestras se clasificaron según el grupo D'Amore (1 - 4) al que pertenecen.

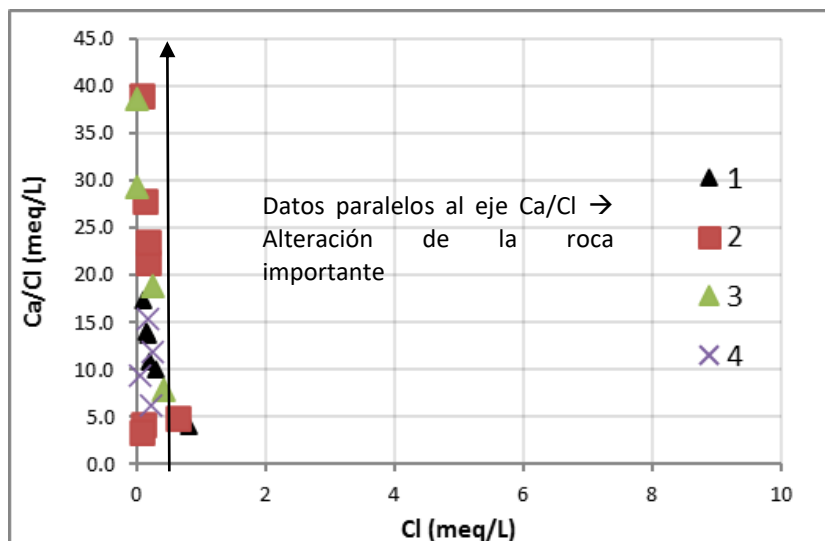


Figura 53: Gráfico de Ca/Cl vs Cl según grupos D'Amore.

En la Figura 53 se observa que los datos se alinean paralelos al eje de la relación Ca/Cl indicando que la alteración del medio geológico determina la composición hidroquímica de la cuenca de estudio. Esto resulta coherente con los valores de concentraciones iónicas determinados en la zona.

La distribución de los datos mayormente paralela al eje de HCO_3^- (Figura 54) indica un ambiente mayormente carbonático o evaporítico. Lo cual resulta razonable debido a la ocurrencia de carbonatos en todas las formaciones geológicas que componen el paquete sedimentario del medio geológico.

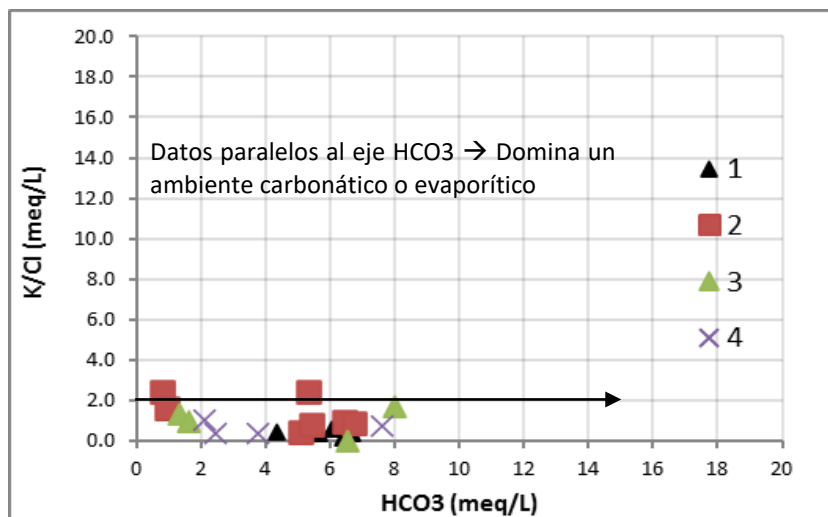


Figura 54: Gráfico de K/Cl vs HCO₃ según grupos D'Amore.

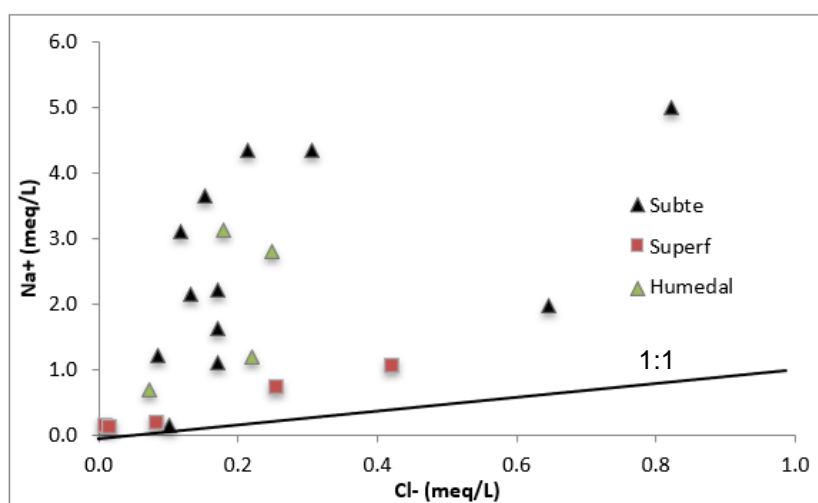


Figura 55: Diagrama bidimensional de Na⁺ vs Cl⁻

En la Figura 55 se graficaron las concentraciones de ion Na⁺ y de ion Cl⁻. En el agua de mar la relación rNa/rCl tiene un valor aproximado de 0.82. En las aguas de la cuenca del PNEF los valores promedio se sitúan en 10.6 por lo que, todas las muestras presentan un exceso de Na⁺ respecto al Cl⁻. Las posibles fuentes de Na⁺ en el agua subterránea son el intercambio iónico y disolución de minerales silicatados que lo contienen. La disolución de halita es una de las fuentes más comunes de Na⁺ y Cl⁻. Teóricamente, la disolución de halita libera cantidades iguales de Na⁺ y Cl⁻ en la solución (Li *et al.*, 2013). Sin embargo, todas las muestras se encuentran por encima de la línea teórica 1:1. Por lo que, existe una fuente adicional de Na⁺.

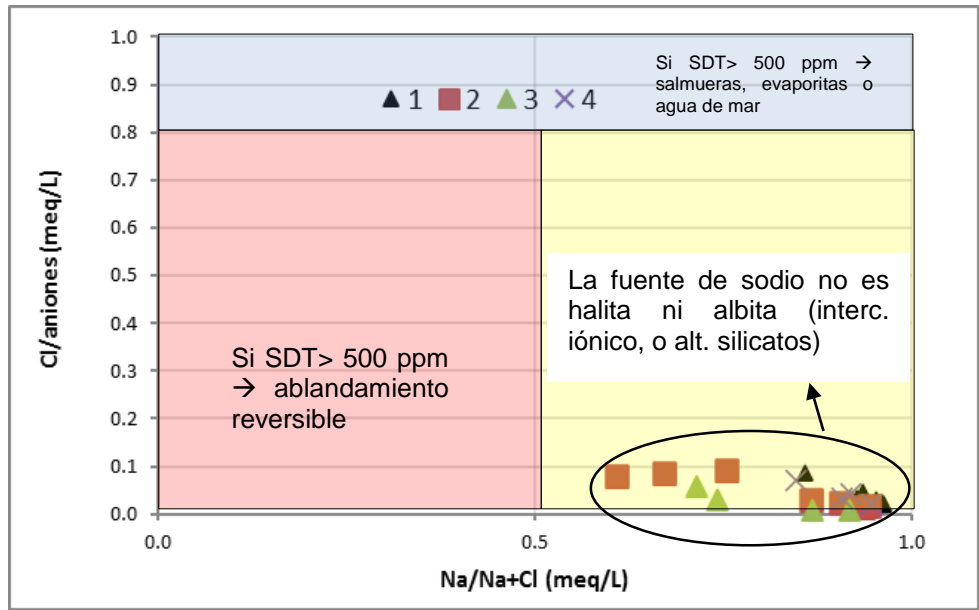


Figura 56: Gráfico de Cl/Σaniones vs Na/(Na+Cl) según grupos D'Amore.

En el diagrama de la Figura 56 también se observa que la fuente de sodio no procede de la disolución de minerales halita o albita, sino que existen otros procesos que aportan al incremento de Na⁺ en el sistema.

5.9.2. Análisis estadístico multivariado

Otra herramienta utilizada para comenzar a identificar los procesos hidrogeoquímicos más importantes que se dan en el sistema fue un análisis de componentes principales de las muestras de agua subterránea.

Para ello en primer lugar, se determinó la matriz de correlaciones (Figura 57) entre los principales parámetros hidrogeoquímicos de las 21 muestras de agua.

	CE (us/cm)	T°C	pH	rCa	rMg	rNa	rK	rHCO3	rCl	rSO4	rNO3
CE (us/cm)	1										
T°C	-0.15	1.00									
pH	0.08	-0.41	1.00								
rCa	0.75	-0.56	0.36	1.00							
rMg	0.23	-0.45	0.33	0.69	1.00						
rNa	0.73	-0.09	0.35	0.39	-0.07	1.00					
rK	0.39	-0.06	-0.36	0.46	0.42	-0.13	1.00				
rHCO3	0.75	-0.55	0.51	0.89	0.61	0.59	0.28	1.00			
rCl	0.50	-0.08	0.05	0.46	0.37	0.51	0.24	0.42	1.00		
rSO4	0.55	-0.03	0.05	0.31	0.00	0.63	0.01	0.23	0.71	1.00	
rNO3	0.44	0.07	-0.44	0.38	0.23	0.13	0.64	0.21	0.36	0.13	1.00

Figura 57: Matriz de correlaciones

La matriz de correlación entre parámetros muestra una correlación positiva entre la conductividad eléctrica y las concentraciones de calcio, sodio y bicarbonatos. Se observa una correlación positiva fuerte entre el ion calcio y el ion bicarbonato, así como entre el ion calcio y el ion magnesio. Entre los aniones, se observa una correlación positiva entre cloruros y sulfatos. También se correlacionan positivamente, aunque con menor intensidad el sodio y los sulfatos. Por último, se observa que entre el ion potasio y los nitratos el coeficiente de correlación de Pearson es de 0.64, evidenciando cierto comportamiento similar entre ambos iones.

A partir de una rotación varimax se obtiene la matriz de componentes principales rotada (Tabla 9).

Tabla 9: Matriz de componentes principales

Matriz Rotada de Factores			
	Factor		
	F1	F2	F3
CE	0.88	-0.02	0.49
HCO ₃	0.98	0.00	0.07
Cl	0.22	0.10	0.85
SO ₄	0.09	-0.20	0.82
Na	0.44	-0.74	0.44
K	0.19	0.89	0.02
Mg	0.64	0.75	-0.01
Ca	0.80	0.39	0.23

Con 3 factores se logra explicar el 88 % de la varianza total acumulada. El factor 1 (F1) muestra una correlación positiva de la conductividad eléctrica, del ion bicarbonato, del ion calcio y del ion magnesio. Este factor es probable que indique que se está llevando a cabo un proceso en el que el bicarbonato tiene un rol muy importante (posible disolución de carbonatos o incluso la alteración de silicatos).

El factor 2 (F2) es bipolar dado que presenta una correlación positiva con el ion potasio y el ion magnesio pero una correlación negativa con el ion sodio. Esto indica que la fuente de potasio se relaciona con la de magnesio pero no así, con la fuente de sodio adicional. La alteración de minerales como la ortoclasa presente en las areniscas de la Fm Mercedes (según Tófaló *et al.*, 2011) pueden explicar la presencia de K y la alteración de piroxenos presentes como minerales accesorios en los clastos basálticos que componen los conglomerados de la Fm Mercedes. También la alteración de montmorillonita presente en la fracción arcilla de las formaciones sedimentarias del área de estudio (Tófaló *et al.*, 2011) podrían explicar a este factor.

Es de destacar que la bipolaridad del factor 2 podría indicar que ocurren dos procesos que no se dan en simultáneo, pero sí podrían estar relacionados y darse en una secuencia. Por ejemplo, (1) la alteración de silicatos relacionada con Mg y K y (2) la ocurrencia de procesos de intercambio iónico que explicarían la correlación negativa del factor con el ion Na⁺.

El factor 3 (F3) muestra una incidencia positiva del ion cloruro y del ion sulfato. Este proceso podría explicarse como la disolución de yeso de la Fm Bellaco en aguas más profundas que se asocien con un flujo más regional. Proceso que parece tener una incidencia importante en la composición hidroquímica de los pozos P9 y P4.

5.9.3. Disolución de carbonatos

Las aguas de los grupos D'Amore 2, 3 y 4 son bicarbonatadas cálcicas – magnésicas y los valores de concentraciones iónicas sugieren que se trata de aguas con líneas de flujo no profundas. Un estudio hidroquímico realizado por la Facultad de Ingeniería de la UdelaR en el año 2020 (Giménez y Menta, 2020) en la zona de recarga del SAM (exterior a la zona de estudio) muestra que predomina un entorno carbonatado donde el proceso dominante es la disolución de carbonatos. Estos indicios sugieren que existe un proceso de disolución de carbonatos en el sistema de flujo que incide en la composición hidroquímica de las aguas, sobre todo en las aguas de los Grupos D'Amore 2, 3 y 4.

En el diagrama de Chadha (Chadha, 1999) de la Figura 58 se observa que las muestras obtenidas en la zona de recarga (ZR) por Giménez (2020) se ubican en el sector de aguas de recarga bicarbonatadas cálcicas y muestran tener un exceso de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ respecto al $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ aún superior al que tienen las muestras de los Grupos 2, 3 y 4 de la zona de estudio, evidenciando que se trata de aguas donde la disolución de carbonatos tiene un mayor control en la composición química. Se observa una evolución de las aguas más jóvenes o de recarga reciente hacia aguas de composición bicarbonatada sódica (Grupo D'Amore 1) donde dominan y resultan más evidentes otros procesos hidroquímicos (intercambio iónico y alteración de silicatos).

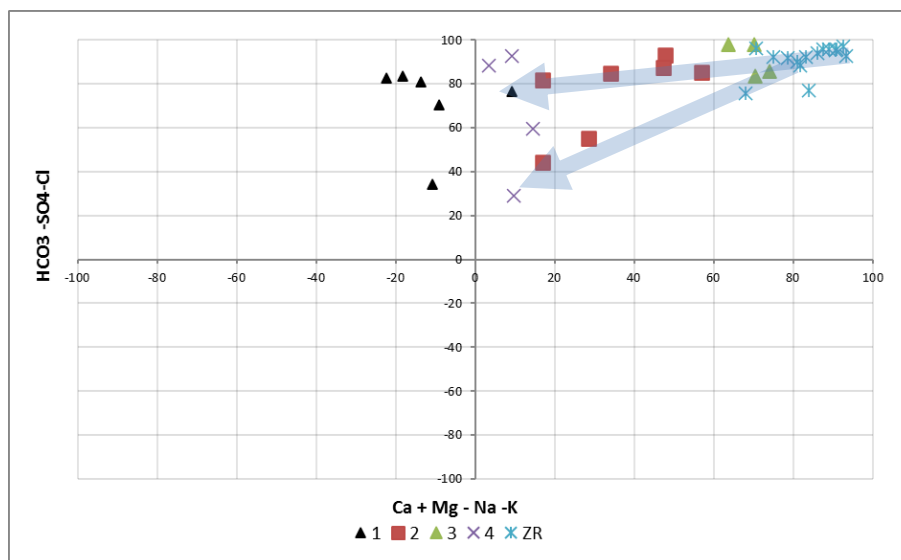


Figura 58: Diagrama de Chadha con muestras extraídas en la zona de recarga (ZR) (Giménez, 2020).

La hipótesis anterior se refuerza con el gráfico de la Figura 59 donde las muestras de agua de la zona de recarga (ZR) del SAM se alinean cercanas a la relación (1:1) esto indica que existen y son dominantes los procesos de disolución de calcita y/o dolomita en la zona de recarga del sistema acuífero (Bouderbala, 2017; Kaur, 2019). Mientras que, en la zona del PNEF, todas las muestras caen por debajo de la isolínea 1:1, lo que indica que además del proceso de disolución de carbonatos es importante la influencia de otros procesos que aportan HCO_3^- al agua. Estos pueden ser la alteración de silicatos y/o un posible intercambio iónico (Bouderbala, 2017). Estos procesos se ven acentuados en los pozos del Grupo 1 que captan agua de la Fm Mercedes.

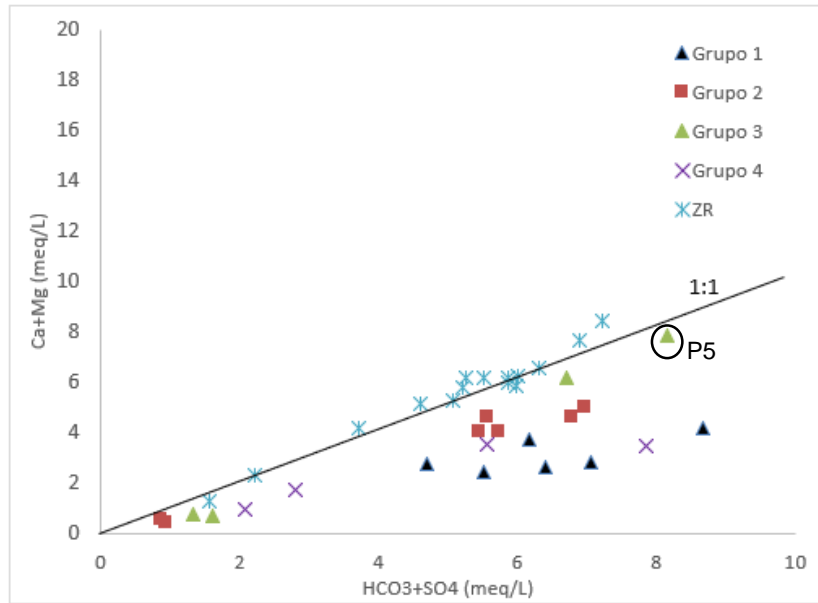


Figura 59: Gráfico de Ca+Mg vs HCO₃+SO₄ con muestras extraídas en la zona de recarga (ZR) (Giménez, 2020) y muestras de la zona de estudio clasificadas según Grupo D'Amore (1-4).

Es de notar que el pozo P5 se encuentra muy cercano a la línea de pendiente 1:1 (Figura 59) y presenta concentraciones de Mg²⁺ y Sr²⁺ apreciablemente más elevadas que el resto de las aguas subterráneas.

El Sr²⁺ es un constituyente menor, las fuentes de este ion son la estroncianita (SrCO₃), celestita (SrSO₄) y aragonito (CaCO₃); este último mineral suele sustituir al calcio de su estructura por el estroncio (Sr) dentro del proceso de diagénesis (Hounslow, 1995).

Una posible explicación de estas concentraciones elevadas de Mg²⁺ y Sr²⁺ radica en la existencia de un proceso local de disolución incongruente de calcita o la existencia de carbonatos dolomíticos.

La forma generalizada de disolución incongruente se muestra a continuación:



Según Dogramaci *et al* (1998) la concentración de Mg comúnmente varía de 1 a 16% (raramente es mucho más alta) y la concentración de Sr es <1% en minerales calcáreos. Cuando la concentración de Mg en minerales calcáreos excede el 1%, puede afectar su comportamiento de solubilidad. Generalmente, la calcita con alto contenido de Mg se caracteriza por una mayor solubilidad en relación con la calcita de bajo contenido de Mg (Plummer y Mackenzie, 1974; Tucker y Wright, 1990). La calcita con alto contenido de Mg se disuelve cuando entra en contacto con agua subterránea pobre en Mg, liberando Mg y Sr en el agua subterránea, lo que provoca un aumento en la relación Mg/Ca del agua subterránea. La relación Mg/Ca en P5 es aproximadamente 3 veces superior a la del resto de las aguas subterráneas. Para poder afirmar esta hipótesis se podría recurrir al uso de isótopos y evaluar la relación isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en el agua y en los carbonatos del paquete sedimentario de la zona de P5. La disolución incongruente de carbonatos modifica progresivamente la relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en el agua subterránea y, finalmente, se acerca a la de los minerales calcáreos (Dogramaci *et al.*, 1998). El uso de δ¹³C también puede facilitar la interpretación de este proceso. Smith *et al.*, (1975) reportan que la disolución incongruente también cambiará la composición de δ¹³C del carbono inorgánico total disuelto (TDIC) del agua subterránea mediante la adición de δ¹³C enriquecido de estos carbonatos.

5.9.4. Presión parcial de dióxido de carbono

Las presiones parciales de CO₂ (pCO₂) en las muestras de agua se calcularon a partir de los datos medidos de pH y alcalinidad utilizando el programa PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) y los resultados se muestran en la Figura 60 en orden creciente.

Los valores de log(pCO₂) (atm) oscilan entre -0,74 y -3,34. Todos los valores de pCO₂ (media de -2,44 atm) fueron más altos que los de la atmósfera (-3,5 atm). Esto indica que la descomposición de materia orgánica y la respiración de las raíces son las fuentes más probables de CO₂ en la cuenca (Njitchoua *et al.*, 1997).

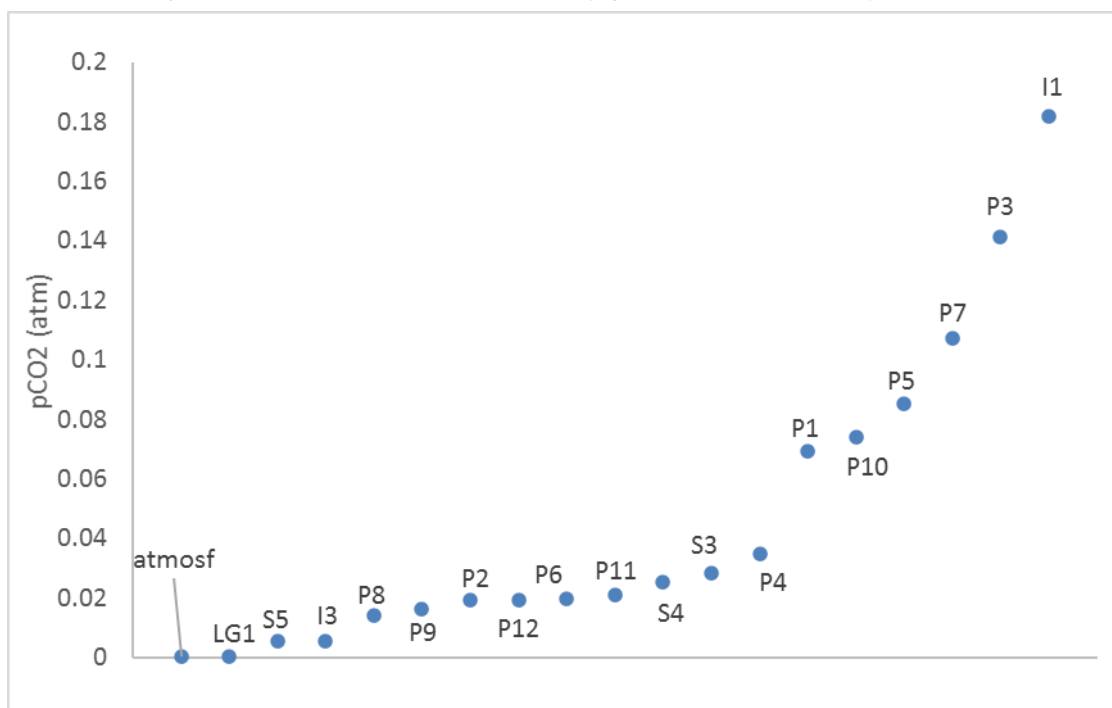


Figura 60: concentraciones calculadas de pCO₂ (atm).

El agua de nivel freático del humedal (I1) fue la que presentó el mayor valor de pCO₂ (-0.74 atm), mientras que las aguas de las lagunas (LG1) presentaron los valores más bajos (-3.34 atm), es decir, los más cercanos a la concentración de la atmósfera. Esto se podría explicar siguiendo la hipótesis de que esta agua proviene directamente de la lluvia local y que el sistema se encuentra en contacto con la atmósfera. Así, los procesos de difusión de CO₂ atmosféricos ocurren continuamente en estas lagunas someras con una profundidad no mayor a 40 cm. Algo similar ocurre con el agua de escorrentía superficial S5, la cual es de inicio de cuenca superficial y refleja una pCO₂ también cercana a la atmosférica.

En la Figura 61 se observa que la pCO₂ de las muestras tomadas de pozos profundos en condiciones de acuífero confinado (P2, P4, P6, P8, P9, P11 y P12) disminuye respecto a la de las aguas subterráneas tomadas en los pozos más someros del sistema (P1, P3, P10) o que se encuentran emplazados donde aflora la Fm Salto (P1, P7 y P10). Todos estos últimos tienen un régimen hidráulico de acuífero libre.

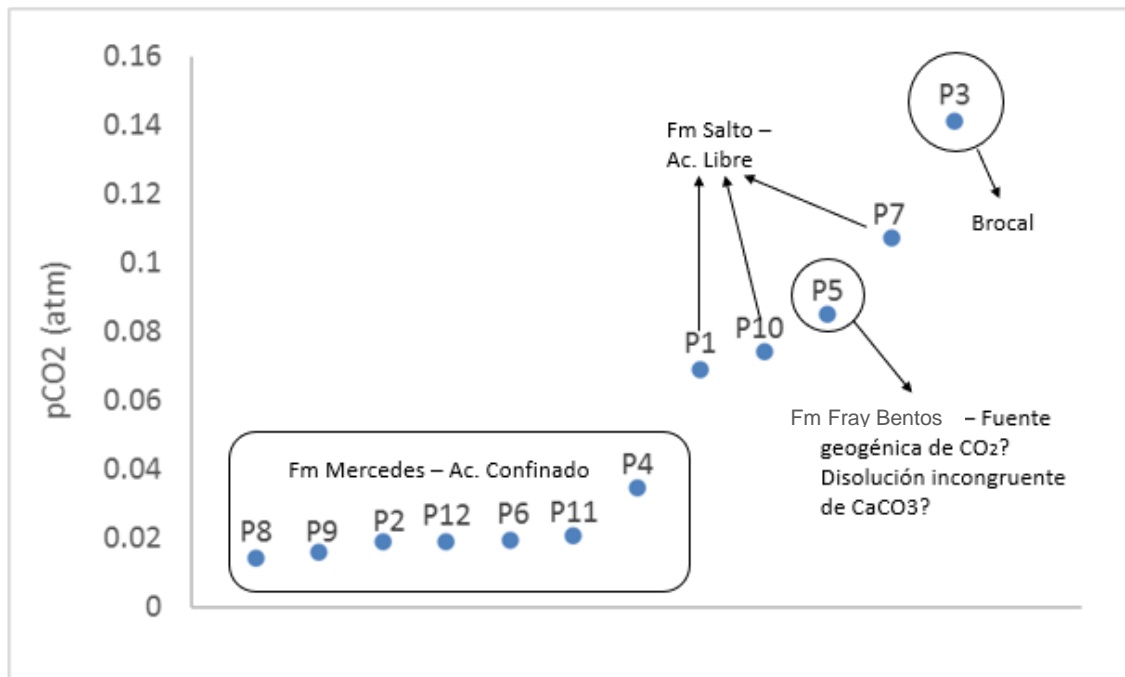


Figura 61: concentraciones calculadas de pCO₂ (atm) en pozos de agua subterránea.

Estas diferencias en la concentración de pCO₂ entre ambos grupos de pozos se debe a que los pozos P1, P3, P7 y P10 se encuentran en condiciones de sistema abierto, donde existe un suministro abundante de CO₂, que puede considerarse constante durante las reacciones de alteración de minerales. La presión de CO₂ suele mantenerse relativamente constante y elevada bajo estas características (Appelo y Postma, 2005). Mientras que, los pozos P2, P4, P6, P8, P9, P11 y P12 parecen encontrarse en condiciones de sistema cerrado donde no existe un suministro constante de CO₂. Así, el agua altera la roca consumiendo el CO₂ que originalmente adquirió en la zona del suelo, sin recibir aportes nuevos de este gas (Fagundo & González, 2005).

El pozo P5 presenta un comportamiento diferente a los pozos profundos que captan de la Fm Mercedes, ya que muestra un incremento en la pCO₂ que, de acuerdo con Clark (2015), puede estar relacionado a dos cosas: (1) muy elevadas condiciones iniciales de pCO₂, es decir, que lo que se obtiene en las zonas de recarga llegue a zonas más profundas o (2) que el gas tenga un origen geogénico a profundidad. La hipótesis (2) podría relacionarse con procesos de disolución incongruente de carbonatos que aporten cierta cantidad de CO₂ residual al agua. Esta última hipótesis adquiere más fuerza al observarse las concentraciones de Mg y Sr de este pozo en particular.

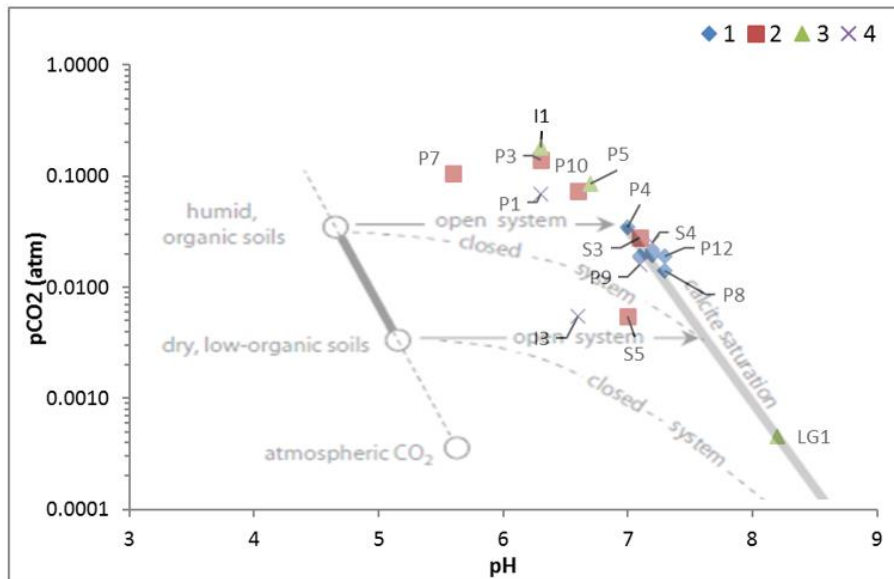


Figura 62: Diagrama de relación entre $p\text{CO}_2$ y pH propuesto por Clark (2015). 1,2,3 y 4 Grupos según clasificación D'Amore.

En la Figura 62 se relacionan la $p\text{CO}_2$ y el pH de las aguas según los Grupos D'Amore. Los valores de $p\text{CO}_2$ en el sistema resultan relativamente elevados y parecen proceder de concentraciones iniciales más altas que las propuestas por Clark (2015) para suelos húmedos con abundante materia orgánica. Los suelos de la cuenca presentan altos contenidos de materia orgánica, siendo de uso agrícola forestal con predominio de cultivos cerealeros (tipo C3) como soja, trigo y cebada (MGAP, 2018). Estas plantas podrían aportar el CO_2 al suelo de la zona de estudio e influir en las elevadas concentraciones de $p\text{CO}_2$ en el sistema de flujo subterráneo.

En la Figura 62 se observa un curvamiento en la evolución de $p\text{CO}_2$ respecto al pH. Lo cual significa que el CO_2 se agota conforme aumenta el pH, esto suele asociarse a un sistema cerrado. Este comportamiento es notorio para los pozos del Grupo 1 (Fm Mercedes). Además, estas aguas llegan a un pH que indica saturación de calcita. Esto podría deberse al aumento de pH producto de otras reacciones que consumen acidez como la alteración de silicatos. Los pozos P1, P3, P5, P7 y P10 muestran valores elevados de $p\text{CO}_2$ y una evolución lineal a partir de valores algo mayores a los expuestos por Clark (2015) para suelos húmedos con abundante materia orgánica, lo que podría aproximarse al comportamiento esperado para condiciones de sistema abierto.

El agua de las lagunas (LG1) muestra saturación de calcita y una evolución lineal si partimos desde la concentración inicial de $p\text{CO}_2$ atmosférico. Lo cual es coherente para condiciones de sistema abierto.

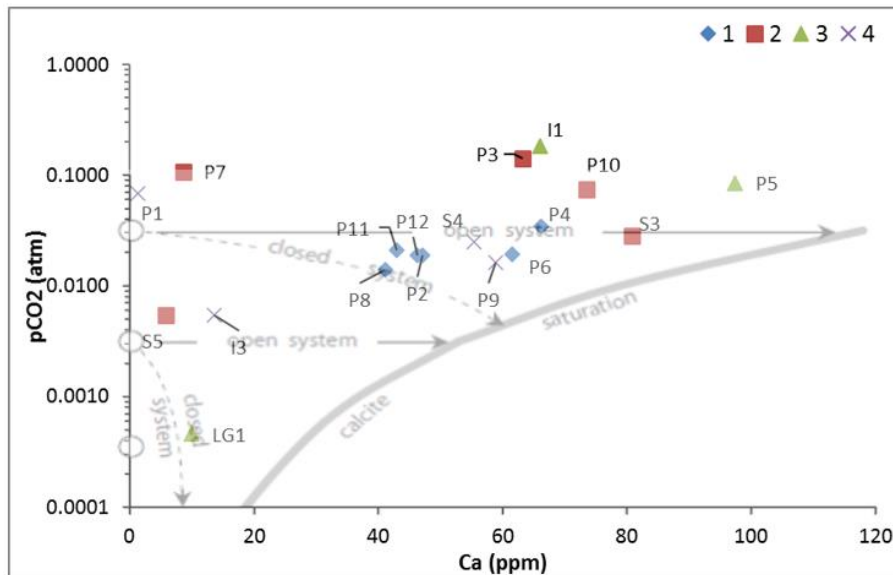


Figura 63: Diagrama de relación entre $p\text{CO}_2$ y Ca^{2+} propuesto por Clark (2015). 1,2,3 y 4 Grupos según clasificación D'Amore.

En la Figura 63 se relacionan la $p\text{CO}_2$ y la concentración del ion Ca^{2+} de las aguas según los Grupos D'Amore. La diferencia más destacable respecto al gráfico de $p\text{CO}_2$ vs pH de la Figura 62, radica en que aquí los puntos del Grupo 1 no llegan a condiciones de saturación de calcita. Esto podría explicarse porque pueden existir otros procesos en el que participa (se consume) el ion Ca^{2+} , como es el caso del intercambio iónico (donde se fija el ion Ca^{2+} a las arcillas).

5.9.5. Intercambio iónico

Se utilizaron los índices cloro-alcalinos (CAI) (Custodio, 2001) y el gráfico de la Figura 65 para evaluar la ocurrencia de procesos de intercambio iónico en las aguas subterráneas del PNEF. En la Figura 64 se muestra el resultado de los índices cloro-alcalinos calculados según las ecuaciones para CAI1 y CAI2 de la sección 2.10.4.

En la Figura 64 se observa que la mayoría de las muestras tienen valores negativos para ambos índices, que indican una reacción de intercambio de bases indirecta, lo que significa que el Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua se intercambian con el Na^+ y K^+ de los minerales del medio geológico. Esto explica, en parte, la razón de la abundancia de álcalis en el agua subterránea sobre elementos alcalinotérreos. Las aguas subterráneas del Grupo D'Amore 1 son las que presentan los valores más negativos de CAI1 y CAI2, esto implica que el intercambio iónico es un proceso más intensivo en las aguas de líneas de flujo más profundas y que circulan por la Fm. Mercedes, dónde además la conductividad hidráulica es mayor que en el resto de las formaciones sedimentarias de la zona (De los Santos *et al.*, 2017).

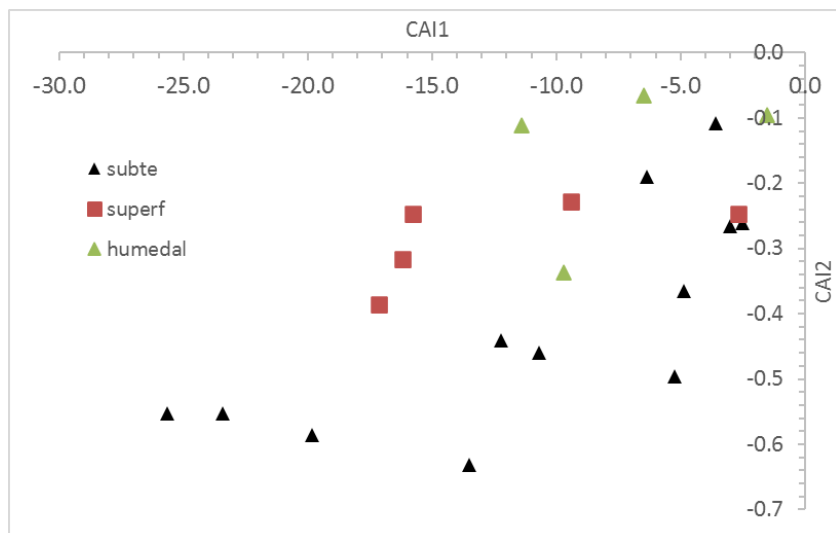


Figura 64: índices cloro-alcálinos para las muestras del PNEF según su fuente.

En la Figura 65 se grafican las relaciones entre los iones $(Ca+Mg-HCO_3-SO_4)$ y los iones $(K+Na-Cl)$, este gráfico también ayuda a evidenciar si existe intercambio iónico en el medio. Según Olea *et al* (2020) si los puntos de las muestras se alinean en una recta con pendiente igual a -1, existe intercambio iónico. En la Figura 6 se observa que la línea de regresión se ajusta a una pendiente de -0.94 con un $R^2= 0.88$. Esto demuestra la existencia de un posible intercambio iónico entre el agua subterránea y el medio geológico. A excepción del pozo P9, las aguas del Grupo D'Amore 1 son las que presentan un mejor ajuste a la recta de pendiente 1:1.

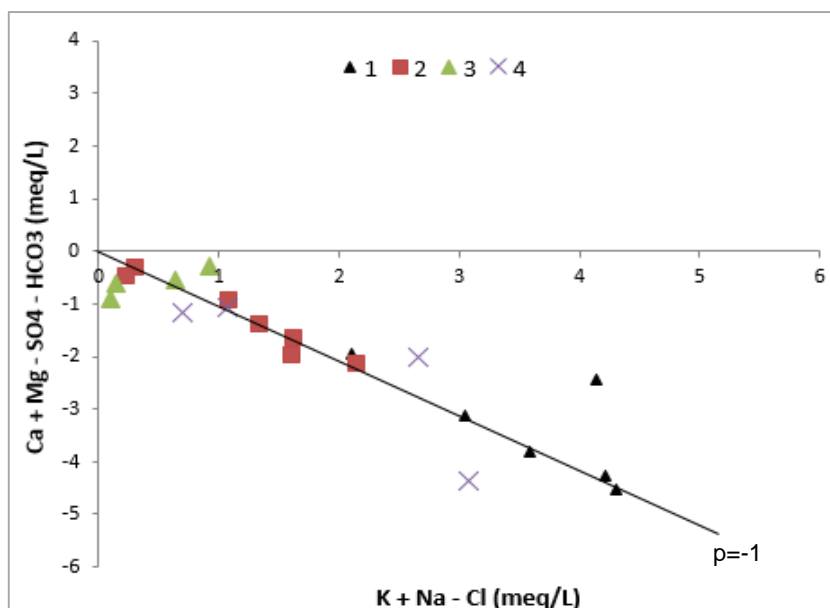


Figura 65: diagrama bidimensional de $(Ca+Mg-SO_4-HCO_3)$ vs $(Na+K-Cl)$ según los Grupos D'Amore.

5.9.6. Alteración de silicatos

Para identificar el proceso de alteración de silicatos se utilizaron las relaciones molares (Ca/Na) vs (HCO_3/Na) y (HCO_3/SiO_2) vs $(Na + K - Cl) / (Ca + Mg - SO_4)$, propuestas por Clark (2015).

La Figura 66 muestra los resultados de las relaciones (Ca/Na) vs (HCO_3/Na) , se observa que el proceso de alteración de silicatos tiene control sobre la química del agua subterránea del PNEF (subte), sobre todo en el Grupo 1 D'Amore, ya que los valores menores y cercanos a 1 en la relación Ca/Na sugieren dicho proceso (Clark,

2015), sin embargo, es notable que el grupo de las aguas de la zona de recarga (ZR) presenta un aumento en las concentraciones Ca^{2+} , el cual tiene relación con el proceso de disolución de carbonatos, como se ha visto en los diagramas anteriores (Figura 59).

Las aguas de los pozos más someros, de los arroyos y del humedal (a excepción de I1) muestran una transición entre las relaciones iónicas que indican el predominio de procesos de alteración de silicatos y de disolución de carbonatos.

La alteración de silicatos genera minerales arcillosos (Acheampong y Hess 1998; Yidana *et al.*, 2008), a su vez esto promueve el proceso de intercambio iónico. Esto se observa en la Figura 67 donde el aumento de las concentraciones de Na^+ en el Grupo D'Amore 1 parecen tener incidencia del proceso de intercambio iónico (Hounslow, 1995; Clark, 2015).

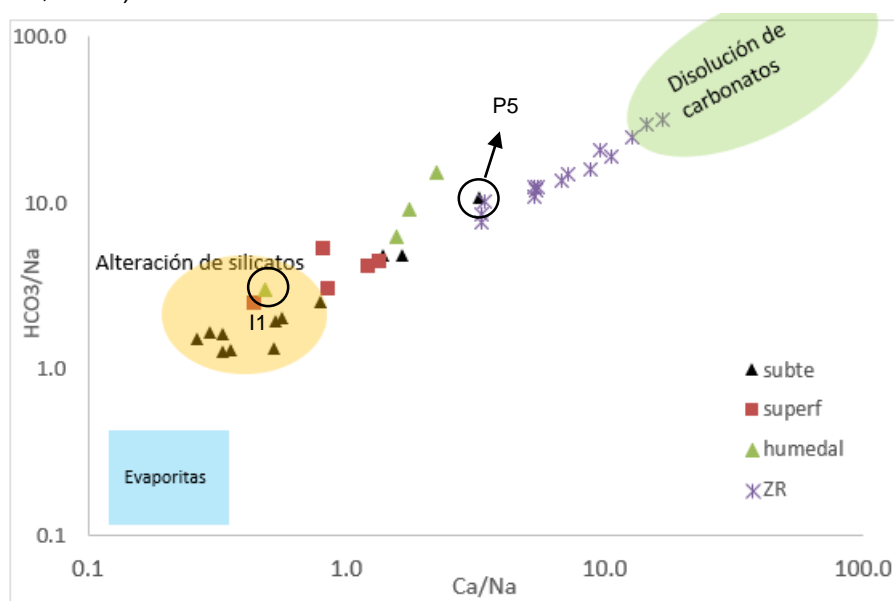


Figura 66: Diagrama de relaciones (Ca/Na) vs (HCO₃/Na) según fuente (Clark, 2015). (ZR) zona de recarga (Giménez, 2020)

Ciertos rangos de concentraciones de SiO_2 en el agua subterránea pueden ser derivadas del proceso de alteración de silicatos, el cual además de liberar cationes e intervenir en la formación de HCO_3^- , también aporta SiO_2 al agua (Clark, 2015). Algunos autores mencionan que las altas concentraciones tienen relación con dicho proceso (Kumar *et al.*, 2006), sin embargo, comúnmente se alcanzan concentraciones entre 10 a 30 mg/L y raramente exceden los 50 mg/L, debido a la baja velocidad de alteración de estos minerales (Clark, 2015).

Los valores entre 5 y 10 de las muestras de la zona de recarga del SAM (ZR), que se observan en la Figura 67, para la relación $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$, pueden estar relacionados con cierta alteración de silicatos máficos. Los cuales liberan más HCO_3^- que SiO_2 , según las ecuaciones de reacción 1-3 de la sección 2.10.4 (Hounslow, 1995; Kamtchueng, 2014). Esto coincide con la mineralogía reportada por Tófaló *et al.* (2011) en muestras de areniscas tomadas cerca de la localidad Guichón (zona donde se tomaron las muestras de agua ZR). Tanto en las zonas de recarga del SAM, como en ciertas muestras de agua subterránea de la zona de estudio (PNEF) es de suponer que el incremento de HCO_3^- sobre SiO_2 tenga relación con la interacción entre el agua y el material máfico.

La gráfica de la Figura 67 indica que la química de la mayoría de las muestras de agua subterránea del PNEF (subte) está relacionada con la alteración de silicatos tipo félsicos, ya que las relaciones molares $(\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2)$ y $(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl}) / (\text{Ca}+\text{Mg}-\text{SO}_4)$ presentan valores entre 2 y 5, y mayores a 1 respectivamente. Según Tófaló *et al.*

(2011), areniscas de la Fm. Mercedes ubicadas al norte de la zona de estudio presentan clastos de origen predominantemente basáltico, mientras que, al sur los clastos son de origen granítico (Tabla 12). No es claro si en la zona de estudio (PNEF) los clastos tienen una composición similar a los del sur. No obstante, es de considerar que la relación $(Na+K-Cl) / (Ca+Mg-SO_4)$ también puede estar siendo afectada por intercambio iónico, observándose un exceso de Na+K que ubica a las muestras del Grupo 1 D'Amore hacia la zona de los silicatos félsicos.

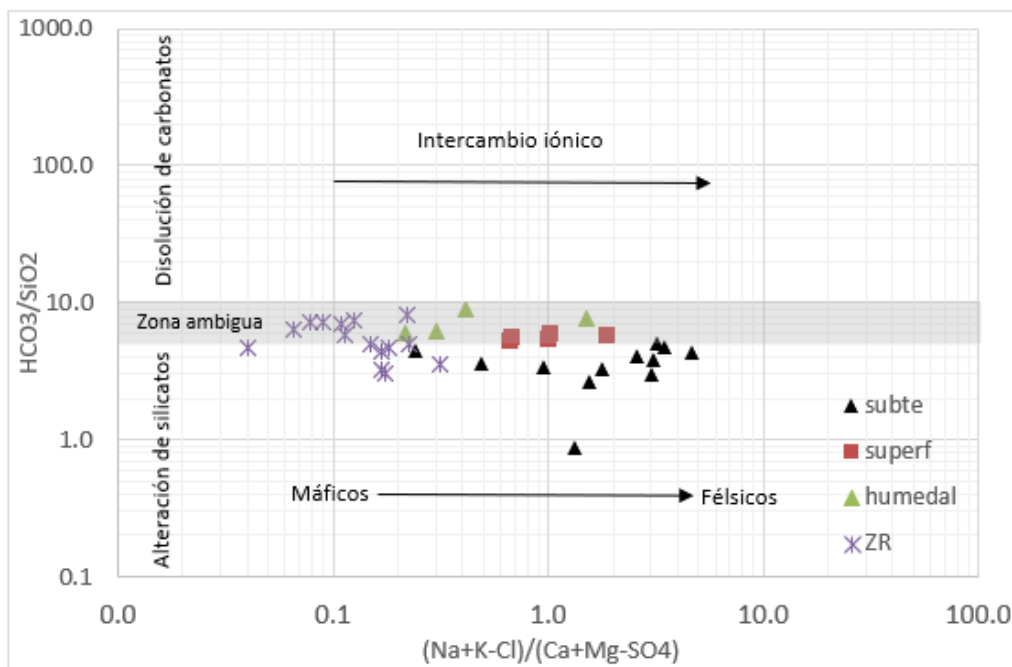


Figura 67: Diagrama de relaciones (HCO_3^-/SiO_2) vs $(Na + K - Cl) / (Ca + Mg - SO_4)$ según fuente (Clark, 2015). (ZR) zona de recarga (Giménez, 2020)

Si bien los diagramas de estabilidad de la Figura 66 y Figura 67 muestran que la composición química de las aguas subterráneas del PNEF está dominada por procesos de alteración de silicatos, también existen procesos de intercambio iónico donde las arcillas adsorben Ca^{2+} y liberan Na^+ . La Figura 68 muestra la relación iónica entre el Na^+ y el HCO_3^- que según Singh (2015) nos permite discriminar en una primera instancia entre los procesos de alteración de silicatos e intercambio iónico cuál de ellos tiene predominancia en la composición hidroquímica. Según el gráfico de la Figura 68 la alteración de silicatos es un proceso más dominante que el intercambio iónico en el PNEF. No obstante, el Grupo D'Amore 1 es el que se acerca más a la equidiana 1:1 y por tanto el que también tiene más influencia del proceso de intercambio iónico.

De todas formas, se debe notar que ambos procesos coexisten en el sistema de flujo y para saber exactamente cuál de los dos tiene mayor relevancia en la composición hidroquímica del sistema debe realizarse una modelación hidrogeoquímica en detalle que excede el alcance del presente trabajo. Es importante resaltar que la cinética de las reacciones de alteración de silicatos suele ser lenta (Appelo y Postma, 2005). No obstante, Appelo y Postma (2005) simulaban la disolución de feldespato K variando condiciones de CO_2 y observaron que el CO_2 estimula la velocidad de disolución de los silicatos por dos efectos diferentes. Primero el CO_2 aumenta ligeramente la velocidad de disolución y, en segundo lugar, los iones hidroxilo reaccionan con H_2CO_3 y forman HCO_3^- permitiendo que más K-feldespato se disuelva antes de que se alcance la saturación.

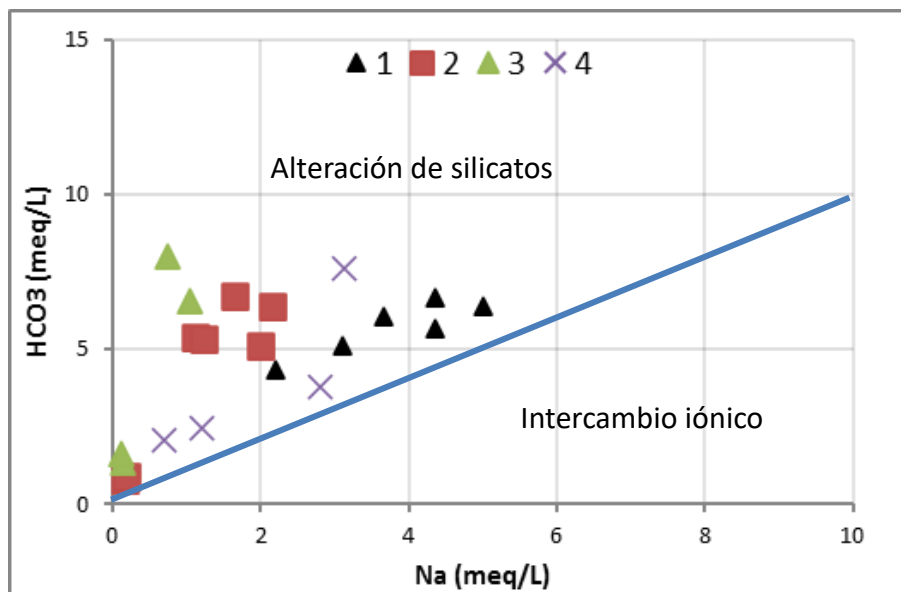


Figura 68: Diagrama de relación entre HCO₃ y Na según Grupos D'Amore.

En resumen, en aguas que contienen dióxido de carbono (CO₂) la hidrólisis se acelera. El CO₂ se disuelve en el agua y forma ácido carbónico (H₂CO₃), el cual se ioniza y forma iones H⁺ y HCO₃⁻ (Tarbuck *et al.*, 2005; Grotzinger *et al.*, 2007). Por lo que la alteración de silicatos es otra fuente de ion HCO₃⁻ en aguas subterráneas, siendo este el anión dominante en la composición química de las aguas del PNEF (sección 0). En las ecuaciones de reacción 4, 5, 6 y 9 (de la sección 2.10.5) se muestra la hidrólisis en los silicatos a partir del H₂CO₃. El aumento de pH a medida que se consume CO₂, observado en el Grupo 1 D'Amore de la Figura 62, es coherente con el proceso de alteración de silicatos que consumen CO₂. Estos aspectos refuerzan la hipótesis de que el proceso de alteración de silicatos es uno de los procesos más importante que regula la composición hidroquímica de las aguas del PNEF.

5.9.7. Disolución de yeso

La Figura 69 muestra la relación entre el ion calcio y el ion sulfato para todas las muestras analizadas.

La disolución de yeso aporta una cantidad igual de moles de Ca²⁺ y SO₄²⁻ en las aguas subterráneas (Li *et al.*, 2013). En la Figura 69 se observa que todas las muestras se encuentran por encima de la línea 1:1, lo que indica que, si existiera disolución de yeso, esta no sería la única fuente de calcio. Según lo analizado en las secciones 5.9.3 y 5.9.6 la alteración de silicatos máficos y la disolución de carbonatos son la principal fuente de Ca²⁺ en el agua subterránea.

Si bien no se observa una disolución de yeso generalizada en todo el sistema de flujo, los pozos P4 y P9 presentan mayores concentraciones de sulfato respecto al resto de las aguas y están más cerca de la línea 1:1.

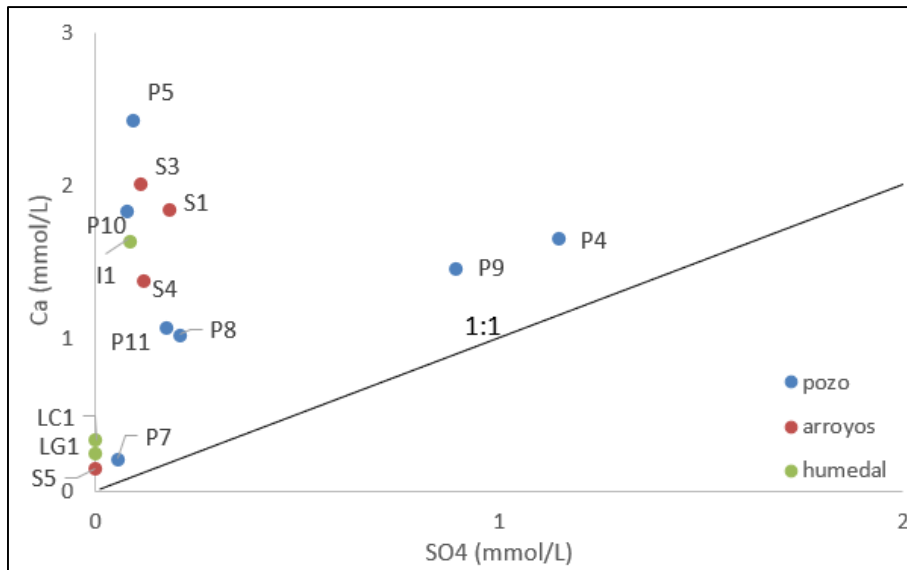


Figura 69: Diagrama bidimensional SO₄ vs Ca

Lo anterior es coherente con el entorno geológico, considerando que aguas arriba y próximo al emplazamiento de P9 (Figura 70), cerca de la localidad de Bellaco, aflora y se desarrolla la Fm Bellaco. Esta se distingue por ser una sucesión sedimentaria que presenta pelitas y arcillas yesíferas (Bossi. et al., 1998). En un estudio de perforaciones realizado por Veroslavsky *et al.*, (2003) se constató la presencia de arcillas verdes con cristales de yeso cerca de la localidad de Bellaco. Lo cual parece indicar que la fuente de sulfatos en P9 es la disolución de yeso proveniente de dicha formación geológica.

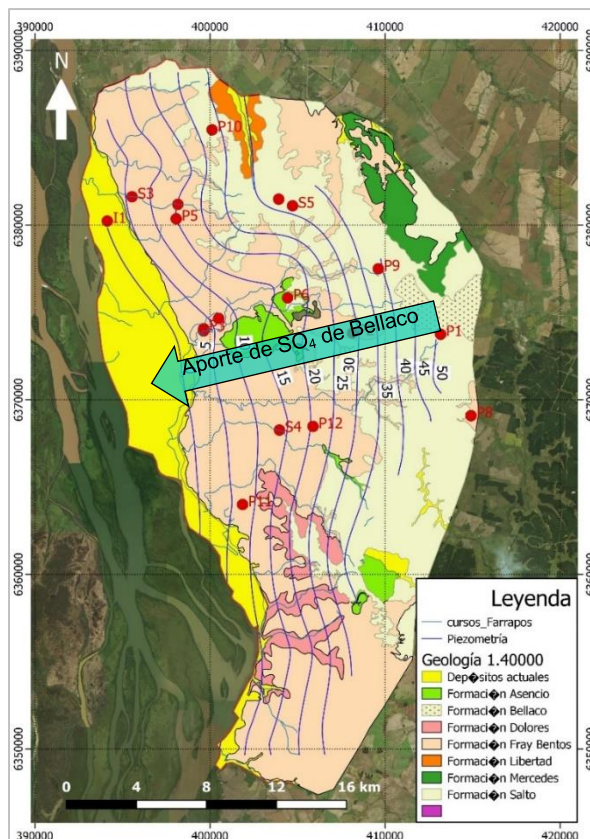


Figura 70: Mapa geológico 1:40000 extendido para la zona de estudio, piezometría medida, puntos de muestreo y zona de aporte de SO₄ de la Fm Bellaco.

Según la piezometría y la ubicación de los pozos muestreados (Figura 70), se podría distinguir una línea de flujo entre P9 y P4, la cual muestra un enriquecimiento de sulfatos hacia P4 con una concentración de 110 mg/L de SO_4^{2-} en dicho punto. Esto se adjudica a la incidencia de la Fm. Bellaco en las líneas de flujo P9-P4 y a agua con mayor grado de mineralización proveniente de líneas de flujo más profundas que ascienden por una falla constatada en la zona de emplazamiento de P4.

5.9.8. Procesos redox

En el análisis exploratorio de datos, se observaron diferencias importantes en las concentraciones de ciertas especies sensibles a procesos redox. En especial, en las concentraciones de sulfatos en las diferentes fuentes de agua (sección 5.5.4). Para profundizar en el estudio de posibles procesos de óxido - reducción se graficaron los datos de ciertas concentraciones y relaciones iónicas de interés. No obstante, se entiende que la faltante de mediciones de OD y/o potencial redox limita este análisis y no permite generar resultados concluyentes al respecto.

En primer lugar, se utilizó la herramienta del USGS propuesta por Jurgens et al., (2009) para identificar posibles procesos redox. Esta herramienta considera fuertemente el OD del agua en su análisis. No obstante, permite hacer una primera aproximación a posibles procesos redox que ocurriesen, utilizando las concentraciones de los iones NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} y SO_4^{2-} disponibles en la base de datos de este trabajo. En la Tabla 10 se muestran los posibles procesos redox interpretados por esta herramienta.

Tabla 10: Resultados obtenidos del uso de An Excel Workbook for Identifying Redox Processes in Ground Water (Jurgens et al., 2009).

Muestra	General Redox Category	Redox Process
P1	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P2	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P3	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P4	OxicOrSuboxic	O2?OrSuboxic
P5	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P6	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P7	Mixed(anoxic)Or(oxic-anoxic)	Fe(III)/SO4-O2?OrNO3
P8	OxicOrSuboxic	O2?OrSuboxic
P9	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P10	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P11	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
P12	Mixed(anoxic)Or(oxic-anoxic)	Fe(III)/SO4-O2?OrNO3
S1	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
S2	OxicOrSuboxic	O2?OrSuboxic
S3	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
S4	OxicOrAnoxic	O2?OrNO3
S5	AnoxicOrMixed(oxic-anoxic)	CH4gen-O2?
LG1	AnoxicOrMixed(oxic-anoxic)	CH4gen-O2?
LC1	AnoxicOrMixed(oxic-anoxic)	CH4gen-O2?
I1	AnoxicOrMixed(oxic-anoxic)	Fe(III)/SO4-O2?
I3	AnoxicOrMixed(oxic-anoxic)	CH4gen-O2?

Según el análisis realizado los pozos P7, P12 y la muestra del humedal I1 presentan concentraciones iónicas que pudiesen reflejar la ocurrencia de procesos redox que involucran al Fe y/o al SO_4 . Mientras que, en las aguas de las lagunas (LG1, LC1) y del humedal (I3) se indicaría la posible ocurrencia de procesos de metalogénesis producto de la materia orgánica presente en estos ambientes. Este es un primer resultado que debería corroborarse con mayor información.

Para profundizar este análisis, en la Figura 71 se muestra el gráfico obtenido entre la relación (SO_4/Cl) y la concentración de NO_3 para todas las muestras según la fuente de agua a la que pertenecen. No se tenían análisis de la composición del agua de lluvia en la zona del humedal pero se logró acceder a la composición química determinada para una muestra de agua de lluvia en la zona de recarga (ZR) del SAM. Dada la homogeneidad de la geografía regional y distancia al mar de la ZR respecto a la cuenca del PNEF, su posición en el diagrama de la Figura 71 nos puede indicar la zona esperable de la composición de agua de lluvia local, respecto a las posiciones que ocupan las demás muestras de otras fuentes de agua del PNEF.

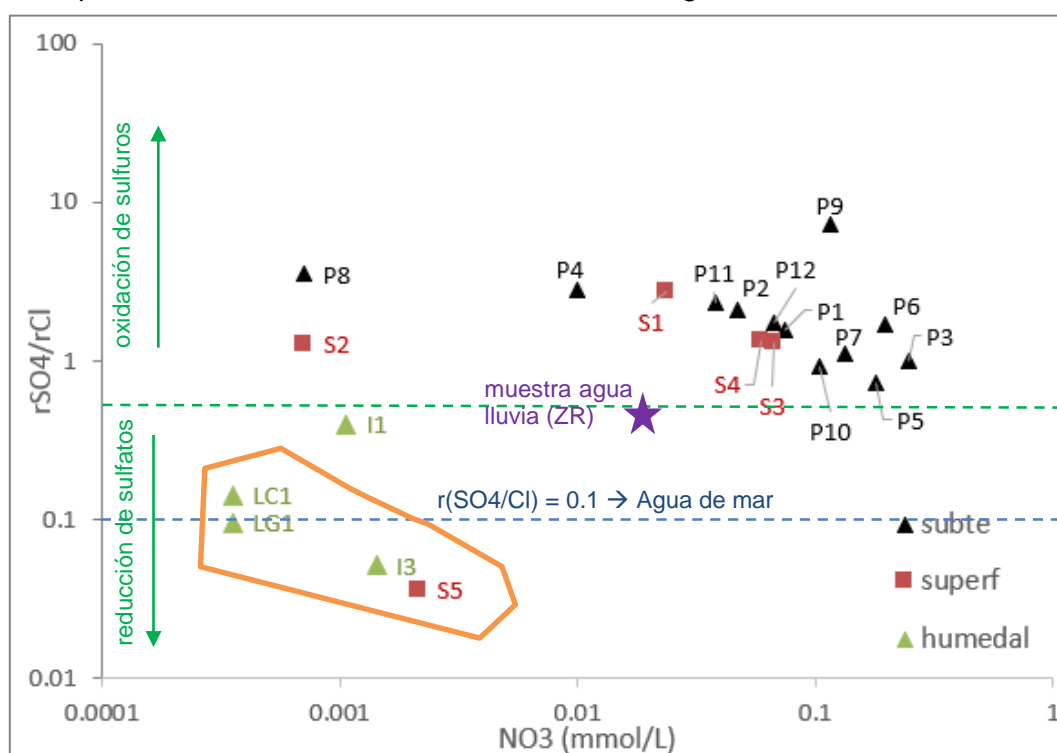


Figura 71: Diagrama de relación entre $r(\text{SO}_4/\text{Cl})$ vs NO_3 según fuentes de agua.

La relación $r\text{SO}_4/\text{Cl}$ permite identificar zonas de reducción de sulfatos y oxidación de sulfuros en el sistema (Zabala *et al.*, 2013). Se observa que las muestras del humedal presentan las concentraciones más bajas de nitratos, lo cual es esperable para estos ambientes, pero además presentan las menores relaciones $r\text{SO}_4/\text{rCl}$. Si se tienen en cuenta las concentraciones de agua de lluvia local respecto a las concentraciones menores obtenidas en el humedal, esto indicaría que existen procesos que están disminuyendo las concentraciones de nitratos y de sulfatos en el humedal. Una posible explicación es la existencia de procesos redox catalizados por microorganismos que habitan la zona del humedal en entornos reductores. En la Figura 71 las muestras del humedal se ubican en la zona de reducción de sulfatos. Según Apello y Postma (2015) la materia orgánica es el principal agente reductor en estos ambientes dado que resulta abundante, siendo el humedal una zona de permanente inundación, esto favorece las condiciones de un entorno reductor. Esto también resulta coherente con el resultado obtenido en la Tabla 10.

El agua subterránea y el agua de arroyos se ubica en zonas de mayores concentraciones de sulfatos y una relación rSO_4/rCl con valores propios de oxidación de sulfuros.

Destaca el pozo P9 con una relación rSO_4/rCl por encima del resto de los demás pozos. Esto se debe a un aporte geológico de sulfatos explicado en la sección 5.9.7.

El diagrama de la Figura 72, donde se grafica rSO_4/rCl respecto al contenido de Fe, muestra que la mayoría de las muestras de agua subterránea y superficial presentan concentraciones no detectables de hierro ($< 20 \mu g/L$). Mientras que en el humedal y en S5 (agua de cabecera de cuenca superficial) los valores de Fe son apreciables y se acompañan de valores bajos de la relación rSO_4/rCl .

Estos resultados apoyan la hipótesis de la existencia de un entorno reductor en la zona de humedales. Según la secuencia de reducción descrita por Apello y Postma (2015), en las aguas circulantes por medios reductores ocurre primero la reducción del nitrato, luego la reducción de óxidos de Fe conduce a un aumento de la concentración de Fe^{2+} disuelto en el agua y posteriormente se reduce el sulfato, disminuyendo las concentraciones de ion SO_4^{2-} disuelto.

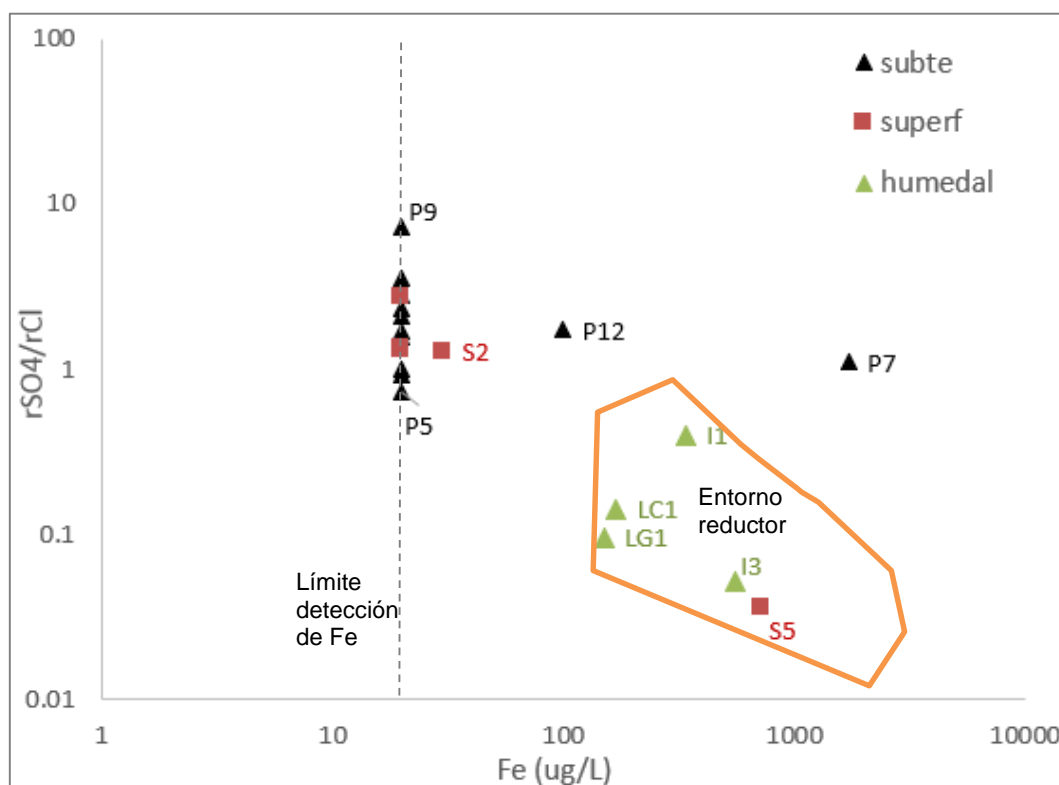


Figura 72: Diagrama de relación entre $r(SO_4/Cl)$ vs Fe según fuentes de agua.

El pozo P7 muestra una concentración elevada de Fe respecto al resto del agua subterránea. Esto podría explicarse por la disolución de óxidos de hierro en condiciones de pH bajo y alta pCO_2 .

Se utilizaron los datos de relaciones isotópicas del oxígeno 18 graficados respecto a las concentraciones de sulfato. Esto permitió comprobar el comportamiento diferencial de las aguas del humedal y un posible proceso de reducción de sulfatos en el sistema de flujo.

En el diagrama de la Figura 73, donde se grafica la relación de $\delta^{18}O$ versus la concentración SO_4 , se observa un enriquecimiento de ^{18}O a medida que la concentración de SO_4 disminuye. Las aguas del humedal son las más enriquecidas en ^{18}O y las que contienen menores concentraciones de SO_4 . Las aguas de los pozos P9

y P4 son las que presentan los mayores valores de SO_4 , probablemente influenciados por disolución de yeso proveniente de la Fm Bellaco.

Un comportamiento similar se observa en el gráfico de la Figura 74, donde se grafica la relación de $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ versus la relación $\delta^{18}\text{O}$. Aquí también, a medida que decrece el valor de la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, el agua se va enriqueciendo en ^{18}O . Se destaca la tasa de enriquecimiento lineal de oxígeno 18 respecto a la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ en el agua del humedal con un $R^2=0.99$. Esto podría indicar la posibilidad de que, en el humedal, el enriquecimiento se deba a procesos de fraccionamiento isotópicos afectados por procesos redox que involucran la reducción de sulfatos por presencia de microorganismos.

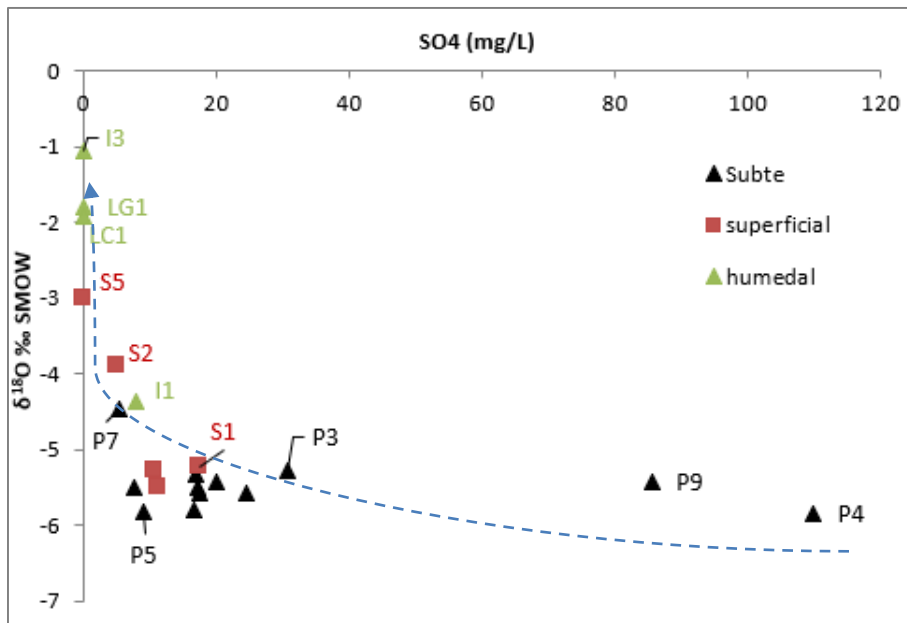


Figura 73: Diagrama de $\delta^{18}\text{O}$ vs SO_4 según las fuentes de agua.

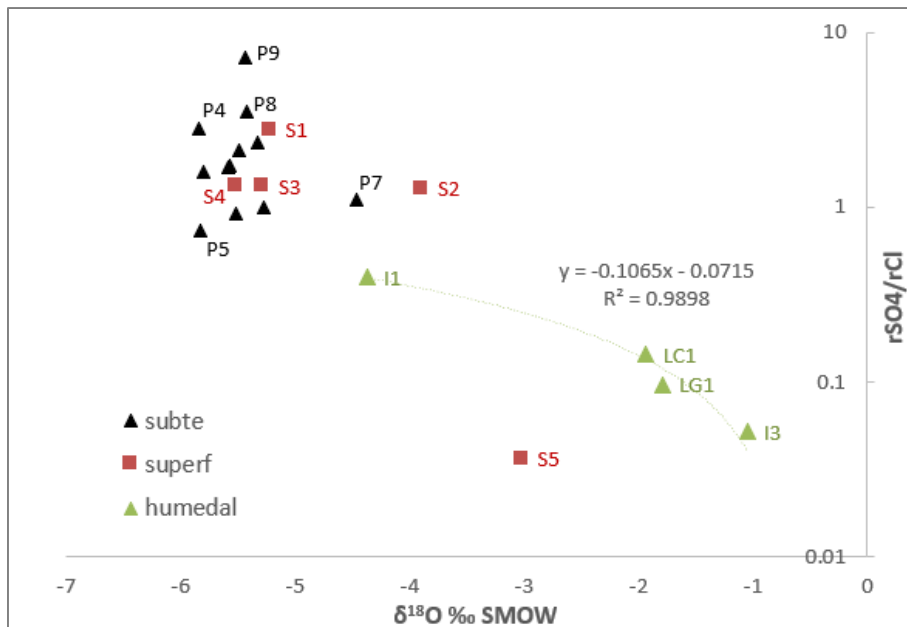


Figura 74: Diagrama de la relación $r(\text{SO}_4/\text{Cl})$ vs $\delta^{18}\text{O}$ según las fuentes de agua.

Para validar y robustecer el análisis realizado en esta sección es necesario contar con mediciones de potencial redox en el humedal. El uso de herramientas isotópicas adicionales también puede mejorar la interpretación de este proceso. Un ejemplo de ello, son los isótopos de azufre estables que son un indicador adecuado de este tipo

de procesos, ya que, durante la reducción de sulfato, el ^{32}S es preferentemente consumido en relación con el ^{34}S (Apello y Postma, 2015).

5.9.9. Procesos de mezcla

En el presente estudio, se realizó un análisis de mezcla de miembros extremos (EMMA) (Christopherson y Hooper, 1992) para determinar los elementos conservativos que mejor definen al modelo de mezcla y evaluar el número de miembros extremos involucrados en el proceso. Para ello, se realizaron tres diagramas bidimensionales relacionando especies conservativas (Figura 75 a Figura 77). Se evaluó la disposición de las muestras en el espacio 2D de cada diagrama y se determinó los posibles miembros extremos del sistema.

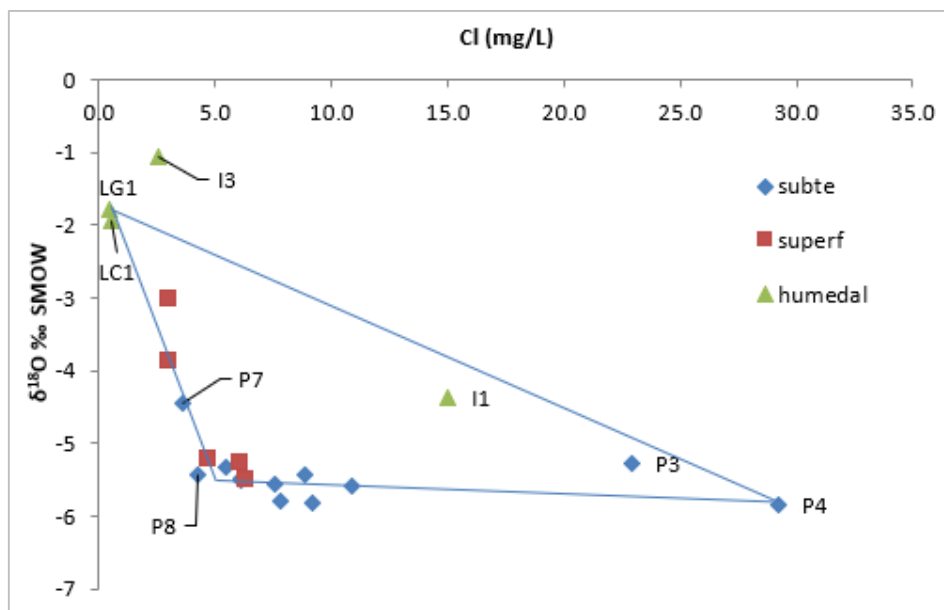


Figura 75: Diagrama bidimensional de $\delta^{18}\text{O}$ vs Cl según fuente de la muestra.

El diagrama de la Figura 75 relaciona las concentraciones de cloruro con la relación de oxígeno 18 de las muestras. Se observan tres entornos bien diferenciados. Por un lado, las lagunas LG1, LC1 y el agua freática del humedal I3 se agrupan en uno de los extremos del diagrama. Por otro lado, el agua del pozo P4 se ubica en el otro extremo del gráfico. La mayoría de las muestras de agua subterránea y las muestras de agua superficial S1, S3 y S4 se ubican muy cercanas entre sí en otra zona del diagrama. La muestra P3 (agua de brocal) se ubica dentro del triángulo de mezcla cerca de P4. La muestra I1 (humedal) también se localiza dentro del triángulo de mezclas. Por último, las aguas superficiales de cabecera de cuenca S2 y S5 se encuentran separadas del resto de las muestras de agua de arroyo, ubicándose sobre la línea de mezcla entre estas y las aguas del humedal.

El diagrama de la Figura 76 relaciona las concentraciones de cloruro con la relación de litio. Mientras que, el diagrama de la Figura 77 relaciona las concentraciones de cloruro con la relación de estroncio de las muestras. Estos tres elementos suelen considerarse conservativos. En ambos diagramas también se observan tres entornos bien diferenciados. Por un lado, las aguas de las lagunas, P7 y S5 se agrupan en un extremo. P4 se ubica en otro extremo y P5 se diferencia en otro extremo del triángulo de mezcla.

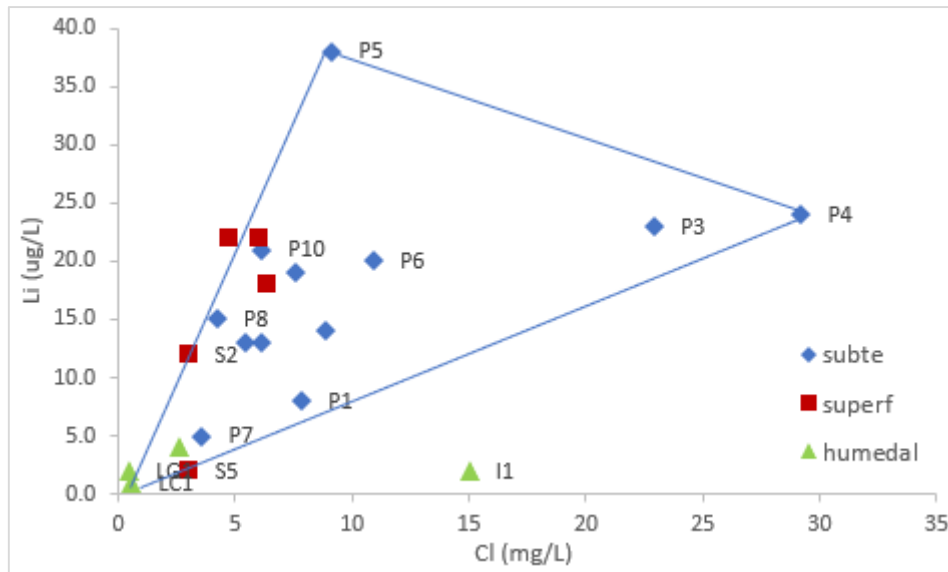


Figura 76: Diagrama bidimensional de Li vs Cl según fuente de la muestra.

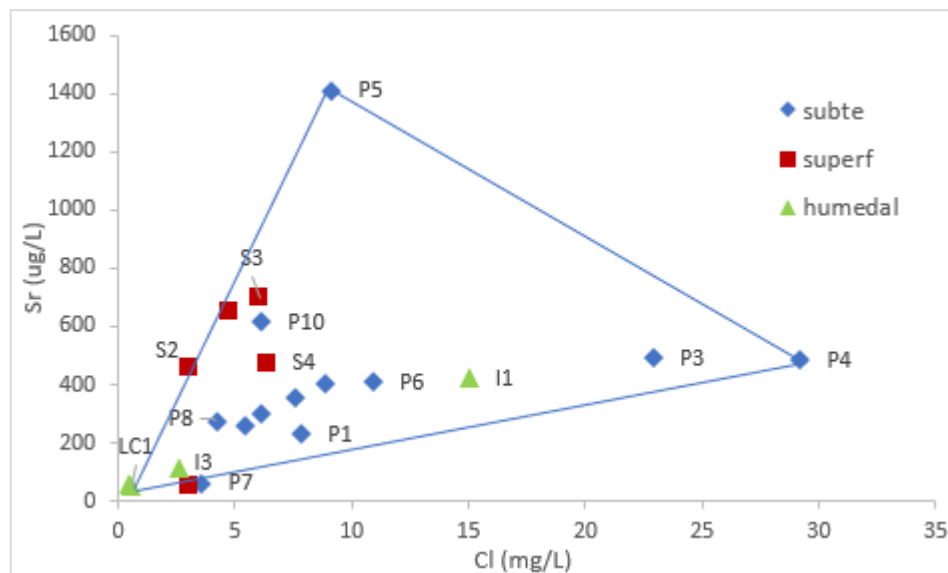


Figura 77: Diagrama bidimensional de Sr vs Cl según fuente de la muestra.

De este análisis se observa al menos tres posibles miembros extremos. Este también permitió visualizar cualitativamente la relación entre aguas subterráneas, superficiales y del humedal.

Es destacable la posición de las muestras P3 e I1 en todos los diagramas analizados. P3 se ubica siempre muy cerca de P4 que es el agua más evolucionada del sistema y parece responder a una línea de flujo profunda que circula por la Fm Mercedes. En cambio, P3 proviene de un pozo de brocal muy somero que capta agua de la Fm Fray Bentos.

Por otro lado, I1 es agua del nivel freático del humedal. Esta muestra se extrajo en una zona del humedal ubicada entre las dos lagunas, pero no responde al entorno químico del agua de las lagunas. En cambio, parece responder mejor al entorno de las aguas subterráneas.

Es interesante observar que, en todos los diagramas de especies conservativas el agua de S5 se ubica en el entorno del agua de las lagunas (LC1 y LG1). Esto parece mostrar un origen similar para estas aguas. Dada la ubicación de S5, probablemente se trate de agua de escorrentía superficial, quizás estancada. Esto podría indicarnos que el agua de las lagunas también procede de agua de lluvia acumulada en una zona

topográficamente deprimida del terreno. Se debe continuar profundizando en el análisis para afirmar dicha hipótesis.

El agua S5 es muy similar desde el punto de vista de su composición al agua del pozo P7. Como ya se mencionó en la sección 5.7, el agua de P7 es la menos mineralizada de las muestras de agua subterránea y se asocia a agua que circula por la Fm. Salto.

Para calcular las proporciones de mezcla con miembros extremos inciertos se utilizó la metodología Mix Code desarrollada por Carrera et al. (2004). Del análisis EMMA anterior se seleccionaron dos combinaciones de tres posibles miembros extremos (P4, P5 y S5) y (P4, P5 y P7). Se utilizaron CE, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y Li⁺ de cada muestra para modelar la proporción de mezcla de estas. Diversos autores han utilizado estos parámetros con buenos resultados (Barthold *et al.*, 2011).

Uno de los resultados interesantes fue que, al incluir las aguas del humedal en el modelo, no se logró un buen ajuste entre las concentraciones medidas y las concentraciones calculadas, según las proporciones de mezcla estimadas por el MIX. Por esto, se quitaron del modelo las muestras de agua del humedal y se iteró con el código hasta conseguir el mejor ajuste posible desde el punto de vista numérico e hidrogeoquímico.

En la Tabla 11 se observan los resultados finales, es decir, los radios de mezcla para cada muestra de agua subterránea y superficial calculadas con el código MIX.

Tabla 11: Radios de mezcla para las muestras de agua subterránea y superficial. Los radios de mezcla (R1, R2 y R3) representan, para cada muestra, el porcentaje en la mezcla del miembro extremo 1, del 2 y del 3 respectivamente.

Muestra	R1	R2	R3
P1	0.183	0.124	0.693
P2	0.222	0.317	0.46
P3	0.45	0.314	0.236
P4	0.846	0.154	0
P5	0.139	0.861	0
P6	0.581	0.275	0.145
P7	0.071	0	0.929
P8	0.229	0.379	0.392
P9	0.661	0	0.339
P10	0.122	0.538	0.34
P11	0.218	0.488	0.294
P12	0.343	0.496	0.161
S1	0.152	0.612	0.237
S2	0.049	0.554	0.397
S3	0.055	0.712	0.233
S4	0	0.787	0.213
S5	0	0.045	0.955

Los miembros extremos se definen como aquellos en los que su composición puede explicarse solamente con una de las tres relaciones. Es decir, que tienen un radio de mezcla (R_i) muy próximo a 1 y los otros nulos. En este caso, los miembros extremos calculados por el MIX coinciden de manera muy aceptable con los seleccionados a través del método EMMA, es decir, el miembro extremo 1 es P4, el miembro extremo 2 es P5 y el miembro extremo 3 es S5 o P7. Tal como, se observó en los diagramas bidimensionales de elementos conservativos.

En la Figura 78 se graficaron las concentraciones medidas de los 9 parámetros incluidos en el MIX Code para los miembros extremos (P4, P5 y S5) y las concentraciones estimadas por el MIX Code luego de determinar los diferentes radios de mezcla. Los resultados obtenidos para la modelación (P4, P5 y P7) son muy similares y no se encuentran diferencias significativas con los anteriores.

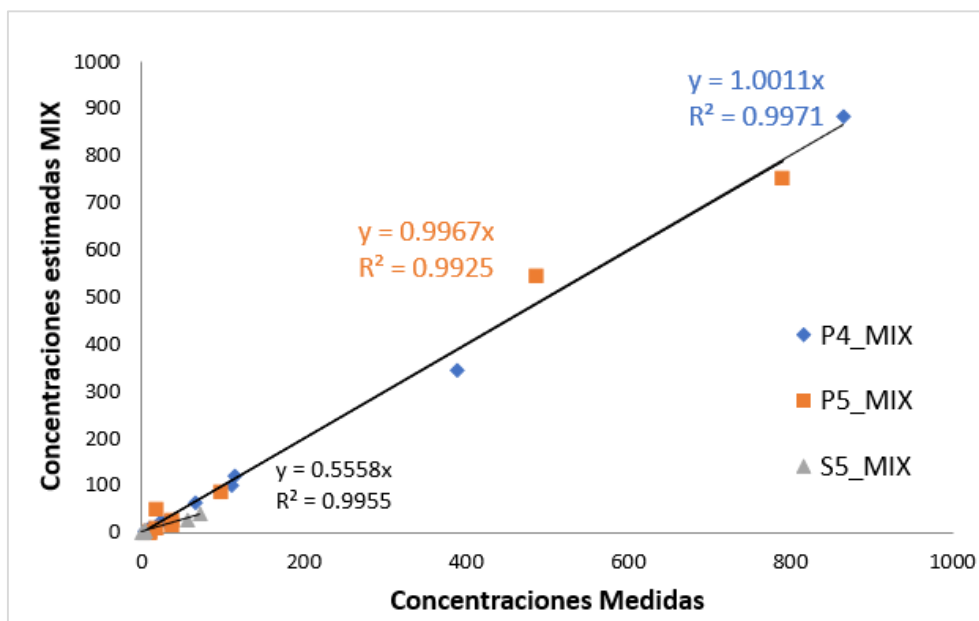


Figura 78: Gráfico de Concentraciones medidas vs concentraciones estimadas por MIX Code para los miembros extremos seleccionados.

Se observa que las relaciones para los miembros extremos P4 y P5 ajustan bien a rectas con pendiente muy cercanas a 1, por lo que las concentraciones medidas y las concentraciones estimadas son similares. En cuanto a la muestra S5, el ajuste es más dudoso, ya que si bien el coeficiente de correlación entre las concentraciones calculadas y medidas es 0.99, la recta ajusta a una pendiente de 0.5, cuando se espera una pendiente cercana a 1. Se probaron otros miembros extremos (como P7) con similares características hidroquímicas y el resultado fue similar. Es probable que este ajuste sea influenciado por la no restricción del MIX Code para determinar valores negativos de concentraciones en los parámetros. Cabe destacar que la muestra S5 es la que presenta las menores concentraciones iónicas y por ello, el MIX Code en algunos parámetros considera valores negativos para la estimación de las concentraciones.

En la Figura 79 se muestra el porcentaje de composición de cada muestra en función de los radios de mezcla calculados por el MIX Code.

Se observa que el radio de mezcla R1 muestra una influencia del agua de P4 en la composición de P9, P6 y algo en P3. Esto último resulta interesante dadas las diferentes características litológicas de P4 y P3. No obstante, se encuentran emplazados en una zona cercana y donde se observó una falla determinada en campo por la localización de un afloramiento de la Fm Mercedes muy cercano al emplazamiento del pozo P4. Esto podría explicar algunas características de la composición de P3 que no concuerdan con un pozo de brocal emplazado en la Fm Fray Bentos, el cual debería mostrar concentraciones iónicas propias de agua somera con un recorrido corto en el sistema de flujo. No obstante, sus concentraciones de SDT y cloruros muestran concentraciones propias de agua más evolucionada. Esto se podría explicar por la posible mezcla de agua de flujo local y agua proveniente de líneas de flujo más profundas, como las de P4. Esta mezcla podría darse a través del sistema de fallas encontrado en la zona donde se emplaza P4, a aproximadamente 1 km del emplazamiento de P3.

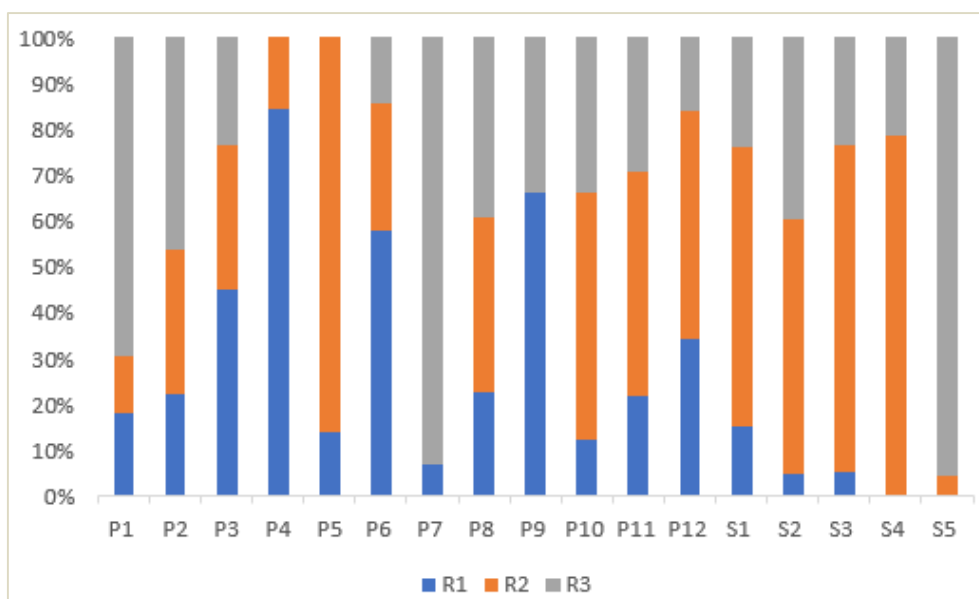


Figura 79: Composición a partir de los radios de mezcla (R1, R2 y R3) de las muestras en función de un proceso de mezcla pura.

El radio de mezcla R2, que representa la composición iónica del agua de P5, es el que parece dominar la mezcla en la mayoría de los pozos y arroyos (a excepción de S5). Mientras que, aquellas muestras con menor concentración iónica y que se emplazan sobre zonas donde aflora la Fm Salto, muestran una importante influencia del radio de mezcla R3. El cual representa la composición de S5, que podría asociarse con agua de escorrentía sobre terrenos dominados por arenas y areniscas de la Fm Salto.

En síntesis, los radios de mezcla obtenidos (Figura 79) para las muestras de agua subterránea parecen correlacionarse muy bien con los perfiles litológicos de cada pozo (Figura 19). Esto podría indicarnos que R1 representa a agua subterránea de líneas de flujo más profundas que ha circulado por la Fm. Mercedes y muestra procesos de intercambio iónico y disolución de silicatos; R2 representa a agua subterránea de carácter más somero que ha circulado por un medio geológico muy carbonatado (Fm Fray Bentos); y R3 podría asociarse con agua de escorrentía sobre terrenos dominados en superficie por arenas y areniscas de la Fm Salto, o bien agua subterránea de recarga rápida y reciente, con bajo grado de mineralización que circula por la Fm Salto.

5.9.10. Índices de saturación

Para fortalecer el análisis de los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el sistema de flujo se calcularon los índices de saturación (SI) respecto a las fases minerales representativas del medio. Se estimaron los SI para los pozos de agua subterránea a partir de los análisis químicos y de las determinaciones del pH y temperatura de campo. Se aplicó la base de datos del programa PHREEQC (Parkhurst y Apello, 1999).

Dado los posibles errores e incertidumbres en los datos analíticos de campo y de laboratorio, se considera que los valores de SI entre 0,5 y -0,5 señalan una situación próxima al equilibrio respecto a la fase mineral determinada. Si el valor de SI es menor a -0,5 se considera que se está en condiciones de subsaturación respecto al mineral escogido, y si es mayor de 0,5 se considera sobresaturación (Herrera 2001).

En la Figura 80 se muestran los índices de saturación (SI) para los minerales que se encontraron más próximos al equilibrio en las muestras de agua subterránea (P1 a P12). Según el criterio utilizado por Herrera (2001), la zona de equilibrio se encuentra delimitada por las líneas rojas en el gráfico.

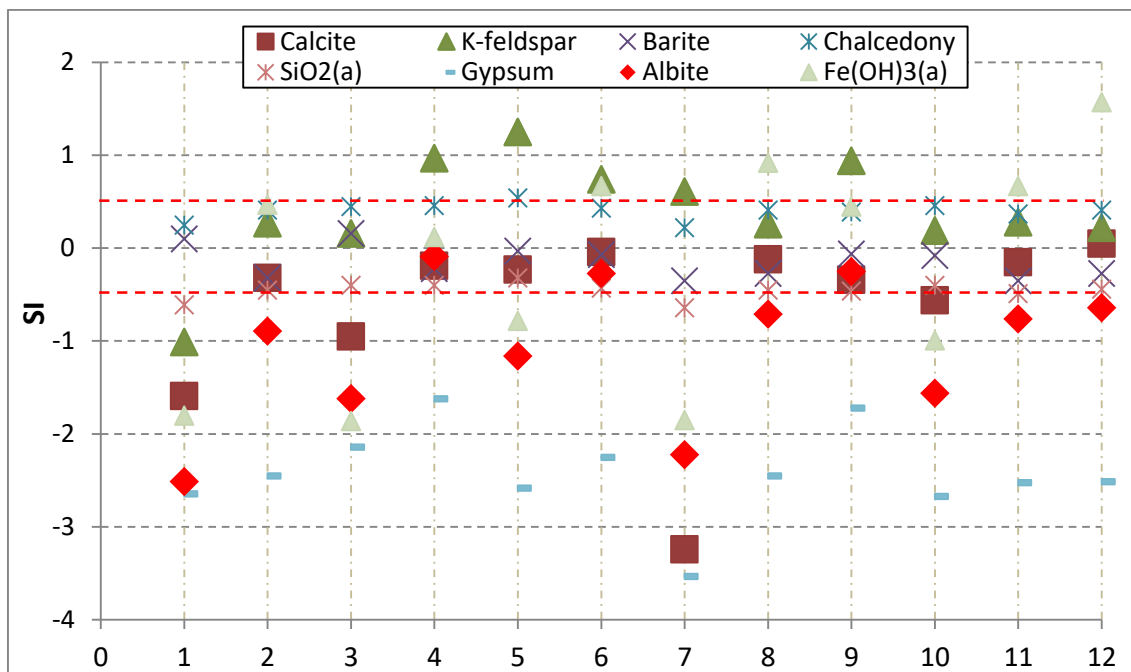


Figura 80: índices de saturación (SI) para los minerales que se encontraron más próximos al equilibrio en el agua subterránea (1-12: pozos P1 a P12).

Calcita: los pozos más someros o con mayor aporte de agua desde la Fm Salto (P1, P3, P7 y P10) se encuentran subsaturados respecto a la calcita. Los pozos que presentan niveles de captación en la Fm Mercedes (P4, P5, P6, P8, P9, P11 y P12) se encuentran en equilibrio o muy próximos al equilibrio con la calcita. Lo que refleja la incidencia del medio carbonatado en la composición química de estas aguas.

Feldespato K: el agua de los pozos con mayor contenido de SDT, probablemente aquellos que captan las líneas de flujo más profundas (P4, P5, P6 y P9), se encuentran sobresaturadas en feldespato K. Las aguas de los pozos P2, P3, P8, P10, P11 y P12 se encuentran en equilibrio. Esto indicaría que existen reacciones con el terreno próximas al equilibrio que involucran a este mineral presente en las distintas formaciones sedimentarias del medio. La alteración de silicatos potásicos es uno de los procesos dominantes en el sistema de flujo.

Albita: a excepción de los pozos P4, P6 y P9 que se encuentran en equilibrio o muy próximo a ello, el resto de los pozos se encuentran subsaturados respecto a la albita. Los pozos más someros (P1, P3, P7 y P10), que presentan agua menos evolucionada iónicamente, cuyo nivel de toma se emplaza en la Fm Salto o Fray Bentos, muestran los valores más bajos de SI de albita. Esto probablemente se deba a las menores concentraciones relativas de sodio en su composición, relacionadas con un medio geológico con escasa presencia de arcillas sódicas.

La muestra P5, a pesar de su elevado contenido de SDT y de comportarse de manera similar a P4, P6 y P9 respecto a la calcita, difiere su comportamiento respecto a la albita (y a otros minerales sódicos). Lo cual apoya la hipótesis de que se trata de un agua con características hidrogeoquímicas diferentes al resto de las aguas que presentan un grado de mineralización elevado.

En la Figura 81 se grafica el SI de la calcita, feldespato K, y albita respecto a los SDT de cada muestra. El SI respecto a la calcita, feldespato K, y albita aumenta a medida que aumentan los SDT. Es decir, que estos SI aumentan a lo largo de las líneas de flujo o a medida que el agua va disolviendo estos minerales, incrementando su concentración de SDT. Es decir, que el aporte de las especies iónicas producto de la disolución de estos minerales es importante en la composición química de las aguas del sistema.

El pozo P7 muestra un comportamiento diferente. Si se quitara P7 del análisis se observaría que el ajuste lineal mejora y que las tasas de incremento del SI de la albita y del feldespato K respecto a los SDT son muy similares entre sí.

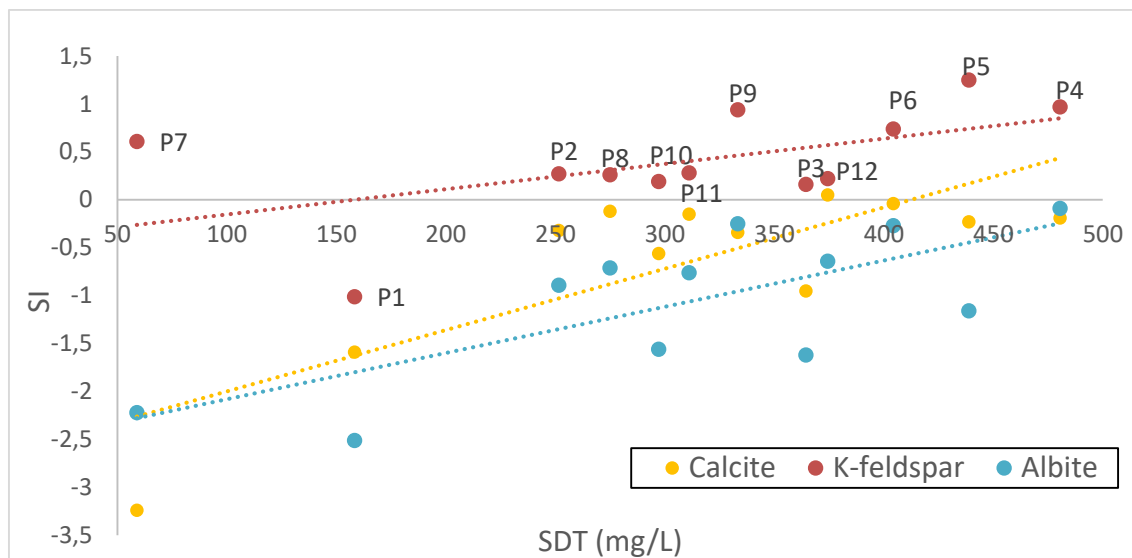


Figura 81: Gráfica de SI de albita, calcita y feldespato K respecto a la concentración de SDT para las muestras de agua subterránea.

Yeso: todas las muestras presentan condiciones de subsaturación respecto a este mineral. Lo que indica que, de existir cristales de yeso en el terreno, este se estaría disolviendo en el agua del sistema. En este sentido, las reservas de yeso ubicadas cerca de la localidad de Bellaco posiblemente son la fuente principal de aporte de ion sulfato del agua de las líneas de flujo que la atraviesan (P9-P4).

Barita: el agua de todos los pozos parece estar en equilibrio con la barita. Este mineral suele encontrarse asociado a rocas de origen sedimentario como las areniscas, abundantes en el medio geológico de la zona. Al estar en equilibrio cinético, la barita no sería una fuente de sulfatos extra en el sistema. Esto reafirma la hipótesis que las altas concentraciones de ion sulfato en los pozos P9 y P4 se explican por la disolución de yeso de la Fm Bellaco.

Calcedonia: este mineral aparece como secundario en las areniscas y conglomerados de la Fm Mercedes (Tófaló *et al.*, 2011). Todos los pozos se encuentran en equilibrio y próximos al límite de sobresaturación. Lo cual parece indicar que el agua del medio reacciona con silicatos y estos posiblemente sean los responsables de los contenidos de SiO₂ determinados en las muestras analizadas de agua subterránea. Esto fue discutido en la sección 5.9.6.

5.10. Modelo conceptual

5.10.1. Modelo hidrogeológico

El agua subterránea que circula en el subsuelo de la zona de estudio pertenece al sistema de flujo SAM, conformado por cinco formaciones sedimentarias (Fm. Salto, Fm. Fray Bentos, Fm. Asencio, Fm. Mercedes y Fm. Guichón.). Estas formaciones de granulometría y consolidación distintas, varían mucho sus cualidades hidráulicas lateralmente y en profundidad (De los Santos *et al.*, 2017).

Según De los Santos et al (2020) las áreas productivas del SAM están asociadas a las formaciones Asencio, Mercedes y Guichón. En nuestra zona de estudio, las perforaciones analizadas muestran la existencia de estas mismas formaciones como principales unidades acuíferas. No obstante, la Fm. Salto y la Fm. Fray Bentos presentan cierta importancia hidráulica, hidrogeológica e hidrogeoquímica en varias

zonas del sistema. La composición hidroquímica de las aguas representa claramente la influencia del agua que ha circulado por cada una de estas formaciones geológicas.

La Fm Salto no presenta gran importancia como unidad acuífera comparada con las demás formaciones en nuestra zona de estudio, ya que su desarrollo se limita a afloramientos en las zonas altas de la cuenca hacia el este, sin presentar continuidad como en otras zonas del país. Las aguas de la parte alta (sector noreste) de la cuenca presentan un grado de mineralización bajo producto de la baja reactividad de las arenas y areniscas silicificadas de dicha formación con el agua que se infiltra hacia el subsuelo. En estas zonas de afloramiento de la Fm Salto, el agua se infiltra de manera local y rápida, presentando una composición iónica dominada por la composición del agua de lluvia.

La Fm. Fray Bentos se encuentra presente casi en la totalidad del área de estudio, sobreyaciendo a la Fm. Asencio y a la Fm Mercedes. Los pozos que explotan exclusivamente esta formación presentan caudales específicos del orden de 0.45 m³/h/m (De los Santos *et al.*, 2017). En la zona norte de la cuenca la elevada presencia de carbonatos de la Fm Fray Bentos adquiere gran importancia en la composición iónica del agua. Añadiendo la información de niveles piezométricos relevados, puede inducirse que existe una conectividad hidráulica vertical la Fm Fray Bentos y las Fms Asencio y Mercedes, definiendo un acuífero de tipo libre. No obstante, en la zona sur del PNEF se ha relevado la existencia de un pozo surgente y con trabajos antecedentes de geofísica se determinó un desarrollo de aproximadamente 40 m de la Fm Fray Bentos sobreyaciendo a la Fm Mercedes, donde se ubican los niveles de captación de la perforación. Estos datos demuestran que el sistema presenta un comportamiento de acuífero confinado y la Fm Fray Bentos oficia de capa confinante en dicha zona del PNEF, demostrando así, el carácter heterogéneo del sistema y la importancia de la Fm Fray Bentos en este aspecto.

En las perforaciones que atraviesan la Fm. Asencio y/o Fm. Mercedes, los caudales específicos varían entre 0.1 y 5.5 m³/h/m, lo cual evidencia el potencial acuífero de estas dos formaciones, las principales del SAM. Los registros de afloramientos de la Fm. Mercedes en la zona de estudio son escasos. Sin embargo, se puede destacar el afloramiento relevado en el sitio de emplazamiento del pozo P4.

En el trazado de los cortes (ver Anexo 8.2), y tomando como base la información geológica brindada por las perforaciones estudiadas y los perfiles geofísicos analizados en los estudios anteriores, se estima que la Fm. Fray Bentos es la que subyace a la zona de humedales presente en la costa del Río Uruguay. Esto pudiese presentar variaciones si se contara con información detallada del desarrollo de la geología en subsuelo en esta zona en concreto.

La composición isotópica muestra que todas las aguas provienen de agua meteórica local, observándose posibles procesos de evaporación en las aguas del humedal.

Para identificar las componentes de flujo del sistema, en adición al análisis hidrogeoquímico e hidrogeológico realizado, se utilizaron los diagramas de dispersión (Na⁺+K⁺) vs (Cl⁻+SO₄²⁻) propuestos por Miffilin (1968) (Figura 82). Estos se pueden utilizar para identificar tres flujos principales: I) Flujo local con baja contenido iónico, debido a su pequeña circulación y / o corto tiempo de residencia (recarga local); II) Flujo intermedio con mayor interacción agua-roca, quizás debido a su mayor recorrido y / o mayor tiempo de residencia; III) Flujo regional con mayor contenido iónico debido a mayor movimiento y tiempo de residencia.

En el diagrama de la Figura 82 se proponen tres divisiones que identifican a estas componentes de flujo. Si bien estas divisiones son cualitativas, ayudan a identificar la evolución hidrogeoquímica del sistema en función de los resultados obtenidos.

El agua del pozo P7 se considera una componente local del sistema de flujo. El agua de las lagunas semipermanentes del humedal (LG1 y LC1), así como el agua del nivel

freático del humedal al sur (I3) y el agua superficial de cabecera de cuenca (S5) se ubican en la zona de flujo local. Esto es esperable debido a su bajo grado de mineralización.

En el extremo opuesto del diagrama (Figura 82), el agua del pozo P4 es la más evolucionada del sistema y podría considerarse agua proveniente de un flujo intermedio a regional. P4 se ubica sobre un afloramiento de la Fm Mercedes, por lo que es esperable que esta agua (más evolucionada iónicamente) pertenezca a líneas de flujo más profundas que fueron recargadas en la zona de recarga del SAM (a 90 km del área de estudio) y en el PNEF se muestrearon a una profundidad de 50 m, debido a su ascenso a través de una posible falla.

El resto de las muestras de agua subterránea se identifican con componentes intermedias de flujo, observándose una evolución hacia la composición de P4 en el agua de los pozos que presentan mayor desarrollo sobre la Fm Mercedes. Es destacable la posición en el diagrama del pozo P3, ya que este es una noria sobre la Fm Fray Bentos con poco desarrollo en profundidad. Su grado de evolución iónica parecería responder bien a su posicionamiento geográfico cerca de la falla donde se ubica P4 y al ascenso de líneas de flujo más profundas que se mezclan con líneas de flujo que atraviesan la Fm Fray Bentos. Esto es coherente con los resultados analizados en la sección 5.9.9.

El agua del nivel freático del humedal al norte (I1) también se ubica en la zona de flujo intermedio, esto se debe a que el nivel freático del humedal presenta una composición iónica similar a las aguas menos evolucionadas que atraviesan la Fm Fray Bentos. Algo similar ocurre con el agua superficial de los tramos medios e inferior de los arroyos (S1, S2, S3 y S4). Estas se identifican en la zona de flujo intermedio y muy cercanas a la ubicación de los pozos con mayor desarrollo en la Fm Fray Bentos. Lo cual nos indica que la componente de flujo que descarga hacia los cursos de agua es la componente intermedia que se identifica con líneas de flujo que se desarrollan en la Fm Fray Bentos.

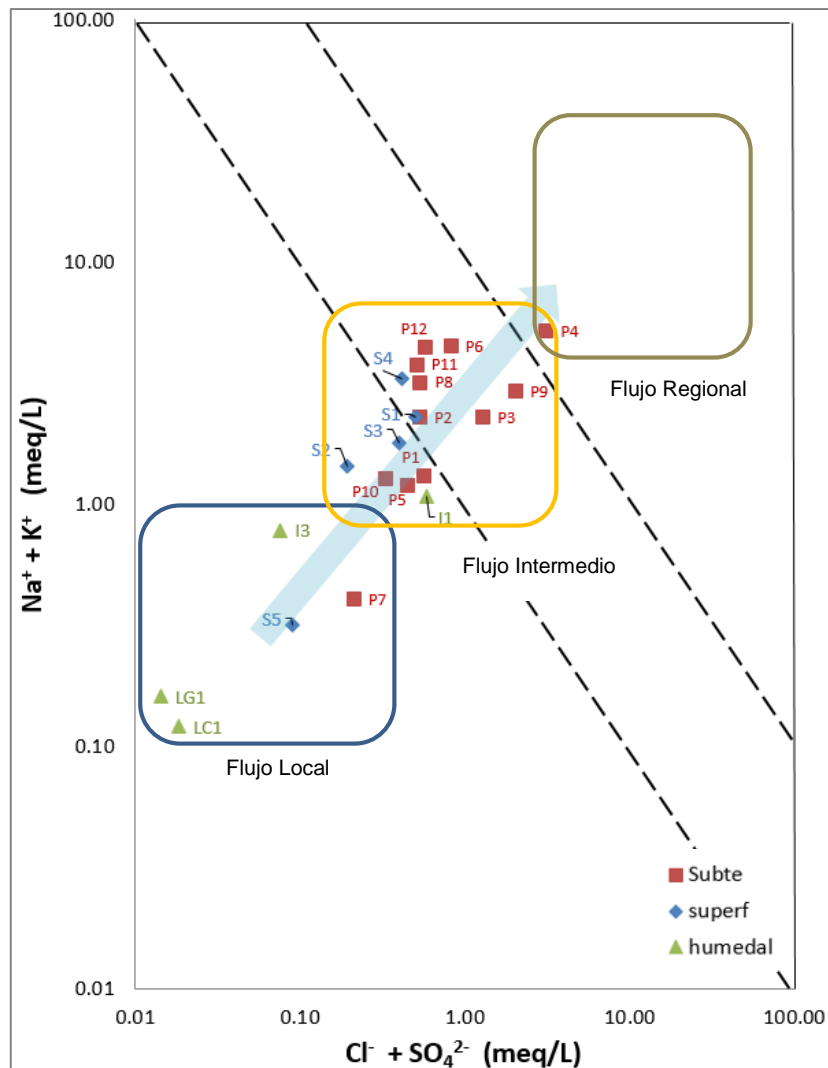


Figura 82: Diagrama de Mifflin (Mifflin, 1968) para las muestras analizadas e identificación cualitativa de las componentes de flujo.

5.10.2. Modelo hidrogeoquímico

En la parte alta de la zona de estudio, al noreste de la cuenca, aflora la Fm Salto. Allí se dan procesos de recarga local y se captan las aguas menos evolucionadas del sistema. El agua de lluvia que no infiltra profundamente circula en superficie por el terreno dominado por las arenas cuarzosas de la Fm Salto y se encauza en las depresiones topográficas, dando lugar a pequeñas cañadas intermitentes que serán afluentes a los arroyos de flujo permanente en los tramos medios y bajos de la cuenca del PNEF. El agua de esta zona es bicarbonatada cálcica y de muy baja mineralización.

Los pozos que se desarrollan en la Fm Fray Bentos captan aguas bicarbonatadas cálcicas con importantes procesos de disolución de carbonatos que se encuentran en abundancia en dicha formación geológica. Es probable que estas aguas sean parcialmente recargadas de manera ubicua donde aflora la Fm Fray Bentos. Aunque también hay indicios de vinculación hidráulica con la Fm Mercedes a través de fallas locales.

Los pozos con nivel de captación en la Fm Mercedes son los que presentan el mayor grado de evolución iónica del sistema. Su composición bicarbonatada sódica se encuentra dominada por procesos de intercambio iónico inverso (ablandamiento natural) y alteración de silicatos. El basamento de la cuenca y los clastos de la Fm Mercedes que predominan en la zona de recarga del SAM están formados por

materiales basálticos. Mientras que, en la zona del PNEF, los clastos de la Fm Mercedes pueden ser tipo félsicos o máficos. Como es descrito en la sección 5.9.4 las concentraciones de CO_2 son relativamente elevadas en el sistema de flujo. Esta condición favorece una cinética de alteración de silicatos más acelerada en el agua que fluye por la Fm Mercedes. Estas aguas se infiltran en la zona de recarga regional del SAM que se emplaza 90 km al este de la zona de estudio y representan a las líneas de flujo más profundas que se lograron muestrear en este trabajo. Este aspecto nos indica de que se trata de las muestras de agua con mayor tiempo de residencia en el sistema acuífero, lo cual implica flujos más lentos y mayor tiempo de contacto con las arcillas, favoreciendo el proceso de intercambio de bases.

En la zona central de la cuenca de estudio se observa un aumento destacable en la concentración del ion SO_4^{2-} producto de la disolución de yeso proveniente de la Fm Bellaco. Estos depósitos de yeso se ubican aguas arriba de las líneas de flujo donde se observó el incremento de este ion. El resto del sistema de flujo no presenta indicios de disolución de yeso.

Se determinó que la composición iónica de las muestras de agua subterránea y agua de los arroyos se puede explicar a partir de un modelo de mezcla de tres miembros extremos. Donde estos son: el agua menos evolucionada del sistema (agua de escorrentía de la Fm Salto), el agua del pozo P4 que es la más evolucionada del sistema ($\text{HCO}_3\text{-Na}$) y el agua del pozo P5 que capta enteramente de la Fm Fray Bentos ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$). En algunas zonas del área de estudio los procesos de mezcla resultan muy evidentes. Como es el caso de la zona donde se ubican P3 y P4, donde líneas de flujo profundas que transitan por la Fm Mercedes ascienden hasta la Fm Fray Bentos. Esta mezcla hace que el agua de la Fm Fray Bentos que se extrae en esta zona tenga características hidroquímicas de un agua iónicamente más evolucionada.

Según lo analizado en la sección 5.9.8 parece razonable suponer que se dan procesos de reducción de sulfatos en la zona del humedal, aunque se debería profundizar en el estudio para poder afirmar esta hipótesis, descartando así, otros posibles procesos de disminución de concentración del ion SO_4^{2-} disuelto en las aguas del humedal.

5.10.3. Interacción entre agua subterránea y cursos de agua

En el presente trabajo se ha analizado por distintas herramientas (red de flujo piezométrico, isótopos estables de la molécula del agua, hidrogeoquímica y análisis de mezcla entre otros) la vinculación hidráulica entre el sistema de flujo subterráneo y los cursos de agua principales de la cuenca. Todas las evidencias indican que el agua subterránea descarga hacia los arroyos principales de la cuenca del PNEF.

El diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970) (Figura 83) fue desarrollado para estudiar procesos en el agua superficial, aunque actualmente se ha modificado y utilizado también para el estudio del agua subterránea. Este diagrama grafica la concentración de los sólidos disueltos y la relación de $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ para cationes y para aniones $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{HCO}_3)$. En este diagrama se logran identificar tres procesos que controlan la composición del agua superficial o subterránea, siendo: el proceso de precipitación meteórica (lluvia y su rápida infiltración), proceso de intemperismo (interacción agua-roca), y el proceso de evaporación.

En el diagrama de la Figura 83 se observan dos factores que dominan la hidroquímica de la zona de estudio. Por un lado, aquellas aguas menos evolucionadas iónicamente (P7, S5, I3 y las lagunas) muestran un dominio de la precipitación como factor dominante de su composición química. La muestra S5 pertenece a una zona alta de inicio de cabecera de cuenca, por lo que es esperable que esta agua refleje la composición del agua de escorrentía superficial de la zona.

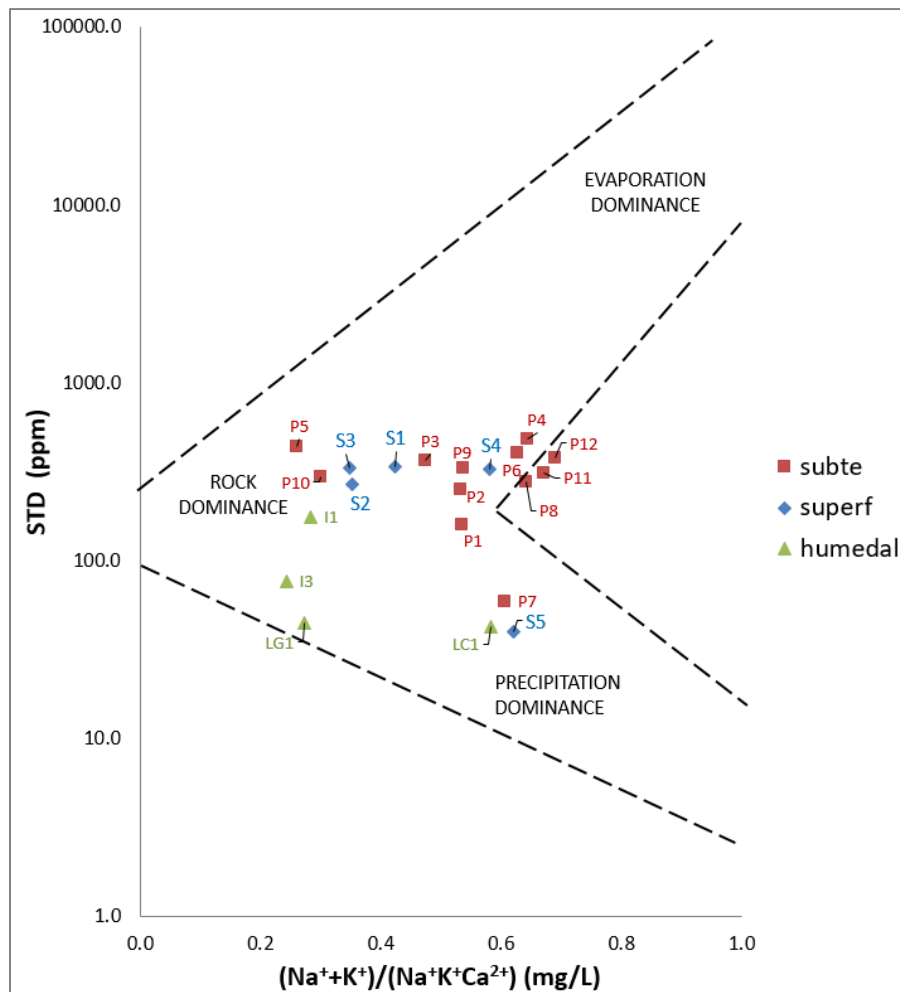


Figura 83: Diagrama de Gibbs (Gibbs, 1970) para las muestras analizadas

Por otro lado, el resto de las muestras de agua subterránea y agua superficial se ubican en la zona (Figura 83) de dominio composicional del factor interacción agua-roca. Esto es esperable en aguas subterráneas de una cuenca sedimentaria con flujos intermedios, como es el caso del PNEF. No obstante, este diagrama nos ayuda a visualizar que la composición iónica de las aguas superficiales de los tramos medio y bajo de la cuenca se asemejan mucho a la composición iónica de las aguas subterráneas de componentes intermedias de flujo. En particular, si se atiende a los radios de mezcla determinados en la sección 5.9.9, la composición del agua de los arroyos S1, S2 y S3 es principalmente agua subterránea que ha circulado y adquirido características químicas de la interacción con los sedimentos que conforman a la Fm Fray Bentos, resultado coherente con la posición de estas muestras en el diagrama de Gibbs (Figura 83).

Asimismo, es evidente que a medida que se avanza en la dirección del flujo superficial se observa una composición química del agua de los arroyos cada vez más evolucionada iónicamente, en concordancia con la evolución iónica del agua subterránea.

La composición hidroquímica e isotópica apoyan la hipótesis de descarga de agua subterránea hacia los cursos principales de la cuenca de aporte a los esteros. En particular las aguas de los arroyos cercanas al humedal muestran la misma marca isotópica del agua subterránea, implicando la existencia de un flujo base significativo en época de estiaje, desde el acuífero a los cursos de agua que aportan a los humedales.

5.10.4. Interacción entre agua subterránea y humedal

Las muestras de agua que se tomaron en las lagunas (LG y LC) pertenecen a la zona norte del estero, donde se tiene el mayor desarrollo del humedal y donde se concentra la formación de estas lagunas de carácter semipermanente. Esta zona es inundable en ciertos períodos debido a su morfología de planicie y a la proximidad al Río Uruguay. Según el análisis de imágenes satelitales se observan inundaciones en los años 2001, 2009 y 2016, coincidentes con períodos de importante exceso hídrico en la cuenca alta del Río Uruguay. Al momento del muestreo se estaba en época de estiaje y los niveles del Río Uruguay eran los normales.

El agua de las muestras LC y LG es de origen meteórico local y no parece tener una conexión directa con el agua subterránea al momento del muestreo.

Las muestras de nivel freático del humedal corresponden a la zona norte (I1) y a la zona sur (I3), presentando una composición química diferente entre sí.

La muestra I1 se tomó en la zona de las lagunas, pero a una profundidad de 1 m desde el nivel de terreno y refleja una composición química muy similar al agua subterránea con líneas de flujo que atraviesan a la Fm Fray Bentos. En particular, se asemeja mucho a la composición iónica del agua del pozo P5, ubicado aguas arriba según la red de flujo (Figura 84). Esto ha sido demostrado a lo largo del presente trabajo e indica que, en el sector de mayor continuidad del humedal (sector norte), el nivel freático del humedal está vinculado hidráulicamente con el sistema de flujo subterráneo somero a través de la Fm Fray Bentos. Lo cual se torna muy trascendente en épocas de estiaje, siendo este vínculo hidráulico el que permite la sustentabilidad hídrica del humedal y, por consiguiente, el sustento al ecosistema que allí se desarrolla.

La Figura 84 y la Figura 85 presentan un esquema del modelo conceptual hidrogeoquímico planteado para los cortes geológicos 2 y 3 respectivamente.

Dada la composición química de la muestra I1, las líneas de flujo que descargan al humedal parecen ser aquellas de componentes locales que transitan por la Fm Fray Bentos (Figura 84). No obstante, no se descarta la posibilidad de que descarguen líneas de flujo más profundas que transitan por la Fm Mercedes y ascienden a través de fallas. Las líneas de más profundas del sistema de componentes intermedias a regionales que se asocian a aguas de tipo $\text{HCO}_3\text{-Na}$ transitan por la Fm Mercedes y descargan directamente al río Uruguay o inclusive es probable que fluyan por debajo del cauce del río y conformen un acuífero transfronterizo con otro sector emplazado en la República Argentina (Figura 85).

La muestra I3 perteneciente al sector sur del humedal presenta una composición iónica que parece asemejarse a la composición de la muestra de agua superficial S4. Esto parece ser coincidente con el paisaje de bañados que se observa en dicha zona del PNEF. La descarga de los cursos de agua en la zona sur de la cuenca da lugar a un ecosistema de bañado que difiere con el que se encuentra en la zona norte del humedal. Si bien con los datos analizados no se observa un aporte directo del sistema de flujo al nivel freático del humedal en la zona sur, el rol del agua subterránea sigue siendo vital. Dado que se ha comprobado que el caudal base de los cursos de agua es una descarga del sistema de flujo que se da en los tramos medios de la cuenca. Por ello, el ecosistema de bañados que se observa en la zona sur del humedal se sustenta en parte por la descarga indirecta de agua subterránea a través de los principales arroyos de la subcuenca sur.

Todos estos resultados permiten evidenciar el rol fundamental que tiene el agua subterránea en el sustento del humedal del PNEF. No obstante, es destacable considerar un aspecto metodológico de interés para el análisis de la hidrodependencia del humedal con el sistema de flujo subterráneo. Esto es, la necesidad de realizar muestreos estacionales que nos permitan disponer de un registro temporal de datos

analíticos de las aguas con objeto de verificar variaciones estacionales y/o temporales en su composición química y analizar las tendencias obtenidas.

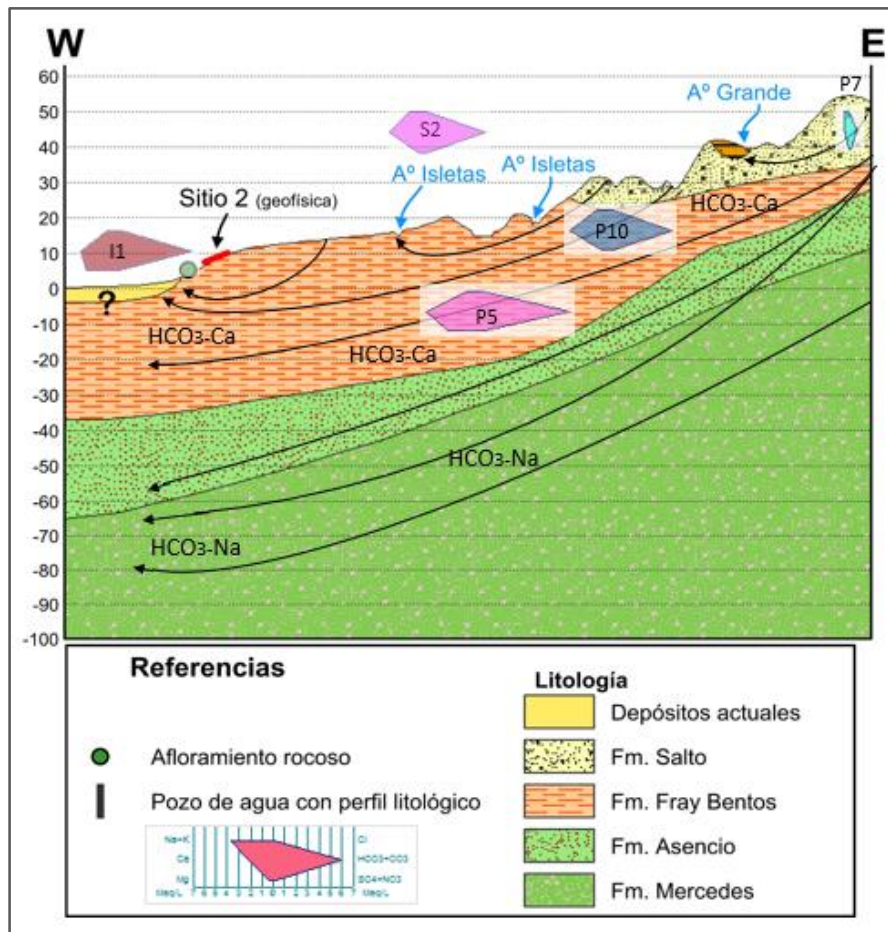


Figura 84: Representación del modelo conceptual en el corte 2.

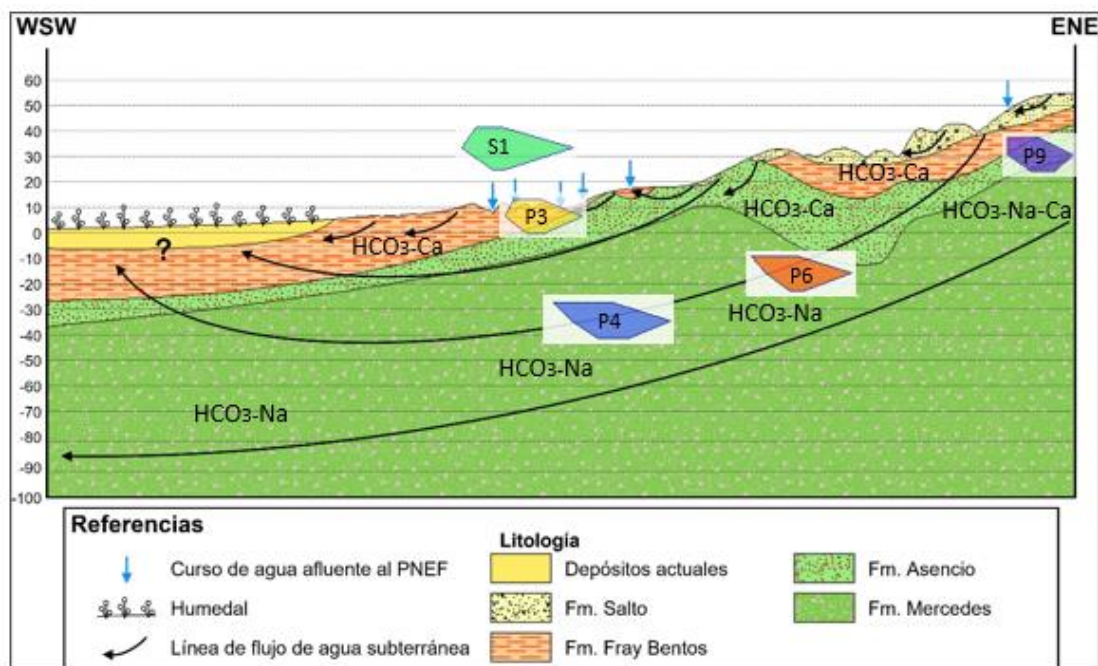


Figura 85: Representación del modelo conceptual en el corte 3.

6. Conclusiones

El presente estudio ha permitido recopilar y generar información hidrogeológica en una zona de alto valor ecosistémico en el territorio nacional uruguayo, como lo es el PNEF. Esta información podrá ser utilizada por los diferentes organismos de gestión del territorio y recursos y por la comunidad e instituciones académicas en futuras investigaciones.

Los resultados obtenidos muestran los beneficios en la utilización de técnicas complementarias para el estudio hidrogeológico en una zona en particular. El uso de técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas permitió verificar algunas hipótesis planteadas y algunos resultados parciales obtenidos en el estudio piezométrico acerca del movimiento de las aguas y la interrelación entre aguas superficiales y subterráneas.

La evaluación de los diferentes tipos de agua con métodos de clasificación hidrogeoquímicos y estadísticos resultó complementaria para el análisis exploratorio. Las aguas se clasificaron en grupos o familias que responden bien a su entorno geológico.

En la zona de estudio se desarrolla la zona de descarga de un sistema acuífero de carácter regional conformado por las formaciones (de base a tope) Guichón, Mercedes, Asencio, Fray Bentos, Salto, Bellaco, Libertad, Dolores y depósitos actuales.

El flujo principal del sistema subterráneo se da en dirección este - oeste, desde la zona alta de la cuenca hacia los humedales del PNEF, donde se ubica la zona de descarga.

La composición isotópica muestra que todas las aguas provienen de agua meteórica local, observándose posibles procesos de evaporación en las aguas del humedal.

Las aguas de la cuenca son bicarbonatadas cálcicas a sódicas. La alteración de silicatos máficos (Fm Mercedes) y la disolución de carbonatos (Fm Fray Bentos) son la principal fuente de iones HCO_3^- y Ca^{2+} en el agua subterránea. Mientras que el intercambio iónico inverso es la principal fuente del ion Na^+ en el agua subterránea que transita por la Fm Mercedes.

Se determinaron procesos de mezcla de agua provenientes de distintas líneas de flujo en toda el área de estudio. En las zonas cercanas al humedal se observan posibles procesos redox.

Todas las unidades hidrológicas del sistema de flujo (Salto, Fray Bentos, Asencio, Mercedes y Guichón) están vinculadas hidráulicamente entre sí en la zona estudiada. En algunos sitios a través del sistema poroso y en otras posiblemente a través de fallas como es el caso de la zona donde se emplazan P3 y P4.

La piezometría y la hidroquímica de la zona del PNEF muestran una descarga hacia los cursos de agua menores, como el Arroyo Isletas y el Arroyo Cañada del Sauce. En época de estiaje, el caudal base de los arroyos de la cuenca depende exclusivamente del caudal de descarga del sistema de flujo subterráneo.

Las lagunas semipermanentes muestreadas reciben aportes de lluvia local y del Río Uruguay durante los eventos de crecida. Con el conocimiento actual, no puede asegurarse que las lagunas reciban aportes significativos de agua subterránea.

En la zona norte de desarrollo del humedal, cerca de la localidad de San Javier, se identifica un vínculo directo entre el agua subterránea y el nivel freático somero (donde se sustenta el humedal), a través de la Fm. Fray Bentos. De todos modos, sería conveniente contar con más información de muestreos en el humedal para poder extender y fortalecer este resultado.

En la zona sur del área de estudio, el vínculo del agua subterránea con los humedales parece darse de manera indirecta a través de la descarga de agua de los arroyos que desembocan en el humedal, conformando los típicos ambientes de bañado que allí se desarrollan.

En esta investigación se ha avanzado en el desarrollo de un modelo conceptual hidrogeoquímico y en la comprensión y determinación de la interacción entre el agua subterránea y uno de los humedales con mayor sustento de biodiversidad del Uruguay. Aspecto que hasta el momento no había sido desarrollado, ni evidenciado de manera elocuente en el Plan de Manejo y Conservación del PNEF. Por tanto, el desarrollo de esta investigación basada en la hidrogeoquímica y en la isotopía ambiental ha demostrado la importancia del agua subterránea en la conservación de este ecosistema, marcando un avance trascendental en el conocimiento del funcionamiento hidrológico de los humedales de los Esteros de Farrapos. Esto supone un punto de partida con evidencia científica para continuar profundizando y fortaleciendo el modelo conceptual desarrollado.

7. Bibliografía

- Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., & Cruz-Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485-497.
- Acheampong, S. Y., & Hess, J. W. (1998). Hydrogeologic and hydrochemical framework of the shallow groundwater system in the southern Voltaian Sedimentary Basin, Ghana. *Hydrogeology Journal*, 6(4), 527-537.
- Ahmed, A. A., Shabana, A. R., & Saleh, A. A. (2019). Using hydrochemical and isotopic data to determine sources of recharge and groundwater evolution in arid region from Eastern Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, 151, 36-46.
- Almagro, L., & Custodio, E. (2004). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de la Formación Chuy, en la franja costera del Este del Uruguay, frontera con Brasil. *Boletín geológico y minero*, 115, 357-378.
- Amadi, A. N., Olasehinde, P. I., Dan-Hassan, M. A., Okoye, N. O., y Ezeagu, G. G. (2014). Hydrochemical facies classification and groundwater quality studies in eastern Niger Delta, Nigeria. *International Journal of Engineering Research and Development*, 10(3), 01-09.
- Anderson, M. P., & Woessner, W. W. (1992). The role of the postaudit in model validation. *Advances in Water Resources*, 15(3), 167-173.
- Appelo, C., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam: The Netherlands.
- Barthold, F. K., Tyralla, C., Schneider, K., Vaché, K. B., Frede, H. G., & Breuer, L. (2011). How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis. *Water Resources Research*, 47(8).
- Bonjour, M. (2013). Heterogeneidades hidrogeológicas de la Cuenca Inferior del Río Uruguay. [Tesis de grado]. Disponible en: <https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/bitstream/20.500.12008/1519/1/uy24-16363.pdf>
- Bossi, J., Ferrando, L., Montaña, J., Campal, N., Morales, H., Gancio, F., Schipilov, A., Piñeyro, D. y Sprechmann, P. (1998). *Carta Geológica del Uruguay, escala 1:500.000*. Geoditores SRL (CD-Rom), Montevideo.
- Bossi J. (1966). *Geología del Uruguay*. Departamento de Publicaciones de la Universidad de la República, Montevideo, 469pp.
- Bundschuh, J. et al., (2004). Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province: *Applied Geochemistry*, 19, 231-243.
- Bundschuh, J. et al., (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2-35.
- Butaciu, S. et al., (2017). Chemical modeling of groundwater in the Banat Plain, southwestern Romania, with elevated As content and co-occurring species by combining diagrams and unsupervised multivariate statistical approaches. *Chemosphere*, 172, 127-137.
- Callejón, S.M., Pulido Bosch, A. y Valenzuela, P. (1984). Aplicación de los análisis cluster al estudio de características físico-químicas de aguas subterráneas. *Estudios Geol.*, 40: 193-200.
- Cardona B., A., Carrillo Rivera, J. J., y Armienta H., M. A. (1993). Elemento traza: contaminación y valores de fondo en aguas subterráneas de San Luis Potosí, SLP, México. *Geofísica Internacional*, 32(2), 277-286.
- Carrera J, Vazquez-Suñe E, Castillo O, Sanchez-Vila X (2004) A methodology to compute mixing ratios with uncertain end-members. *Water Resour Res* 40(12).

- Cayssials, R., Pérez, F., & Maneyro, R. (2002). Pautas para la elaboración de un Plan de Manejo para el Área de Esteros de Farrapos. Facultad de Ciencias-DINAMA, Montevideo.
- Chadha, D.K. (1999). A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeology J.* 7(5):431–439.
- Chebataroff, J. (1980). La vegetación del algarrobal, monte espinoso del litoral, Divisiones de la Provincia fitogeográfica Uruguayense. *Res.Jorn.C.Nat.*1, Montevideo. Pág. 77-78.
- Chebotarev, I. I. (1955). Metamorphism of natural waters in the crust of weathering—1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 8(1-2), 22-48.
- Christophersen, N., & Hooper, R. P. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28(1), 99-107
- Clark, I. D.; Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrology* Lewis Publishers. Boca Raton, New York.
- Clark, I. (2015). *Groundwater geochemistry and isotopes*. CRC press.
- Corbo, F; Oleaga, A; de los Santos, J. (2014). Elaboración de un modelo conceptual del acuífero Mercedes, Uruguay, basadi en prospección geofísica. IPGH, IMFIA, Facultad de Ingeniería, UdelaR.
- Creer KM, Miller JA & Gilbert-Smith A (1965). Radiometric age of the Serra Geral Formation. *Nature* 207: 282-283.
- Custodio, E., & Llamas, M. (1983). *Hidrología subterránea* (Segunda edición ed.). Barcelona: Ediciones Omega S.A.
- Custodio, E. (2001). Aguas subterráneas y humedales. *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, Asociación Española de Hidrología Subterránea, Madrid, XXIV: 3–30.
- Custodio, E., Manzano, M. y Montes, C. (2009). Las aguas subterráneas en Doñana: aspectos ecológicos y sociales. Agencia Andaluza del Agua. Sevilla: 1–249.
- Custodio Gimena, E. (2010). Las aguas subterráneas como elemento básico de la existencia de numerosos humedales. *Ingeniería del agua*, 17(2), 119-135.
- D' Amore F, Scandiffio G, Panichi C (1983) Some observations on the chemical classification of ground waters. *Geothermics* 12:1–14
- Dapeña, C., & Panarello, H. (2004). Composición isotópica de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrológicos pampeanos. *Hidrogeología*, 4.
- Davis, S. N. (1969). Silica in streams and groundwater of Hawaii. *Water Resources Research Center*. University of Hawaii, Honolulu, 31 págs.
- Davis, S. N., y De Wiest, R. J. (2009). *Hidrogeología*. Barcelona: Ariel.
- De los Santos., et al. (2017). *Gestión Ambiental del Sistema Acuífero Mercedes (SAM)*. Versión borrador febrero 2017.
- De los Santos., et al. (2020). Avances en el conocimiento del sistema acuífero del litoral sur (SALS). *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, número especial - Octubre/2020-3, p. 86-92. ISSN: 1676-0999.
- Díaz I. y Achkar, M. (2010). Cuantificación y clasificación del monte nativo en el litoral norte uruguayo, mediante teledetección y SIG. Seminario “Monte Nativo. Patrimonio natural y cultural del litoral norte”. CIEDUR. Paysandú.
- DINAMA. (2004). *Guía para la toma, conservación y transporte de muestras de agua subterránea*. Disponible en: https://yoericchido.files.wordpress.com/2012/03/guia_toma_agua.pdf

- DINAMA. (2014). Plan de Manejo del Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay. Disponible en: <http://mvotma.gub.uy/ambiente/conservacion-de-ecosistemas-y-biodiversidad/areas-protegidas/areas-protegidas/item/10010669-parque-nacional-esteros-de-farrapos-e-islas-del-rio-uruguay-rio-negro-plan-de-manejo>
- DINAMIGE. (1986). Memoria explicativa de la carta Hidrogeológica del Uruguay a escala 1:2.000.000. Ministerio de Industria y Energía. Uruguay. Disponible en: <https://www.miem.gub.uy/mineria-y-geologia/carta-hidrogeologica-del-uruguay-y-memoria-explicativa>
- Dogramaci, S. S., Herczeg, A. L., & Bone, Y. (1998). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in groundwater as indicators of carbonate dissolution. In Proceedings of 9th International Symposium on Water–Rock Interaction (pp. 211-214).
- Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. (1990). Physical and chemical hydrogeology, John Wiley and Sons. Inc., New York, New York.
- Edmunds, M., Smedley, P. (2005). Fluoride in natural waters –occurrence, controls and health aspects, en Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkleman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (eds.), Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health: Amsterdam, Elsevier Academic Press, 812 pp.
- Ernst, F, *et al.*, (2018). Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. Science of the total environment, vol. 631, p. 169-179.
- Espinosa, L. F., Parra, J. P., & Villamil, C. (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la ciénaga grande de Santa Marta, Colombia. Boletín de Investigaciones Marinas y Costeras, 40(1).
- Fagundo, J.R. (1990). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales. Hidrogeología (Granada), 5: 33-46.
- Fagundo, J. C., & Gonzáles, P. (2005). Hidrogeoquímica. La Habana: CENAMENT.
- Fagundo, J.C., & González, P. (2016). Hidrogeoquímica Química del Agua Subterránea. Alemania: Editorial Académica Española.
- Féraud G, Bertrand H, Martínez M, Ures C, Schipilov A & Bossi J (1999). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age and geochemistry of the southern extension of Paraná traps in Uruguay. Actas II Simposio Sudamericano de Geología Isotópica, Córdoba, pp. 57-59.
- Ferrando, L., Eugui, W., Cabrera, Z. y Elias, R. (1989). Carta Geológica del Uruguay, escala: 1/100.000. Hoja P-23 Cañada Nieto. Facultad de Agronomía, Dirección Nacional de Minería y Geología, Montevideo.
- Ford, I. (1990). Carta Geológica del Uruguay Esc. 1.100.000. Hoja N-18 El Ombú.
- Ford, I, & Gancio, F. (1990). Carta Geológica del Uruguay Esc. 1.100.000. Hoja N-16 Algorta.
- Ford, I., Montana, J., & Morales, H. (1990). Carta Geológica del Uruguay Esc. 1.100.000. Hoja N-19 Paso del Palmar.
- Gancio, F., & Ford, I. (1990). Carta Geológica del Uruguay Esc. 1.100.000. Hoja N-15 Guayabos.
- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. Science, 170(3962), 1088-1090.
- Giménez y Menta. (2020). Estudio Hidrogeoquímico de Cuencas Forestales. Informe final. Proyecto ANII-FSI “Indicadores ambientales multiescala de la forestación en Uruguay”. Julio 2020, informe técnico, IMFIA, Facultad de Ingeniería, UDELAR, 51p.
- Grotzinger, J., Jordan, T. H., Press, F., y Siever, R. (2007). Understanding earth (Quinta ed.). New York: W. H. Freeman and Company.

- Güler, C. et al., (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. Vol. 10, pp. 455-474.
- Gutierrez, B. B., & Escalante, E. F. (2002). Metodología para la determinación de la conexión hidráulica entre humedales y aguas subterráneas mediante criterios hidroquímicos en el ámbito de la provincia de Jaén.
- Gutierrez, U., & Veroslavsky Barbe, G. (2003). Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales. *Mesozoico* (No. 551.76 (899) CUE).
- He, X., Ma, T., Wang, Y., Shan, H., y Deng, Y. (2013). Hydrogeochemistry of high fluoride groundwater in shallow aquifers, Hangjinhouqi, Hetao Plain. *Journal of Geochemical Exploration*, 135, 63-70.
- Helena B. et al., (2000). Temporal evolution of groundwater composition in an alluvial aquifer (Pisuerga River, Spain) by principal component analysis. *Water Research* 34: 807–816.
- Hem, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U. S. Geological Survey Water – Supply Paper 2254, 263 pp.
- Heredia, J. et al., (2009). Caracterización de un sistema hidrogeológico complejo con variabilidad extrema de la densidad: Laguna de Fuente de Piedra (Málaga). Vinculación con un sistema kárstico regional hipersalino. *Boletín Geológico y Minero*, 120 (3): 423-442 ISSN: 0366-0176.
- Hergt, T., Larragoitia, J., Benavides, A., & Rivera, J. (2009). Análisis multivariado en la definición de sistemas de flujo de agua subterránea en San Luis Potosí, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 24(4), 37-54.
- Herrera, C., (2001). Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona. 223 pp.
- Hounslow, A. W. (1995). *Water Quality Data. Analysis and Interpretation*. CRC Press.
- Hubbert, K.M. (1940). The theory of groundwater motion. *J. Geol.* Vol. 48, no. 8, pp. 78
- Hughes. C & Crawford. J., (2012). A new precipitation weighted method for determining the meteoric water line for hydrological applications demonstrated using Australian and global GNIP data. *Journal of Hydrology* 464-465, p. 344-351.
- I.G.M.E. (1985). Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España. España: IGME.5-944.
- Jurgens, B.C., McMahon, P.B., Chappelle, F.H., and Eberts, S.M., (2009), An Excel® workbook for identifying redox processes in ground water: U.S. Geological Survey Open-File Report 2009–1004 8 p. Available at <http://pubs.usgs.gov/of/2009/1004/>
- Kamtchueng, B. T., Fantong, W. Y., Ueda, A., Tiodjio, E. R., Anazawa, K., Wirmvem, M. J., Hell, J. V. (2014). Assessment of shallow groundwater in lake Nyos catchment (Cameroon, Central-Africa): implications for hydrogeochemical controls and uses. *Springer*, 72, 3663-3678.
- Kauffman, G. B. (1997). A Tribute to the Founder of Modern Geochemistry on the Fiftieth Anniversary of His Death. *The Chemical Educator*, 2(5), 1-26.
- Kim, M., Nriagu, J., y Haack, S. (2000). Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3094-3100.
- Knights, A. V., & Stenner, R. D. (1999). The role of ion balances in examining the reliability of analytical data: A case study of Mendip streams (Somerset). *Proc. Univ. Bristol. Spelaeol. Soc*, 21(3), 235-241.

- Kumar, M., Ramanathan, A., Rao, M. S., y Kumar, B. (2006). Identification and evaluation of hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Delhi, India. *Springer*, 50, 1025-1039.
- Li, C., Gao, X., y Wang, Y. (2015). Hydrogeochemistry of high-fluoride groundwater at Yuncheng Basin, northern China. *Science of the Total Environment*, 155-165.
- Lissey A (1971). Depression-focused transient ground water flow patterns in Manitoba. In: Geological Association of Canada Special Paper 9, pp 333–341
- Lloyd, J., & Heathcote, J. (1985). *Chemistry of groundwater*. New York: Oxford University Press.
- Lorr, M. (1983). *Cluster Analysis for Social Scientists: Techniques for Analyzing and Simplifying Complex Blocks of Data*. San Francisco: Jossey-Bass.
- Manzano, M., et al. (2009). Influencia de la gestión del acuífero sobre los humedales del manto eólico de Doñana. *Boletín geológico y minero*, 120(3), 377-392.
- Manzano, M., et al. (2013). Una aproximación a los servicios al bienestar humano de los humedales vinculados a las aguas subterráneas con Iberoamérica. Pp: 953-966. Libro de Resúmenes del X Simpósio de Hidrogeología. Granada, España.
- Mañay, N., Pistón, M., Cáceres, M., Pizzorno, P., & Bühl, V. (2019). An overview of environmental arsenic issues and exposure risks in Uruguay. *Science of the total Environment*, 686, 590-598.
- Martínez, D.M., *et al.* (2000). La modelación hidrogeoquímica como herramienta en los estudios hidrogeológicos. *Boletín Geológico Minero*, vol. 111. Nº 4 especial. Instituto Geológico Minero. España.
- Martínez Alfaro, P. E., Martínez Santos, P., y Castaño Castaño, S. (2006). *Fundamentos de Hidrogeología*. España: Mundi-Prensa.
- Mathes, S. & Rasmussen, T. (2006). Combining multivariate statistical analysis with geographic information systems mapping: a tool for delineating groundwater contamination. *Hydrogeol. J. Vol. 14*, pp. 1493-1507.
- Matteoda, E. *et al.*, (2010). Manganese en aguas subterráneas y superficiales. Relación con valores de fondo natural y actividades antrópicas. Córdoba, Argentina. Unpublished. [https://doi.org/10.13140/2.1, 4783](https://doi.org/10.13140/2.1.4783).
- Martínez, D., Bocanegra, E., & Manzano, M. (2000). La modelación hidrogeoquímica como herramienta en estudios hidrogeológicos. *Boletín geológico y minero*, 83-97.
- Mazor, E, *et al.* (1997). *Chemical and isotopic groundwater hydrology: the applied approach*. Marcel Dekker Inc.
- Melendres L. (2004). Informe Río Negro Censo Nacional 2004 Fase I. Instituto Nacional de Estadística.
- Mifflin, M. D. (1968). Delineation of ground-water flow systems in Nevada (Doctoral dissertation, University of Nevada, Reno).
- Milán, S. V. (2015). *Principios de Hidrogeoquímica*. México: Aqua Ediciones.
- Molfino, J. H., & Califra, A. (2001). Agua disponible de las tierras del Uruguay. Segunda aproximación. División Suelos y Aguas. Dirección General de Recursos Naturales Renovables Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca. Disponible en: <http://www.inia.uy/Publicaciones/Documentos%20compartidos/111219220807174344.pdf>
- Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M. A., & Villanueva-Estrada, R. E. (2016). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. *Hydrogeology journal*, 24(4), 1029-1044.

Morales-Casique, E. (2012). Mixing of groundwaters with uncertain end-members: case study in the Tepalcingo-Axochiapan aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 20(3), 605-613.

Njitchoua, R., Dever, L., Fontes, J. C., & Naah, E. (1997). Geochemistry, origin and recharge mechanisms of groundwaters from the Garoua Sandstone aquifer, northern Cameroon. *Journal of Hydrology*, 190(1-2), 123-140.

Olea-Olea, S., *et al.* (2020). Identification of the components of a complex groundwater flow system subjected to intensive exploitation. *Journal of South American Earth Sciences*, 98, 102434.

Ortega-Guerrero, M. A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 26(1), 143-161.

Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 99(4259), 312.

Peralta Vital, J.L., *et al.* (2015). "Hidrología isotópica, herramienta nuclear para la gestión sostenible del recurso hídrico." *Ingeniería Hidráulica y Ambiental* 36.1: 57-72.

Pérez, C. y Lambán, L. (2009). Primeros resultados obtenidos sobre el funcionamiento hidrogeológico de la Lagunas de Estaña y su relación con el acuífero de Estopiñán (Huesca, España). *Boletín Geológico y Minero*, 120 (3): 443-458 ISSN: 0366-0176

Pérez, C. (2013). Funcionamiento hidrogeológico de un humedal hipogénico de origen kárstico en las sierras marginales pirenaicas: las lagunas de Estaña (Huesca). [Tesis Doctoral]. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/23835/>

Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928.

Postiglione, M., Batista, L., Costa, D., Chao, R., Gorfain, J., Ledesma, J., & Masa, E. (2009). Gestión sostenible del acuífero Raigón, Uruguay. IAEA, *Estudios de hidrología isotópica en América Latina*, 195-218.

Preciozzi, F.; Spoturno, J.; Heinzen, W. y Rossi, P. (1985). Memoria Explicativa de la Carta Geológica del Uruguay. Dirección Nacional de Minería y Geología - MIEM. Montevideo- Uruguay.

Pulido Bosch, A. (1989). Caracterización Hidroquímica del campo de Dalías (Almería). Ed. Inst. Andaluz de Reforma Agraria, España. pp. 265.

Reddy, A. G., Saibaba, B., y Sudarshan, G. (2012). Hydrogeochemical characterization of contaminated groundwater in Patancheru industrial area, southern India. *Environ Monit Assess*, 184, 3557-3576. doi:10.1007/s10661-011-2208-2

Reddy, A., Reddy, D., Rao, P., y Prasad, M. (2010). Hydrogeochemical characterization of fluoride rich groundwater of Wailpalli watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Springer*, 171, 561-577.

Ríos, M., & Zaldúa. (2012). N. 8.4-Evaluación de Plaguicidas en el Sitio Ramsar y Parque Nacional Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay. *Sitios Ramsar*, 120p.

Robertson, F.N. (1989). Arsenic in ground water under oxidizing conditions, south-west United States: *Environmental Geochemical Health*, 11, 171-185.

Romanelli, A. *et al.* (2010). El agua subterránea en el funcionamiento hidrológico de los humedales del Sudeste Bonaerense, Provincia de Buenos Aires, Argentina. *Boletín Geológico y Minero*, 121 (4): 373-386 ISSN: 0366-0176.

- Rodríguez-Gallego L, *et al.*, (2008). Producto 2. Esteros de Farrapos e Islas del Río Uruguay. Informe Técnico. Proyecto SNAP URU/06/G34, PNUD-DINAMA- MVOTMA. Inédito.
- Schoeller, H. (1962). Eaux souterraines. In Eaux souterraines. Masson.
- Schoeller, H. (1967). Qualitative evaluation of ground water resources (in methods and techniques of groundwater investigations and development), water resources series, 33.
- Scholz, M., & Lee, B. (2005). Constructed wetlands: a review. *International journal of environmental studies*, 62(4), 421-447.
- SEA. (2012) GUÍA PARA EL USO DE MODELOS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS EN EL SEIA. Servicio de Evaluación Ambiental, SEA. Chile. ISBN: 978-956-9076-12-1.
- Sheikhy, T. *et al.*, (2014). Identification of the Hydrogeochemical Processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol Plain, Iran. *The Scientific World Journal*, 1-15.
- Singh, N., Singh, R. P., Kamal, V., Sen, R., & Mukherjee, S. (2015). Assessment of hydrogeochemistry and the quality of groundwater in 24-Parganas districts, West Bengal. *Environmental Earth Sciences*, 73(1), 375-386.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters: *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smith, D.B., R.A. Downing, R.A. Monkhouse, & F.J. Pearson. (1975). Stable carbon and oxygen isotope ratios of groundwater from the Chalk and Lincolnshire Limestone. *Nature*, 257, 783-784.
- Simler, R. (2013). Manuel pour DIAGRAMMES-Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon. 40p.
- Sophocleous, M. (2002). Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal* (2002) 10: 52–67. DOI 10.1007/s10040-001- 0170-8
- Sophocleous, M. (2009). Relationships between Groundwater and Surface Water in the Prairie Wetlands of North America. IAH-Spanish Chapter, Zaragoza, Spain, October 2009
- Sosa B. (2006). Efectos comunitarios y poblacionales de la ingeniería ecosistémica, el rol de la hormiga *Atta vollen weideri* en sabanas arboladas del litoral oeste uruguayo. Tesis de Maestría, opción Ecología, PEDECIBA, Facultad de Ciencias, Montevideo.
- Sosa, B., *et al.*, (2018). *Spatial analysis to identify invasion colonization strategies and management priorities in riparian ecosystems. Forest ecology and management*, vol. 411, p. 195-202.
- Stiff Jr, H. A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. *Journal of petroleum technology*, 3(10), 15-3.
- Suk, H. & Lee, K. (1999). Characterization of a ground water hydrochemical system through multivariate analysis: clustering into ground water zones. *Ground Water* 37. Vol. 3, pp. 358-366.
- Tarback, E. J., Lutgens, F. K., y Tasa, D. (2005). *Ciencias de la Tierra* (Octava ed.). Madrid: PEARSON EDUCATION S. A.
- Taylor, R.M. (1990). Some observations on the formation and transformation of iron oxides. pp. 85-104. In: De Boodt, M.F., M.H.B. Hayes y A. Herbillon (eds.). *Soil colloids and their associations in aggregates*. Plenum Press. New York.
- Tófaló, O. R., Pazos, P. J., & Sánchez Bettucci, L. (2011). Estudio composicional de sedimentitas silicoclasticas y paleosuelos de la formación Mercedes (Cretácico Superior), Uruguay. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 68(4), 615-626.

- Tóth, J. (1962). Theory of groundwater motion in small drainage basins in Central Alberta, Canada. *J. Geoph Res.* Vol. 67, no. 11, 1962, pp. 4375-4387.
- Tóth J. (1963). A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *J Geophys Res* 68:4795–4812.
- Tóth, J. (2000). Las aguas subterráneas como agente geológico: causas, procesos y manifestaciones. *Boletín Geológico y Minero*, 111 (4): 9-25. Instituto Geológico GeoMinero (España). ISSN 0366-0176.
- Umpierre M & Halpern M (1971). Edades Rb-Sr en las rocas cristalinas del sur de la República Oriental del Uruguay. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 26(2): 133-151.
- UNIT, Instituto Uruguayo de Normas Técnicas. (2010). Uruguayan drinking water standard 833:2008. http://www.ose.com.uy/descargas/Clientes/Reglamentos/unit_833_2008_.pdf
- USGS. (1962). Chemistry of Iron in Natural Water. *GEOLOGICAL SURVEY*, 1-30.
- Vega M. et al., (1998). Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Research* 32: 3581–3592.
- Veroslavsky, G. et al., (2003). Cuencas sedimentarias de Uruguay: geología, paleontología y recursos naturales: Cenozoico (Vol. 2). DI. RAC.
- Vidal, M. et al., (2000). Spatial and temporal hydrochemical changes in groundwater under the contaminating effects of fertilizer and wastewater. *J. Environ. Manage.* Vol. 60, pp. 215-225.
- Vivona, R., Preziosi, E., Madé, B., Giuliano, G. (2007). Occurrence of minor toxic elements in volcanic-sedimentary aquifers: a case study in central Italy: *Hydrogeology Journal*, 15(6), 1183-1196.
- Wang, M., Hu, K., Zhang, D., & Lai, J. (2019). Speciation and spatial distribution of heavy metals (Cu and Zn) in wetland soils of Poyang Lake (China) in wet seasons. *Wetlands*, 39(1), 89-98.
- Ward, J. (1963). Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *J. American Statistical Association*, 58(301), 235-44.
- Werner, J. 1996. *Introducción a la Hidrogeología*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- WHO. (2011). Arsenic in Drinking Water. Geneva, Switzerland. https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf
- Winter TC, Carr MR (1980) Hydrologic setting of wetlands in the Cottonwood Lake area, Stutsman County, North Dakota. *US Geol Surv Water-Resources Investigations Report* 80–99
- Winter, T. C., & Llamas, M. R. (1993). Hydrogeology of wetlands. *Journal of Hydrology*, 141(1-4).
- Winter T, Rosenberry D. (1995). The interaction of ground water with prairie pothole wetlands in the Cottonwood Lake area, east-central North Dakota, 1979–1990. *Wetlands* 15:193–211
- Winter, T. (1999). Relation of streams, lakes, and wetlands to groundwater flow systems, *Hydrogeology Journal*, 7: 28-45.
- Yidana, S. M., Ophori, D., & Banoeng-Yakubo, B. (2008). Hydrogeological and hydrochemical characterization of the Voltaian Basin: the Afram Plains area, Ghana. *Environmental Geology*, 53(6), 1213-1223.
- Younger, P. L. (2007). *Groundwater in the Environment: an introduction*. Australia: Blackwell Publishing.

Zabala, M. E., Manzano, M., Varni, M., & Weinzettel, P. (2013). On the sources of salinity in groundwater under plain areas. Insights from $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and hydrochemistry in the Azul River basin, Argentina. In *Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems and Climate Change Studies*. Vol. I. Proceedings of an International Symposium.

8. Anexo

8.1. Parámetros (A-F) del diagrama D'Amore

El parámetro A distingue entre aguas que circulan en medios calcáreos y aquellas que lo hacen en rocas evaporíticas. Si A toma un valor positivo, esto se asocia a agua circulando por terrenos calcáreos. En cambio, si A toma valores negativos, el agua circula por material evaporítico. A se calcula como:

$$A = 100 \times \left[\frac{(HCO_3 - SO_4)}{\sum \text{aniones}} \right]$$

El parámetro B distingue entre aguas enriquecidas en sulfatos que circular por terrenos evaporíticos y aguas enriquecidas en sodio que circula en terrenos margosos, arcillosos y/o sedimentarios. Si B toma un valor positivo, esto se asocia a agua enriquecida en sulfatos circulando por terrenos evaporíticos. En cambio, si B toma valores negativos, el agua circula por un medio sedimentario, arcilloso y se encuentra enriquecida en sodio. B se calcula como:

$$B = 100 \times \left[\left(\frac{SO_4}{\sum \text{aniones}} \right) - \left(\frac{Na}{\sum \text{cationes}} \right) \right]$$

El parámetro C distingue entre aguas provenientes de rocas volcánicas o flysh y aguas que provienen de series evaporíticas carbonatadas. Si C toma un valor positivo, esto se asocia a agua proveniente de flysh o medios volcánicos. En cambio, si C toma valores negativos, el agua proviene de basamento regional con esquistos cuarzíticos. Si C toma valores nulos o cercanos al cero, esto se asocia a que el agua proviene de rocas evaporíticas carbonatadas. C se calcula como:

$$C = 100 \times \left[\left(\frac{Na}{\sum \text{cationes}} \right) - \left(\frac{Cl}{\sum \text{aniones}} \right) \right]$$

El parámetro D individualiza aguas que circularon en calizas dolomitizadas. Si D toma un valor positivo, esto se asocia con aguas que no han fluido por calizas dolomitizadas. En cambio, si D toma valores negativos, el agua ha fluido por calizas dolomitizadas. D se calcula como:

$$D = 100 \times \left[\frac{(Na - Mg)}{\sum \text{cationes}} \right]$$

El parámetro E distingue entre aguas que circulan en reservorios carbonáticos o aguas que lo hacen en reservorios con sulfatos. Si E toma un valor positivo, esto se asocia a agua circulando por carbonatos. En cambio, si E toma valores negativos, el agua circula por un medio con depósitos de sulfatos. En algunas ocasiones valores altos de HCO_3 pueden ser consecuencia de meteorización de silicatos. E se calcula como:

$$E = 100 \times \left[\left(\frac{Ca + Mg}{\sum \text{cationes}} \right) - \left(\frac{HCO_3}{\sum \text{aniones}} \right) \right]$$

El parámetro F muestra el incremento de K^+ en las muestras de agua. Es utilizado para diferenciar reacciones de alteración de silicatos en donde son incluidas las plagioclasas-Ca, las plagioclasas-Na y los feldespatos-K. Si F toma un valor positivo, esto se asocia a un incremento de la concentración del ion K^+ como consecuencia de la alteración de silicatos como plagioclasas-Ca. En cambio, si F toma valores negativos, el incremento de K^+ se asocia a la meteorización de plagioclasas - Na y feldespatos-K. F se calcula como:

$$F = 100 \times \left[\frac{(Ca - Na - K)}{\sum \text{cationes}} \right]$$

8.2. Cortes geológicos

Con la finalidad de realizar bocetos que muestren la evolución de la geología en el subsuelo, en el proyecto en el que se enmarca esta tesis de maestría, se realizaron 3 cortes geológicos. En la Figura 86 se ubican los cortes con referencia al mapa geológico de superficie escala 1:40.000 realizado en dicho trabajo.

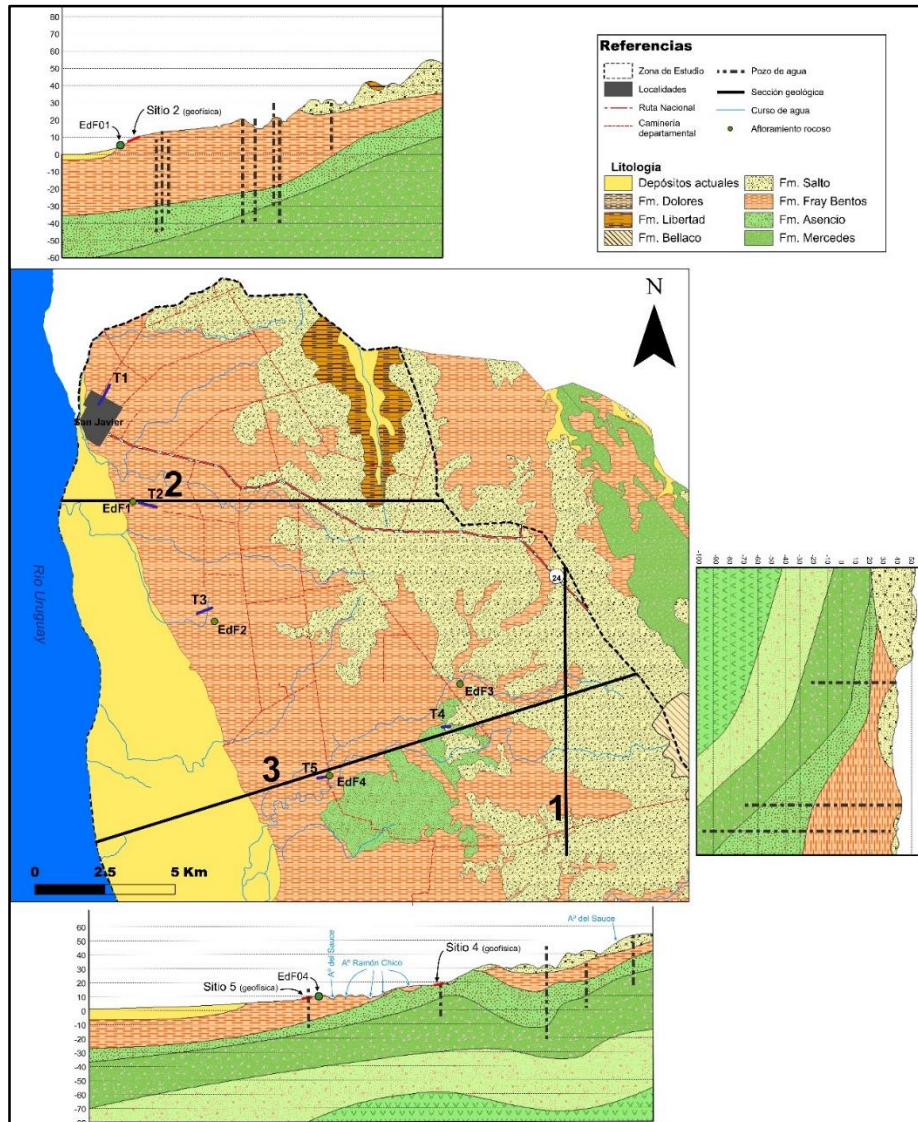


Figura 86: Sección del mapa geológico de detalle de la zona de estudio donde se sitúan los cortes geológicos.

8.2.1. Corte geológico 1

Se esquematiza en esta sección geológica (Figura 87) el desarrollo de la geología de subsuelo a partir de una línea de dirección NS (Figura 86). Con los datos disponibles, es posible delinear el desarrollo de la geología en subsuelo. La potencia de la Fm. Mercedes, presente por debajo de las otras formaciones determinadas en el corte, fue extrapolada del extremo E del Corte 2.

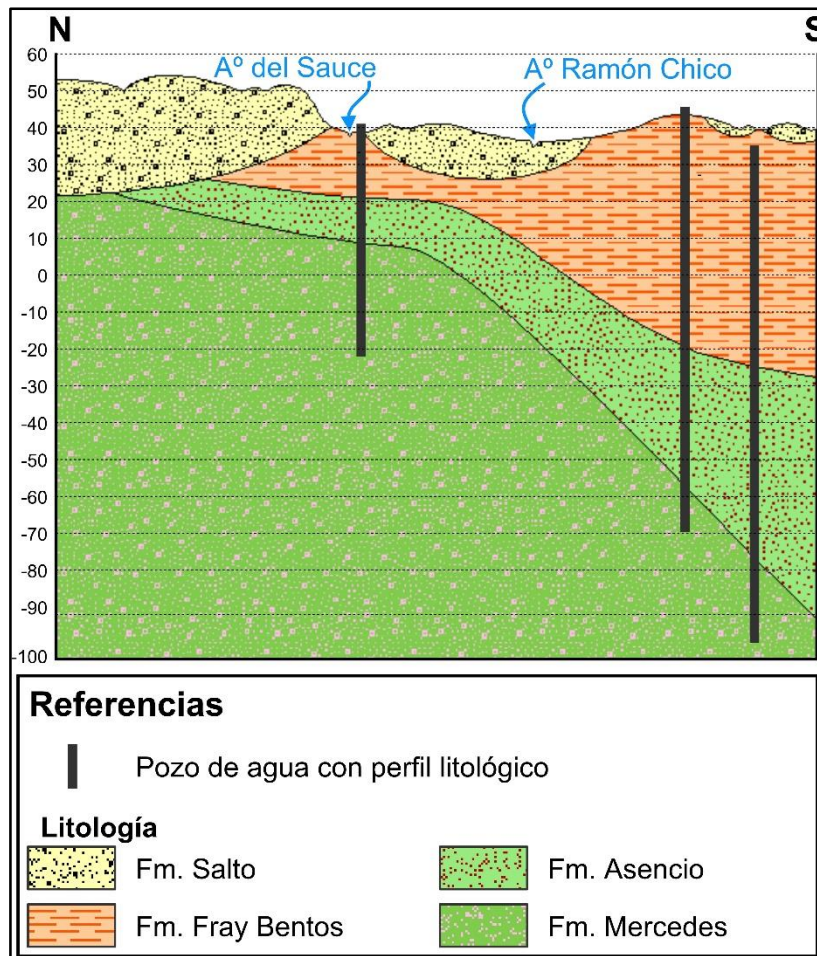


Figura 87: Corte geológico 1.

8.2.2. Corte geológico 2

Se esquematiza en esta sección geológica el desarrollo de la geología de subsuelo a partir de una línea de dirección EO. En la Figura 88 puede observarse que se cuenta con información de perforaciones, relevamientos geofísicos y de un afloramiento. La tomografía aporta información del contacto de la Fm. Asencio y la Fm. Fray Bentos.

Se indica que no es conocida la profundidad de los depósitos actuales que conforman el bañado. Esto se debe a la falta de datos de profundidad de este paquete sedimentario de edad reciente.

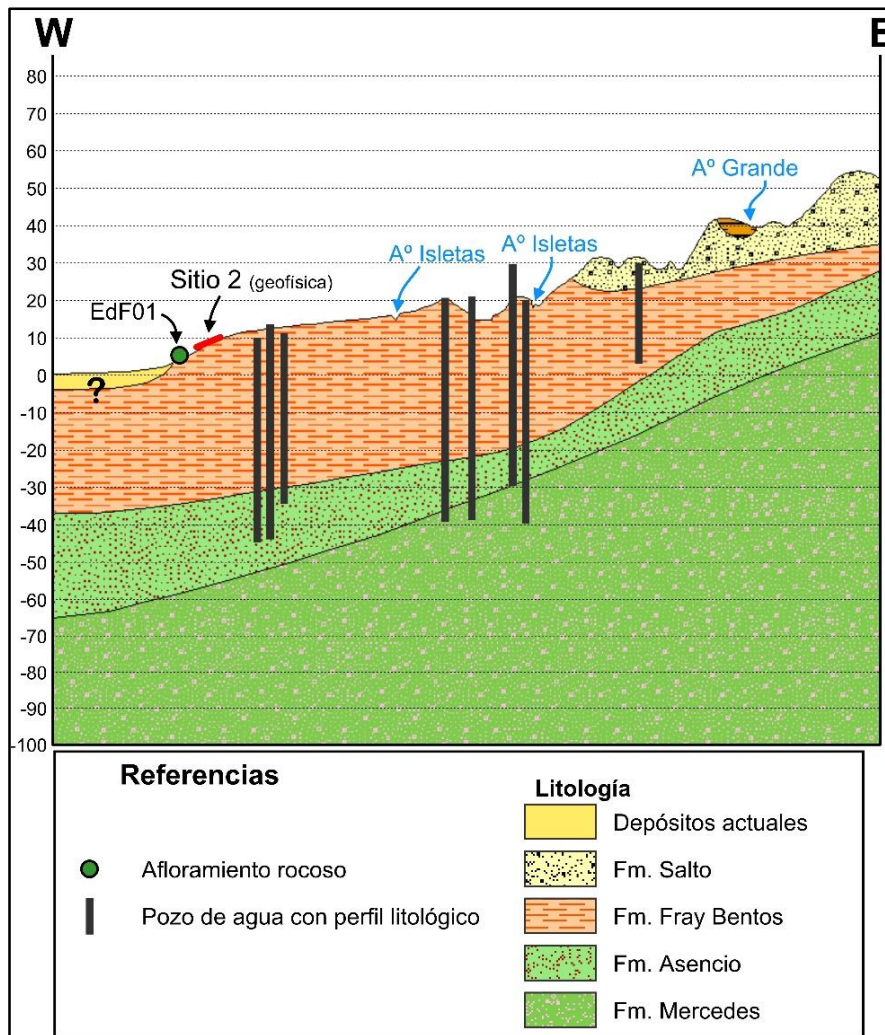


Figura 88: Corte geológico 2.

8.2.3. Corte geológico 3

Se esquematiza en esta sección geológica el desarrollo de la geología de subsuelo a partir de una línea de dirección ENE-OSO. En la Figura 89 puede observarse que las litologías presentan basculamiento aparente al OSO.

Se indica que no es conocida la profundidad de los depósitos actuales que conforman el bañado. Esto se debe a la falta de datos de profundidad de este paquete sedimentario de edad reciente.

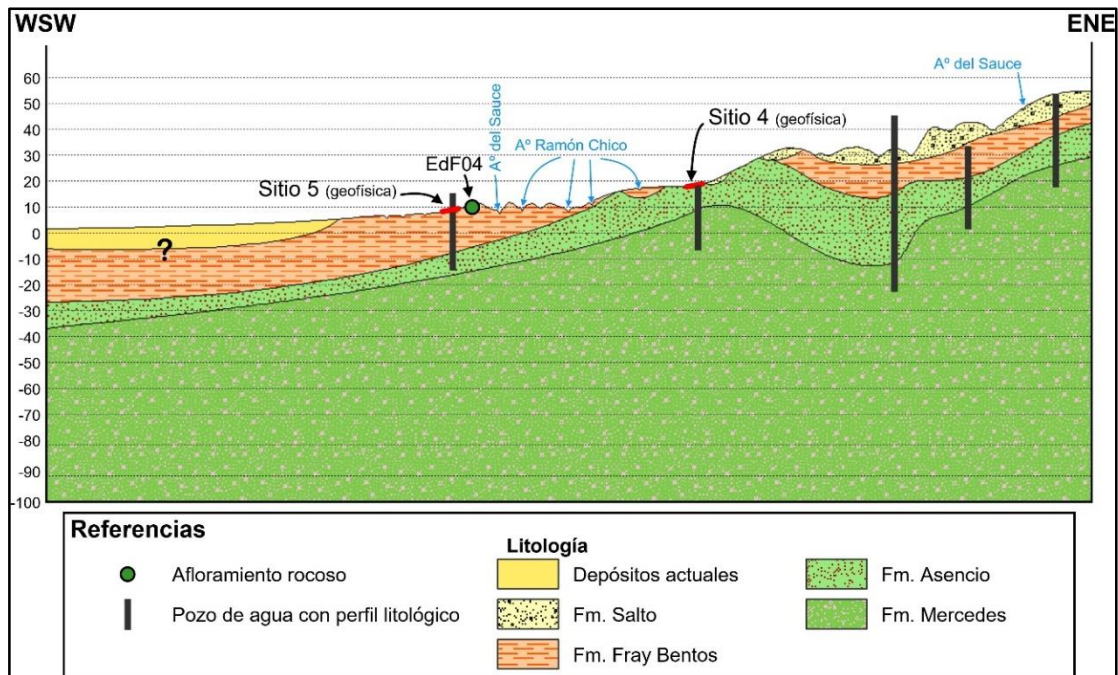


Figura 89: Corte geológico 3.

8.3. Columna estratigráfica

Del análisis e interpretación de la información geológica obtenida en el proyecto en el que se enmarca el presente trabajo, se definió la columna estratigráfica teórica que define el desarrollo vertical de unidades de roca presentes en el subsuelo de la zona de estudio (Figura 90).

Las diferentes formaciones se ordenan verticalmente según su edad, de más reciente a más antiguo. Se incluyen las litologías definidas en antecedentes con espesores ficticios, no existiendo representatividad, ni real ni relativa, en las potencias bosquejadas.

Es importante considerar que la columna estratigráfica presentada no fue producto de estudios de campo ni gabinete referentes al estudio de las rocas aflorantes y subyacentes ni a sus relaciones de contacto. En el presente trabajo no se realizó análisis de facies, definición de contactos, ni tampoco estudios estructurales.

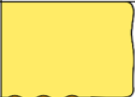






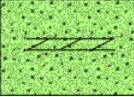
Eratema	Sistema	Serie	Unidad Litoestratigráfica	Litología	Descripción	Ambiente	Hidrogeología
Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	Depósitos actuales		Sedimentos limo-arcillosos, arenosos, a veces conglomerádicos (aluviones y coluviones)	Continental aluvial y palustre	No presenta características de Fm. Acuífera debido a su litología y posición cuspidal.
		Pleistoceno	Fm. Libertad		Lodolitas, loess y fangolitas con porcentaje variable de arenas y arcillas, de color pardo a pardo rojizo.	Continental semiárido	Generalmente actúa como acuícludo.
			Fm. Bellaco		Pelita maciza, con yeso en cristales, rojiza y gris amarillento	Continental palustre	No se encuentra definida.
	Neogeno	Plioceno	Fm. Salto		Arena media, cuarzosa, bien seleccionada.	Continental fluvial	No presenta comportamiento de acuífero productivo en la zona de estudio debido a su posición cuspidal en el perfil litológico y a su escasa potencia.
	Paleogeno	Oligoceno	Fm. Fray Bentos		Areniscas muy finas y loess, con porcentaje variable de arena fina, a veces muy arcillosas, masivas, de color anaranjado.	Continental semiárido	Comportamiento semejante al de un acuífero en ciertas zonas pero con carácter acuífero en algunas regiones de la zona de estudio.
Mesozoico	Cretácico Superior		Fm. Asencio		Areniscas finas, bien seleccionadas, arcillosas, masivas, de colores blanco y rosado. Presenta procesos secundarios de ferrificación y silicificación, de color rojo herrumbre, con intercalaciones de calizas.	Continental árido	De acuerdo con su litología, se la define como una Fm. Acuífera en ciertas zonas y No acuífera en otras.
			Fm. Mercedes		Areniscas medias a conglomerádicas, mal seleccionadas, arcillosas, con estratos silicificados, de estratificación cruzada, de colores blanco y rosado. Presenta intercalaciones de conglomerados, lutitas y calizas.	Continental semiárido	De acuerdo con su litología, se la define como una Fm. Acuífera de doble porosidad.
			Fm. Guichón		Areniscas finas a medias, bien seleccionadas, Estratificación cruzada y/o paralela, de color rojizo. Excepcionalmente niveles conglomerádicos.	Continental árido	De acuerdo con su litología, se la define como una Fm. acuífera.

Figura 90: Columna estratigráfica definida en la zona de estudio.

8.4. Características mineralógicas de la geología local

Tabla 12: Edad, mineralogía y características de formación de las distintas formaciones geológicas del área de estudio.

Formación Geológica	Edad	Mineralogía	Material parental / Proceso de formación
Dolores	Pleistoceno superior	Contiene carbonato de calcio distribuido en forma dispersa o concrecional en todo el perfil.	Sedimentación continental, relacionada a fenómenos eólicos y de coluviación, con formación de flujos de barro, que se redepositan en las zonas topográficamente más bajas.

Libertad	Pleistoceno	La mineralogía de estos detritos es fundamentalmente cuarzosa y feldespática. Dentro de estas litologías texturalmente los términos dominantes son limo-arcillo-arenoso, y limo-arcilloso. El carbonato de calcio está presente en forma pulverulenta, en concreciones y en pequeños lentes. En términos generales los porcentajes de carbonato son del orden del 2 al 4%. Otra característica menos conspicua son pequeñas concreciones de óxido de hierro y rosetas de yeso.	Sedimentos depositados en ambiente continental a clima semiárido con períodos de mayor humedad, que permiten acumulación de material fino por transporte eólico y su removilización junto a los mantos de alteración por escurrimiento, y deslizamientos en masa y solifluxión.
Bellaco		En estas litologías se ha producido la recristalización de yeso en cristales cuyo tamaño en términos generales aumenta hacia abajo, aunque disminuyendo su cantidad. La fracción arcilla de estas pelitas se compone de un 60% de montmorillonita, 30 % de illita y 10% de caolinita.	Ferrando (1988) presenta resultados de análisis geoquímicos que demuestran el origen continental de la sedimentación, y argumenta que la de otras sales y la falta de estratificación del yeso no apoyan la hipótesis anterior. Postulan un ambiente palustre con inundaciones periódicas y abundante vegetación, en el que la descomposición de la materia orgánica por actividad biológica determinó un ambiente reductor que produjo la concentración de sulfuros, los que recristalizaron posteriormente como yeso.
Salto	Plioceno	Areniscas cuarzosas, arcillosas con impregnación de óxidos de hierro. Niveles conglomerádicos de potencia variable de orden métrico con cantos de naturaleza silícea (cuarzo, calcedonia, ópalo), basáltica y de areniscas. Existen fenómenos de silicificación parcial en los episodios areniscosos y conglomerádicos.	Depósitos desarrollados en ambiente continental, fluvial. La presencia de litologías arenosas finas y arcillo arenosas fundamentalmente hacia la base de la secuencia podrían pautar eventos marino litorales.
Fray Bentos	Oligoceno	Las areniscas finas, son bien seleccionadas, cuarzosas a cuarzo feldespáticas, con cemento arcilloso y/o calcáreo, masivas de color rosado. Las rocas limosas, presentan contenido variable de fracción arcilla y carbonato de calcio masivos de color rosado a rosado pálido. El carbonato de calcio es una característica constante de la Formación, se dispone en forma pulverulenta, concrecional y en carapachos. La composición mineralógica de la fracción arcilla es fundamentalmente del tipo: illita, esmectita e illita-clorita (Ferrando-	Ambiente de deposición continental a clima semiárido, con deposición eólica, con evidencias de transporte acuático y en forma de flujos de barro hacia la base.

		Daza, 1974).	
Asencio	Cretácico superior		Ambiente de deposición continental a clima árido.
Mercedes	Cretácico superior	<p>Areniscas cuarzo-feldespáticas. Cemento arcilloso y calcáreo. Es común la presencia de fenómenos secundarios de silicificación. Hacia el Norte (Río Queguay) Calizas, calizas arenosas con distintos grados de silicificación (casi chert) que se desarrollan en lentes hacia el tope de la formación.</p> <p>Según Tófaló et al, (2011) la fracción arena se compone de 45 a 70% de Qz monocristalino, 10 a 32 % de feldespatos (ortoclasa y algo de plagioclasas), 10 a 20% calcedonia, cristobalita y chert, 2-3% minerales accesorios como magnetita, hemanita, granate, piroxeno y epidoto.</p> <p>Al norte dominan litoclastos procedentes de los basaltos de la Fm Arapey y al sur los clastos se componen de fragmentos de rocas graníticas y feldespatos K.</p> <p>En la fracción arcilla domina la esmectita y caolinita (Ferrando et al. 1989). En la base de la Fm Mercedes domina la illita (Bossi et al. 1998).</p>	Sedimentación continental en clima semiárido, depositada en medio subacuático con dinámica de energía variable y escasa capacidad de selección. Los niveles lenticulares calcáreos señalan episodios lacunares
Guichón	Cretácico superior		Ambiente de deposición continental en condiciones de clima árido a semiárido, con transporte eólico y episodios fluvio-torrenciales.

8.5. Muestreo químico e isotópico

8.5.1. Características de las muestras obtenidas

En la Tabla 13 se muestra la nomenclatura, localización, tipo y momento de muestreo de cada uno de los puntos que conformaron la red de muestreo químico e isotópico.

Tabla 13: Ubicación y característica de los puntos muestreados.

Muestra	X	Y	Tipo	Fecha de muestreo	Observaciones de campo	Geología
P1	413169	6373754	Pozo	15/04/2019	Pozo nuevo con purga y sello. Pertenece a UPM	Fm. Salto (0-30 m) Fm. Fray Bentos (30-43 m)
P2	408135	6373811	Pozo	15/04/2019	Pozo con descarga a tanque.	Fm. Fray Bentos (0-44 m); Fm. Mercedes (44-120 m)
P3	399637	6374070	Pozo	15/04/2019	Pozo brocal peón Alicia Davyt. Tiene filtraciones del terreno.	Fm. Fray Bentos

P4	400493	6374659	Pozo	15/04/2019	Pozo 50 m Alicia Davyt. Aflorando Mercedes.	Fm. Mercedes (0-15 m) Fm. Guichón (15-50 m)
P5	398071	6380364	Pozo	15/04/2019	Pozo excavado. Zona de fallamiento.	A 700 m perfil de Bacilio Gauchin (0-52 m Fm. Fray Bentos; 52-60 m Fm. Mercedes)
P6	404427	6375838	Pozo	15/04/2019	Pozo profundo. La CE varía entre 585 y 730 us/cm cuando se cambia el Q de bombeo. +Q--> + CE.	Fm. Asencio (0-18 m) Fm. Mercedes (18-50 m)
P7	403923	6381489	Pozo	15/04/2019	Pozo con Arena cerca de divisoria de aguas. Bajo Q. Prof 55 m y bomba a 45 m.	Fm. Salto (0-55 m)
P8	414906	6369090	Pozo	15/04/2019	Purga a 20 m del pozo previo al tanque. Al Este de R24.	Superficie Fm. Fray Bentos
P9	409611	6377505	Pozo	20/08/2016	Solo isótopos. Se tiene HQ de 2016. En tambo.	Fm. Salto (0-18 m); Fm Fray Bentos (18-31 m); Fm. Mercedes (31-72 m)
P10	400120	6385463	Pozo	15/04/2019	Prof 35 m. Pozo Pitin Basin PPR.	En superficie Fm. Salto
P11	401861	6364004	Pozo	17/04/2019	Pozo surgente sin bomba. Cerca de zona descarga.	Fm. Fray Bentos (0-40 m); Fm. Mercedes (a partir de 40 m)
P12	405883	6368476	Pozo	17/04/2019	Sacado con bomba de molino. Pozo de brocal reperforado.	En superficie Fm. Fray Bentos
S1	399633	6373941	Superficial	15/04/2019	Arroyo Román Chico	Descarga Ao Román Chico
S2	398164	6381193	Superficial	15/04/2019	Arroyo, parece agua estancada	Tramo medio del Ao Farrapos
S3	395547	6381630	Superficial	16/04/2019	Agua muestreada en Arroyo	Descarga Ao Farrapos
S4	403965	6368267	Superficial	17/04/2019	Arroyo	Arroyo Junin
S5	404715	6381111	Superficial	17/04/2019	Naciente de cañada. Poco flujo.	Afluente al Ao Román Chico.
LG1	394581	6379804	Laguna	16/04/2019	Prof laguna 0.4 a 0.6 m aprox.	
LC1	394008	6380368	Laguna	16/04/2019	Prof laguna 0.2 a 0.4 m aprox.	
I1	394132	6380241	Humedal	16/04/2019	Muestra tomada de pozo excavado a 1 m de profundidad.	
I3	401060	6363906	Humedal	17/04/2019	Muestra de bañado. Poca agua. Zona de mucha vegetación. CE vario entre 240 y 140.	

8.5.2. Recolección y análisis de muestras

Recipientes

Se han utilizado los recipientes listados en la Tabla 14 para el almacenamiento de las diferentes muestras.

Tabla 14: Recipientes utilizados para colecta de muestras.

Variable a determinar	Envase	Volumen (ml)
Cationes y elementos traza	Polietileno	60
Aniones	Polietileno	60
Alcalinidad	Polietileno	500

Extracción de agua

Todos los pozos se purgaron antes del muestreo. Para ello se extrae agua continuamente con la bomba sumergible del pozo, durante un período de tiempo durante el cual se mide temperatura, pH y CE. Luego de que las lecturas muestran una estabilización de los parámetros monitoreados, se procede a realizar el muestreo.

Muestreo

Muestreo de alcalinidad: se lava el envase de polietileno de 500 mL con agua destilada y agua del pozo (3 veces). Luego se llena con el agua de la muestra y se cierra sin que queden burbujas en su interior.

Muestreo de cationes y elementos traza: se lavan los envases de 60 mL con agua destilada y agua de la muestra filtrada (3 veces). Las muestras se pasan por un filtro de PVDF de 0.45 µm de tamaño de poro. El filtro se descarta después de cada filtrado. El filtrado se realiza con jeringa de polietileno y porta-filtro de polipropileno, de 2,5 cm de diámetro. El material de filtrado se lava 3 veces con agua destilada antes de cambiar de muestra.

Muestreo de aniones: igual que el muestreo de cationes y elementos traza.

Conservación

Todas las muestras colectadas se colocan en conservadoras, en ausencia de luz y a una temperatura inferior a los 4 °C.

En el caso de las muestras para determinación de cationes y elementos traza se agregan algunas gotas de ácido nítrico puro para análisis para evitar su precipitación, hasta alcanzar pH=2. El pH se mide con banditas.

Transporte

Todas las muestras se transportaron desde el área de estudio hasta las oficinas del IMFIA manteniendo las condiciones de ausencia de luz y temperatura por debajo de 4° C.

Para las muestras enviadas a Actlabs se mantuvieron las condiciones de conservación antes mencionadas hasta que se retiró por parte del servicio de envío internacional (Fedex).

Custodia

Las muestras enviadas a Canadá (Actlabs) fueron entregadas al servicio de transporte en paquete cerrado y refrigeradas con gel congelante, siendo posteriormente entregadas directamente al laboratorio.

Análisis de laboratorio

En el laboratorio Actlabs, mediante ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) se determinaron 67 elementos (Na, K, Ca, Mg, Li, Be, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Pd, Ag, Cd,

In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Pt, Au, Hg, Ti, Pb, Bi, Th y U).

Por cromatografía de iones se determinó el contenido en F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ y SO₄²⁻ disueltos. Cuando se superaron los límites superiores de detección por ICP-MS se analizaron por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), que permite determinaciones en soluciones con mayor concentración iónica. Estos métodos se caracterizan por su gran precisión y muy bajo umbral de detección.

La alcalinidad se determinó por titulación. Esta operativa se realizó en el laboratorio local (LAAI).

Los volúmenes de muestras necesarios y técnicas utilizadas, como la conservación de las muestras una vez extraídas, se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15: Métodos de conservación de las muestras.

Parámetros	Volumen muestra (ml)	Conservación
Alcalinidad	500	frío <4°C
Trazas	60	pH<2 Filtrada apertura<0.45 mm, frío <4°C
Aniones	60	Filtrada apertura<0.45 mm, frío <4°C