



Agroecología 2020

VIII Congreso Latinoamericano

## Hydrogeological and isotopic evaluation of aquifer layers and their relation with atrazine presence

Evaluación hidrogeológica e isotópica de capas acuíferas y su relación con presencia de atrazina

Avaliação hidrogeológica e isotópica de camadas de aquífero e sua relação com a presença de atrazina

Giacobone, D. B. <sup>1</sup>; Blarasin, M. <sup>2</sup>; Lutri, V. <sup>1</sup>; Matteoda, E. <sup>2</sup>; Cabrera, A. <sup>3</sup>; Cendon, D. I. <sup>4</sup>; Currell, M. <sup>3</sup>; Cabrera, A. E. <sup>2</sup>; Aparicio, V. <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Córdoba, Argentina

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales, Córdoba, Argentina

<sup>3</sup> RMIT University, School of Engineering, Melbourne, Australia

<sup>4</sup> Australia's Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO), Sydney, Australia

<sup>5</sup> Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), Buenos Aires, Argentina

### Editor

Inés Gazzano   
Universidad de la República, Facultad de  
Agronomía, Montevideo, Uruguay

Santiago Sarandón   
Universidad de la Plata, Facultad de  
Ciencias Agrarias y Forestales, La Plata,  
Argentina

Fábio Kessler Dal Soglio   
Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
Porto Alegre, Brasil

Received 13 Aug 2021  
Accepted 21 Oct 2021  
Published 11 Aug 2022

### Correspondence

Daniela B. Giacobone  
dggiacobone@exa.unrc.edu.ar

## Abstract

The presence of diverse contaminants in groundwater is a matter of concern since the aquifers constitute the major reserve of liquid freshwater of the world. In rural environments issues related to groundwater contamination prevail by the implementation of industrialized agricultural practices. In relation to pesticide uses, atrazine is applied extensively in corn and sorghum crops to control weeds. The objective of this work was to assess the presence of atrazine in the unconfined aquifer and confined aquifer layers located in the Marcos Juárez loessic plain, linking it with the regional hydrogeological



Giacobone DB, Blarasin M, Lutri V, Matteoda E, Cabrera A, Cendon DI, Currell M, Cabrera AE, Aparicio V. Evaluación hidrogeológica e isotópica de capas acuíferas y su relación con presencia de atrazina. Agrociencia Uruguay [Internet]. 2022 [cited dd mmm yyyy];26(NE3):e957. doi:10.31285/AGRO.26.957.

model. For this purpose, the hydrological behavior by stable water isotopes ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) and radiocarbon ages (pMC) was also evaluated. It is concluded that there are pieces of evidences of the impact of the current agricultural activities on both aquifers, being higher on the unconfined aquifer, that receives modern water recharge and is more linked to human activities.

**Keywords:** ages, atrazine, aquifers, herbicides, impact

## Resumen

Dado que las aguas subterráneas constituyen la mayor reserva de agua dulce líquida en el mundo, la presencia de diversos contaminantes en acuíferos es un tema alarmante. En los sectores rurales prevalecen las problemáticas relacionadas con la contaminación del agua por la implementación de las prácticas de la agricultura industrializada. Con relación a uso de plaguicidas, la atrazina se aplica en forma extensiva en el cultivo de maíz y de sorgo para el control de malezas. El objetivo de este trabajo fue evaluar su presencia en el acuífero libre y las capas acuíferas confinadas de la planicie loésica de Marcos Juárez, relacionándola con el modelo hidrogeológico de la región. Para tal fin, también se evaluó el comportamiento hidrogeológico con apoyo de isótopos estables del agua ( $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) y edades radiocarbono (pCM). Se concluye que hay evidencias del impacto de las prácticas agrícolas actuales en capas acuíferas confinadas, aunque es mayor en el acuífero libre por su mayor posibilidad de recibir recarga de aguas modernas y de vincularse a las actividades humanas.

**Palabras clave:** edades, atrazina, acuíferos, herbicidas, impacto

## Resumo

Dado que as águas subterrâneas constituem o maior reservatório de água doce líquida do mundo, a presença de diversos poluentes nos aquíferos é um problema alarmante. No setor rural, os problemas relacionados à contaminação da água prevalecem devido à implantação de práticas agrícolas industrializadas. Em relação ao uso de agrotóxicos, a atrazina é amplamente aplicada no cultivo de milho e sorgo para controle de plantas daninhas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a presença de atrazina no aquífero livre e nos aquíferos confinados da planície loésica de Marcos Juárez, relacionando-a com o modelo hidrogeológico da região. Para isso, o comportamento hidrogeológico também foi avaliado com o apoio de isótopos estáveis da água ( $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) e idades de radiocarbono (pCM). Conclui-se que há evidências do impacto das práticas agrícolas atuais em aquíferos confinados, embora seja maior no aquífero livre pela maior possibilidade de recepção de recargas hídricas modernas e por sua vinculação às atividades humanas.

**Palavras-chave:** idades, atrazina, aquíferos, herbicidas, impacto

## 1. Introducción

La disponibilidad de los recursos hídricos en algunos sectores está disminuyendo debido a la extracción excesiva y la degradación de la calidad del agua. En áreas rurales, los problemas relacionados con el agua son de diversa índole, aunque uno de los más relevantes es la contaminación causada por fuentes puntuales o difusas derivadas del modelo de agricultura industrializada. Este conlleva el uso de paquetes de agroquímicos que han generado reconocidos impactos en suelo, aguas superficiales y aguas subterráneas<sup>(1-4)</sup>.

La base de datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO)<sup>(5)</sup> de 2019 indica que Argentina es el cuarto país luego de China, Estados Unidos y Brasil en el *ranking* de uso de herbicidas (Figura 1), y atrazina es uno de los herbicidas más utilizados, junto con

glifosato y 2,4 D<sup>(6-7)</sup>. Su uso es extensivo y se aplica en el cultivo de maíz y de sorgo para el control de malezas, principalmente latifoliadas y de algunas gramíneas<sup>(8)</sup>. Las dosis informadas por los productores de la provincia de Córdoba son de aproximadamente 2 kg/ha o 2,5-3 L/ha en presiembr.

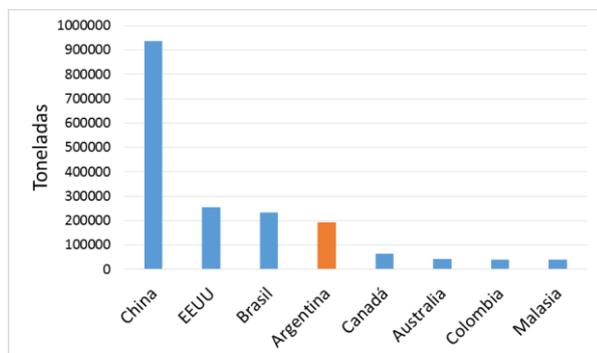
Atrazina presenta velocidad de degradación biológica variable y ha sido detectada en cuerpos de agua superficial y subterránea en España<sup>(9)</sup>, Portugal<sup>(10)</sup>, Estados Unidos<sup>(11)</sup> y Argentina<sup>(11-16)</sup>.

Este herbicida presenta baja volatilidad, dado que sus valores de presión de vapor y constante de la Ley de Henry son bajos, y baja solubilidad, lo que minimizaría su lixiviación. Sin embargo, posee una alta vida media (elevada persistencia) en el suelo y una mediana capacidad de adsorción ( $K_{oc}$ ), por lo que el potencial de lixiviación de este compuesto es considerado alto<sup>(17-18)</sup>. Debido a que este herbicida se asocia con una relativamente elevada toxicidad

crónica y el potencial de acumularse como sustancia recalcitrante en agua superficial y subterránea, actualmente está restringido su uso en Estados Unidos y ha sido prohibido en varios países de la Comunidad Europea<sup>(19)</sup>.

Dada la importancia del agua subterránea en la provincia de Córdoba, ya que es utilizada para diversos usos<sup>(20)</sup>, en el presente trabajo se muestran los resultados de una primera etapa de trabajo en la planicie de Marcos Juárez. La principal hipótesis es que el acuífero afectado por plaguicidas es el libre o freático, dada la fuerte vinculación hidráulica de este acuífero con aguas más recientes derivadas de la fase atmosférica, que lo hacen más vulnerable a los procesos de contaminación en comparación con capas acuíferas más profundas, que contienen aguas más antiguas<sup>(20)</sup>. Así, el objetivo principal es dilucidar los aspectos hidrogeológicos básicos, las relaciones entre las jerarquías de los flujos de aguas subterráneas entre diferentes capas acuíferas, los tiempos de residencia del agua y la presencia de contaminación por atrazina en aguas subterráneas del agroecosistema estudiado.

Figura 1. Uso de herbicidas en el mundo, 2019



Tomado de FAOSTAT<sup>(5)</sup>.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1 Métodos

La investigación se llevó a cabo a partir del análisis y la recopilación de cartas topográficas del Instituto Geográfico Nacional (IGN) e imágenes de satélite (Google Earth, Merit, entre otros). Se recopilaron datos del diseño y la litología de los pozos procedentes de registros gráficos de la Secretaría de Recursos Hídricos de la provincia de Córdoba y de trabajos publicados<sup>(20-21)</sup>, además de los informados por propietarios de campos y perforistas de la zona.

Se calculó la evapotranspiración potencial con la metodología propuesta por Thornthwaite y Mather<sup>(22)</sup>, y se utilizaron las precipitaciones y las temperaturas de la serie tipo INTA Marcos Juárez (estación Agrometeorológica NH0502). Se realizó un balance hídrico seriado de paso mensual con el software PDIWin<sup>(23)</sup>. Se calculó la recarga mediante el método de fluctuación del nivel freático<sup>(24)</sup>, asumiendo que la cantidad de agua disponible en una columna de base de área unitaria es igual a tantas veces el almacenamiento por la altura de la columna de agua (ecuación 1):

$$(1) \Delta S^{gw} = R = S_y \frac{dh}{dt} = S_y \frac{\Delta h}{\Delta t}$$

$$\text{Cuando } t=1, R = S_y \cdot \Delta h$$

Siendo R: recarga,  $S_y$ : almacenamiento, h: nivel freático y t: tiempo

Aplicando este método a cada ascenso de nivel individual se puede estimar la recarga total o bruta. Sin embargo, en este caso se tomaron todos los ascensos de nivel diarios observables en el freático y se calculó la recarga neta utilizando la variación del nivel freático  $\Delta h$ . Es importante comprobar que los niveles de fluctuación no se vean afectados por bombeo cuando se realiza el cálculo. El almacenamiento  $S_y$  utilizado para los cálculos surgió de comparar con antecedentes regionales<sup>(20)</sup> en los que este parámetro fue medido en ensayos de bombeo en sedimentos similares. Concretamente para el área de estudio se realizó la estimación de la conductividad hidráulica K a partir de los análisis granulométricos de muestras extraídas del acuífero libre, procesadas en laboratorio, cuyo tipo granulométrico se calculó con las ecuaciones propuestas por Beyer<sup>(25)</sup> y Sauerbrei (en Vukovic y Soro<sup>(26)</sup>), y posteriormente sobre la base de esa información se estimó un valor de almacenamiento según lo propuesto por Chilton<sup>(27)</sup>. Se realizó además el gráfico precipitaciones vs. ascensos de nivel freático en el que, trazando la recta al origen que contenga a todos los puntos medidos, la pendiente de la recta es un valor máximo de la porosidad (o  $S_y$ ) buscada<sup>(28)</sup>.

El censo de pozos se realizó durante el mes de mayo de 2019 en perforaciones que captan de diferentes capas acuíferas (20 del acuífero libre y 10 del sistema acuífero confinado) en las que se midió nivel freático o piezométrico con sondas de nivel, dependiendo de la capa evaluada. Se recolectaron 18 muestras de agua (12 del acuífero libre y 6 de capas acuíferas confinadas) y 2 muestras de agua

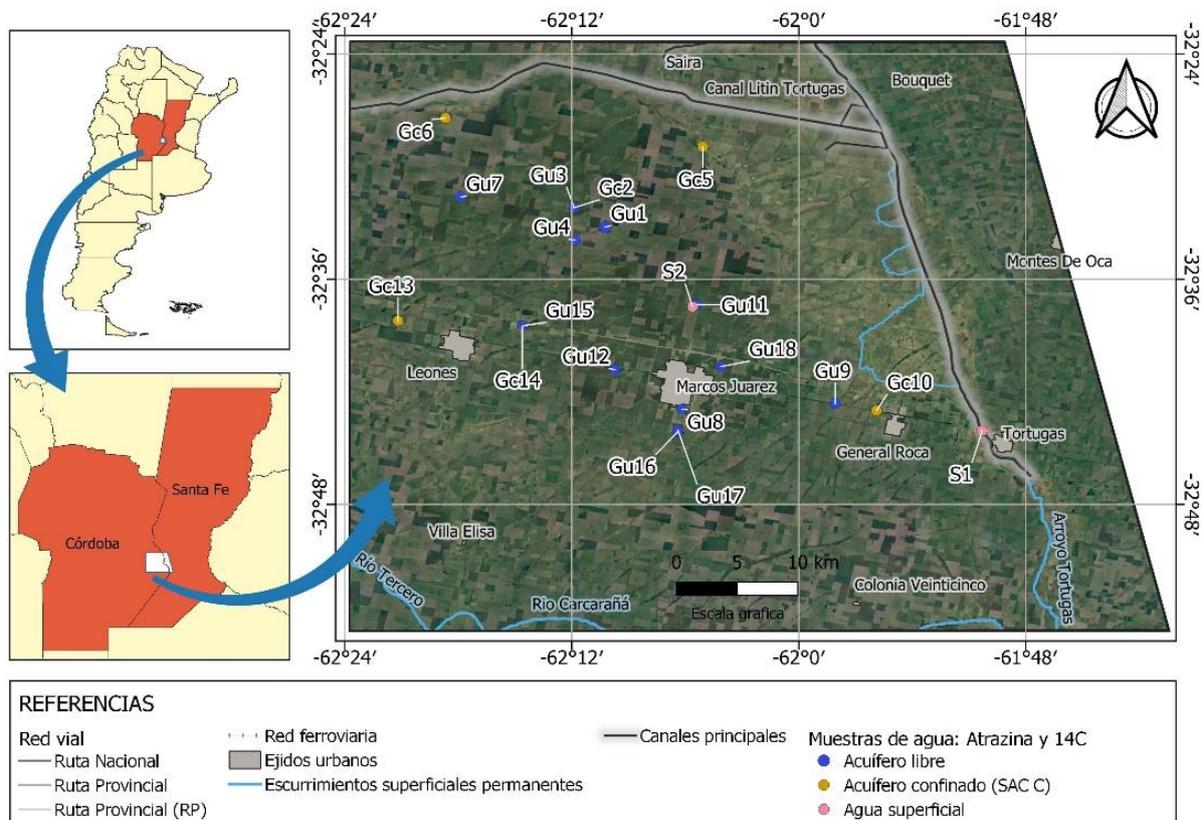
superficial (1 de un canal artificial y 1 del arroyo Tortugas). Las tareas de muestreo siguieron procedimientos estándar y se realizó la extracción de 250 mL de agua en botella plástica para análisis de isótopos estables de agua, 1 L de agua (filtrada con filtro de 45  $\mu$ ) en botella plástica para  $^{14}\text{C}$  y 100 mL en botella de vidrio color caramelo para análisis de herbicidas. Se obtuvieron muestras granulométricas de una perforación de 107 m y se seleccionaron las del acuífero libre para efectuar los análisis granulométricos indicados previamente. Los isótopos estables del agua fueron analizados con espectrometría laser CRDS (*cavity ring down spectroscopy*) y sus resultados se expresan como desviación isotópica  $\delta$  ‰, con una incertidumbre de  $\pm 1$ ‰ para  $\delta^2\text{H}$  y  $\pm 0.5$ ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$ , con el estándar del agua oceánica promedio de Viena (V-SMOW)<sup>(29)</sup> como referencia; y  $^{14}\text{C}$  en carbono inorgánico disuelto (DIC) se realizó con AMS (*accelerator mass spectrometer*), ambos análisis se realizaron en ANSTO (*Australian Nuclear Science and Technology Orga-*

*nisation*). Atrazina se analizó en el Instituto de Tecnología Agropecuaria (INTA) de Balcarce con UHPLC-MSMS (*ultra high performance liquid chromatography mass-mass*), que cuenta con un límite de cuantificación (LOQ) de 0,0004  $\mu\text{g/L}$  y de detección (LOD) de 0,0001  $\mu\text{g/L}$ . Los resultados fueron tratados con técnicas convencionales que incluyeron el análisis estadístico usando el código SPSS Release 21<sup>(30)</sup>.

## 2.2 Área de estudio

El área de estudio corresponde a los alrededores de la localidad de Marcos Juárez, localizada en la llanura pampeana de la provincia de Córdoba (Argentina, Figura 2) y abarca un área de 3.500 km<sup>2</sup>. Desde el punto de vista geológico, la planicie de Marcos Juárez se caracteriza por una secuencia sedimentaria constituida por sedimentos predominantemente fluvioeólicos relacionados a sistemas fluviales y aluviales efímeros y depósitos eólicos (mayormente loésicos) del período Paleógeno superior-Holoceno<sup>(31-34)</sup>.

Figura 2. Ubicación del área de estudio



Desde la perspectiva hidrogeológica también se debe considerar el marco regional de la provincia de Córdoba. Así, esta sucesión de depósitos sedimentarios ha condicionado el ensamble hidroestratigráfico de las diferentes formaciones acuíferas, acuitardas y acuícludas del subsuelo<sup>(20)</sup>. Dada la

variable profundidad de yacencia, espesor, granulometría y cementación de dichas capas acuíferas, varían también sus parámetros hidráulicos y, por lo tanto, su dinámica y su potencialidad<sup>(20)</sup>. El acuífero libre, de espesor variable, está desarrollado en sedimentos fluviales y eólicos Cuaternarios y posee la

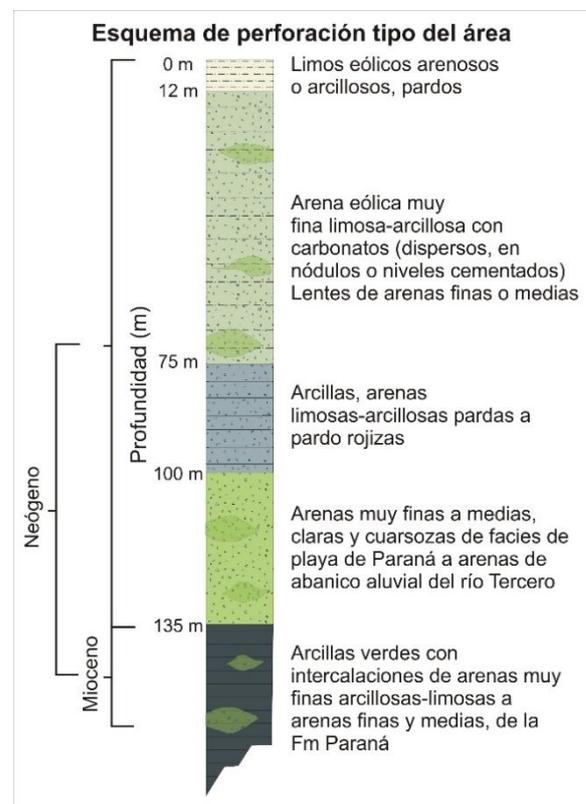
mayor potencialidad en fajas fluviales y abanicos periserranos, donde se explotan altos caudales (Q, hasta 500 m<sup>3</sup>/h). Los sedimentos eólicos constituyen los acuíferos más pobres. Los depósitos que contienen el agua de los sistemas acuíferos confinados (SAC) son de edad Paleógeno Superior-Pleistoceno Inferior, de origen continental y/o marino. Los SAC son multicapa, yacen entre 100 y 450 m y, en los casos que están conformados por sedimentos de paleo sistemas fluviales, son los que contienen mayores reservas de agua. Los niveles piezométricos tienen alturas variables, y las captaciones en numerosos casos son surgentes y los caudales de explotación, variables (Q hasta 350 m<sup>3</sup>/h)<sup>(20)</sup>.

En el área de estudio, sobre la base de correlaciones de datos de perforaciones de variadas profundidades, se realizó el perfil esquemático de la litología del subsuelo (Figura 3). Los valores de profundidades son promedios con base en los rangos presentados a continuación: desde la superficie del terreno hasta los 8-15 m se encuentran principalmente limos eólicos. Le siguen entre 15-75 m de profundidad arenas eólicas muy finas con presencia variable de carbonatos (dispersos como sales, nódulos o capas de espesor variable) que constituyen el acuífero libre, destacándose algunas lentes de arenas finas o medias. A partir de los 60-100 m de profundidad se encuentran niveles arcillosos o arenas limosas/arcillosas de colores pardos o rojizos, con espesores muy variables (de 10 a 50 m). Le siguen 20-50 m de espesor de arenas muy finas a medias, claras y con buen grado de selección. Debido a las características halladas y las comparaciones con trabajos antecedentes en cercanías de la zona y en la provincia<sup>(20)(35)</sup>, se asume que estas arenas corresponden al sistema acuífero confinado SAC B; y son generalmente llamadas "arenas Puelches". Las perforaciones que explotan estas capas acuíferas con distinto grado de confinamiento para extracción de agua aprovechan las capas arenosas de textura más gruesa, y se ubican en general desde los 105 a 150 m de profundidad. En general, a partir de los 120 o 150 m de profundidad, según la zona, se encuentran grandes espesores de arcillas verdes que intercalan con pequeños espesores de arenas muy finas arcillosas-limosas, que pueden llegar a granulometría de arena fina o media, de distinto origen (marino/continental) y colores claros. Estos sedimentos corresponden a la Fm. Paraná, depositada durante los procesos vinculados a la ingresión marina Miocena, y corresponderían al SAC C con base en los antecedentes regionales<sup>(20)</sup>.

En relación con el uso de la tierra en el área, la principal actividad es la agricultura de secano con siembra directa e intenso uso de agroquímicos. El sector es parte de las zonas más productivas del mundo relacionadas con la soja y el maíz<sup>(36)</sup>. De forma subordinada se realiza la cría de ganado vacuno y porcino. El acuífero libre está siendo explotado mediante perforaciones que poseen profundidad variable, entre 3 y 60 m, mientras que las perforaciones que explotan el confinado se ubican desde 100 a 150 m de profundidad, destinándose en general al ganado.

El clima es mesotermal subhúmedo húmedo, con muy poca a nula deficiencia de agua. La precipitación media anual es de 891,7 mm (serie INTA Marcos Juárez 1948-2019) y 87,59% de las precipitaciones se distribuye entre los meses de octubre y mayo, con las mayores precipitaciones durante diciembre y enero. En los meses de junio a septiembre, más fríos, se produce 12,41% de las precipitaciones, con valores menores a 50 mm.

Figura 3. Esquema de perforación tipo del área



### 2.3 Transparencia de los datos

Los sets de datos que apoyan esta publicación están disponibles como material complementario del artículo.

### 3. Resultados y discusión

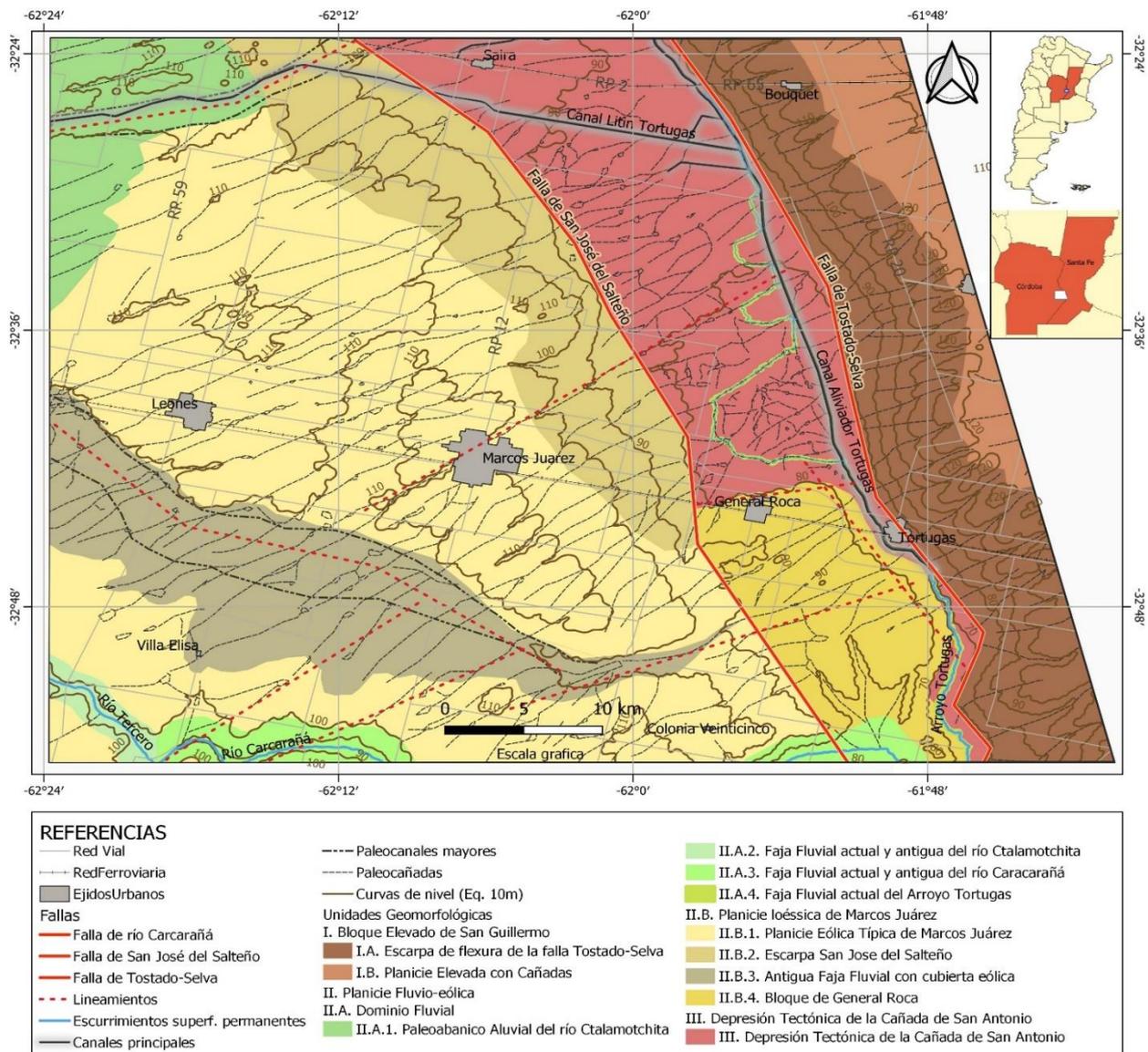
#### 3.1 Geomorfología

En el mapa geológico-geomorfológico presentado en la Figura 4, modificado de trabajos previos propios en el área de estudio<sup>(37)</sup>, se muestran los tres grandes ambientes que se diferenciaron en la zona de estudio:

I. Bloque elevado de San Guillermo: una morfoestructura elevada, limitada por el sistema de fallas de Tostado-Selva, Rafaela y El Trébol. Se encuentra atravesada por gran cantidad de paleocañadas de dirección SO-NE. En este ambiente los sedimentos son principalmente eólicos finos, depositados durante el Pleistoceno tardío y Holoceno<sup>(38-39)</sup>. Dentro de esta unidad se diferencian los subambientes de la escarpa de flexura de la falla de Tostado-Selva y la planicie elevada con cañadas.

II. Planicie fluvioeólica: la coalescencia de los grandes abanicos aluviales que nacen en las Sierras Grandes, hacia el oeste de la zona de estudio, sumado a la sedimentación eólica, generaron esta llanura<sup>(40-41)</sup>. En la zona de estudio se observan dos dominios depositacionales: uno fluvial y otro eólico. El primero abarca zonas pequeñas: el sector distal del paleoabanico aluvial del río Ctalamotchita (Tercero) y parte de la faja fluvial actual de dicho curso y de las fajas fluviales del río Carcarañá y del Arroyo de las Tortugas. El dominio eólico está conformado por la planicie loésica de Marcos Juárez, de topografía muy plana, prácticamente horizontal, con escaso drenaje y surcada por paleocañadas de dirección SO-NE. Comprende la planicie eólica típica de Marcos Juárez, la escarpa de Juan José del Salteño, el bloque de General Roca y una zona transicional correspondiente a una antigua faja fluvial con cubierta eólica.

Figura 4. Mapa geológico-geomorfológico



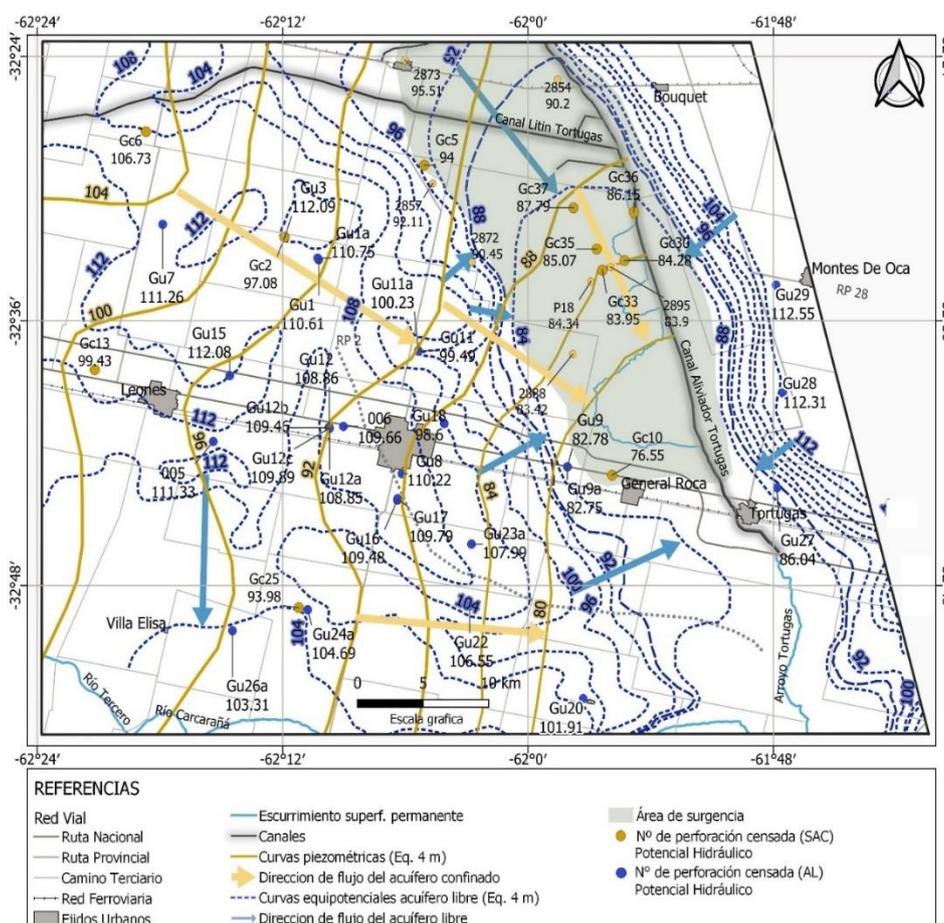
III. Depresión tectónica de la Cañada de San Antonio: esta depresión estructural conforma un importante bajo topográfico, cuya diferencia de altura con los ambientes I y II es del orden de 20-30 m. Por esta depresión circula el arroyo Tortugas, que actualmente está canalizado y concentra la mayoría de los escurrimientos superficiales que llegan desde las planicies orientales cordobesas, con dirección principal O-E. Además, en épocas húmedas es una zona muy anegable debido a su baja cota respecto al entorno, la escasa pendiente y la cercanía del nivel freático.

### 3.2 Mapa de equipotenciales de las capas acuíferas

Como se observa en la Figura 5, la conformación geológica-geomorfológica controla la dinámica del flujo de agua, adoptando la superficie freática similar topografía que el terreno. El nivel freático se encuentra en general cercano a la superficie terrestre con profundidades que varían desde unos pocos centímetros hasta 8 m, controladas por la topografía. En el acuífero libre el agua fluye con gradientes muy bajos desde 0,06 a 0,7%, desde la divisoria

subterránea local hacia la depresión del arroyo Tortugas y, parcialmente, hacia el río Tercero. En el sistema acuífero confinado los gradientes hidráulicos son más pequeños, varían desde 0,05 a 0,09% y la dirección de flujo de los SAC es NO-SE, siguiendo la pendiente regional, prácticamente perpendicular a la del acuífero libre. En la planicie fluvioeólica, los potenciales hidráulicos del acuífero libre son superiores al nivel piezométrico de las capas confinadas, mientras que en la depresión tectónica la relación de potenciales hidráulicos se invierte. Además, las perforaciones que captan de las capas confinadas en la planicie son semisurgentes, dado que el nivel piezómetro está por debajo de la superficie del terreno, pero en la depresión tectónica de San Antonio el nivel piezométrico del sistema confinado supera la superficie del terreno, de modo que se trata de un área de surgencia del agua, constatada en perforaciones situadas en la cañada o el borde de la misma cuyo nivel piezométrico llega hasta 4-5 m por encima del terreno (pozo artesiano). El acuífero libre (n=12) posee aguas dulces a saladas (CE desde 449 a 15.130  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). El acuífero confinado (n=6) posee aguas salobres (CE 1.164 a 5.178  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Figura 5. Mapa de potenciales hidráulicos



### 3.3 Balance hídrico

En concordancia con el año hidrológico comprendido desde septiembre de 2018 hasta agosto de 2019, dentro del cual se efectuó el muestreo de campo, se realizó un balance hídrico seriado, con una capacidad de almacenamiento de agua en el suelo de 229 mm (2019 comunicación con A. Andreucci (INTA); no referenciado).

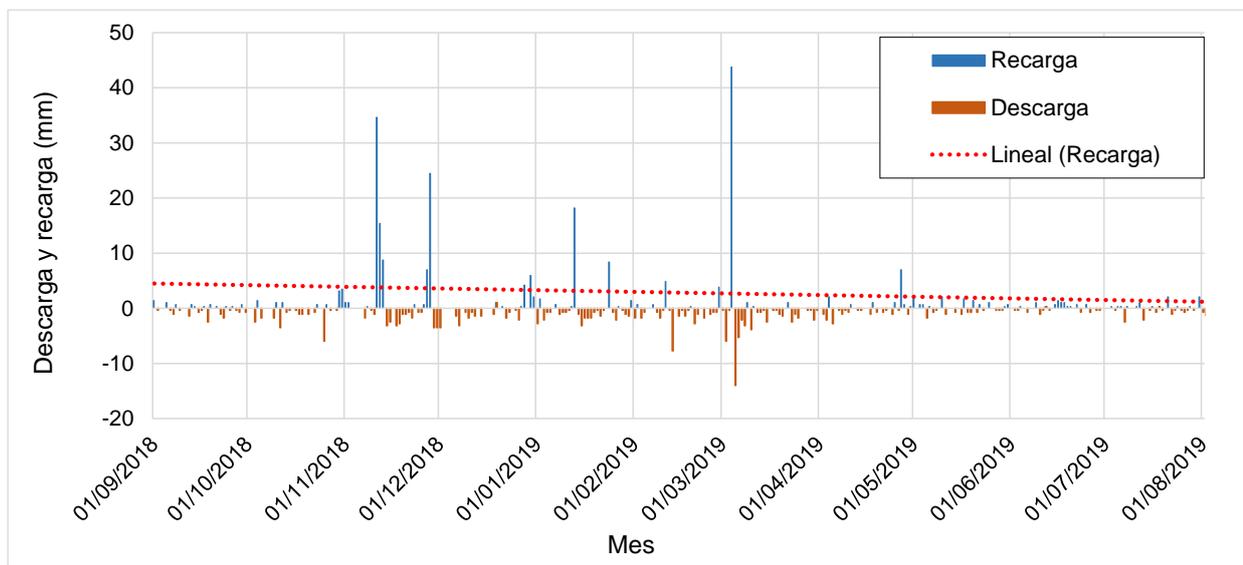
En toda la serie analizada, las variaciones de los excesos y los déficits hídricos coinciden con los períodos más y menos lluviosos, respectivamente. En relación con el año hidrológico durante el que se realizaron las tareas de campo, los excesos más relevantes se dieron desde noviembre de 2018 a enero de 2019. Una parte de los excesos hídricos se transforma en escurrimiento superficial y otra

percola pasando a ser recarga del acuífero libre (infiltración eficaz) y generando ascensos del nivel freático.

### 3.4 Recarga del acuífero libre

Para el año hidrológico analizado, se calculó la recarga del acuífero libre con base en lo propuesto por Healy<sup>(24)</sup>, utilizando un coeficiente de almacenamiento, estimado según los métodos explicados, de 3,5%. Las mayores recargas se generaron en los meses de noviembre, desde enero a marzo y a fines de abril, previo al muestreo (Figura 6). Algunas recargas de muy bajo monto se observaron también en mayo. Otros autores que trabajaron en la llanura pampeana argentina<sup>(42)</sup> también han probado, a través de simulación numérica, que la recarga del acuífero se produce en la época húmeda.

Figura 6. Gráfico de recarga y descarga del nivel freático



### 3.5 Isótopos: isótopos estables del agua

Los datos de isótopos estables del agua se contrastan con datos isotópicos de precipitaciones contenidos en la recta meteórica local de la ciudad de Canals (datos 2012-2014)<sup>(43)</sup>, cuya estación de muestreo (la más cercana al área de estudio) está situada a solo 100 km al sur de Marcos Juárez. En el gráfico de  $\delta^2\text{H}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 7)<sup>(44)</sup> se observa que los resultados isotópicos de los cuerpos de agua muestreados se agrupan en dos conjuntos de datos fácilmente diferenciables:

i. Acuífero libre: las muestras son isotópicamente más enriquecidas y más cercanas al promedio de lluvias locales de Canals, indicando que su origen son las precipitaciones locales. Algunas muestras (G3, G7 y G12) se alinean según una recta de evaporación, evidenciando que opera el mecanismo de

fraccionamiento isotópico por evaporación del agua desde el acuífero en las zonas donde el nivel freático está muy cercano a la superficie, siendo en la muestra G3 más evidente por estar el agua subterránea casi aflorando, a pocos centímetros de la superficie del terreno. La muestra de agua superficial del canal (S2) se ubica dentro del grupo, evidenciando por la firma isotópica que su caudal de base es aportado por el acuífero libre.

ii. Sistema acuífero confinado: agrupa las muestras más empobrecidas isotópicamente, lo que permite interpretar áreas de recarga pedemontanas (hacia el oeste, en las Sierras Pampeanas de Córdoba, Figura 8) o incluso recarga en épocas previas más frías, que incidieron en los valores de fraccionamiento obtenidos. La muestra correspondiente al

arroyo Tortugas (S1) posee una firma isotópica similar, implicando que los SAC podrían aportar al nivel de base del mismo, ya que se ubica en la depresión tectónica de San Antonio, una zona de descarga hidrológica regional.

vel de base del mismo, ya que se ubica en la depresión tectónica de San Antonio, una zona de descarga hidrológica regional.

Figura 7. Gráfico de  $\delta^2\text{H}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$

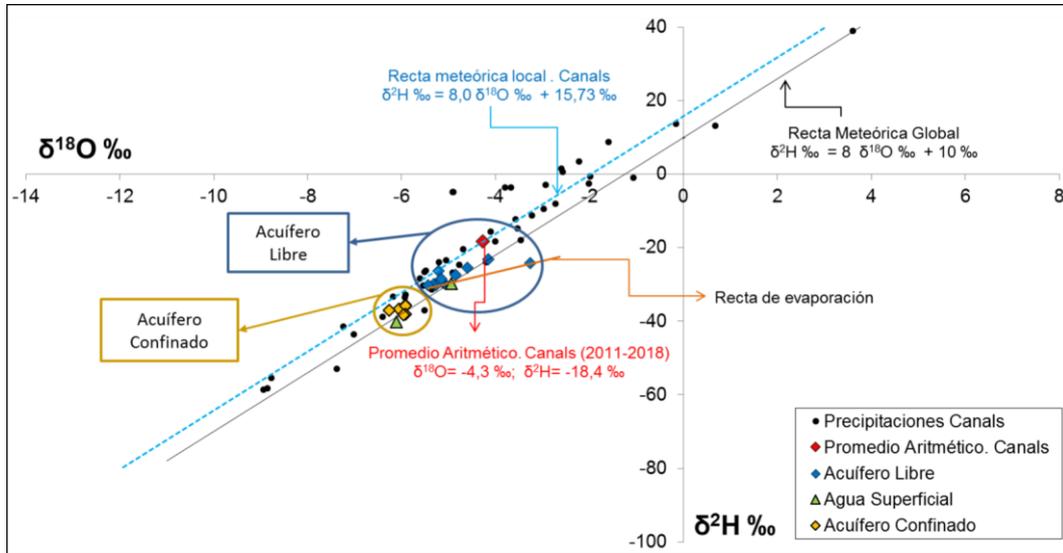
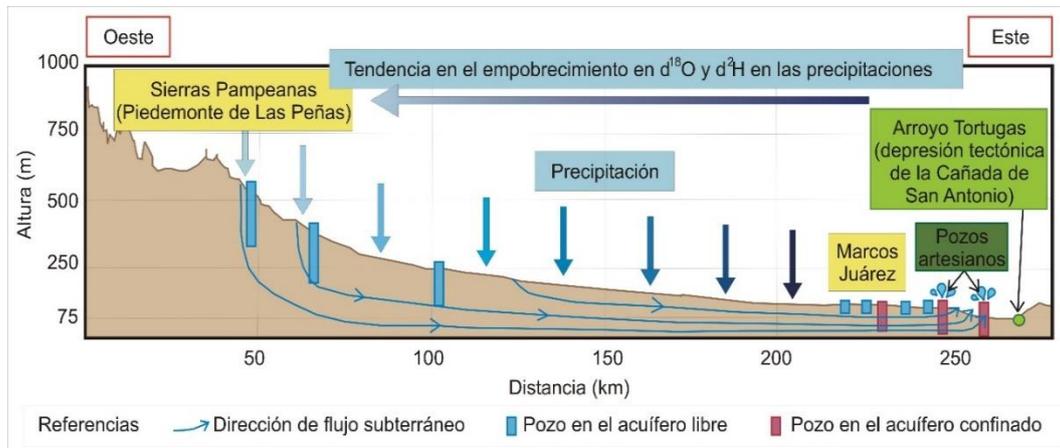


Figura 8. Modelo de flujo regional del agua subterránea

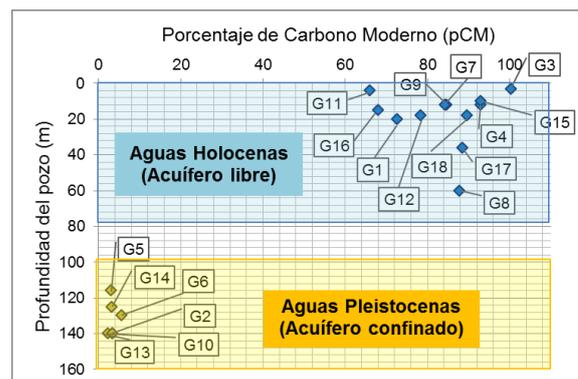


### 3.6 Isótopos: Edades radiocarbono

Los valores de laboratorio informados para radiocarbono  $^{14}\text{CDIC}$ -porcentaje de carbono moderno (pCM) definen dos conjuntos de datos acordes a la profundidad y el tipo de acuíferos estudiados (ver Figura 9):

1. Acuífero libre (con valores más altos de  $^{14}\text{CDIC}$  (pCM)): son aguas modernas y con tiempos de residencia del orden de hasta 3.000 años a. p. (antes del presente) correspondiente al Holoceno<sup>(44)</sup>.
2. Sistema Acuífero confinado con valores de  $^{14}\text{CDIC}$  (pCM) muy bajos, lo que indica un tiempo de residencia más largo del agua en el medio sedimentario en el orden de 23.000 a 30.000 años BP, (aguas del Pleistoceno)<sup>(44)</sup>

Figura 9. Porcentaje de carbono moderno vs. profundidad del pozo

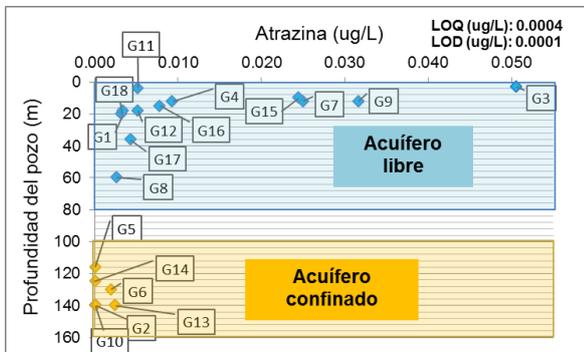


### 3.7 Atrazina

En la zona se han detectado 21 agroquímicos diferentes en muestras de agua, siendo atrazina el que muestra una aparición que persiste a diferentes profundidades de la columna de agua<sup>(44)</sup>.

En el gráfico de la Figura 10 se muestra que hay presencia de atrazina en el agua subterránea. Los valores son variables (desde 0,0001 a 0,051 µg/L) y los más altos están relacionados con el acuífero libre (0,03 - 0,051 µg/L), que contiene aguas modernas. Este acuífero se ve afectado hasta los 70 m de profundidad, aunque la mayor incidencia de muestras contaminadas, en valores variables, está en los primeros 20 m. Según Lutri y otros<sup>(42)</sup>, el proceso de migración de plaguicidas desde el perfil del suelo hacia el acuífero libre en sedimentos de este tipo en la región es a través de transporte advectivo/dispersivo/reactivo, y, si bien está influenciado por la cantidad y la época de aplicación, es también controlado por el flujo en microporos y en forma episódica, aunque con mayor tasa de solutos disueltos, por flujo en macroporos (grietas en el suelo, huecos vinculados a raíces y cuevas, etcétera).

Figura 10. Contenido de atrazina vs. profundidad del pozo



Los valores de atrazina más bajos hallados en la zona de estudio (0,0001 a 0,0025 µg/L) se relacionan con capas profundas que contienen aguas más viejas. La llegada a esta profundidad solo es posible en aquellos lugares donde el acuífero libre tiene mayor potencial hidráulico que la capa confinada (especialmente zona de la planicie eólica típica) y mediante vías preferenciales de flujo que permitan la mezcla de agua moderna con las más viejas (grietas, fracturas, cañería en deficiente estado de conservación en perforaciones, entre otros). Cabe destacar que numerosos autores han comprobado la alta vulnerabilidad del acuífero libre en relación con los acuíferos confinados de un mismo sitio, ya

que los primeros son más frágiles a ser adversamente afectados por contaminantes desde superficie, mientras que los segundos se encuentran bajo las capas confinantes que actúan de barrera a la contaminación<sup>(45)</sup>.

### 3.8. Análisis estadístico

Como se observa en la Tabla 1, desde el punto de vista estadístico, la profundidad del pozo quedó fuerte e inversamente ligada a la edad ( $r=-0,944$ ), ya que aquellos menos profundos captan aguas más jóvenes (con mayor valor de pCM). Se observa una correlación estadísticamente significativa, moderada y negativa entre la profundidad del pozo y el contenido de atrazina, y moderada y positiva entre el herbicida y la edad del agua expresada como pCM, es decir, aguas más modernas (expresadas por mayor pCM) extraídas de pozos someros poseen más atrazina. Todas explican y corroboran en diferente grado el modelo conceptual.

Dado el amplio rango de CE de aguas en la zona para ambos acuíferos, no se observaron correlaciones de interés en relación con la salinidad del agua.

## 4. Conclusiones

El estudio permite concluir que la zona exhibe capas acuíferas bien diferenciadas, existiendo distintas jerarquías de flujo del agua subterránea, que ajustan al modelo hidrogeológico general de la provincia de Córdoba. En el área estudiada las aguas más jóvenes, de edad holocena, es decir, recargadas más recientemente por lluvias locales, se alojan en el acuífero libre. Las aguas más antiguas se sitúan en las capas acuíferas más profundas. En este último caso el fraccionamiento de isótopos estables del agua y las edades <sup>14</sup>C permiten asumir que son aguas recargadas en épocas más frías del Pleistoceno. De acuerdo con los valores de isótopos estables y la datación, se concluye que las aguas más jóvenes de la parte superior del acuífero libre muestran que existe reposición de agua por recarga anual/plurianual de precipitaciones durante la estación húmeda, aunque son también las más afectadas por la contaminación de plaguicidas. Así, dada la probada conexión hidráulica del acuífero libre con la fase atmosférica vía la firma isotópica y la escasa profundidad del nivel freático, factores que potencian la llegada del plaguicida al acuífero, sumado a presencia de atrazina en todas las perforaciones, se concluye un impacto generalizado en el agua del acuífero libre, en grado variable. El potencial hidráulico del acuífero libre, mayor al nivel piezométrico de las capas confinadas (excepto en la depresión tectónica), permite concluir que efectivamente

puede ocurrir la migración de cantidades tan pequeñas de plaguicidas desde el acuífero libre hacia profundidades mayores, ingresando a los SAC y modificando la calidad de las aguas más viejas. Estos datos evidencian el gran impacto que genera la implementación del sistema agrícola actual, con la incorporación de plaguicidas a nichos ambientales que se asumían preservados de la contaminación agrícola, como son los acuíferos más profundos. Es necesario explicar los procesos específicos asociados, incluidos aquellos que permiten el transporte hasta tales profundidades, aunque el modelo permite asumir la circulación a través de flujo preferencial advectivo/dispersivo hacia las capas acuíferas

confinadas, probablemente vía grietas en la columna sedimentaria o cañerías de perforaciones deterioradas, procesos que habilitarían la mezcla de aguas. Sería de interés monitorear valores y verificar la situación en más perforaciones, incluida la estación seca. En general, el agua subterránea no se utiliza para consumo humano, lo que permite concluir que el impacto a la salud sería poco probable, aunque sí se evidenció el impacto del uso de herbicidas al sistema natural y, específicamente, en el agua que es consumida por ganado, aspecto que debería ser considerado por especialistas.

Tabla 1. Correlaciones estadísticas entre CE, atrazina, profundidad del pozo y pCM

		CE	Atrazina	Profundidad pozo	pCM
CE	Correlación de Pearson	1	-,084	-,279	,101
	Sig. (bilateral)		,739	,262	,690
	N	18	18	18	18
Atrazina	Correlación de Pearson	-,084	1	-,548	,557*
	Sig. (bilateral)	,739		,019	,016
	N	18	18	18	18
Profundidad pozo	Correlación de Pearson	-,279	-,548	1	-,994**
	Sig. (bilateral)	,262	,019		,000
	N	18	18	18	18
pCM	Correlación de Pearson	,101	,557*	-,944**	10
	Sig. (bilateral)	,690	,016	,000	
	N	18	18	18	18

## Agradecimientos

Se agradece al *Centre for Accelerator Science* en ANSTO por el apoyo financiero principal y los análisis isotópicos, y a la UNRC y Mincyt Ar por el apoyo económico. Al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Marcos Juárez, por ceder datos de precipitaciones y niveles freáticos. Se agradece a la Dra. J. Andreazzini por la ayuda en la traducción al idioma portugués, y a los evaluadores por las sugerencias para la mejora del trabajo.

## Declaración de contribución de los autores

DBG, MB: conceptualización, recolección de datos, análisis, escritura del artículo. VL: recolección de datos, escritura del artículo. EM: conceptualización, recolección de datos, análisis, revisión del artículo. AC: recolección de datos. DIC: análisis de isótopos estables del agua y radiocarbono. MC: facilitador de intercambio científico y aportes financiero externo, y revisión del artículo. AEC: recolección de datos. VA: análisis de atrazina.

## Referencias

- Lutri VF, Matteoda E, Blarasin M, Aparicio V, Giacobone D, Maldonado L, Becher Quinodoz F, Cabrera A, Giuliano Albo J. Hydrogeological features affecting spatial distribution of glyphosate and AMPA in groundwater and surface water in an agroecosystem: Córdoba, Argentina. *Sci Total Environ* [Internet]. 2020 [cited 2022 Feb 18];711:134557. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134557.
- Blarasin M, Cabrera A, Matiatos I, Becher Quinodóz F, Giuliano Albo J, Lutri V, Matteoda E, Panarello H. Comparative evaluation of urban versus agricultural nitrate sources and sinks in an unconfined aquifer by isotopic and multivariate analyses. *Sci Total Environ* [Internet]. 2020 [cited 2022 Feb 18];741:140374. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140374.
- Grondona SI, Gonzalez M, Martínez DE, Massone HE, Miglioranza KSB. Assessment of organochlorine pesticides in phreatic aquifer of Pampean Region, Argentina. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2019;102(4):544-9.

4. Gómez Ortiz AM, Okada E, Bedmar F, Costa JL. Sorption and desorption of glyphosate in Mollisols and Ultisols soils of Argentina. *Environ Toxicol Chem.* 2017;36(10):2587-92.
5. FAO. FAOSTAT [Internet]. Rome: FAO; 2017 [cited 2022 Feb 18]. Available from: <http://www.fao.org/faostat/es/#data/FBS>.
6. Belada AP. Regulación de los agroquímicos en la Argentina: hacia una ley general de presupuestos mínimos regulatorios [graduate's thesis]. Buenos Aires (AR): Universidad de San Andrés, Departamento de Derecho; 2017. 144p.
7. CASAFE. El mercado de agroquímicos se mantuvo estable respecto de 2015 [Internet]. 2018 [cited 2022 Feb 18]. 1p. Available from: <https://bit.ly/3sReZj7>.
8. Costa JL, Bedmar F, Aparicio V, Daniel P. Pérdidas de atrazina desde un monocultivo de maíz en el sudeste bonaerense. In: *Actas del XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo*. Buenos Aires: Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo; 2004. p. 426.
9. Sánchez-Camazano M, Lorenzo LF, Sánchez-Martín MJ. Atrazine and alachlor inputs to surface and ground waters in irrigated corn cultivation areas of Castilla-Leon Region, Spain. *Environ Monit Assess.* 2005;105(1):11-24.
10. Silva E, Mendes MP, Ribeiro L, Cerejeira MJ. Exposure assessment of pesticides in a shallow groundwater of the Tagus vulnerable zone (Portugal): a multivariate statistical approach (JCA). *Environ Sci Pollut Res.* 2012;19(7):2667-80.
11. DeSimone LA, McMahon PB, Rosen MR. The quality of our Nation's waters: water quality in principal aquifers of the United States, 1991-2010 [Internet]. Reston (VA): US Geological Survey; 2015 [cited 2022 Feb 18]. 150p. doi:10.3133/cir1360.
12. Bachetti R, Bécher Quinodóz F, Urseler N, Blarasin M, Rotondaro D, Porporatto C. Caracterización hidroquímica y detección de atrazina en agua subterránea de la cuenca lechera de Villa María, Córdoba, Argentina. In: *Actas del Congreso Internacional de Ambiente y energías renovables*. Córdoba: Universidad Nacional de Villa María; 2013. p. 8.
13. Bachetti RA, Urseler N, Morgante V, Damilano G, Porporatto C, Agostini E, Morgante C. Monitoring of atrazine pollution and its spatial-seasonal variation on surface water sources of an agricultural river basin. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2021;106(6):929-35.
14. Bécher Quinodóz F, Blarasin M, Bachetti R, Morgante C. Geoquímica de relaciones aguas subterráneas-superficiales en la Llanura Medanososa del Río Quinto y detección de Atrazinas. In: *Actas del VII Congreso de Ecología y Manejo de Ecosistemas Acuáticos*. Córdoba: UNRC; 2013. p. 29.
15. Lutri V, Matteoda E, Blarasin M, Garcia M, Cabrera A, Giuliano Albo J, Becher Quinodóz F, Giacobone D. Evaluación de atrazina en el agua subterránea en zona Proximal del abanico aluvial del río Tercero. *In Vet.* 2018;20(1):31-2.
16. Garcia MC, Lutri VF, Blarasin MT, Matteoda EM, Bettera SG. Monitoring of atrazine in surface waters of an agroecosystem in the province of Córdoba (Argentina) using an immunoassay technique. *IJRAFS.* 2019;5(4):45-58.
17. Graymore M, Stagnitti F, Allinson G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environ Int.* 2001;26(7-8):483-95.
18. Nödler K, Licha T, Voutsas D. Twenty years later—atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. *Mar Pollut Bull.* 2013;70(1-2):112-8.
19. Hansen AM, Treviño-Quintanilla LG, Márquez-Pacheco H, Villada-Canela M, González-Márquez LC, Guillén-Garcés RA, Hernández-Antonio A. Atrazina: un herbicida polémico. *Rev Int Contam Ambient.* 2013;29(NE):65-84.
20. Blarasin M, Cabrera A, Matteoda E. Aguas subterráneas de la provincia de Córdoba. Río Cuarto: UniRío Editora; 2014. 147p.
21. Polare MH. Comportamiento del sistema acuífero en la cuenca inferior del río Carcarañá. Provincias de Santa Fe y Córdoba, República Argentina [master's thesis]. Rosario (AR): Universidad Nacional de Rosario, Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura; 2019. 237p.
22. Thornthwaite C, Matter J. The water balance. New Jersey: Drexel Institute of Technology; 1955. 104p. (Publications in Climatology; 8).
23. Ravelo C, Machado H. PDIWin [CD-ROM] Version 1.0. Córdoba: UNC; 1999. 1 CD-ROM.
24. Healy RW. Estimating groundwater recharge. Cambridge: Cambridge University Press; 2010. 245p.
25. Beyer W. Zur bestimmung der wasserdurchlässigkeit von kiesen und sanden aus der kornverteilungskurve. *WWT.* 1964;14(6):165-8.

26. Vukovic M, Soro A. Determination of hydraulic conductivity of porous media from grain-size composition. Colorado: Water Resources Publications; 1992. 83p.
27. Chilton J. Groundwater. In: Chapman DU, editor. Water quality assessments: a guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd ed. Cambridge: University Press; 1996. p. 412-99.
28. Varni MR. Determinación de la recarga mediante el método de fluctuación del nivel freático. In: Bocanegra E, Martínez D, Massone H, editor. Aguas subterráneas y desarrollo humano. [place unknown]: IAH; 2002. p. 1525-31.
29. Gonfiantini R. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. Nature. 1978;271:534-6.
30. IBM Corp. IBM SPSS Statistics for Windows [Internet]. Version 21.0. Armonk: IBM Corp; 2012 [cited 2022 Feb 18]. Available from: <https://ibm.co/3Jlsbhh>.
31. Cantú MP, Degiovanni SB. Geomorfología de la región centro sur de la provincia de Córdoba. In: IX Congreso Geológico Argentino. Bariloche: Asociación Geológica Argentina; 1984. p. 76-92.
32. Carignano CA. Late Pleistocene to recent climate change in Cordoba Province, Argentina: Geomorphological evidence. Quat Int. 1999;57-58:117-34.
33. Iriondo M. Antigüedad del último cambio climático en el Litoral. Ecología. 1981;6:5-8.
34. Iriondo M, Kröhling D. Geomorfología y sedimentología de la cuenca superior del río Salado (Sur De Santa Fe y noroeste de Buenos Aires, Argentina). Lat Am J Sedimentol Basin Anal. 2007;14(1):1-23.
35. Aguirre Alanis MI. Caracterización hidrogeológica, hidroquímica e isotópica ambiental de los sistemas acuíferos del Noreste de Córdoba [doctoral's thesis]. Río Cuarto: Universidad Nacional de Río Cuarto; 2019. 70p.
36. Betram N, Chiacchera S. Ascenso de napas en la Región Pampeana: ¿Consecuencia de los cambios en el uso de la tierra? Marco Juarez: INTA; 2013 [cited 2022 Feb 18]. 5p. Available from: <https://bit.ly/3JIOinJ>.
37. Giacobone D, Blarasin M, Matteoda E, Lutri V, Cabrera A, Currell M, Cendon D, Cabrera AE. Evaluación de aspectos hidrodinámicos, geoquímicos y aptitudes de uso de capas acuíferas confinadas en la planicie loésica de Marcos Juárez. In: Gómez M, Lenzano L, Filipussi D, editors. Actas de trabajos completos E-ICES 15. Argentina: CNEA; 2021. p. 422-33.
38. Kröhling DM, Iriondo MH. El loess de la Pampa Norte en el Bloque de San Guillermo. Lat Am J Sedimentol Basin Anal. 2003;10(2):137-50.
39. Brunetto E, Sobrero FS, Gimenez ME. Quaternary deformation and stress field in the Río de la Plata Craton (Southeastern South America). J South Am Earth Sci. 2019;91:332-51.
40. Degiovanni S, Villegas MB, Blarasin M, Sagripanti G, Coniglio J, Cabrera A, Matteoda E, Doffo N, Villalba G, Miró RC. Hoja Geológica 3363-III Río Cuarto. Córdoba: Servicio Geológico Minero Argentino; 2005. 2 mapas. (Boletín; 349).
41. Carignano C, Kröhling D, Degiovanni S, Cioccale M. Geomorfología de la provincia de Córdoba (Argentina). In: Guerreschi AB, Martino RD, editors. Relatorio del XIX Congreso Geológico Argentino Geología y recursos naturales de la provincia de Córdoba. Córdoba: Asociación Geológica Argentina; 2014. p. 747-822.
42. Lutri V, Blarasin M, Matteoda E, Giacobone D, Becher Quinodoz F, Cabrera A, Giuliano Albo J. Distribución areal de atrazina y modelación de su transporte hacia el acuífero libre en una planicie fluvio-eólica. In: Actas del 15° Encuentro Internacional de Ciencias de la Tierra. Mendoza: CNEA; 2021. p. 552-63.
43. Cabrera A, Blarasin M, Bécher Quinodóz FN, Lutri VF, Felizzia J, Eric C. The local meteoric water line in the Pampean Plain of Córdoba, Argentina. IOSR-JAGG. 2019;7(5):19-25.
44. Blarasin M, Cabrera A, Giacobone D, Lutri V, Currell M, Cabrera AE, Matteoda E, Giuliano Albo J, Cendon D, Ma X, Eric C, Felizzia J. Using isotopes to evaluate relationships between groundwater age, Flow systems and pollution by pesticides. Paper presented at: I Regional Workshop on Isotope Ecohydrology; 2020; San Luis, Argentina.
45. Almanza Tovar OG, Ramos Leal JA, Tuxpan Vargas J, de Jesús Hernández García G, De Lara Bashulto J. Contrast of aquifer vulnerability and water quality indices between a unconfined aquifer and a deep aquifer in arid zones. Bull Eng Geol Environ. 2020;79(9):4579-93.

## Material complementario

Tabla 1. Resultados de los análisis para atrazina y  $^{14}\text{C}$  (pCM)

N.º muestra	Tipo	Latitud	Longitud	Profundidad pozo	CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$^{14}\text{C}$ (pCM)	Atrazina ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	$\delta^2\text{H}$ VSMOW (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW (‰)
G1	AL	32°33'13,44"S	62°10'13,94"O	20	10290	72,75	0,0032	-30,2	-5,26
G2	SAC B	32°32'11,83"S	62°11'54,33"O	140	3703	3,47	0,0001	-36,8	-6,06
G3	AL	32°32'10,60"S	62°11'52,93"O	3	449	100,34	0,0506	-24,2	-3,26
G4	AL	32°33'55,53"S	62°11'49,78"O	12	4740	92,88	0,0093	-29,9	-5,31
G5	SAC B	32°28'55,92"S	62° 5'4,65"O	116	1164	3,02	0,0001	-35,6	-5,92
G6	SAC B	32°27'24,75"S	62°18'40,77"O	130	4303	5,72	0,0020	-35,9	-5,96
G7	AL	32°31'37,07"S	62°17'52,21"O	12	7226	84,72	0,0250	-25,5	-4,60
G8	AL	32°42'55,87"S	62° 6'10,09"O	60	1815	87,76	0,0027	-30,2	-5,44
G9	AL	32°42'37,22"S	61°58'4,09"O	12	8411	84,2	0,0317	-29,6	-5,12
G10	SAC B	32°43'0,00"S	61°55'53,18"O	140	5178	2,4	0,0001	-37,1	-6,04
G11	AL	32°37'20,81"S	62° 5'21,94"O	4	15130	65,94	0,0052	-29,8	-5,09
G12	AL	32°40'49,38"S	62° 9'43,19"O	18	6138	78,42	0,0052	-23,1	-4,16
G13	SAC B	32°38'12,88"S	62°21'11,13"O	140	3060	3,43	0,0025	-38,1	-6,26
G14	SAC B	32°38'32,33"S	62°14'37,28"O	125	3882	3,24	0,0001	-38,2	-6,31
G15	AL	32°38'28,83"S	62°14'35,39"O	10	2450	92,91	0,0245	-27,3	-4,85
G16	AL	32°44'7,84"S	62° 6'23,65"O	15	1298	68,07	0,0078	-26,4	-5,21
G17	AL	32°44'3,81"S	62° 6'22,64"O	36	3420	88,57	0,0043	-29,2	-5,17
G18	AL	32°40'39,01"S	62° 4'5,90"O	18	2507	89,61	0,0034	-28,4	-5,15
S1	Arroyo Tortugas	32°44'4,06"S	61°50'17,31"O	-	7457	93,25	0,045	-40,3	-6,12
S2	Canal	32°37'27,82"S	62° 5'36,62"O	-	2751	92,31	0,102	-29,9	-4,95

AL: Acuífero libre. SAC B: Acuífero confinado SAC B