

Evaluación de la geoquímica e isótopos del nitrato en el acuífero libre de una llanura con actividad agropecuaria, Córdoba, Argentina

María Jesica Giuliano Albo¹, Mónica Blarasin², Héctor Panarello³

Fecha de recepción: julio 2014 – Fecha de aprobación: diciembre 2014

RESUMEN

Los fertilizantes y residuos ganaderos pueden llegar a contaminar los acuíferos con nitratos. En estos escenarios se pueden analizar los isótopos ^{15}N y ^{18}O del mismo como herramienta para discriminar dichas fuentes. El objetivo es identificar el origen de la contaminación a través de características geoquímicas del agua y del uso de los isótopos del nitrato en una cuenca de llanura del Sur de Córdoba, Argentina. Los valores de nitratos hallados (3,0 a 193,0 mg/L), superan en su mayoría el valor característico de fondo natural de la zona (7,5 mg/L), lo cual, sumado al aporte de otros iones detectados, evidencia la contaminación del acuífero. Los valores isotópicos de muestras seleccionadas dieron $\delta^{15}\text{N}$ de +6,4‰ a +12,3‰ y $\delta^{18}\text{O}$ de +2,0‰ a +8,0‰. Los nitratos habrían sufrido enriquecimiento isotópico principalmente por desnitrificación (verificada por $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ de 1,5) y volatilización en el suelo previo a su arribo al acuífero, que los desplaza de los campos asignados para cada fuente y que dificulta su discriminación. La fuente de nitratos con mejor evidencia fue la contaminación puntual de origen ganadero, si bien se sumó además la evidencia de otros indicadores y bacterias *Escherichia coli*.

Palabras clave: fertilización, ganadería, desnitrificación, agua subterránea, agroecosistema.

Assessing of Geochemistry and nitrate isotopes in the unconfined aquifer of a plain with agricultural activities, Córdoba, Argentina

ABSTRACT

Fertilizers and livestock wastes can contaminate groundwater with nitrates. It is possible to use nitrate isotopes (^{15}N and ^{18}O) as a tool to discriminate different nitrate sources. The objective of this work was to identify contamination sources using water geochemical characteristics and nitrate stable isotopes in a drainage basin in the South of Cordoba province, Argentina. The observed nitrate concentration in 23 samples ranged from 3.0 to 193.0 mg/L, most exceeding the local natural background (7.5 mg/L) indicating pollution of the aquifer in addition to the contribution of other ions. The isotopic values of selected samples ranged from +6.4 ‰ to +12.3 ‰ for $\delta^{15}\text{N}$ and from +2.0 ‰ to +8.0 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$. Nitrate isotope enrichment mainly caused by denitrification (verified with $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O} = 1.5$) and volatilization processes in the soil, before nitrates arrive to the aquifer, shifted the isotope values out from the designated fields for each source, making difficult their discrimination. The nitrates supply which shows best evidences was the punctual pollution from livestock sources, although there were other indicators like chemical variables and *Escherichia coli* bacteria.

Keywords: fertilization, livestock, denitrification, groundwater, agroecosystem.

¹Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Conicet) y Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales (FCEFQyN), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), Córdoba, Argentina. Correo electrónico: jesigiuliano27@hotmail.com / jgiuliano@exa.unrc.edu.ar

²Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales (FCEFQyN), Universidad Nacional de Río Cuarto (UNRC), Córdoba, Argentina.

³Instituto de Geocronología y Geología Isotópica-CONICET-UBA.

Nota: El período de discusión está abierto hasta el 1° de mayo de 2015. Este artículo de investigación es parte de Ingeniería– Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 19, No.1, 2015, ISSN 1665-529-X.

INTRODUCCIÓN

El nitrato (NO_3^-) es uno de los más problemáticos y difundidos potenciales contaminantes del agua subterránea, en particular en áreas rurales debido a las actividades agrícolas no controladas y al inapropiado manejo del recurso hídrico (Guzik *et al.* 2005). Debido a que el contenido de nitratos en aguas subterráneas es naturalmente muy bajo, se lo utiliza como un importante indicador ambiental de impacto humano en aguas subterráneas en todo el mundo.

La determinación de la relación entre las concentraciones de nitrato en las aguas y la cantidad de nitrato introducido a partir de una fuente en particular, se complica por (1) la aparición de múltiples posibles fuentes de nitrato, (2) la presencia de fuentes puntuales y no puntuales superpuestas, y (3) la coexistencia de varios procesos biogeoquímicos que alteran las concentraciones de nitratos y otras sustancias químicas (Kendall 1998). Para acompañar los estudios de las especies del nitrógeno en los escenarios de contaminación por nitratos derivados de distintos orígenes, es de gran importancia el análisis de los isótopos estables ^{15}N y ^{18}O del mismo (Kendall 1998; Choi 2002, Lee *et al.* 2008). Las técnicas isotópicas se han utilizado con éxito para distinguir fuentes de nitrato, sobre todo al utilizarse ambos isótopos del mismo (Seiler 2005; Li *et al.* 2010) ya que varias fuentes tienen rangos de valores de $\delta^{15}\text{N}$ amplios y que se superponen (Kreitler 1979).

El contenido isotópico es comúnmente expresado como una desviación del estándar (desviación isotópica: δ), por ejemplo:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = 1000 \times \frac{\left[\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{muestra}} - \left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{estándar}} \right]}{\left(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{estándar}}}$$

Un valor positivo indica enriquecimiento del nitrato en el isótopo más pesado (^{15}N) en la muestra con respecto al estándar. Los materiales de referencia internacionales (estándares) son el AIR (Atmospheric Inhalable Reservoir, correspondiente al N_2 atmosférico) para N y V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) para oxígeno.

Principalmente durante los procesos de volatilización del amonio, nitrificación y desnitrificación se produce un enriquecimiento isotópico por fraccionamiento que distribuye heterogéneamente los isótopos pesados entre reactivos y productos de las reacciones químicas (Delwiche y Steyn 1970, Handley y Raven 1992, Kendall *et al.* 2007, Leibundgut *et al.* 2009, Aravena y

Mayer 2010). Dependiendo de los momentos e intensidades en que ocurran dichos procesos y de otras fuentes con nitrógeno (como aguas residuales urbanas), pueden generarse complicaciones en la interpretación de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato en el agua que se estudia. De todos estos procesos, la desnitrificación, dado que es un proceso de Rayleigh, provoca aumentos exponenciales de la $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato residual (Kendall 1998) lo cual es de utilidad en interpretaciones geoquímicas ambientales.

En Argentina, hace pocos años que se trabaja con esta herramienta. Específicamente, en la provincia de Córdoba, los trabajos de los presentes autores son los primeros que se remiten a la utilización de los isótopos del nitrato para este uso. Debido a esto y a la potencialidad de impacto de las actividades del agroecosistema en la zona estudiada, el objetivo del presente trabajo es identificar el origen de la contaminación del acuífero a través de características geoquímicas del agua y del uso de los isótopos del nitrato en una cuenca de llanura del sur de Córdoba, Argentina.

Área de estudio

El área de estudio, de 120 km^2 de superficie, ubicada en el Departamento Río Cuarto en la Provincia de Córdoba (Figura 1), se sitúa entre los paralelos $33^\circ 04' 01,32''$ y $33^\circ 07' 42,17''$ de latitud Sur, y los meridianos $64^\circ 32' 44,99''$ y $64^\circ 49' 46,93''$ de longitud Oeste. Es un área pedemontana que se extiende desde el pie de las Sierras de Comechingones por el Oeste, hasta la localidad de Cuatro Vientos, al Este. Limita al Norte con el arroyo Barranquita y al Sur con el arroyo Las Lajas. Se accede por la ruta Provincial N° 30, desde la ciudad de Río Cuarto hacia la localidad de Cuatro Vientos.

En relación a las actividades humanas, la zona es típicamente rural y el uso de la tierra es agrícola-ganadero, con dominio de cultivo de soja e intenso uso de agroquímicos. La agricultura supera ampliamente a la ganadería y se distribuye prácticamente en la totalidad de la cuenca, especialmente donde los suelos están mejor desarrollados y bien drenados. Se realiza a través de la práctica de siembra directa que implica uso intensivo de agroquímicos (plaguicidas y fertilizantes), dominando los cultivos de soja, luego el maíz y en menor medida el trigo y forrajeras. El relevamiento realizado en la cuenca permitió comprobar, de acuerdo a información concedida por los propietarios rurales, que usan entre 100 y 120 kg/Ha de urea y 60-80 kg/Ha de fosfatos y azufre. En los establecimientos rurales se observa cría extensiva de ganado bovino y porcino, aunque en ocasiones hay cría intensiva ("feed lot") donde los residuos ganaderos se encuentran acumulados en el terreno de forma concentrada. El agua utilizada en

la cuenca es casi en su totalidad subterránea (acuífero libre), cuyo destino es el consumo humano y animal. Subordinadamente se utiliza el agua superficial para abrevamiento ganadero. El clima es mesotermal subhúmedo, con una precipitación media anual de 800 mm (80% en primavera-verano).

Caracterización geológica-geomorfológica

El arroyo Knutzen nace por afloramiento de agua subterránea en cercanías del piedemonte de la Sierra de Comechingones (Figura 2) en un bajo topográfico. La cuenca posee en general un importante control estructural, con lineamientos tectónicos que responden a dos sistemas bien definidos; uno de orientación preferencial NNW-SSE y el otro NNE-SSW. La traza actual del arroyo Knutzen está controlada por una estructura de dirección (WSW-ENE). Las estructuras geológicas han dado lugar a un conjunto de bloques diferencialmente ascendidos y basculados, que constituyen diferentes ambientes geomorfológicos

(Figura 2). Cada uno de ellos fue modelado además por procesos de tipo agradacional cuya génesis es fluvio-eólica. Los materiales aflorantes son de edad cuaternaria, fundamentalmente depósitos arenosos muy finos-limosos de origen eólico (loésicos), con importante cantidad de gravillas dispersas en cuenca alta, aunque en forma localizada se observan paleocauces correspondientes a típicos episodios fluviales de bajada pedemontana.

Los principales componentes del loess (Giuliano Albo 2013) en la región son, entre los minerales livianos, feldespato potásico, cuarzo, vidrio volcánico (hasta 24% en peso), plagioclasas y fragmentos líticos diversos. Los minerales pesados se encuentran muy subordinados (< 10%): piroxenos y anfíboles, turmalina, circón, apatito y opacos (con óxidos de Fe como hematita, magnetita y mezcla de óxidos e hidróxidos de Fe (pirolusita) e ilmenita (de Fe y Ti); entre las arcillas domina la illita.

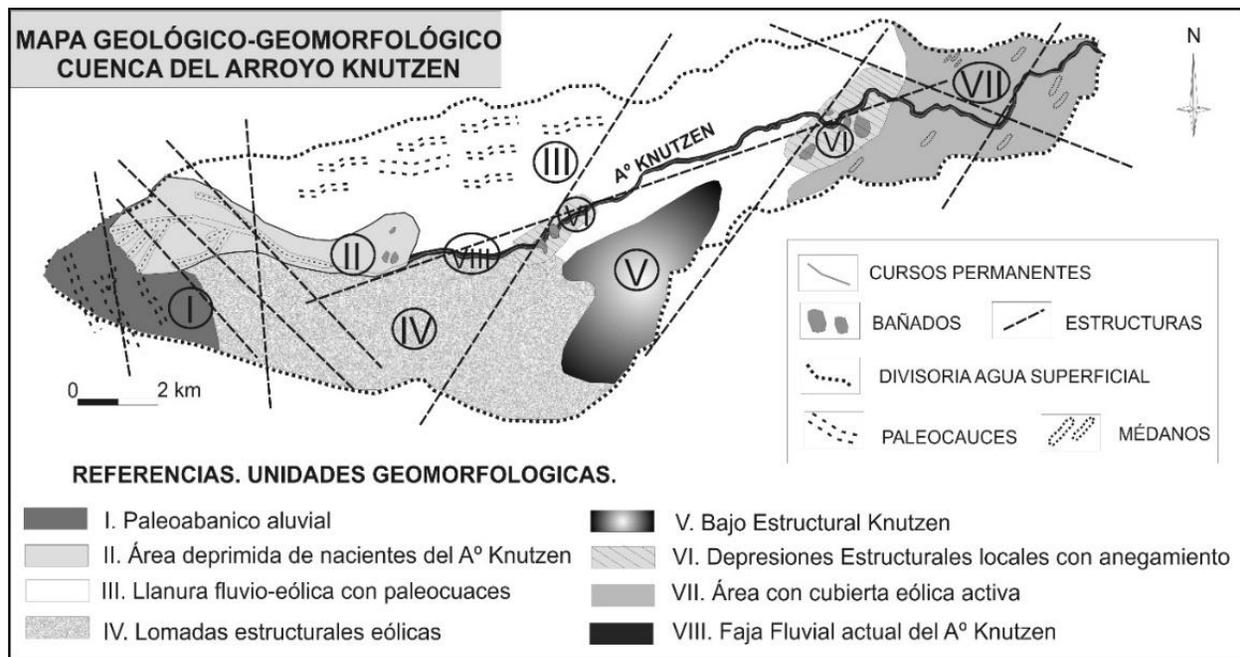


Figura 2. Mapa geológico-geomorfológico de la cuenca del arroyo Knutzen.

HIDROGEOLOGÍA

El acuífero libre sedimentario, con espesor variable desde 60 a 100 m, tiene como base las rocas de basamento, detectadas mediante perforaciones y estudios geofísicos (Giuliano et al. 2009).

Es un acuífero heterogéneo, constituido predominantemente por sedimentos de tipo loésicos (arenas muy finas-limosas) de edad cuaternaria que alcanzan su mayor

potencia en sectores de lomas, donde se han encontrado también intercalaciones de estratos cementados (calcretas). Se detectaron paleocauces a diferentes profundidades, constituidos por arenas y gravas. La morfología de la superficie freática es muy suavemente ondulada, no manifestándose divisorias de agua subterránea relevantes que permitan demarcar la cuenca subterránea. La dirección general de circulación del agua subterránea (Figura 3) es W-E (Giuliano Albo et al.

2012), pudiéndose observar que en algunos tramos el acuífero aporta al arroyo (acuífero influente), mientras que ocurre lo contrario en otros sectores (acuífero efluente). Las profundidades del nivel freático varían desde 46,3 m en la cuenca alta, en la divisoria sur de la cuenca, hasta aflorante en las nacientes del arroyo Knutzen y en pequeñas áreas deprimidas con hidrohalmorfismo (procesos fluctuantes de saturación-desaturación el suelo y disolución-precipitación de sales a partir del agua freática fluctuando en el perfil del suelo y/o superficie) (Figura 4).

Los caudales que se extraen son variables y si bien hay niveles muy permeables, el diseño rudimentario de las captaciones, permite extracciones del orden de 800 l/h a 5.000 l/h.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó un estudio a escala 1:50.000 que incluyó una caracterización geológica-geomorfológica e hidrogeológica utilizando metodologías de estudio convencionales. Se realizó el relevamiento de 35 perforaciones (en la cuenca y en sus alrededores) donde pudieron medirse niveles freáticos. Sin embargo, se efectuó un muestreo de agua sólo en 23 de las mismas debido a la imposibilidad de muestrear en las demás captaciones (molinos o bombas con averías). En aquellas muestreadas se midió in situ pH, temperatura, conductividad eléctrica (CE) y oxígeno disuelto (OD).

Para el muestreo se adoptaron criterios hidrogeológicos de manera de cubrir las características geomorfológicas

y geológicas, y diferentes zonas del acuífero, considerando además una densidad de relevamiento suficiente para la escala de trabajo. La selección tuvo también en cuenta la ubicación con respecto a posibles fuentes contaminantes y la accesibilidad a los campos. En cada perforación, accionada por bomba centrífuga o molino de viento, se garantizó la renovación del agua de la captación dejando fluir un mínimo de 3 volúmenes de pozo (Vázquez-Suñé 2009), controlando además la temperatura del agua hasta su estabilización. Luego, el recipiente de muestreo fue enjuagado 2 veces con el agua de la perforación y llenado por completo. En laboratorio se analizaron iones mayoritarios (CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) y NO₃⁻. Los análisis se realizaron según técnicas estandarizadas (APHA 1998 y 2012) en el Dpto. de Geología de la Universidad Nacional de Río Cuarto (Argentina).

Para realizar el estudio isotópico de los nitratos, se seleccionaron 5 muestras para evaluar los posibles orígenes de este ion en el agua subterránea (todas extraídas del acuífero libre). Los sitios de interés se seleccionaron de acuerdo al uso del territorio, a la disponibilidad, a la accesibilidad a los campos y a los requisitos del laboratorio de isótopos, como se indica más adelante. La metodología de muestreo consistió en llenar una botella de 2 litros hasta la ¾ parte, comprimir la botella desde abajo hasta que el agua llegue a la parte superior (para asegurarse que no quede aire) y cerrar en forma segura. Se las debe enviar congeladas para que estén aún frías al arribar al laboratorio (4 a 5 días después de enviadas); la otra alternativa, escogida en el

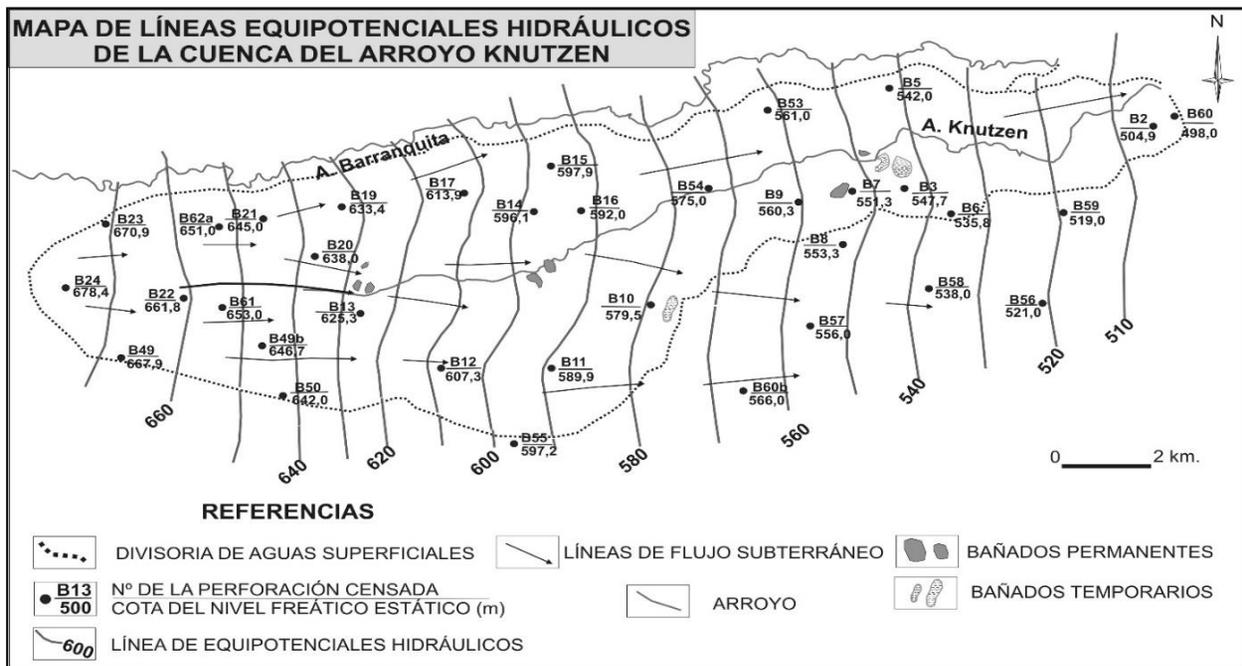


Figura 3. Mapa de líneas de equipotenciales hidráulicos del acuífero libre.

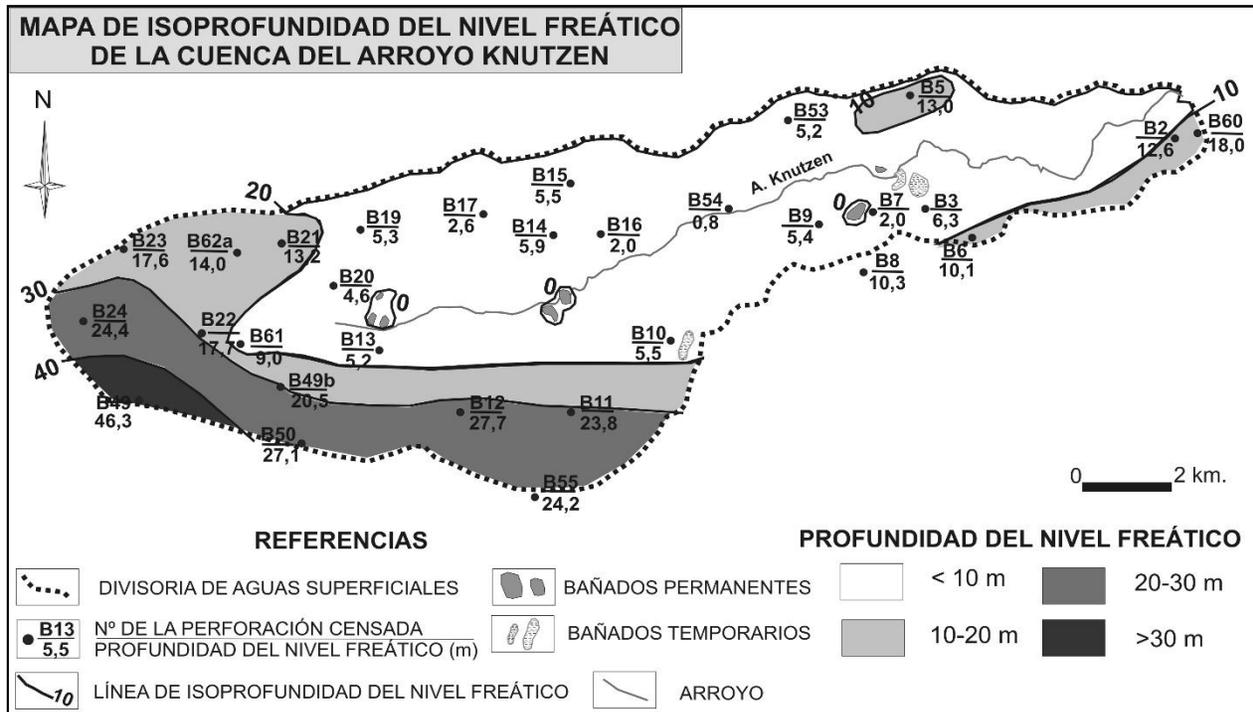


Figura 4. Mapa de isopropundidad del nivel freático.

presente trabajo, es preservarlas a pH 10 con KOH (para evitar actividad biológica). Las restricciones para el envío, según las normas de UWEILAB (Waterloo, Canadá) al que fueron enviadas las muestras, es que las mismas tengan un mínimo de 2 mg/L de N-NO₃ (o 9 mg/L de NO₃) y un máximo de 100 mg/L de cloruros, aspecto este último muy relevante en el número de muestras enviadas para el análisis. Por este motivo algunas muestras de interés por su alto contenido en NO₃ no pudieron ser analizadas dada la alta concentración de cloruros. El laboratorio determinó la $\delta^{15}\text{N}$ del nitrato con el espectrómetro de masa de relación isotópica elemental Thermo Instrumental delta Plus (EA-IRMS), utilizando la metodología de AgNO₃ modificada de Silva et al. (2000). La $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato se determinó a través de un espectrómetro de masa de relación isotópica VG PRISM, usando el método CO₂ breakseal (Chang et al. 1999, Silva et al. 2000, Drimmie et al. 2006). Sería de interés contar con mayor cantidad de análisis isotópicos aunque este aspecto se complica por tratarse de técnicas que están recientemente desarrollándose en el país y son además de alto costo.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Hidrogeoquímica

El agua del acuífero libre presenta CE entre 508 y 2050 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 5 y tabla 1). La distribución de la salinidad del agua en el acuífero se vincula fundamentalmente a las características del relieve y litologías, definidas para la zona por Giuliano et al.

(2009) y descritas en los puntos anteriores. Parte de los iones disueltos en agua subterránea provienen, en principio, del agua de lluvia que recarga los acuíferos (Edmunds y Shand 2008), aspecto que ha sido corroborado midiendo los contenidos iónicos de las lluvias locales (Cabrera et al. 2013, Giuliano Albo 2013). El resto se debe a la entrada en solución de solutos procedentes de los conocidos procesos y reacciones hidrogeoquímicas (hidrólisis, intercambio iónico, etc.) que ocurren a lo largo de las líneas de flujo en el acuífero en respuesta a cambios climáticos y ambientales (Edmunds y Shand 2008). Estos procesos hidrogeoquímicos han sido localmente modelados y corroborados mediante modelación numérica con Phreeqc (Giuliano Albo 2013).

Los sectores con agua subterránea más dulce son los ubicados en la margen norte del arroyo, asociados a paleocauces, es decir, sedimentos de granulometrías gruesas. En estos materiales, el agua circula con mayor velocidad (Giuliano Albo 2013) por los poros interconectados, por lo que se interpreta que el agua tendrá menos tiempo de contacto con los sedimentos disminuyendo así la transferencia de iones al agua. Las zonas de mayor salinidad se asocian a bajos hidrohalomórficos (cuenca baja), en donde el agua ha recorrido ya una importante distancia desde la recarga regional, la velocidad de escurrimiento es menor (debido a los materiales por los cuales circula) y el nivel freático está próximo a superficie (menor a 1 m) o aflorando,

sujeto la evapotranspiración, de manera tal que aumentan los iones disueltos para el sitio muestreado.

También aparecen valores altos de CE en la zona de la divisoria sur de la cuenca donde los sedimentos loésicos son más homogéneos y hay presencia de calcretas. Así, en estos sectores, se obtuvieron velocidades de circulación del agua menores (Giuliano Albo 2013) y, en consecuencia, aumentos del tiempo de contacto agua-sedimentos, lo que permite incrementos del contenido salido debido a los diferentes procesos (hidrólisis, disolución, entre otros) que actúan en el acuífero.

En cuanto al tipo geoquímico (Figura 6), el agua subterránea es en general bicarbonatada sódica, siendo bicarbonatada-sulfatada o sulfatada-bicarbonatada en sectores donde la salinidad es mayor, en bordes de cuenca donde los sedimentos son más homogéneos, más finos y poseen calcretos (B11, B12) y en áreas deprimidas donde el nivel freático está cercano a superficie y predominan los procesos de evapotranspiración (B3, B7).

contenidos de nitratos en agua, aunque su concentración en acuíferos se ve afectada por las características litológicas del acuífero, la dinámica hidrogeológica y los procesos de transporte que afectan a los compuestos de nitrógeno desde su aplicación en superficie hasta los niveles saturados del subsuelo (Muñoz *et al.* 2004; Brenes *et al.* 2011). La permanencia de los nitratos como tales, requiere necesariamente de la presencia de oxígeno disuelto en el medio (ambiente oxidante). Los valores medidos de OD en el agua del acuífero libre van de 2,1 a 7,7 mg/L (media: 5,1 mg/L), lo que justifica la presencia de este compuesto químico en el ambiente acuífero estudiado.

En las muestras de agua subterránea de la cuenca se midieron concentraciones de NO_3^- entre 3,0 y 193,0 mg/L (media: 29,0 mg/L) (Figura 7 y tabla 1, mencionada anteriormente), superando el 82,6% de las muestras el valor característico de fondo natural de nitratos (7,5 mg/L) estimado para la zona mediante métodos estadísticos (Giuliano Albo 2013). El 10,5% de muestras superan los 45,0 mg/L, límite de aptitud para consumo humano según el Código Alimentario Argentino (CAA).

Distribución de nitratos en el acuífero libre

Las actividades descriptas pueden influir en los

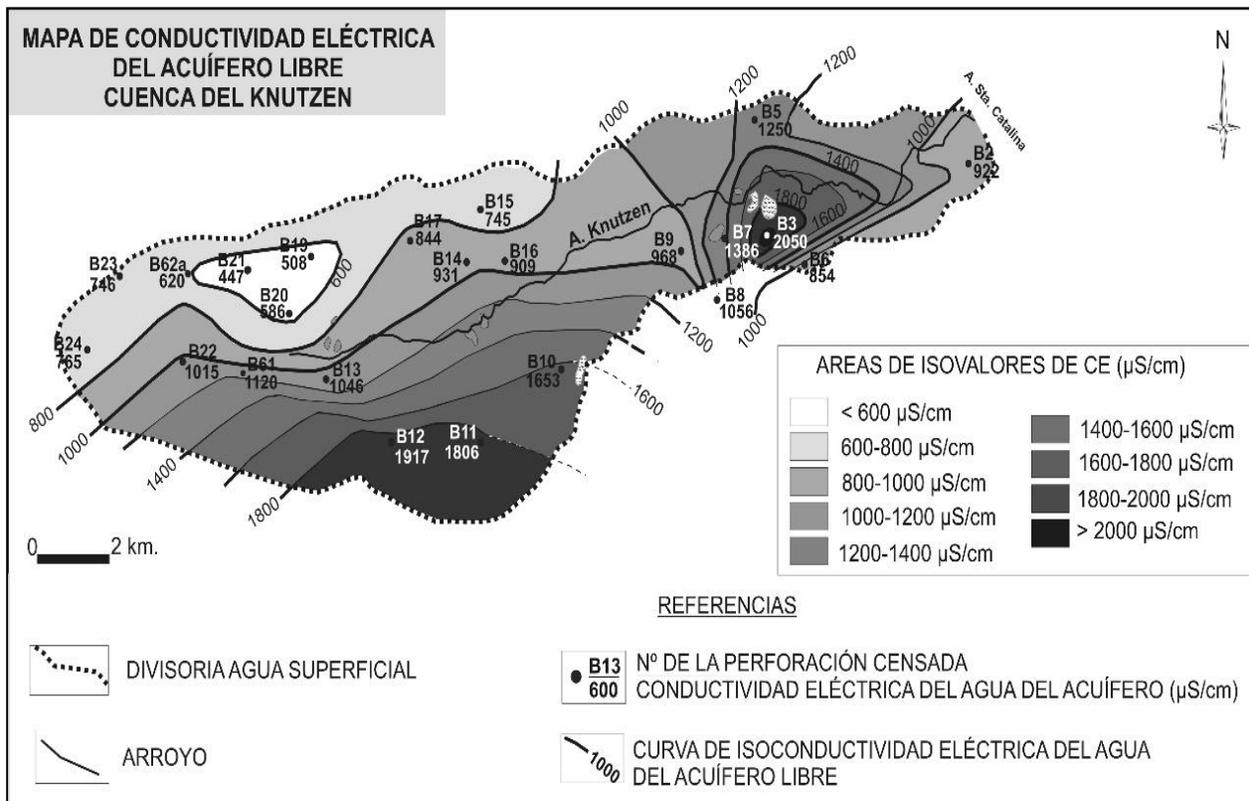


Figura 5. Mapa de distribución de conductividad eléctrica del acuífero libre.

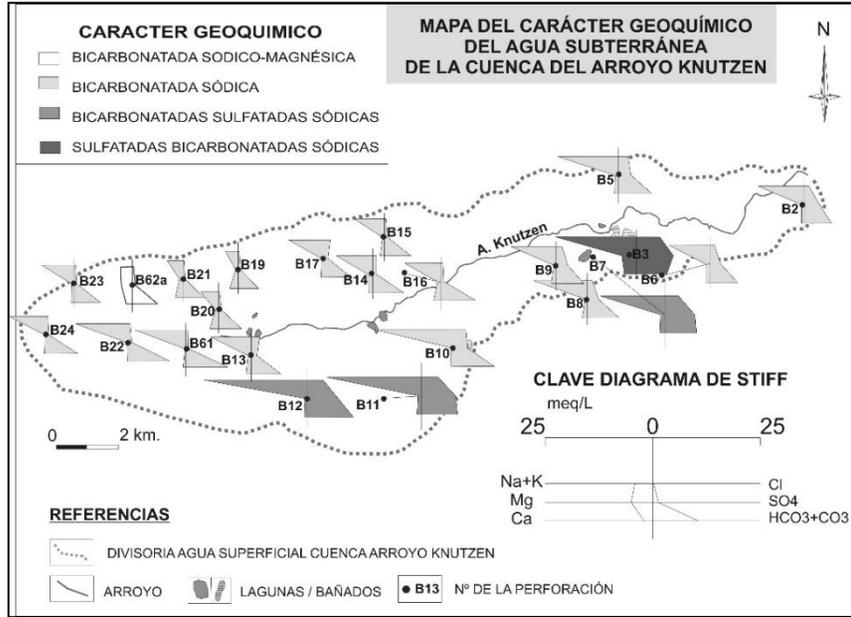


Figura 6. Mapa de distribución del tipo geoquímico del agua del acuífero libre (Diagramas de Stiff).

Tabla 1. Análisis Físico-químico del agua subterránea del acuífero libre.

muestras	CE ($\mu\text{S/cm}$)	pH	HCO_3^- (mg/L)	SO_4^{-2} (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{+2} (mg/L)	Mg^{+2} (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	OD (mg/L)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
B2	922	8,3	407,5	177,6	42,9	242,7	8,5	10,4	6,3	15	6,7	-	-
B3	2050	7,5	437,5	404,8	191,4	436,8	11,6	56	42,9	193	6,4	-	-
B5	1250	8,0	490	132,3	80	323,6	11,6	21,6	9,3	13	5,0	-	-
B6	854	8,3	392,5	115,6	37,1	214,4	8,5	20	11,7	16	6,0	-	-
B7	1386	7,3	460	331,6	111,4	347,3	10,6	22,4	11,2	20	2,3	12,3	8,0
B8	1056	8,3	458,8	127,6	40	283,1	10,6	21,6	6,8	50	4,1	-	-
B9	968	8,4	388,8	125	45,7	242,7	8,8	19,2	8,8	9	5,4	-	-
B10	1653	8,0	590	154,7	100	432,8	15,5	12,8	8,8	109	3,4	-	-
B11	1806	8,0	522,5	378	134,3	507,6	17	19,2	9,3	43	5,1	-	-
B12	1917	7,9	662,5	342,3	125,7	554,1	17,6	16	8,8	37	4,1	-	-
B13	1046	7,7	425	63,5	62,9	214,4	12,3	25,6	9,8	9	5,1	-	-
B14	931	8,2	445	39,7	31,4	191,1	12,5	20,8	14,2	8	6,0	-	-
B15	745	8,1	385	32,9	14,3	157,7	6,6	19,2	5,4	9	5,8	-	-
B16	909	7,9	502,5	32,1	17,1	192,1	9,5	33,6	9,8	8	5,0	-	-
B17	844	8,2	375	29,2	40	186,1	11	21,6	7,3	20	5,6	9,0	5,3
B19	508	7,8	290	20,9	8,6	66,7	6,5	39,2	7,3	5	5,3	-	-
B20	586	7,9	328,8	28	8,6	93	7,9	40	10,7	7	5,0	-	-
B21	536	7,9	310	22,7	5,7	82,9	7,3	36	9,8	4	4,3	-	-
B22	1015	8,3	590	29,9	14,3	282,1	9,4	8	5,9	3	3,7	-	-
B23	746	8,1	380	24	11,4	172,9	7,8	16,8	7,3	51	6,7	6,5	2,0
B24	765	8,2	450	24,9	11,4	197,2	9,8	10,8	3,7	10	5,7	-	-
B61	1120	8,2	617,5	26,7	17,1	269,0	7,9	12,0	2,9	10	-	-	-
B62a	620	7,9	360,0	29,1	7,1	61,7	7,8	29,6	31,7	10	-	6,4	6,6

CE= Conductividad Eléctrica; HCO_3^- = Bicarbonatos; SO_4^{-2} = Sulfatos; Cl⁻= Cloruros; Na^+ = Sodio; K^+ = Potasio; Ca^{+2} = Calcio; Mg^{+2} = Magnesio; NO_3^- = Nitratos; OD= Oxígeno Disuelto; $\delta^{15}\text{N}$: desviación isotópica del ¹⁵N; $\delta^{18}\text{O}$: desviación isotópica del ¹⁸O; ‰: por mil

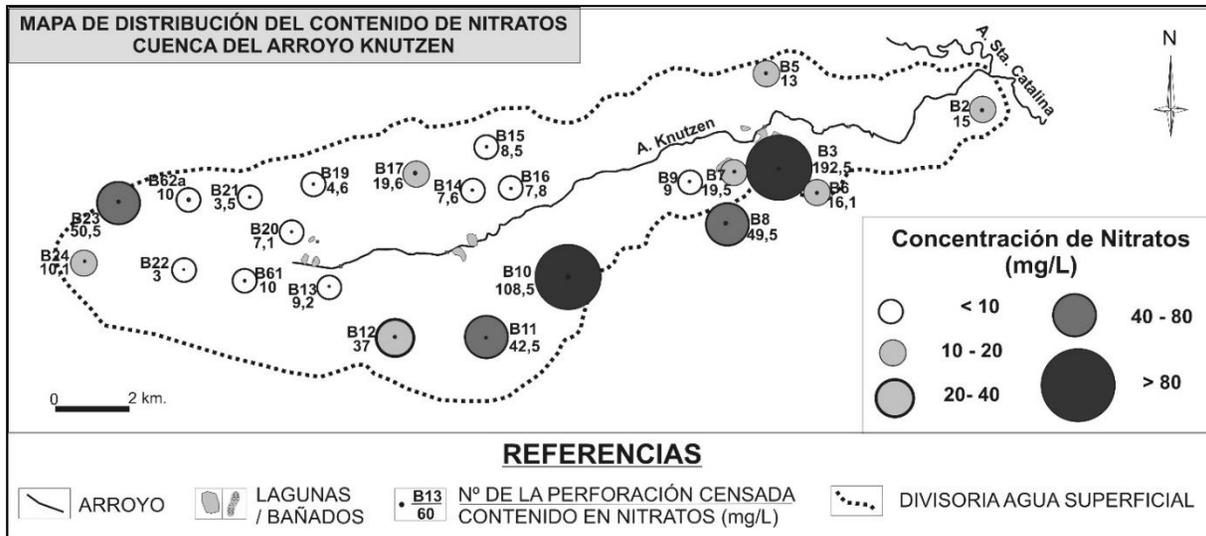


Figura 7. Mapa de distribución del contenido de nitratos en el agua subterránea del área.

De acuerdo al relevamiento de campo y las relaciones entre el uso del territorio, las características hidrogeológicas y la ubicación de las perforaciones, la presencia del nitrato en el acuífero se asocia a distintas fuentes de contaminación. Los valores altos se vinculan principalmente a contaminación puntual asociada a la concentración de excretas de cría intensiva de ganado (feed lot) y corrales de cría domésticos. Los más bajos se encontraron asociados a la contaminación difusa derivada de la aplicación de los **fertilizantes** detectados en la cuenca (*urea, fosfato mono y diamónico, sulfato de amonio*) y, en menor medida, a la ganadería extensiva. Valores muy bajos de nitratos pueden estar vinculados a la descomposición de la materia orgánica del suelo, asociándose así a valores de fondo natural (Canter 1997). En la figura 8 se muestra la relación entre

sulfatos y nitratos cuyo coeficiente de determinación (R^2) para una relación lineal entre ambas variables, muestra que las variaciones de sulfato son explicables en sólo 36 % de las variaciones de nitratos por lo que debe haber otra influencia que explique las variaciones del primero. Es decir que la incidencia que la aplicación de fertilizantes (por ejemplo sulfato de amonio) puede tener en el aporte de ambos iones no es sencilla de comprobar y no sería tan relevante. Esto concuerda con que parte de los sulfatos aparecen naturalmente en aguas subterráneas de la región debido al aporte procedente de lluvias y a las características hidrogeológicas (Blarasin et al. 2005). El anión sulfato era dominante en aguas subterráneas en muchos sectores incluso cuando el uso de fertilizantes sulfatados era nulo en la región (Valero y Hampp 1989).

Tabla 2. Modelos válidos.

	MODELO 1	MODELO 2
CALCITA [mmol/L]	-0,05306	-0,06416
INTERCAMBIO [mmol/L]	0,57249	0,57249
YESO [mmol/L]	0,02084	0,02084
NaCl (+)[mmol/L]	0,00001	0,00001
ILLITA [mmol/L]	-	0,01707
BIOTITA (+)[mmol/L]	0,01024	-
HORNBLENDA (+)[mmol/L]	0,28513	0,29622
NH _{3(g)} [mmol/L]	0,57161	0,57161
O _{2(g)} [mmol/L]	1,00525	1,01848
CH ₂ O [mmol/L]	0,01228	0,02337

El signo (+) en las fases indica que se ha establecido la restricción de sólo disolución/hidrólisis/degradación. Los signos en los distintos modelos indican que: (+) la reacción ocurre de izquierda a derecha, la sal se disuelve/hidroliza. (-) la reacción ocurre a la inversa, la sal precipita, el gas se escapa.

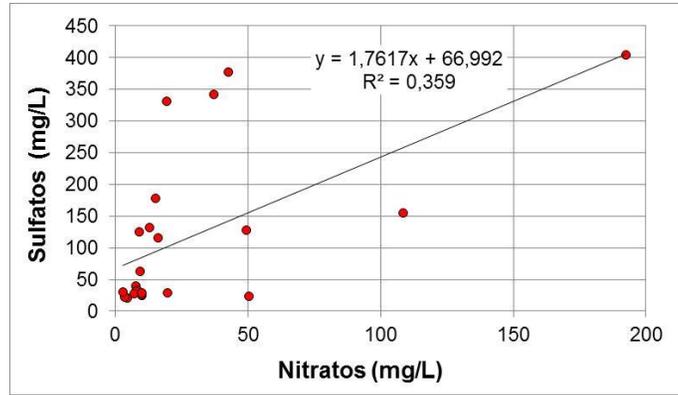


Figura 8. Regresión sulfatos vs nitratos de las 23 muestras.

En relación al comportamiento del nitrato en el tiempo, se explica el ejemplo de un sitio en una huerta domiciliaria en la que se extrajeron 2 muestras en la misma perforación (B30) al cabo de 12 meses, para evidenciar posibles cambios de la composición química del agua a partir del uso identificado de fertilizantes amoniacales y de excreta animal. Se utilizó la modelación inversa con Netpath, introduciendo en el mismo la mineralogía ya descrita para la zona (calcita, yeso, halita, reacciones intercambio catiónico, augita, biotita, hornblenda, illita) y $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ y CH_2O , estos 3 últimos requeridos para las reacciones de la materia orgánica y compuestos del N. Además, las restricciones utilizadas, solicitadas por el código numérico, fueron los iones mayoritarios, N y redox. Resultaron sólo 2

modelos válidos (tabla 2) que explican las reacciones posibles. Así es esperable que el aumento de nitratos de 20 mg/L a 28 mg/L a lo largo del período analizado surja de la disolución de amoníaco de los fertilizantes que se nitrificará por la presencia de O_2 que se disuelve y, junto a esto, aporte de materia orgánica (procedente de excretas), que también se degrada, aunque la transferencia molar involucrada es muy pequeña. También es importante el intercambio de cationes. Los procesos menos significativos son: hidrólisis de hornblenda, precipitación de calcita y, por sus bajos valores de transferencia molar, se consideran en equilibrio la disolución de yeso y halita y la hidrólisis de illita y/o biotita.

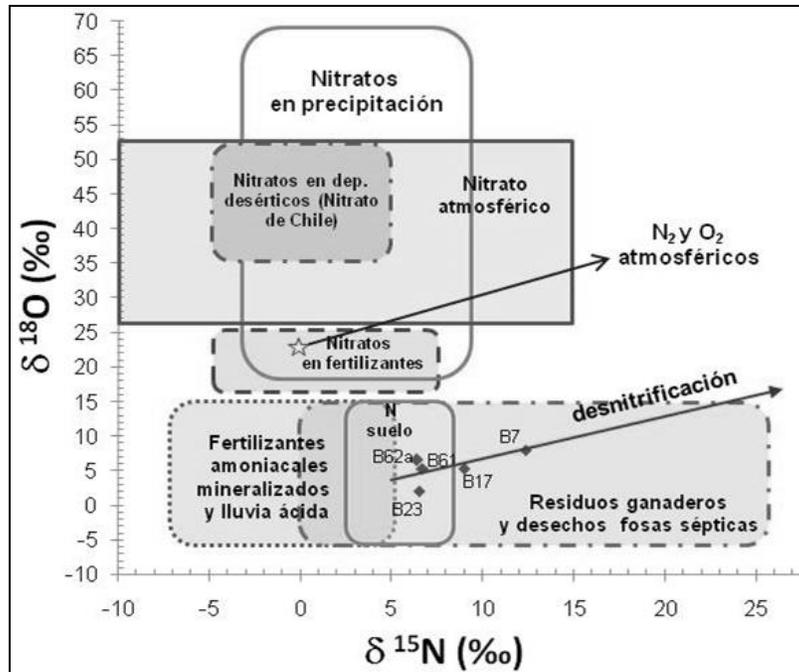


Figura 9. Composiciones isotópicas de los nitratos de las muestras del Knutzen. Fuente de la base gráfica: Kendall (1998).

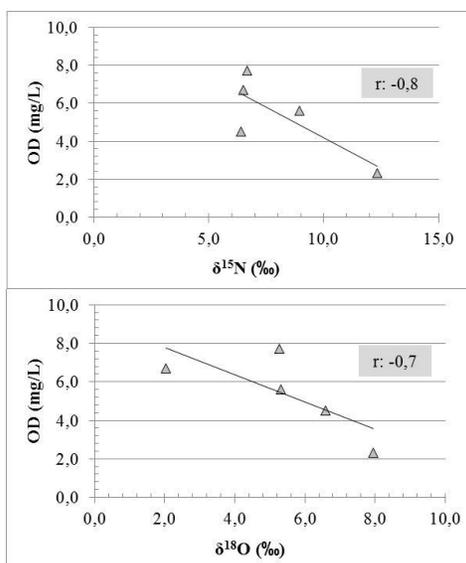


Figura 10. Correlaciones del OD con $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$.

Contenidos isotópicos de los nitratos del agua subterránea en el área de estudio y relación con otras variables

Las 5 muestras elegidas para evaluar isótopos del nitrato (extraídas del acuífero libre) dieron valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre +6,4‰ a +12,3‰ y de $\delta^{18}\text{O}$ entre +2,0‰ y +8,0‰, cuya distribución se observa en el diagrama de la figura 9. Dado que es necesario vincular los datos isotópicos con otras variables, cuando se cuenta con escaso número de muestras, para analizar correlaciones y sólo de un modo orientativo, es conveniente realizarlas a través del coeficiente de Spearman- r_s (ya que es no paramétrico, no requiere supuestos distribucionales ni que el n sea

grande). Esto permite tener una visión descriptiva de cómo se asocian, por ejemplo, la $\delta^{15}\text{N}$ con sulfatos y cloruros, también indicadores de contaminación (Edmunds 1996; Blarasin *et al.* 2008). Se obtuvo una correlación positiva (tabla 3) entre la $\delta^{15}\text{N}$ y sulfatos (r_s : 0,7) y con cloruros (r_s : 0,99). En el primer caso, la presencia de sulfatos permite pensar en una asociación con fertilizantes aunque este anión también puede vincularse a la ganadería ya que se incorpora a través del agua de bebida (Pérez Carrera *et al.* 2004) o cuando se suplementa la dieta animal (sales de sulfato de Mg o de Ca) ante deficiencias comprobados (Oetzel *et al.* 1991).

Tabla 3. Correlaciones- coeficiente de Spearman (r_s).

		Sulfatos	Cloruros	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Sodio	CE	
Rho de Spearman	Sulfatos	Coeficiente de correlación	1	0,7	0,7	0,8	0,5	0,5
	Cloruros	Coeficiente de correlación	0,7	1	1,0**	0,4	0,9*	0,9*
	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Coeficiente de correlación	0,7	1,0**	1	0,4	0,9*	0,9*
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Coeficiente de correlación	0,8	0,4	0,4	1	0,4	0,4
	Sodio	Coeficiente de correlación	0,5	0,9*	0,9*	0,4	1	1,0**
	CE	Coeficiente de correlación	0,5	0,9*	0,9*	0,4	1,0**	1,0

** La correlación es significativa al nivel 0,01 (bilateral).

* La correlación es significativa al nivel 0,05 (bilateral).

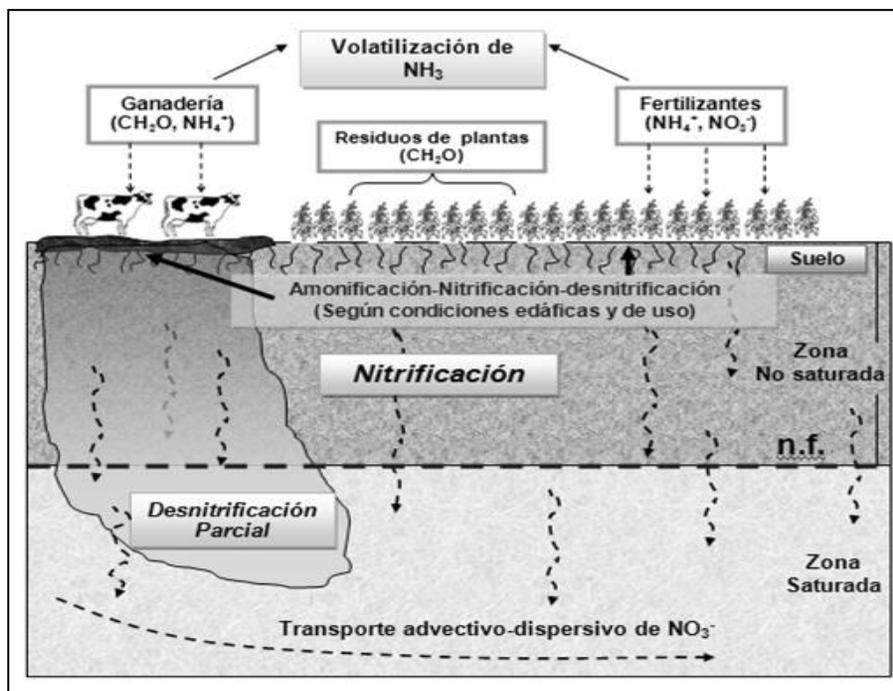


Figura 9. Procesos de los compuestos del N estimados para la zona de estudio

La correlación con cloruros y sodio mostraría que la descarga de purines procedentes del ganado sería la principal responsable del impacto al acuífero (la orina excretada por los animales aporta fundamentalmente estos iones), además se corroboraría con la misma correlación con la CE (r_s : 0,9).

Los compuestos del N contenidos en el excremento ganadero sufrirán en el suelo en que son depositados procesos de volatilización, amonificación y nitrificación/desnitrificación, que producirán enriquecimiento isotópico del nitrato residual. Además, a medida que los nitratos viajan hacia el acuífero libre y se encuentran con un ambiente moderadamente bajo en oxígeno (aproximadamente 2 mg/L), como ocurre con algunos sectores (B7, B62a), al que llega a su vez materia orgánica procedente de la ganadería (como COD), es posible la desnitrificación parcial del nitrato. Esto se ve evidenciado en parte por la correlación negativa moderada entre la $\delta^{18}\text{O}$ y el OD (Figura 10), mostrando que mientras menos OD haya disponible hay mayor posibilidad de producirse la parcial desnitrificación (Giuliano Albo y Blarasin 2012a). Se observa a su vez la misma correlación con el $\delta^{15}\text{N}$, ya que se hace referencia al nitrato como el compuesto que se desnitrificará. Escuder et al. (2009) indican que por lo general no se observa una relación clara entre la concentración de nitratos y su composición isotópica $\delta^{15}\text{N}$, ya que para ello es necesario realizar estudios a través de una línea de flujo, para lo cual sería necesario

contar con gran cantidad de datos isotópicos. Como indican otros autores para otros sitios se puede dar el caso de que se formen “bolsas” anaeróbicas dentro de sedimentos oxigenados o de un cuerpo de agua (Koba et al. 1997). Este proceso resulta en un enriquecimiento de ^{15}N del nitrato remanente (Choi et al. 2001). Algunos organismos pueden desnitrificar en presencia de oxígeno (Robertson y Kuenen 1991), por ejemplo *Thiobacillus* (Stouthamer et al. 1997). Las biopelículas bacterianas pueden actuar como catalizadores y creadores de un ambiente químico reductor en ciertos sectores del acuífero y por lo tanto la desnitrificación parcial puede también observarse en agua subterránea con carácter oxidante (Seiler y Vomberg 2005).

Evaluando el uso del territorio en las 5 perforaciones, se observó que B7, B62a y B61, poseen actividad ganadera (corrales, feed lot vacuno) en el entorno de las mismas y a sus alrededores se aplican fertilizantes (urea, fosfato de amonio y sulfato de amonio), lo que se denominó como *fuentes mixtas*. Además en las mismas se halló *Escherichia coli*, típico bioindicador de contaminación fecal. Es conocido el hecho de que se utilizan antibióticos como promotores de crecimiento en el ganado (Shore y Pruden 2009) como también ocurre en esta cuenca. Así, en las bacterias *Escherichia coli* aisladas del agua subterránea muestreada, Gambero (2014) determinó resistencia a antibióticos de origen animal, lo que verifica su origen. Las perforaciones B23 y B17 sólo tienen agricultura asociada con la respectiva

aplicación de los fertilizantes ya mencionados (*fuerza fertilizante*).

En función de lo observado en la figura 5, todas las muestras caen en la gráfica en el campo isotópico de *residuos ganaderos*, esperable para aquellas perforaciones donde se observó ganadería pero no para aquellas donde la misma no existe y sólo hay aplicación de fertilizantes (B17 y B23). Además, la muestra B23, cuyo contenido de NO_3^- derivaría del N del suelo según su ubicación en el diagrama isotópico, corresponde a un predio en donde no hay ganadería y se usan muy intensivamente 4 fertilizantes artificiales (urea, sulfatos de amonio, fosfato de amonio y UAN). La ubicación de estas últimas en el sector nominado en la gráfica como “*residuos ganaderos-N del suelo*” y no en el de “*fertilizantes amoniacales mineralizados*” se debería al enriquecimiento del nitrato residual, derivado de los procesos que sufren estos fertilizantes. Así, la volatilización del amonio, amonificación, nitrificación y desnitrificación, todos procesos que ocurren en la zona edafizada (Figura 9) en forma permanente dependiendo del estado de saturación del suelo, contenido bacteriano, etc., generan enriquecimiento isotópico por fraccionamiento de los nitratos, haciendo desplazar las muestras hacia campos más enriquecidos que la posición esperada en el diagrama. Kendall (1998) indica también que la desnitrificación de los fertilizantes con nitratos que originalmente tenían un valor de la $\delta^{15}\text{N}$ típico de 0‰, pueden producir nitrato residual con valores muchos mayores de $\delta^{15}\text{N}$, por ejemplo de +15‰ a +30‰, que habitualmente están en el rango de la composición esperada para nitratos que proceden de excretas. Como bien lo indican Choi et al. (2003) la desnitrificación es un proceso clave que afecta la $\delta^{15}\text{N}$ del NO_3^- , mostrando que si cantidades significativas de mismo son removidas por este proceso, no es fácil discriminar el NO_3^- derivado de fertilizantes de aquel derivado de estiércol, ya que la desnitrificación aumenta la $\delta^{15}\text{N}$ del NO_3^- residual o remanente.

Diversos autores indican que en los procesos de desnitrificación se ha observado que hay mayor enriquecimiento de nitrógeno que de oxígeno, lo cual se demuestra a través de la relación $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$, siendo ϵ el factor de enriquecimiento. Esta relación varía entre 1,3 (Fukada et al. 2003) y 2,1 (Böttcher et al. 1990). En las muestras del área estudiada, se observó una relación $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ de 1,5, que se encuentra entre los rangos aportados para el proceso de desnitrificación.

El impacto de los fertilizantes puede también verificarse por los contenidos en fosfatos entre 0,3 y 5,7 mg/L. El aumento de fosfatos en acuíferos, derivados de actividad agrícola, está siendo evidenciado en los últimos años

también en otros lugares del mundo (Domagalski y Johnson 2012).

CONCLUSIONES

El estudio realizado muestra que hay una variación geoquímica de la composición del agua condicionada por el relieve, las litologías presentes y la dinámica hidrológica del acuífero. Sin embargo, se observan cambios derivados de la imposición del agroecosistema, que modifica el comportamiento de algunos iones, especialmente el del nitrato.

La comparación de los valores isotópicos con las fuentes potenciales de nitrato, sugieren como fuentes de aporte a los fertilizantes y a la ganadería. Los residuos ganaderos están mejor evidenciados, con los valores más enriquecidos isotópicamente, corroborado con la correlación positiva de la $\delta^{15}\text{N}$ con los cloruros y sodio, provenientes fundamentalmente de purines, y con la salinidad, además de su vinculación con bacterias *Escherichia coli*, identificadas como procedentes de ganado. Se destaca que, si bien es de esperarse el mayor aporte de nitratos a partir de la actividad ganadera, dado la gran cantidad de materia orgánica involucrada en las excretas, los procesos de desnitrificación, especialmente en superficie, pueden enriquecer los nitratos residuales y disminuir el contenido de éstos en el agua subterránea. El contenido de urea de los excrementos también puede sufrir volatilización, lo cual enriquece isotópicamente al N-NH_4^+ que luego se nitrificará. Otra fuente de aporte serían los fertilizantes aunque las muestras no se ubicaron en el campo propio de los fertilizantes amoniacales mineralizados del diagrama de $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$. Esto se debería al fraccionamiento isotópico generado durante los procesos que sufren estos productos en el suelo, como la volatilización del amonio, amonificación y nitrificación/desnitrificación que puede producir nitrato residual enriquecido, con valores de $\delta^{15}\text{N}$ mucho más altos de los esperados y que enmascaran la verdadera marca isotópica de este compuesto según su fuente de aporte. Es decir, que si bien se ha constatado el gran uso de los mismos, la huella de su impacto en el acuífero es menos evidenciable a través de esta herramienta. Queda reflejado así que, por sí sólo, el dato isotópico no define con certeza total las distintas fuentes de la que proceden los nitratos y que es de suma importancia tener los estudios hidrogeológicos de base, buena información del uso del territorio en cada sitio y la medición de otros indicadores que ayuden a discriminar mejor las fuentes contaminantes. Un aspecto fundamental es contar con mayor número de muestras y su correspondiente análisis isotópico para mejorar la interpretación de los impactos que produce la actividad agropecuaria en estos ambientes.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por FONCyT - MIN-CyT. PID 35/08 y Secyt UNRC, y a Conicet.

REFERENCIAS

APHA. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th ed. American Public Health Association. Washington, D.C.

APHA. (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Water Environment Federation. ISBN 9780875530130.

Appelo C., Postma D. (1996). Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema Publishers, Amsterdam.

Aravena R., Mayer B. (2010). Isotopes and processes in the Nitrogen and Sulfur Cycles. En “Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation”. M. Aeolion, P. Hohener, D. Hunkeler, R. Aravena (eds.), 203-246. CRC Press.

Blarasin M., Degiovanni S., Cabrera A. y M. Villegas. (2005). Aguas superficiales y subterráneas en el Sur de Córdoba: una perspectiva geambiental. ISBN 950-665-350- 141-152. UniRío Editorial. UNRC.

Blarasin M., Cabrera A., Matteoda E., Damilano G., Giuliano J. (2008). Indicadores para evaluar cambios ambientales en acuíferos. Consideraciones sobre el fondo natural de la calidad de agua. En “Evaluación de la sustentabilidad ambiental en sistemas agropecuarios” Cantú M., Becker A., Bedano C. (eds.), 69-80. EFUNARC.

Böttcher J., Strelbel O., Voerkelius S., Schmidt H. (1990). Using isotope fractionation of NO₃-N and NO₃-O for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. “Journal of Hydrology”, 114: 413-424.

Brenes R., Cadena A., Ruiz-Guerrero R. (2011). Monitoreo de la concentración de nitrato en el acuífero del Valle de Puebla. “Revista Internacional de Contaminación Ambiental”, 27, 313-321.

CAA. *Código Alimentario Argentino*. [En línea]. Capítulo XII: bebidas alcohólicas, bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Dirección URL: http://www.alimentosargentinos.gov.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_12.php [Consulta: 20 de julio 2014].

Cabrera A., Blarasin M., Dapeña C., Maldonado L. (2013). Composición físico-química e isotópica de precipitaciones del Sur de Córdoba. Estación Río Cuarto-Red Nacional de Colectores. Argentina. En “Agua Subterránea Recurso Estratégico”. Gonzales, N., E. Kruse, M. Trovatto y P. Laurencena (Eds.). ISBN 978-987-1985-03-6. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata-Edulp. Tomo 2. Pp. 35-42.

Canter L. (1997). Nitrates in Groundwater. Lewis Publishers. 263 p.

Chang C., Langston J., Riggs M., Campbell D., Silva S., Kendall C. (1999). A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis from waters with low nitrate concentrations. Can. J. Fish. Aquatic Sci. 56, 1856–1864.

Choi W., Lee S., Yoo S. (2001). Increase in $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate through kinetic isotope fractionation associated with denitrification in soil. “Agricultural Chemistry and Biotechnology”, 44, 135-139.

Choi W. (2002). “Natural N abundances and source identification of nitrogen in soil-plant-groundwater system as affected by chemical fertilizer and composted manure”. Ph.D. thesis, Seoul National University, Seoul, p. 46-55.

Choi W., Lee S., Ro H. (2003). Evaluation of contamination sources of groundwater NO₃⁻ using nitrogen isotope data: A review. “Geosciences Journal”, 7 (1): 81-87.

Delwiche C., Steyn P. (1970). Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. “Environmental Science Technology”, 4, 929–935.

Drimmie R., Zhang L., Heemskerk A. (2006). $^{15}\text{N}/^{18}\text{O}$ in dissolved nitrate, Technical Procedure 12.0, Revision 03, Environmental Isotope Laboratory: 9 pages. Department of Earth and Environmental Sciences, University of Waterloo, Waterloo.

- Domagalski J., Johnson H. (2012). Comparative Study of Phosphorus Transport in the Unsaturated Zone, Groundwater, Streams, and Tile Drains at Five Agricultural Watersheds, U. S. A. "Journal of Hydrology", 409, 157-171.
- Edmunds W. (1996). Indicators in the groundwater environment of rapid environmental change. En "Geoindicators: Assessing rapid environmental changes in earth systems", Berger y Iams (eds.), 135-150. Balkema Publishers.
- Edmunds W., Shand P. (2008). Groundwater baseline quality. En "Natural groundwater quality" Edmunds y Shand (eds.) Blackwell Publishing. ISBN 978-14051-5675-2. Pp. 1-21.
- Escuder R., Fraile J., Jordana S., Ribera F., Sánchez-Villa X. Vázquez-Suñé E. (2009). Hidrogeología. Conceptos básicos de Hidrología Subterránea. Publicado por la Fundación Internacional de Hidrología Subterránea (FCIHS), Barcelona, España. Editor: Comisión Docente Curso Internacional de Hidrología Subterránea. 768 p. ISBN 978-84-921469-1-8.
- Fukada T., Hiscock K., Dennis P., Grischek T. (2003). A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. "Water Resource", 37, 3070-3078.
- Gambero M.L. (2014). Caracterización molecular de microorganismos aislados de ecosistemas acuáticos superficiales y subterráneos. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina. 222 p.
- Gambero L., Bettera S., Lombardo D., Frigerio C., Blarasin M., Giuliano Albo J. (2009). Microbiological quality of water and antibiotics resistance of *Escherichia coli* strains isolated from Knutzen stream basin. Córdoba. BIOCELL, 33(3): 77.A266. ISSN 0327- 9545.
- Giuliano Albo M.J. (2013). "Evaluación de la contaminación por nitratos en aguas subterráneas de agroecosistemas mediante el uso de isótopos estables ^{15}N - ^{14}N y otros solutos relacionados". Tesis doctoral. Universidad Nacional de Río Cuarto. Argentina. 385 p.
- Giuliano Albo M.J., Blarasin M. (2012a). Uso de Isótopos de ^{15}N y ^{18}O para evaluar fuentes de contaminación por nitratos en agua subterránea en un agroecosistema. XI Congreso Latinoam. Hidrogeología. Cartagena de India, Colombia. Resumen expandido n° 171, 4 pág. Actas Pág. 29.
- Giuliano Albo M.J., Blarasin M. (2012b). Nitratos y fosfatos en el acuífero freático de un agroecosistema. Córdoba. Argentina. II Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie. Bahía Blanca. CD: pág. 103-107. UNS. ISBN: 978-987-1620-86-9.
- Giuliano J., Blarasin M., Cabrera A., Matteoda E., Damilano G. (2009). Geoquímica del arsénico y flúor en el acuífero freático de la cuenca del arroyo Knutzen, Córdoba. I Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie. Cba, Argentina. p. 45.
- Giuliano Albo M. J., Blarasin M., Cabrera A., Matteoda E. (2012). Hidrogeoquímica del agua superficial y subterránea en el sistema Barranquita-Knutzen. Córdoba. Argentina. "Revista Latino-Americana de Hidrogeología", 8: 20-38.
- Guzik M., Liszka P., Zembal M., Pacholewski A. (2005). Nitrate and nitrite in shallow groundwater. En "Nitrates in Groundwater", Razowska-Jaworek y Sadurski (eds), 149-153. Balkema Publishers.
- Handley L., Raven J. (1992). The use of natural abundance of nitrogen isotopes in plant physiology and ecology: commissioned review. Plant Cell Environ., 15: 965-985
- Kendall C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. En "Isotope Tracers in Catchment Hydrology", Kendall y McDonnell (eds.) 521-576. Elsevier, Amsterdam.
- Kendall C., Elliott E., Wankel S. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. En: "Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science" Michener y Lajtha (eds.), 375-449. Blackwell Publishing.
- Koba K., Tokuchi N., Wada E., Nakajima T., Iwatsubo G. (1997). Intermittent denitrification: the application of a

^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. "Geochimica et Cosmochimica Acta", 61, 5043-5050.

Kreitler C. (1979). Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. "Journal of Hydrology", 42, 147-170.

Lee-K.S., Bong-Y.S., Lee-D., Kim-Y., Kim-K. (2008).-Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ values. Sci. Total Environ. ~~395~~-117-124.

Leibundgut C., Maluszewski P., Külls C. (2009). Tracers in hydrology. Wiley Blackwell. ISBN 978-0-470-51885-4. 410 p.

Li S., Liu C., Li J., Liu X., Chetelat B., Wang B., Wang F. (2010). Assessment of the sources of nitrate in Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotope approach. En "Groundwater nitrate contamination and risk assessment in an agricultural area, South Korea", Cheong, Hamm, Lee., Lee y Woo (eds.) 1127-1136. Environmental Earth Science 66.

Muñoz H., Armienta A., Vera A., Ceniceros N. (2004). Nitrato en el agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México. "Revista Internacional de Contaminación Ambiental", 20 (3), 91-97.

Oetzel G., Fettman M.J., Hamar D., Olson J. (1991). "Screening of Anionic Salts for Palatability, Effects on Acid-Base Status, and Urinary Calcium Excretion in Dairy Cows". Journal of Dairy Science. Vol. 74 (3): 965-971.

Pérez Carrera A., Moscuza C., Fernández Cirelli A. (2004). Aporte de macrominerales del agua de bebida a la dieta de bovinos de leche (Córdoba, Argentina). Congreso de la A.A.P.A.

Robertson L., Kuenen J. (1991). The colorless sulfur bacteria. En "The Prokaryotes", Balow, Trüper, Dworkin, Harder y Schlifer (eds.) 385-413. Springer-Verlag. Vol. I, 2° ed.

Seiler R.L. (2005). Combined use of ^{15}N and ^{18}O of nitrate and ^{11}B to evaluate nitrate contamination in groundwater. En "Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater", Xue., Botte, De Baets., Accoe, Nestler, Taylor, Van Cleemput, Berglund y Boeckx (eds.), 1159-1170. Water Research 43.

Seiler K., Vomberg I. (2005). Denitrification in a karst aquifer with matrix porosity. En "Nitrates in groundwater", Razowska-Jaworek y Sadurski (eds.), 87-98. Balkema.

Shore L., Pruden A. (2009). Hormones and pharmaceuticals generated by concentrated animal feeding operations. Transport in water and soil. Shore L. y Pruden A. (eds.), 147 p. ISBN 978-0-387-92833-3.

Silva S., Kendall C., Wilkison D., Ziegler A., Chang C., Avanzino R. (2000). A new method to collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. Journal of Hydrology 228, 22-36.

Stouthamer A., deBoer A., van der Oost J., van Spanning R. (1997). Emerging principles of inorganic nitrogen metabolism in *Paracoccus denitrificans* and related bacteria. Antonie van Leeuwenhoek, 71, 33-41.

Valero C. E., Hampp Y. M. (1989). Zonación hidroquímica, su relación con la litología y la dinámica de flujo de un acuífero: el caso de Río Cuarto (Córdoba - Argentina). Zbl. Geol. Palaont. Teil I. H. 5/6:1205-1222. Stuttgart.

Vázquez-Suñé E. (2009). Hidroquímica. En "Hidrogeología. Conceptos básicos de Hidrología Subterránea", Escuder R., Fraile J., Jordana S., Ribera F., Sánchez-Villa X. Vázquez-Suñé E. (eds.), 426-471. Barcelona, ISBN 978-84-921469-1-8.

Este documento debe citarse como: Giuliano Albo M. J., Blarasin M., Panarello H. (2015). **Evaluación de la geoquímica e isótopos del nitrato en el acuífero libre de una llanura con actividad agropecuaria, Córdoba, Argentina.** Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY, 19-1, pp. 24-38, ISSN 1665-529-X.