Fundación Miguel Lillo
Tucumán
Argentina

Modelos de distribución de edades de aguas subterráneas (LPMs) y su aplicación en el acuífero Pampeano usando Clorofluorocarbonos (CFCs)

Age distribution models of groundwater (LPMs) and their application in the Pampeano aquifer using Chlorofluorocarbons (CFCs)

Alejandro D. BASALDÚA[1,2*], Emiliano F. ALCARAZ[1,2], Daniel E. MARTÍNEZ[1,2]

[1] Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (IGCyC), Universidad Nacional de Mar del Plata, FCEyN, Funes 3350 - Nivel 1 – C.P.: 7600, Mar del Plata, Argentina. E-mail: <igcyc@mdp.edu.ar>

[2] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), Juan B. Justo 2550 – C.P.: 7600, Mar del Plata, Argentina.

* Autor de contacto: <basaldua.adb@gmail.com>

Resumen

Se presentan los conceptos fundamentales de la aplicación de trazadores de edad y modelos de parámetros agrupados (LPMs, por sus siglas en inglés) para la datación de aguas subterráneas. Como caso de estudio, se analiza la edad del agua subterránea del acuífero Pampeano, en el sureste de la Provincia de Buenos Aires, mediante el uso de clorofluorocarbonos (CFC-11, CFC-12 y CFC-113) medidos en muestras de un pozo somero y un manantial. Los resultados indicaron edades aparentes distintas para cada CFC, variando entre 31 años (CFC-113 en el pozo) y 44 años (CFC-11 en el manantial). Se realizó un análisis más detallado utilizando estas mediciones en combinación con LPMs para representar diversas distribuciones de edades. Este enfoque permitió explicar las variaciones en las edades aparentes como resultado de la mezcla de aguas de diferentes edades dentro de cada muestra. Los mejores ajustes se lograron con modelos dispersivos y utilizando CFC-12 y CFC-113, obteniendo edades promedio de 38,8 años para el pozo

➤ Ref. bibliográfica: Basaldúa, A. D.; Alcaraz, E. F.; Martínez, D. E. 2025. "Modelos de distribución de edades de aguas subterráneas (LPMs) y su aplicación en el acuífero Pampeano usando Clorofluorocarbonos (CFCs)". *Acta Geológica Lilloana* 36 (1): 133-151. doi: https://doi.org/10.30550/j.agl/2065

➤ Recibido: 25 de noviembre 2024 – Aceptado: 21 de mayo 2025

➤ URL de la revista: http://actageologica.lillo.org.ar

➤ Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra Derivada 4.0 Internacional.

y 34,9 años para el manantial. La similitud en las edades medias de ambos puntos se debe a la captación en el pozo de líneas de flujo con tiempos de tránsito similares a los que se descargan naturalmente en el manantial. Las bajas concentraciones de CFC-11 en ambas muestras y la imposibilidad de aplicar este trazador en los modelos de ajuste se atribuyen a la probable degradación microbiana de este compuesto en el sistema.

Palabras clave: Hidrogeología, acuífero Pampeano, edad del agua, clorofluorocarbonos, modelos de parámetros agrupados.

Abstract

This study presents the fundamental concepts of using age tracers and lumped parameter models (LPMs) for groundwater dating. As a case study, the age of groundwater from the Pampeano aquifer in southeastern Buenos Aires Province was analyzed using chlorofluorocarbons (CFC-11, CFC-12, and CFC-113) measured in samples from a shallow well and a spring. The results indicated different apparent ages for each CFC, ranging from 31 years (CFC-113 in the well) to 44 years (CFC-11 in the spring). A more detailed analysis was performed using these measurements in combination with LPMs to represent various age distributions. This approach helped explain the variations in apparent ages as a result of mixing waters of different ages within each sample. The best fits were achieved with dispersive models and using CFC-12 and CFC-113, with average ages of 38.8 years for the well and 34.9 years for the spring. The similarity in the mean ages of both points is attributed to the well capturing flow lines with transit times similar to those that naturally discharge at the spring. The low concentrations of CFC-11 in both samples and the inability to use this tracer in the adjustment models are attributed to the likely microbial degradation of this compound in the system.

Keywords: Hydrogeology, Pampeano aquifer, groundwater age, chlorofluorocarbons, lumped parameter models.

INTRODUCCIÓN

La edad o tiempo de tránsito del agua subterránea se define como el tiempo transcurrido desde que una partícula o parcela de agua entra en la zona saturada hasta que alcanza un punto determinado del acuífero (Plummer y Busenberg, 2006). Muchos problemas asociados con la calidad y el suministro del agua subterránea, así como los ecosistemas dependientes de la misma, requieren comprender los lapsos de tiempo en los que ocurren el flujo y el transporte.

Por ejemplo, la creciente preocupación sobre la vulnerabilidad de las aguas subterráneas 'jóvenes' frente a la sobreexplotación, la contaminación y los efectos del uso de la tierra/cambio climático está impulsando la necesidad de comprender los tiempos en los que ocurren los procesos de flujo y transporte asociados (Newman *et al*., 2010). Es en este sentido que en las últimas décadas la obtención de edades del agua subterránea a partir de la interpretación del contenido de trazadores ambientales ha surgido como un enfoque valioso y complementario a los estudios hídricos más tradicionales (Fontes y Garnier, 1979; Mook, 1980; Busenberg y Plummer, 1992; Smethie *et al*., 1992; Kalin, 1999; Loosli *et al*., 2000; Plummer y Busenberg, 1999; Solomon y Cook, 1999). Este método puede proporcionar información crucial sobre la evolución de la calidad del agua, la tasa de recarga natural, la resiliencia a las variaciones climáticas, la calibración de modelos numéricos y el desarrollo de mejores prácticas de gestión, como la planificación del riego y la predicción de la contaminación (Stolp *et al*., 2010; Solomon y Gilmore, 2024).

Los trazadores ambientales de edad son sustancias químicas, naturales o de origen antropogénico, presentes en la atmósfera que se incorporan en el ciclo del agua y en los acuíferos en niveles traza, sin alterar el funcionamiento del sistema. Las concentraciones de estos trazadores en las aguas subterráneas están relacionadas con el tiempo transcurrido desde que ingresaron a la zona saturada. Para que una sustancia sea considerada un trazador de edad del agua subterránea, debe replicar de manera precisa el transporte y la mezcla del agua (es decir, de las moléculas de agua con las que fluye). Para lograr esto, un trazador de edad (i) no debe estar sujeto a retardo químico en relación con el flujo del agua y (ii) debe experimentar una dispersión idéntica o similar a la de las moléculas de agua (IAEA, 2013). El uso de trazadores ofrece ventajas sobre los métodos convencionales al brindar información sobre sistemas hidrológicos mediante un proceso de muestreo, análisis e interpretación de datos relativamente menos complejo (Corcho Alvarado *et al*., 2007; Leibundgut *et al*., 2009).

La forma más sencilla de utilizar un trazador de edad consiste en relacionar su concentración en una muestra de agua con una edad única. Este método se conoce como "edad aparente" o "edad flujo-pistón", ya que se conceptualiza la muestra de agua como un paquete aislado dentro del acuífero que ha seguido una línea de flujo específica sin sufrir procesos de mezcla o dispersión. Esta definición es directa y fácil de interpretar, similar al concepto de la edad de una persona. Sin embargo, en realidad, la edad de un volumen de agua subterránea cualquiera no corresponde a un único valor, sino a una distribución de muchas edades diferentes (Clark y Fritz, 1997; Suckow *et al*., 2018). Esto se debe a que en una muestra de agua subterránea hay trillones de moléculas que, debido a la difusión molecular, la dispersión hidrodinámica y la convergencia de líneas de flujo, han seguido caminos distintos hasta el punto donde fueron capturadas y han transitado por el sistema durante diversos periodos de tiempo (IAEA, 2013).

Además, es común que los filtros de pozos de muestreo capturen varias líneas de flujo de diferentes áreas de la zona de recarga, lo que produce una distribución de edades más amplia de lo esperado únicamente por la difusión y dispersión natural.

Una aproximación más realista para estudiar la edad del agua consiste en utilizar múltiples trazadores incorporados en modelos matemáticos que representen mejor la mezcla de aguas analizadas y sus distribuciones de edades (Maloszewski y Zuber, 1982). Estos modelos se conocen como "modelos de parámetros agrupados" ("lumped parameters Models" o LPMs). Los LPMs pueden ser especialmente útiles al interpretar datos de trazadores recogidos de diferentes ubicaciones de muestreo, sin necesidad de un entendimiento exhaustivo de las variaciones físicas dentro del sistema investigado (Maloszewski y Zuber, 2002).

El objetivo de este trabajo es desarrollar los conceptos básicos de la distribución de tiempos de tránsito (o edades) del agua subterránea y de su representación mediante el uso de modelos de parámetros agrupados (LPMs) junto con trazadores ambientales. Para ello, se demuestra la aplicación de estos métodos mediante el uso de mediciones de varios Clorofluorocarbonos (CFCs) obtenidas en 2009 en un pozo de bombeo y un manantial pertenecientes al acuífero Pampeano. Esta metodología puede facilitar una mejor comprensión de las dinámicas de flujo y las características de mezcla de las aguas subterráneas en la región.

Clorofluorocarbonos (CFC-11, CFC-12, CFC-113)

Los CFCs son una serie de gases sintéticos constituidos por carbono, cloro y flúor. Estos compuestos fueron creados a finales de la década de 1920 como alternativas seguras para sistemas de refrigeración. Desde los años 1940, su uso se extendió a numerosas aplicaciones industriales, incluyendo propelentes, solventes, desengrasantes y agentes espumantes en la fabricación de plásticos, entre otros. Debido a su producción masiva y su larga permanencia en la atmósfera, las concentraciones de CFCs en el aire global crecieron de forma constante desde los años 1940 hasta finales de la década de 1990 (Solomon y Gilmore, 2024). Dado que estos gases contribuyen a la reducción de la capa de ozono, muchos países desarrollados acordaron restringir su liberación al aire, lo que llevó a picos en las concentraciones entre 1994 y 2001, seguidos de una disminución posterior en sus niveles atmosféricos (Figura 1) (Montzka *et al*., 1999; Plummer y Busenberg, 2006).

Dado su incremento continuo en la atmósfera a lo largo de varias décadas y su notable estabilidad tanto en el aire como en el subsuelo, los CFCs se han convertido en una herramienta valiosa para la datación de aguas subterráneas jóvenes que se han infiltrado en los últimos 70 años, aproximadamente (Busenberg y Plummer, 1992; Kralik, 2015).

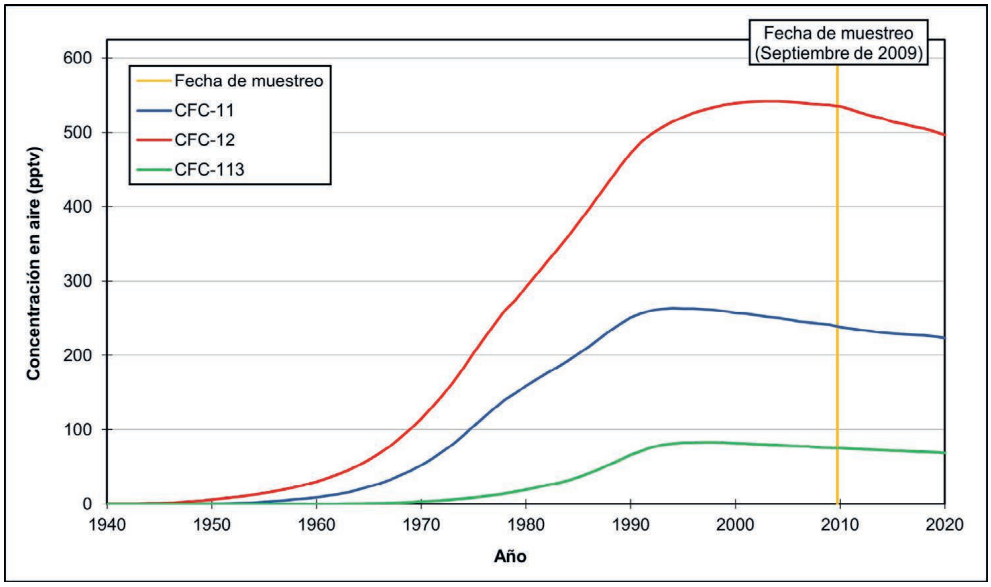


Figura 1. Funciones de entrada de CFCs para el hemisferio sur. Datos tomados de la NOAA (Dutton *et al*., 2024a; 2024b; 2024c). A modo de ejemplo, si una muestra presenta una concentración de 200 pptv de CFC-11, este tendría una edad aparente correspondiente a una recarga en el año 1985.

Además, dado que los CFCs presentan una solubilidad mucho mayor que otros trazadores gaseosos como el SF_6 y los gases nobles ligeros, el problema de la corrección por exceso de aire suele ser mínima y a menudo puede ser ignorada (Solomon y Gilmore, 2024). Los CFCs más utilizados como trazadores de edades, y aplicados en este trabajo, son el CFC-11, CFC-12 y CFC-113.

Sin embargo, el uso de CFCs como herramientas para la datación presenta también desafíos. Las concentraciones decrecientes en las últimas décadas hacen que estos trazadores sean menos precisos para datar aguas menores de 30 años, con posibles coincidencias en concentraciones para 2 años diferentes (Busenberg y Plummer, 1992; Kralik, 2015). Además, en áreas urbanas, las concentraciones de CFCs en el aire pueden ser más altas debido a fuentes locales y también es posible que el agua subterránea se contamine por fugas de vertederos o emisiones industriales, lo que puede dar concentraciones superiores a la solubilidad atmosférica y dificultar la datación (Solomon y Gilmore, 2024). La contaminación durante la recolección también es un problema; por lo tanto, es crucial minimizarla mediante el uso de materiales adecuados y un riguroso lavado (IAEA, 2006; Solomon y Gilmore, 2024).

Una complicación adicional en el uso de CFCs es su posible degradación microbiana bajo condiciones anaeróbicas, siendo el CFC-11 el más propenso a este proceso (IAEA, 2006). Otro fenómeno con similares efectos es la sorción en materia orgánica, que puede causar una retención considerable y alterar tanto las concentraciones como el transporte de CFCs, especialmente en el caso del CFC-113 (Bauer *et al*., 2001). En este sentido,

el CFC-12 es en general el menos afectado por estas perturbaciones y, por ende, el más confiable en casos donde se sospeche de una alteración en las concentraciones de los otros compuestos (Solomon y Gilmore, 2024). En general, la técnica de datación con CFCs resulta más adecuada para aguas subterráneas en áreas rurales con niveles freáticos poco profundos, donde las condiciones son aeróbicas y no están influenciadas por fuentes locales de contaminantes (IAEA, 2006). En este sentido, las muestras recolectadas en el área de estudio de este trabajo son aptas para la aplicación de CFCs.

Obtención de edades aparentes usando CFCs

La técnica de datación con trazadores se basa en que la concentración del trazador en una muestra de agua subterránea refleja el tiempo transcurrido desde su ingreso a la zona saturada. En el caso de los CFCs, estos se incorporan como gases disueltos en el agua de los acuíferos en la zona de recarga (superficie freática), donde la fase gaseosa atmosférica está en contacto con el agua del suelo, siguiendo la ley de solubilidad de gases de Henry. Una vez que el agua subterránea se desplaza a mayores profundidades y deja de estar en contacto con la fase gaseosa, el sistema pasa a comportarse como un sistema cerrado, conservando las concentraciones iniciales de los gases disueltos. Así, si se toma una muestra de agua subterránea, asegurando que no entre en contacto con la atmósfera, se puede estimar el momento en que el agua ingresó a la zona saturada correlacionando la concentración de CFC medida en la muestra con los periodos históricos en los que dicha concentración fue la misma en el aire atmosférico. La edad aparente (o edad flujo-pistón) de la muestra puede calcularse simplemente como la diferencia entre el año en el que ocurrió la recarga y el momento de muestreo.

Para aplicar este método de datación, es fundamental tener un buen conocimiento de las concentraciones atmosféricas pasadas de CFCs y que estas hayan sido variables en el tiempo para asegurar una coincidencia única o discreta. La curva temporal que describe las concentraciones históricas de cualquier trazador de edad en el aire de la zona de recarga se conoce como "función de entrada" del trazador. Las funciones de entrada de CFCs para el hemisferio sur pueden obtenerse de la base de datos de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica de Estados Unidos (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA). Las funciones de entrada de los CFCs presentan una forma de "pico" o "campana" debido a la disminución de sus emisiones con el tiempo (Figura 1). Esto último genera la posibilidad, para muestras extraídas en los últimos 30 años, de obtener 2 edades posibles para una misma concentración medida, ya que esta última puede coincidir con 2 puntos en el tiempo: uno ascendente y otro descendente.

Modelos de distribución de edades (modelos de parámetros agrupados)

El método de obtención de edades aparentes explicado anteriormente puede ser verosímil en algunos casos, como en ciertos acuíferos confinados con una pequeña área de recarga o en pozos poco profundos con filtros muy cortos (Jurgens *et al*., 2012). Sin embargo, a menudo es insuficiente para representar la mezcla natural y la compleja distribución de las líneas de flujo capturadas en una muestra. Por esto, es recomendable considerar el uso de representaciones matemáticas de las mezclas de flujos subterráneos con distintas edades y que ofrecen un enfoque más realista para entender el sistema. Esto es especialmente relevante en estudios como el presente, donde se recolectaron muestras de un pozo con un gran intervalo de filtro y de un manantial (Maloszewski y Zuber, 1982).

Las funciones de distribución de edades se pueden obtener aplicando los denominados "modelos de parámetros agrupados" (LPMs, por sus siglas en inglés "lumped parameters models"). Los LPMs a menudo se denominan también como modelos de "caja negra" porque tratan el sistema de aguas subterráneas como un todo, sin considerar las variaciones espaciales desconocidas de parámetros físicos (e.g, la porosidad o permeabilidad). En lugar de eso, el sistema es representado mediante distribuciones idealizadas de líneas de flujo y sus tiempos de tránsito, usando un conjunto de parámetros ajustables (Tabla 1). Las muestras de agua se conceptualizan, así, como compuestas por numerosas parcelas que han seguido distintas trayectorias para llegar al punto de muestreo, cada una representando una edad de agua subterránea distinta. Uno de estos parámetros ajustables es la edad media (T_M), que representa el promedio ponderado de todas las edades idealizadas dentro de la muestra.

Bajo la suposición de un sistema de aguas subterráneas en condiciones de estado estacionario, se puede calcular la concentración de salida de un determinado trazador (C_{sal}) a partir de la función de entrada del mismo (C_{ent}) para una fecha de muestreo específica "t_m" siguiendo la Ecuación 1 para trazadores no radiactivos (Maloszewski y Zuber, 1982):

$$(1) \qquad C_{sal}\left(t_m, T_M, p_j\right) = \int_0^{\infty} C_{ent}\left(t_m - t\right) g\left(t, T_M, p_j\right) dt$$

donde "t" es la variable de integración que representa físicamente la edad de la parcela de agua ("t_m - t" siendo así la fecha en la que dicha porción de agua ingresó al sistema). El término "$g(t, T_M, p_j)$" es la función que describe la distribución de edades de la muestra y que actúa como una función de ponderación, dándole un peso específico en el cálculo de la concentración de salida a cada parcela de agua en la muestra dependiendo de su edad "t".

Tabla 1. Descripción de los diferentes modelos de parámetros agrupados (LPMs) incluidos en TracerLPM.

LPM	Parámetros ajustables	Descripción
Modelo Flujo-Pistón (PFM)	T_m	Este modelo asume un impacto mínimo de la dispersión, difusión y mezcla en los gradientes de concentración de trazadores. Todas las partículas de agua dentro de la muestra presentan la misma edad.
Modelo de Mezcla Exponencial (EMM)	T_m	La edad del agua subterránea aumenta de manera logarítmica con la profundidad del acuífero, comenzando desde cero en el nivel freático y aproximándose al infinito en la base. Matemáticamente, esto equivale a un sistema de flujo en un acuífero altamente simplificado, con recarga, transmisividad y porosidad homogéneas y un espesor constante, muestreado a través de un pozo con filtro que abarque todo el espesor saturado del acuífero.
Modelo exponencial flujo-pistón (EPM)	T_m , ω	Siendo una combinación de los dos anteriores, este modelo es adecuado para acuíferos de espesor constante donde hay una transición desde una sección no confinada con flujo exponencial a una porción aguas abajo con comportamiento de flujo-pistón (por ejemplo, una sección confinada). ω es la relación entre el volumen total de agua en el sistema y el volumen con distribución exponencial.
Modelo exponencial parcial (PEM)	T_m , *PEM ratio*	Este modelo está diseñado para acuíferos con las mismas características que aquellos adecuados para el EMM, pero cuando solo se muestrea la porción inferior del acuífero. *PEM ratio* es la relación entre el espesor saturado no muestreado y el espesor muestreado (es decir, la longitud del filtro).
Modelo dispersivo (DM)	T_m , *DP*	Este modelo incorpora los efectos de los procesos de dispersión y mezcla dentro del acuífero. El Parámetro de Dispersión (DP) se calcula como la relación entre el coeficiente de dispersión y la velocidad y posición de salida (es decir, es el inverso del número de Peclet). Así, DP define la importancia relativa del flujo dispersivo en comparación con el flujo advectivo. Cuanto mayor sea el valor del parámetro de dispersión, más amplia y asimétrica será la distribución de los tiempos de desplazamiento. Los valores comunes de DP se encuentran entre 0,05 y 0,5 (Zuber y Maloszewski, 2002).

Todos los modelos incluyen un parámetro ajustable para la edad promedio de la muestra "T_M" y algunos modelos tienen un parámetro adicional "p_j" que caracteriza el grado de mezcla de edades en la muestra.

Existen diversos modelos preestablecidos de distribuciones de edades, como el modelo de mezcla exponencial (EMM) o el modelo dispersivo (DM). La selección de un modelo apropiado es crucial para representar con precisión el escenario hidrogeológico en consideración. En este estudio, se utilizó el libro de Excel® TracerLPM (Jurgens *et al.*, 2012), que contiene cinco funciones diferentes de distribución de edades, descritas en la Tabla 1.

Mediante un proceso de ajuste (modelado inverso) entre las concentraciones medidas de los distintos CFCs y sus respectivas concentraciones modeladas con estos modelos matemáticos (Ecuación 1), es posible determinar la edad media de la muestra (T_M), junto con los otros parámetros del LPM. En este estudio, este proceso de ajuste se basó en minimizar el error relativo medio "ERM (%)" (Ecuación 2):

$$ERM\,(\%) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|\,C_{mod\,i} - C_{obs\,i}\,|}{C_{obs\,i}} * 100 \qquad (2)$$

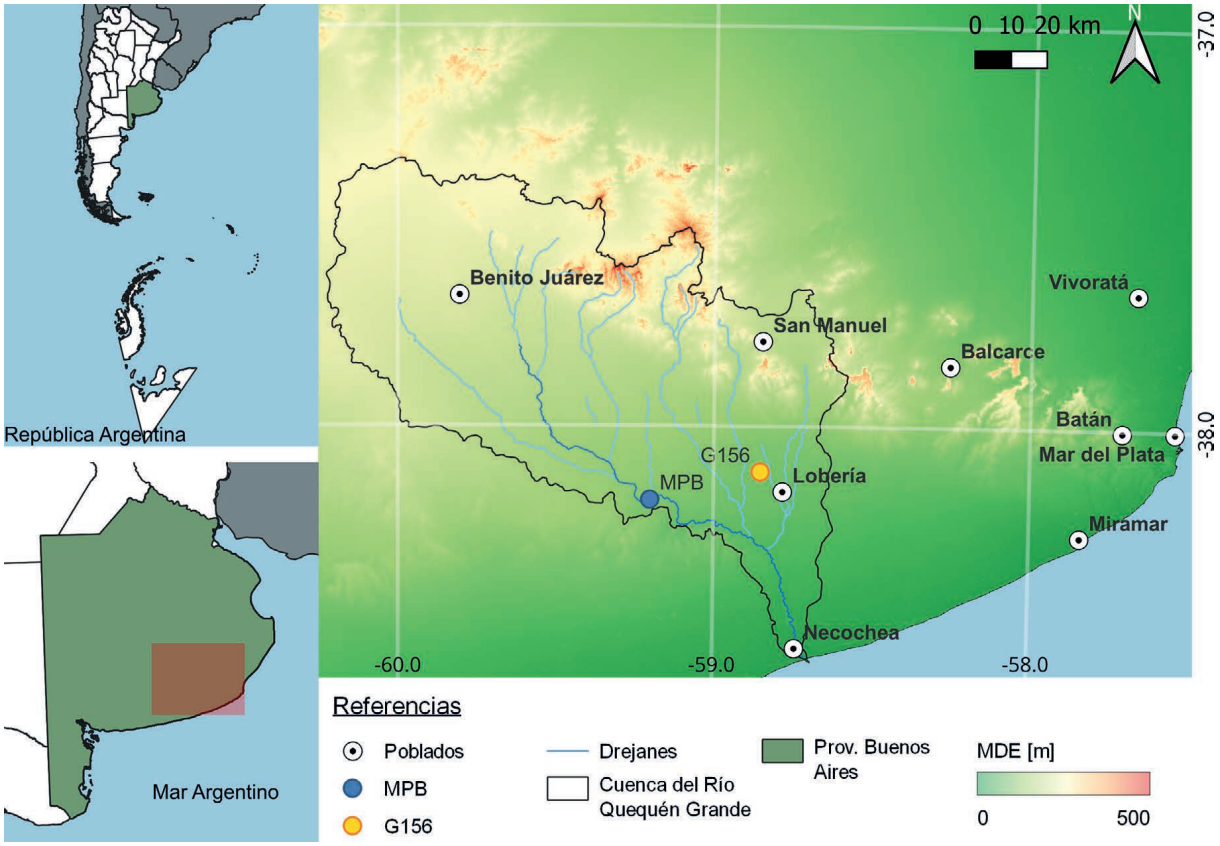


Figura 2. Mapa de ubicación de la zona de estudio, mostrando los 2 puntos donde los CFCs fueron medidos en 2009 (MPB y G156).

donde "$C_{obs\ i}$" es la concentración medida del trazador para la medición número "i", "$C_{mod\ i}$" es su valor modelado y "n" es el número de mediciones de trazadores para la misma "muestra" involucrada en la rutina de ajuste. La robustez de los resultados mejora con la incorporación de más trazadores y/o aumentando el número de mediciones del mismo trazador a lo largo de varios años (es decir, aumentando "n").

ZONA DE ESTUDIO Y ACUÍFERO PAMPEANO

El área de estudio se ubica en el sudeste de la Pampa Húmeda, en la provincia de Buenos Aires (Figura 2). Se trata de una extensa llanura fértil, con clima templado y húmedo, y suelos molisoles intensamente aprovechados para la agricultura (Moscatelli y Puentes, 1998). La temperatura media anual es de 13,5°C y la precipitación media alcanza los 943 mm anuales. Las lluvias son más intensas en febrero y marzo; sin embargo, la evapotranspiración real durante ese período supera a las precipitaciones, por lo que no se generan excesos hídricos. Estos se estiman en 145,6 mm y se concentran entre junio y octubre (Quiroz Londoño *et al*., 2008, 2012; Martínez *et al*., 2016; Donna, 2024).

El relieve presenta suaves pendientes, interrumpidas únicamente por el sistema serrano de Tandilia, que se extiende de noroeste a sudeste en el centro del área, con alturas inferiores a 500 msnm, y actúa como divisoria de aguas superficiales y subterráneas.

El principal elemento hidrogeológico de la región está representado por el acuífero Pampeano, descrito por Auge (1996, 2004), el cual es fundamental para sostener una gran variedad de actividades socioeconómicas y sistemas ecológicos en la zona. Comprender mejor su comportamiento hidrodinámico, tasa de renovación y heterogeneidad es crucial para la gestión eficiente de este recurso hídrico vital. Este acuífero está compuesto predominantemente por sedimentos loéssicos de limo y arena muy fina del Pleistoceno tardío-Holoceno, junto con capas intercaladas de arcilla y carbonato de calcio o "tosca" (Teruggi, 1957; Zárate, 2003). El acuífero tiene un espesor que varía localmente entre 70 y 150 m (Martínez *et al*., 2016) y se lo considera comúnmente como un acuífero libre. La superficie freática suele ser poco profunda, rara vez alcanzando profundidades inferiores a 10 metros desde la superficie del terreno. Sin embargo, a medida que aumenta la profundidad, el acuífero tiende a mostrar un mayor grado de confinamiento, resultando en condiciones semi-confinadas cuando su espesor supera los 40 o 50 m (Auge, 2004). Los gradientes hidráulicos son muy bajos, variando de 0,003 cerca de las divisorias de aguas a 0,001 en las áreas de descarga (Quiroz Londoño *et al*., 2008; Glok Galli *et al*., 2014).

MÉTODOS

Trabajo de campo y laboratorio

En este trabajo se utilizan datos de campañas de muestreo realizadas en septiembre del año 2009, y publicados en Martínez *et al*. (2017), donde solo fue informada la edad aparente. Estas muestras de agua del acuífero Pampeano provienen de un pozo de abastecimiento (G156) con un filtro de aproximadamente 24 metros de profundidad, ubicado en una zona rural cercana a la ciudad de Lobería, y de un manantial (MPB) situado a unos 31 km al oeste del mismo. Ambos puntos se localizan en la cuenca del río Quequén Grande (Figura 2). Las muestras de CFCs se recolectaron por triplicado en botellas de vidrio oscuro de 250 ml, siguiendo el procedimiento recomendado por la USGS. Las mediciones se realizaron mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones en el Laboratorio de Gases Disueltos de la Universidad de Utah.

RESULTADOS

Edades aparentes

Cálculo de las concentraciones atmosféricas iniciales.— Antes de obtener edades aparentes, las concentraciones acuosas de CFCs medidas en laboratorio (en pmol/kg) debieron ser convertidas a sus respectivas concentraciones en el aire (en pptv) que habría estado en equilibrio con la muestra de agua durante la recarga. Para ello, es necesario aplicar la Ley de solubilidad de gases de Henry, utilizando estimaciones de la temperatura, presión y salinidad durante la recarga (Ecuación 3). A este cálculo también se debe agregar el efecto del exceso de aire. Este último fenómeno representa las concentraciones adicionales de gases atmosféricos en el agua subterránea, producto de la disolución de burbujas debido a los ascensos de la superficie freática. En este trabajo se utilizó un modelo de exceso de aire conocido como "unfractionated air" (UA) (Andrews y Lee, 1979). El modelo UA es uno de los más sencillos, ya que asume que las burbujas atrapadas en la zona saturada por el ascenso del nivel freático se disuelven completamente y, por lo tanto, los gases se agregan siguiendo proporciones atmosféricas en lugar de proporciones de solubilidad (Solomon y Gilmore, 2024).

$$X_i = \frac{C_i}{K_{H,i}\left(P - P_{H2O}\right) + A'} \quad (3)$$

donde X_i es la fracción molar atmosférica del CFC i en el aire seco (en pptv), P es la presión atmosférica total (dependiente de la altitud de recarga), P_{H2O} es la presión de vapor de agua en la atmósfera (dependiente de la temperatura), C_i es la concentración del CFC i en el agua (dato medido, generalmente en pmol/kg) y $K_{H,i}$ el coeficiente de Henry (específico para cada CFC y dependiente de la salinidad y, sobre todo, de la temperatura). La variable A' representa a la cantidad de exceso de aire disuelto por unidad de masa de agua (típicamente en moles/kg).

Para este cálculo, se utilizó una presión correspondiente a una elevación de 200 msnm (0,98 atm) para asegurar que la altitud de recarga fuera superior a la de los puntos de muestreo. Además, se consideró que la salinidad inicial del agua fue de cero. Por otro lado, los valores de A' y de la temperatura de recarga se obtuvieron utilizando las concentraciones medidas de los gases nobles Ne y He en el agua subterránea (Fourré *et al*., 2014). El valor de exceso de aire A' utilizado fue de 2,7 ccSTP/kg, mientras que la temperatura de recarga fue de 11,5°C. Es necesario aclarar que, aunque bajo, existe cierto grado de incertidumbre en estos valores de entrada, pero su efecto en las edades calculadas con estos trazadores será despreciable (en el orden de menos de un año de error), especialmente para una región de las características regulares como la Pampa húmeda y para gases poco afectados por el exceso de aire como los CFCs (Solomon y Gilmore, 2024).

Tabla 2. Concentraciones de CFCs en las muestras de agua (tomadas de Martínez *et al.*, 2017), junto con sus concentraciones atmosféricas calculadas y las edades aparentes correspondientes. Las muestras del manantial y el pozo se tomaron por triplicado.

Muestra	Concentración en agua (pmol/kg)			Concentración en aire en equilibrio (pptv)			Edad aparente		
	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113
Pozo (G156)	0,84	1,03	0,10	44,5	204,5	17,0	40,8	34,7	30,7
	0,74	0,99	0,10	39,2	196,6	17,0	41,5	34,8	30,7
	0,71	0,97	0,10	37,6	192,6	17,0	41,8	35,3	30,7
	Promedios			Promedios			Promedios		
	0,76	**1,00**	**0,10**	**40,4**	**197,9**	**17,02**	**41,4**	**34,9**	**30,7**
Manantial (MPB)	0,46	0,94	0,06	24,4	186,6	10,2	44,6	35,6	33,8
	0,66	1,07	0,08	34,9	212,5	13,6	42,4	34,3	32,2
	0,48	1,01	0,05	25,4	200,5	8,5	44,3	34,8	34,8
	Promedios			Promedios			Promedios		
	0,53	**1,01**	**0,06**	**28,2**	**199,9**	**10,78**	**43,7**	**34,9**	**33,6**

Las concentraciones en aire calculadas y las edades correspondientes fueron promediadas, dado que cada punto de muestreo cuenta con mediciones replicadas 3 veces para cada CFC (9 edades en total para cada punto). Estos resultados se presentan en la Tabla 2.

Las concentraciones, y por ende las edades aparentes obtenidas, fueron consistentemente similares para cada una de las 3 réplicas de ambos puntos de muestreo, con diferencias despreciables teniendo en cuenta el error analítico. Esta uniformidad de los datos sugiere la ausencia de contaminación durante el muestreo y/o problemas en las mediciones de laboratorio. Sin embargo, en ambos puntos de muestreo se puede observar que las edades obtenidas para cada CFC fueron diferentes, siendo las de CFC-11 las mayores y las de CFC-113 las menores, con una diferencia aproximada de 10,5 años.

Por otro lado, las edades promedio resultantes fueron muy similares para ambos puntos de muestreo. Las edades del agua del manantial fueron ligeramente mayores que las del pozo para CFC-11 y CFC-113 (en el orden de 2 a 3 años), pero prácticamente idénticas para CFC-12, el trazador más confiable.

Modelos de parámetros agrupados

Para investigar la presencia de mezclas de aguas de distintas edades en las muestras, se utilizaron los modelos básicos incluidos en TracerLPM (PFM, EMM, EPM, PEM y DM) y se procedió a examinar los ajusten entre las concentraciones modeladas y medidas a través de un procedimiento de prueba y error. Los mejores ajustes para los CFC-12 y CFC-113 medidos en ambos puntos de muestreo se obtuvieron aplicando modelos dispersivos. El pozo G156 obtuvo mejores resultados aplicando un DP de 0,09 con una edad media de 38,8 años y un ERM de solo 0,2%; mientras que el manantial ajustó con un DP de 0,015, una edad media de 34,9 años y un ERM de 1,0% (Figura 3).

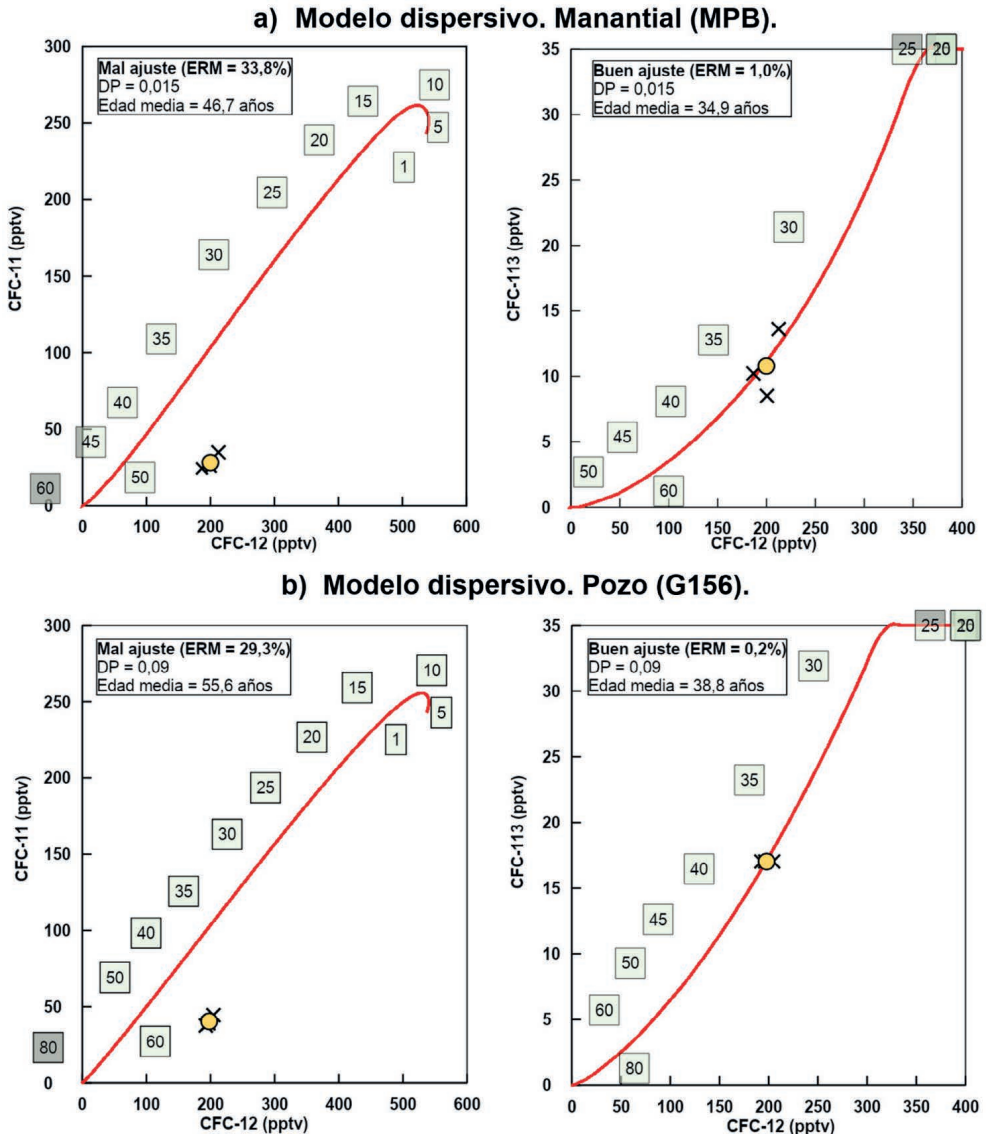


Figura 3. Resultados de los ajustes realizados con TracerLPM. En los gráficos se muestran las concentraciones de los distintos CFCs, con el CFC-12 en el eje horizontal. La línea roja representa las concentraciones de CFCs modeladas por el modelo dispersivo con un determinado DP y para diversas edades medias (indicadas en los recuadros). Las 3 cruces, por otro lado, corresponden a las concentraciones medidas de CFCs, y el círculo amarillo al promedio de estas 3 réplicas. Un buen ajuste se obtiene cuando la línea y los puntos se hallan cerca.

En ningún caso fue posible obtener un buen ajuste incorporando las mediciones de CFC-11 (gráficos de la izquierda en Figura 3). Las concentraciones relativamente más bajas de los mismos no pudieron ser modeladas sin obtener malas representaciones de los otros CFCs, errores grandes y/o parámetros de modelos poco realistas.

DISCUSIÓN

Una de las principales razones de la diferencia en las edades aparentes obtenidas con los distintos CFCs para las mismas muestras se debe a que estas corresponden a mezclas de aguas de diferentes edades. Aunque puede parecer que la edad aparente obtenida con un trazador debería reflejar la edad promedio de la mezcla de aguas, independientemente de la distribución de frecuencias de las edades en la muestra, esto rara vez ocurre en la práctica. La falta de linealidad en las funciones de entrada de los trazadores (ver Figura 1) hace que la edad aparente proporcionada por el trazador no sea necesariamente proporcional a la fracción de cada componente de agua en la mezcla y, por lo tanto, no siempre representa la edad media real. Sin un conocimiento independiente de qué se mezcló y en qué proporciones, no es posible interpretar de manera inequívoca la edad de los trazadores como una medida de la tendencia central de la distribución de frecuencia de la edad del agua subterránea. Además, debido a las diferentes geometrías de las funciones de entrada para los CFCs, es esperable que las edades aparentes obtenidas con cada trazador para una misma muestra sean distintas. Esta es la razón, por ejemplo, por la cual las edades calculadas con CFC-12 suelen ser mayores que las de CFC-113.

En este estudio, las diferencias observadas entre CFC-12 y CFC-113 en ambos puntos de muestreo pudieron explicarse por el efecto de las mezclas de agua, utilizando modelos dispersivos. No obstante, las concentraciones medidas de CFC-11 no pudieron ajustarse a ningún modelo realista. Estos resultados, junto con las concentraciones más bajas de CFC-11, sugieren que este trazador podría haber sido afectado por procesos de degradación microbiana. Este fenómeno, que es conocido por afectar principalmente al CFC-11 (IAEA, 2006), también ha sido documentado en un estudio previo en pozos de Balcarce, una zona cercana a la región (Martínez *et al*., 2016).

En ciertas ocasiones fue posible obtener un buen ajuste de las mediciones, pero con modelos y/o parámetros poco realistas, o que se alejan del modelo conceptual del sistema en estudio. Por ejemplo, se consiguió obtener un muy buen ajuste de los datos del pozo G156 aplicando un PEM con un parámetro *PEM ratio* de 1,32, una edad media de 41,9 años y un ERM de solo 0,064%. Este ajuste es incluso mejor que el obtenido con el modelo dispersivo y mostrado en los resultados (ERM de 0,2%; Figura 3).

Sin embargo, existen 3 factores a tener en cuenta en este caso. Primero, el modelo PEM incluido en TracerLPM asume que el filtro del pozo toma agua desde la base del acuífero, cuando en realidad, en este caso de estudio, lo hace desde la parte superior. Segundo, el valor obtenido para el *PEM ratio* (la relación entre el espesor no muestreado del acuífero respecto al espesor muestreado) sugiere que la longitud del filtro es mucho mayor de lo que realmente es (24 metros). Dado que el espesor saturado total del acuífero Pampeano en la región es aproximadamente de 100 metros, un *PEM ratio* más realista debería estar alrededor de 3,2 (PEM $\approx$ 76m/24m = 3,2).

Por último, si bien el ERM es menor, las diferencias tan bajas entre ambos casos son despreciables cuando se tiene en cuenta los errores analíticos y en las funciones de entrada. Es por esto que se ha tomado al modelo dispersivo como una mejor solución que el PEM.

Se debe recordar que los modelos obtenidos no asumen una única edad, sino que consideran una distribución completa de diferentes edades idealizadas. Esta distribución muchas veces proporciona información más relevante que la simple edad media obtenida. En este sentido, un aspecto interesante para analizar de los resultados es la similitud de las edades medias modeladas para ambos puntos de muestreo. A pesar de las diferencias en su naturaleza, la edad media del agua del manantial es solo cerca de 4 años menor que la del pozo. Esto sugiere que el conjunto de líneas de flujo que descargan en el manantial tiene un tiempo de tránsito similar al de aquellas captadas a profundidades de entre 0 y 24 metros en el pozo de bombeo. Sin embargo, es importante notar la diferencia en los parámetros de dispersión (DP) obtenidos. El DP de 0,015 para el manantial indica que la dispersión en esta mezcla es mucho menor que en el pozo (DP de 0,09). Esto implica que la distribución de edades en el agua del manantial es más estrecha y simétrica. Este resultado es esperable, ya que los efectos de bombeo hacen que la mezcla de líneas de flujo en un filtro de 24 metros sea mucho más amplia que la que se produce de forma natural en un manantial.

CONCLUSIÓN

En este estudio se han obtenido edades de agua subterránea en dos puntos de muestreo del acuífero Pampeano aplicando CFCs como trazadores ambientales de edad. Se observaron diferencias significativas en las edades aparentes obtenidas con CFC-11, CFC-12 y CFC-113, lo cual se atribuye a la mezcla de aguas de diferentes edades dentro de las muestras y a la degradación de CFC-11.

Los modelos de parámetros agrupados (LPMs) permitieron interpretar estas variaciones y proporcionar un marco para comprender las dinámicas de flujo y mezcla en el acuífero. Los mejores ajustes se lograron utilizando modelos dispersivos con CFC-12 y CFC-113, obteniendo edades promedios de 38,8 años para el pozo y 34,9 años para el manantial. Estas edades similares junto a los parámetros de dispersión obtenidos sugieren una captación de líneas de flujo con tiempos de tránsito similares, pero con una mayor dispersión y amplitud de edades en el pozo.

La baja concentración medida de CFC-11 y su exclusión de los modelos de ajuste se atribuyen a una probable degradación microbiana en el sistema. Esto, junto a observaciones similares en estudios previos, sugiere que este trazador puede no ser confiable para su aplicación en el acuífero Pampeano.

Este estudio constituye un ejemplo práctico de la eficacia de la técnica de datación de aguas subterráneas, destacando la importancia de seleccionar adecuadamente los trazadores y modelos para obtener resultados precisos y útiles. Se demuestra que el uso de múltiples trazadores y modelos de parámetros agrupados puede proporcionar información valiosa para estudios hídricos utilizando datos limitados y métodos relativamente simples.

AGRADECIMIENTOS

Los muestreos y las determinaciones analíticas utilizadas en este trabajo fueron realizadas en el marco y con el financiamiento de Proyectos Científicos Coordinados (CRP) del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). El procesamiento y evaluación desarrolladas se incluyen en las financiaciones PICT-A-2021-01149 del FONCyT y de un proyecto PIP-11220210100888CO del CONICET. Los autores Basaldúa y Alcaraz reciben becas de CONICET para sus estudios de doctorado. Agradecemos a la revisora Isadora Aumond Kuhn por sus valiosos comentarios y su buena predisposición.

BIBLIOGRAFÍA

Andrews, J.N. and Lee, D.J. 1979. Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *Journal of Hydrology* 41(3–4): 233–252. https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90064-7

Auge, M.P. 1996. Similitudes hidrogeológicas entre los acuíferos Pampeano y Puelche en La Plata, Argentina. *II Seminario Hispano – Argentino de Hidrología Subterránea.* Actas: 235–241.

Auge, M.P. 2004. *Regiones Hidrogeológicas: República Argentina y provincias de Buenos Aires, Mendoza, Santa Fe*. E-Book, 104 pp.

Bauer, S., Fulda, C. and Schäfer, W. 2001. A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers 3H, 85Kr, CFC-113 and SF6—indication for retarded transport of CFC-113. *Journal of Hydrology* 248(1-4): 14-34.

Busenberg, E. and Plummer, L.N. 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research* 28(9): 2257–2283.

Clark, I. and Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Ratón, 328 p.

Corcho Alvarado, J.A., Purtschert, R., Barbecot, F., Chabault, C., Rueedi, J., Schneider, V., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R. and Loosli, H.H. 2007. Constraining the age distribution of highly mixed groundwater

using 39Ar: A multiple environmental tracer (3H/3He, 85Kr, 39Ar, and 14C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). *Water Resources Research* 43(3): W03427. https://doi.org/10.1029/2006WR005096

Donna, F. F. 2024. *Evaluación del impacto del riego suplementario en la dinámica del acuífero Pampeano en el sudeste de la provincia de Buenos Aires*. Tesis doctoral. Universidad Nacional de La Plata.

Dutton, G.S., Hall, B.D., Montzka, S.A., Nance, J.D., Clingan, S.D. and Petersen, K.M. 2024a. *Combined Atmospheric Chlorofluorocarbon-11 Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Halocarbons Sampling Network, 1977-2024, Version: 2024-02-22*. https://doi.org/10.15138/BVQ6-2S69

Dutton, G.S., Hall, B.D., Montzka, S.A., Nance, J.D., Clingan, S.D. and Petersen, K.M. 2024b. *Combined Atmospheric Chlorofluorocarbon-12 Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Halocarbons Sampling Network, 1977-2024, Version: 2024-03-07*. https://doi.org/10.15138/PJ63-H440

Dutton, G.S., Hall, B.D., Montzka, S.A., Nance, J.D., Clingan, S.D. and Petersen, K.M. 2024c. *Combined Atmospheric Chlorofluorocarbon-113 Dry Air Mole Fractions from the NOAA GML Halocarbons Sampling Network, 1992-2024, Version: 2024-03-07*. https://doi.org/10.15138/4N0D-4M07

Fontes, J.C. and Garnier, J.M. 1979. Determination of the initial 14C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. *Water Resources Research* 15(2): 399–413.

Fourré E., Martínez, D.E. and Marah, H. 2014. Report for the third research coordination meeting CRP 1786. *Tritium-3He dating and noble gas techniques in water resources management: recharge, infiltration conditions and groundwater balance*. OIAE, Viena, 13 pp.

Glok Galli, M., Martínez, D.E., Kruse, E.E., Grondona, S.I. and Lima, L. 2014. Hydrochemical and isotopic characterization of the hydrological budget of a MAB Reserve: Mar Chiquita lagoon, province of Buenos Aires, Argentina. *Environmental Earth Sciences* 72(8): 2821-2835. https://doi.org/10.1007/s12665-014-3187-8

IAEA. 2006. *Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology*. A Guidebook. International Atomic Energy Agency, Vienna.

IAEA. 2013. *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*. Non-serial Publications. International Atomic Energy Agency. Vienna.

Jurgens, B.C., Böhlke, J.K. and Eberts, S.M. 2012. *TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data*. Techniques and Methods 4-F3. US Geological Survey. https://pubs.usgs.gov/tm/4-f3/pdf/tm4-F3.pdf

Kalin, R.M. 1999. Radiocarbon dating of groundwater systems. In: Cook, P.G. and Herczeg, A. L. (eds.) *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, Boston, MA.

Kralik, M. 2015. How to estimate mean residence times of groundwater. *Procedia Earth and Planetary Science* 13: 301-306.

Leibundgut, C., Maloszewski, P. and Külls, C. 2009. *Tracers in hydrology*. Chichester: Wiley-Blackwell.

Loosli, H.H., Lehmann, B.E. and Smethie, W.M. 2000. Noble gas radioisotopes: 37Ar, 85Kr, 39Ar, 81Kr. In: Cook, P.G. and Herczeg, A.L. (eds.). *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, Boston, MA.

Maloszewski, P. and Zuber, A. 1982. Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability. *Journal of Hydrology* 57(3-4): 207-231.

Maloszewski, P. and Zuber, A. 2002. Manual on lumped parameter models used for the interpretation of environmental tracer data in groundwaters. In: Yurtsever, Y. (ed.). *Use of isotopes for analyses of flow and transport dynamics in groundwater systems*. IAEA, Vienna.

Martínez, D.E., Fourré, E., Quiroz Londoño, O., Jean-Baptiste, P., Glok Galli, M., Dapoigny, A. and Grondona, S.I. 2016. Residence time distribution in a large unconfined–semiconfined aquifer in the Argentine Pampas using 3H/3He and CFC tracers. *Hydrogeology Journal* 24(5): 1107–1120.

Martínez, D.E., Quiroz Londoño, O.M., Solomon, D.K., Dapeña, C., Massone, H.E., Benavente, M.A. and Panarello, H.O. 2017. Hydrogeochemistry, isotopic composition and water age in the hydrologic system of a large catchment within a plain humid environment (Argentine Pampas): Quequén Grande River, Argentina. *River Research and Applications* 33(3): 438-449.

Montzka, S.A., Butler, J.H., Elkins, J.W., Thompson, T.M., Clarke, A.D. and Lock, L.T. 1999. Present and future trends in the atmospheric burden of ozone depleting halogens. *Nature* 398(6729): 690–694.

Moscatelli, G. y Puentes, M.I. 1998. Suelos argentinos. En: Conti, M. (Coord.). *Principios de Edafología, con énfasis en suelos argentinos*. 1ra. Edición, Orientación Gráfica Editora. Buenos Aires, Argentina.

Mook, W.G. 1980. Carbon-14 in hydrogeological studies. In: Fritz, P. and Fontes, J.C. (eds.). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 1*. Elsevier, Amsterdam.

Newman, B.D., Osenbrück, K., Aeschbach-Hertig, W., Solomon, D.K., Cook, P.G., Różański, K. and Kipfer, R. 2010. Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 46(3): 259-278.

Plummer, L.N. and Busenberg, E. 1999. Chlorofluorocarbons. In: Cook, P.G. and Herczeg, A. L. (eds.). *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, Boston, MA.

Plummer, L.N. and Busenberg, E. 2006. Chlorofluorocarbons in aquatic environments. In: IAEA (ed.). *Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook*. IAEA, Vienna.

Quiroz Londoño, O.M., Martínez, D.E., Dapeña, C. and Massone, H.E. 2008. Hydrogeochemistry and isotope analyses used to determine groundwater recharge and flow in low-gradient catchments of the province of Buenos Aires, Argentina. *Hydrogeology Journal* 16(6): 1113-1127.

Quiroz Londoño, O.M., Martínez, D.E. y Massone, H.E. 2012. Evaluación comparativa de métodos de cálculo de recarga en ambientes de llanura: La Llanura Interserrana Bonaerense (Argentina) como caso de estudio. *Dyna* 79(171): 15–25.

Smethie, W.M. Jr., Solomon, D.K., Schiff, S.L. and Mathieu, G.G. 1992. Tracing groundwater flow in the Borden Aquifer using krypton-85. *Journal of Hydrology* 130(1-4): 279–297.

Solomon, D.K. and Cook, P.G. 1999. 3H and 3He. In: Cook, P.G. and Herczeg, A. L. (eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Springer, Boston, MA.

Solomon, D.K. and Gilmore, T.E. 2024. *Age dating young groundwater: How to determine groundwater age from environmental tracer data*. The Groundwater Project. https://doi.org/10.21083/LIIU2727

Stolp, B.J., Solomon, D.K., Suckow, A., Vitvar, T., Rank, D., Aggarwal, P.K. and Han, L.F. 2010. Age dating base flow at springs and gaining streams using helium-3 and tritium: Fischa-Dagnitz system, southern Vienna Basin, Austria. *Water Resources Research* 46(7).

Suckow, A., Raiber, M., Deslandes, A. and Gerber, C. 2018. *Constraining conceptual groundwater models for the Hutton and Precipice aquifers in the Surat Basin through tracer data*. Final Report. CSIRO, Australia.

Teruggi, M.E. 1957. The nature and origin of Argentine loess. *Journal of Sedimentary Petrology* 27(3): 322–332.

Zárate, M.A. 2003. Loess of southern South America. *Quaternary Science Reviews* 22(18-19): 1987–2006.

Zuber, A. and Maloszewski, P. 2002. *Lumped-parameter models. In Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications* (Vol. 6, pp. 5–35). International Atomic Energy Agency.