



**Aspectos ambientales de la geoquímica de aguas y sedimentos de río de la Sierra de Famatina (La Rioja, Argentina)**

Fernández-Turiel J.L.<sup>1</sup>, Rossi J.N.<sup>2</sup>, Saavedra J.<sup>3</sup>, Medina M.E.<sup>2</sup>, Durán F.<sup>2</sup>, López J.P.<sup>3</sup>, Aceñolaza P.<sup>2</sup>, Querol X.<sup>1</sup>, López-Soler A.<sup>1</sup> y Toselli A.J.<sup>3</sup>

RESUMEN

Se han estudiado los contenidos de más de cuarenta elementos traza en aguas superficiales y sedimentos de río de la región de la Sierra de Famatina (La Rioja, NW Argentina), con el fin de analizar su potencial problemática ambiental. Se ha constatado la existencia de cinco ambientes geoquímicos principales. El primero corresponde a aquel que presenta valores de fondo regional en sus contenidos geoquímicos, desarrollándose sobre materiales paleozoicos a cenozoicos. El segundo y tercer ambientes muestran la combinación del anterior con la influencia de yacimientos minerales, pero diferenciándose netamente en las características geoquímicas de sus aguas y sedimentos. Así, las aguas del segundo ambiente presentan un pH próximo a 6, conductividad específica de 700  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y altos contenidos de Cu, Cd, Rb, Zn, Sn y Be, mientras que los sedimentos tienen elevadas concentraciones de Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Sb, Ag, Be, Co, Ni, Bi, Tierras Raras, Li, Ba, Cs y Sr. Por su parte, el tercer ambiente muestra aguas con pH de 3 a 4, conductividad específica de 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y altos contenidos de Pb, Co, Be, Au, As, Cr, Hg, Th, Ba, Cs, Rb, Sb, Y, Zr, Hf y tierras raras, así como de Cd, Zn, Mo y As en sedimentos. El cuarto ambiente geoquímico distinguido está influido por una fuente externa a la Sierra de Famatina (puneña) y se caracteriza por aguas con pH 7-8, conductividad específica de 1500-2300  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y altos contenidos en B, Li, Ba, Sr

y Zn, así como de Li, Cr, Sr, Ni y Cs en sedimentos. Finalmente, el quinto ambiente se desarrolla sobre las areniscas rojas de la Fm. de la Cuesta, con aguas que presentan un pH próximo a 8, conductividad específica de 2500-5000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y elevadas concentraciones de Sr, Mo, U, B, Li, As, Au, Rb y Hf, así como de B, Ba, Cs, Li y Rb en sedimentos. Los resultados analíticos no muestran la existencia de deficiencias en los elementos estudiados. En cambio, si se han detectado concentraciones excesivas de algunos elementos, en relación a las normas de consumo de aguas, razón por la cual se hace necesaria una mayor y más detallada investigación de la geoquímica de la región con vistas a su adecuada gestión ambiental.

INTRODUCCION

Los estudios geoquímicos de aguas y sedimentos de ríos, primeramente dedicados en forma casi exclusiva a la prospección de yacimientos minerales, se han revelado como una herramienta de gran utilidad en los trabajos que se desarrollan en el campo medio ambiental. Este tipo de aplicaciones comenzó en el decenio de los sesenta ([1]) y alcanzó una gran difusión en los ochenta ([2], [3] y [4]).

En este contexto, el presente trabajo versa sobre los aspectos ambientales deducibles del estudio de la distribución de más de cuarenta elementos trazas en aguas superficiales y sedimentos de río de la región semiárida de la Sierra de Famatina (La Rioja, NW Argentina).

AREA ESTUDIADA

La Sierra de Famatina forma parte de las Sierras Pampeanas en el norte de la

(1) CSIC-Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, C/ Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona, España. (2) Univ. Nac. Tucumán, Fac. C. Nat., C/ Miguel Lillo, 205, 4000 S.M. Tucumán, Argentina. (3) CSIC-IRNA, Aptdo. 257, Salamanca, España.

Provincia de La Rioja. Es una región montañosa de forma rectangular (200 x 100 km), con su máxima extensión en la dirección N-S. Tiene grandes contrastes de relieve, con alturas de 800 a más de 6.000 m y un clima semiárido con precipitaciones medias anuales inferiores a 300 mm. Este sistema montañoso está separado de las cordilleras más próximas por las cuencas de carácter endorréico, subparalelas a la dirección N-S, del Río Vinchina o Bermejo en el oeste y del Vallé de Antinaco-Los Colorados en el este. Este área tiene una baja densidad de población, siendo las localidades más importantes, Chilecito (menos de 20.000 habitantes), Villa Unión, Villa Castelli y Famatina.

Desde el punto de vista geológico, el Sistema de Famatina está constituido por un basamento paleozoico de metasedimentos, volcanitas y rocas graníticas y una cobertera de materiales sedimentarios y volcánicos cuya edad va desde el Pérmico (areniscas rojas de la Fm. de la Cuesta) hasta el Cenozoico (sedimentos detríticos y volcanitas calcoalcalinas).

#### METODOLOGÍA

En cada una de las veintisiete estaciones de muestreo seleccionadas, representativas de las características geológicas y fisiográficas del Sistema de Famatina, se muestrearon conjuntamente las aguas superficiales y los sedimentos de río, siempre que ello fue posible.

*In situ* se determinó el pH, la conductividad específica, el oxígeno disuelto y la temperatura del agua. Las muestras tomadas para posteriores análisis fueron filtradas e inmediatamente acidificadas con HNO<sub>3</sub>. Los sedimentos se tamizaron *in situ* y la fracción inferior a 200 µm fue enviada al laboratorio para su secado en estufa a 40 °C.

Los contenidos de Ca, Na, Mg y K en aguas se determinaron por espectrometría de absorción atómica, mientras que el resto de elementos se analizó tanto en aguas como en sedimentos mediante espectrometría de masas con fuente de

plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Las muestras de agua se analizaron directamente, mientras que, en el caso de los sedimentos se realizó una digestión ácida (HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub>:HF, 2.5:2.5:5, v/v) de 0.1 g de muestra, con doble evaporación a sequedad y adición de HNO<sub>3</sub>, que se enrasó a 100 ml con HNO<sub>3</sub> al 2%, para el consiguiente análisis por ICP-MS. Se han determinado más de cuarenta elementos en el modo de barrido simultáneo con esta técnica. El instrumento utilizado ha sido un PlasmaQuad PQ 2+ (FISONS, Manchester, UK) equipado con un nebulizador V-groove y usando las siguientes condiciones operativas: potencia RF, 1350 W; flujo Ar del plasma, 14.0 L min<sup>-1</sup>; flujo auxiliar, 1.0 L min<sup>-1</sup>; flujo del nebulizador, 0.95 L min<sup>-1</sup>; flujo de la solución a analizar, 1.0 mL min<sup>-1</sup>.

#### RESULTADOS

La composición de aguas y sedimentos ha permitido distinguir cinco ambientes geoquímicos principales en la Sierra de Famatina:

##### AMBIENTE GEOQUÍMICO 1

Este ambiente se desarrolla sobre el basamento y la cobertera de la Sierra de Famatina, a excepción de las áreas en que afloran las areniscas rojas de la Formación de la Cuesta (Paganzo II).

Se caracteriza por tener aguas con pH alcalino (7.5-9), conductividad específica entre 200 y 700 µS cm<sup>-1</sup> y contenidos elementales que pueden considerarse como fondo geoquímico de la región estudiada. Localmente pueden presentarse altos contenidos de hierro (>100 mg/L), como ocurre por ejemplo en la Quebrada de Miranda.

Asimismo, los sedimentos también presentan niveles de fondo en los elementos trazas estudiados. Las variaciones observadas en ellos reflejan cambios en el substrato geológico. Por ejemplo, las áreas con rocas graníticas tienen concentraciones más elevadas de Tierras Raras, Hf, Li, Be, Zr, Y y Rb en los sedimentos. Estas variaciones son más difícilmente observables en las aguas, pues tales elementos se presentan

asociados a los minerales silicatados, muy estables en las condiciones de meteorización locales.

### AMBIENTE GEOQUÍMICO 2

En ocasiones el ambiente geoquímico es afectado por el drenaje de yacimientos minerales (sulfuros masivos volcanogénicos del tipo de los de la mina de La Mejicana), que dejan su impronta geoquímica en aguas y sedimentos, modificando sustancialmente sus características y dando a lugar a un nuevo ambiente perfectamente distinguible.

Las aguas presentan un pH ligeramente ácido (6), una conductividad específica próxima a  $700 \mu\text{S cm}^{-1}$  y un alto contenido de metales (Cu, 5-200  $\mu\text{g/L}$ ; Cd, 0.1-6.0  $\mu\text{g/L}$ ; Rb, 2-25  $\mu\text{g/L}$ ; Zn, 30-1100  $\mu\text{g/L}$ ; Sn, 0.8-2.6  $\mu\text{g/L}$ ; y Be,  $<0.01-0.10 \mu\text{g/L}$ ), que en algunos casos pueden llegar a superar los niveles máximos considerados tolerables para las aguas de bebida (los niveles guía para Cu y Zn son de 100  $\mu\text{g/L}$  y la concentración máxima admisible de Cd es 5  $\mu\text{g/L}$ ; niveles recomendados por la Unión Europea) y para las aguas de irrigación en uso continuo (Cd  $< 5 \mu\text{g/L}$ ). Por su parte, los sedimentos se caracterizan por presentar altos contenidos en Cu, Cd, Zn, Pb, Cr, Sb, Ag, Cd, Be, Co, Ni, Bi, elementos del grupo de las Tierras Raras, Li, Ba, Cs y Sr.

Este ambiente presenta un gran riesgo frente a la acidificación, que causaría una liberación de los metales, ahora asociados a los sedimentos, al sistema hidrológico y, consecuentemente, al medio ambiente.

### AMBIENTE GEOQUÍMICO 3

Se produce también como consecuencia de la interferencia del ambiente geoquímico 1 con yacimientos minerales, pero el resultado es un ambiente con características propias discernible perfectamente del anterior. Este ambiente se ha observado en el Valle del Río Amarillo y se caracteriza por la variedad y elevados contenidos de metales en las aguas, así como por la presencia en ellas de coloides en

suspensión. Este material en suspensión da un intenso color amarillo al río, aspecto reflejado en su toponimia, y está compuesto por óxidos-hidróxidos amorfos de hierro.

Otra característica muy particular de este ambiente es la acidez de sus aguas (pH, 3-4). Su conductividad específica es del orden de  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ , no siendo raro encontrar costras salinas evaporíticas compuestas por halita (NaCl), thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y, menos frecuentemente, bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ). Tales aguas muestran altas concentraciones de diversos metales (Cu, Cd, Zn, Ni, Pb, Co, Be, Au, As, Cr, Hg, Th, Ba, Cs, Rb, Sb, Y, Zr, Tierras Raras y Hf), que en algunos casos (Cu, Zn, Cd y Ni) superan los umbrales de tolerancia corrientemente aceptados en aguas de bebida (los niveles guía para Cu y Zn son de 100  $\mu\text{g/L}$  y las concentraciones máximas admitidas para Cd es de 5  $\mu\text{g/L}$  y para Ni de 50  $\mu\text{g/L}$ ; niveles recomendados por la Unión Europea) e, incluso, los niveles tolerables para aguas de irrigación en uso durante cortos períodos de tiempo (Cu  $< 0.5 \text{ mg/L}$ , Cd  $< 0.05 \text{ mg/L}$ ). Respecto a este último aspecto, el contenido de Zn es próximo al máximo recomendado para aguas de irrigación en uso continuo (Zn  $< 5.0 \text{ mg/L}$ ). Por otra parte, estas aguas tienen altos contenidos de Al y Fe (Al  $> 50 \text{ mg/L}$ , Fe  $> 100 \text{ mg/L}$ ), que en el último caso se reflejan en la presencia de los coloides anteriormente citados. Estudios previos ya habían reflejado la mala calidad de estas aguas para consumo humano, recomendando incluso hacer sólo un uso moderado de ellas para regadío ([5]).

Como consecuencia sobre todo del bajo pH de las aguas, muchos de los elementos estudiados se hallan en formas solubles, por lo que sus contenidos en los sedimentos son relativamente bajos. Así, en los sedimentos del Río Amarillo sólo se han detectado concentraciones elevadas de Cd, Zn, Mo y As.

### AMBIENTE GEOQUÍMICO 4

Las aguas del Río Vinchina presentan una alta salinidad, con una conductividad específica de 1500 a más de  $2300 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH en el rango de 7 a 8 y

concentraciones de Na superiores a 100 mg/L, K entre 8 y 10 mg/L, B entre 0.8-2.0 mg/L y Li entre 0.4 y 2.3 mg/L.

La presencia de costras salinas es ubicua en el lecho seco de los ríos. Están compuestas fundamentalmente por halita (NaCl) y thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), si bien en algunos casos se ha observado también la presencia minoritaria de bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ). A nivel de elementos trazas, una costra salina tomada cerca de Villa Unión y analizada mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente usando ablación con láser (LAM-ICP-MS), presenta la siguiente composición: Cu, 2900  $\mu\text{g/g}$ ; Li, 103  $\mu\text{g/g}$ ; Zn, 111  $\mu\text{g/g}$ ; Ba, 93  $\mu\text{g/g}$ ; B, 29  $\mu\text{g/g}$ ; As, 40  $\mu\text{g/g}$ ; Sr, 29  $\mu\text{g/g}$ ; Sn, 14  $\mu\text{g/g}$ ; Rb, 7  $\mu\text{g/g}$ ; Pb, 6  $\mu\text{g/g}$ ; y concentraciones de 0.5 a 5.0  $\mu\text{g/g}$  de La, W, Nb, Sb y U.

Las aguas presentan elevadas concentraciones, además de los referidos casos del B y del Li, en Ba (50-110  $\mu\text{g/L}$ ), Sr (600-1600  $\mu\text{g/L}$ ) y relativamente altas en Zn (30-140  $\mu\text{g/L}$ ). Las altas concentraciones de B, bien conocidas con anterioridad ([5] y [6]), llegan a superar los niveles recomendados por la mayor parte de agencias para el uso de agua en regadío (p.ej., 1 mg B/L según la argentina INTA).

El origen de algunos de los mencionados contenidos, especialmente de B y Li, son externos a la Sierra de Famatina, pues provienen de las regiones más meridionales de La Puna ([5]). Además, su asociación con valores elevados de As, Rb, Cs, Pb, Sb, Te y Au en aguas y de Sr y Cs en sedimentos sugiere la influencia, al menos parcialmente, de sistemas hidrotermales en tal origen. Por su parte, la presencia de valores altos de Cr (en aguas y sedimentos) y Ni (sedimentos) se explicaría por la influencia de las rocas básicas de la Sierra del Toro Negro y, como tal, externa también a la Sierra de Famatina.

#### AMBIENTE GEOQUÍMICO 5

Las muestras de aguas tomadas en las áreas de influencia de las areniscas rojas de la Formación de la Cuesta (Paganzo II) tienen una salinidad muy

alta, con conductividades específicas de 2500 a 5000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , siendo omnipresentes las costras salinas en los lechos secos de los ríos. Estas costras está compuestas por halita (NaCl), thenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y, minoritariamente, bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ). Una muestra de Las Higueritas analizada mediante LAM-ICP-MS ha mostrado el siguiente contenido en elementos traza: Cu, 5800  $\mu\text{g/g}$ ; Zn, 98  $\mu\text{g/g}$ ; Ba, 94  $\mu\text{g/g}$ ; B, 28  $\mu\text{g/g}$ ; As, 27  $\mu\text{g/g}$ ; Sn, 13  $\mu\text{g/g}$ ; Sr, 6  $\mu\text{g/g}$ ; y concentraciones de 0.5 a 5.0  $\mu\text{g/g}$  de Li, Rb, Nb, Sb, W, Pb y U.

Las aguas superficiales analizadas presentan valores de pH cercanos a 8, concentraciones muy elevadas en Na (>800 mg/l) y contenidos altos en Sr (2500-3000  $\mu\text{g/L}$ ), Mo (20-40  $\mu\text{g/L}$ ), U (0.5-70  $\mu\text{g/L}$ ), B (650-1300  $\mu\text{g/L}$ ), Li (130-440  $\mu\text{g/L}$ ), As (2-6  $\mu\text{g/L}$ ) y Rb (2-12  $\mu\text{g/L}$ ). En los casos del Mo y el B, se pueden llegar a superar los valores máximos recomendados para aguas de riego (Mo < 5  $\mu\text{g/L}$  en periodos continuados de irrigación; B < 1 mg/l según el INTA argentino).

Respecto a los sedimentos de río, las muestras tomadas presentan altos contenidos en B, Ba, Cs, Li y Rb.

#### DISCUSION Y CONCLUSIONES

La información geoquímica disponible no muestra indicios de la existencia de deficiencias en los elementos considerados, que pudiesen repercutir en la calidad ambiental de la Sierra de Famatina. Por el contrario, si pone de manifiesto la presencia de elevadas concentraciones de elementos trazas potencialmente tóxicos, que eventualmente pudieran llegar a producir problemas medioambientales. En este contexto, se encuentran las concentraciones detectadas de Zn, Cu, Pb, Cd y Ni, asociadas con las mineralizaciones de sulfuros (Ambientes geoquímicos 2 y 3), y de B, relacionadas con aportes externos a la Sierra de Famatina (Ambiente geoquímico 4), que llegan a superar los umbrales máximos recomendados para el uso de las aguas para consumo humano y/o regadío.

La existencia de contenidos elementales anómalos, en ocasiones, no es

coincidente en aguas y sedimentos, hecho explicible por las variaciones de pH y los procesos de evaporación. Así, se observa como en el ambiente 3, con pH ácido (3-4), los metales se presentan sobre todo en formas solubles, mientras que en el ambiente 2, con un pH de las aguas próximo a 6, los metales se hallan asociados a los sedimentos. El primer caso constituye un riesgo ambiental cierto, mientras que el segundo aún lo es potencial. Sin embargo, debe ser tenido en cuenta en la gestión ambiental de la región, pues una acidificación del sistema redundaría en la liberación de los metales del sedimento y consiguiente desplazamiento hacia el sistema hidrológico bajo formas solubles altamente móviles, susceptibles de incorporarse a los sistemas biológicos.

Dado el carácter semiárido de la región de la Sierra de Famatina, los procesos de evaporación juegan un papel primordial en el comportamiento de los elementos traza ([7] y [8]). Por una parte, favorece la concentración de los elementos y, por otra, aumenta la solubilidad de los metales en el agua. Estos hechos son coherentes con la alta correlación de prácticamente todos los elementos estudiados con el Na, así como en la composición química observada en las costras salinas.

En síntesis, el trabajo realizado ha permitido poner de manifiesto los principales ambientes geoquímicos de la región de la Sierra de Famatina y cuales son los elementos con mayor riesgo ambiental. La información disponible indica la necesidad de profundizar en el conocimiento de las áreas fuente de tales elementos, así como de los procesos biogeoquímicos implicados, a fin de definir sus efectos y, si fuera necesario, las medidas para reducir o resolver tales efectos.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el Acuerdo de Cooperación Bilateral entre el CONICET (Argentina) y el CSIC (España). Deseamos expresar nuestro agradecimiento asimismo a M. Cabañas y M. Castellano por la colaboración prestada en el trabajo analítico llevado a cabo en el

Laboratorio de ICP-MS del Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" del CSIC en Barcelona, España.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Webb J.S., 1964. Geochemistry and life. *New Scientist*, 23: 504-507.
- [2] Bowie S.H.U. y Thornton I. (Eds.), 1985. *Environmental geochemistry and health*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda. 140 pp.
- [3] Thornton I. y Howarth R.J. (Eds.), 1986. *Applied geochemistry in the 1980s*. Graham & Trotman, Londres, RU. 347 pp.
- [4] Thornton I., 1993. *Environmental geochemistry and health in the 1990s: a global perspective*. *Appl. Geochem.*, Suppl. 2: 203-210.
- [5] Sosic M.V., and Hernández P.R., 1962. La contaminación bórica en la red hidrográfica de los ríos Bonete y Bermejo. Informe Interno. Dirección de Minería e Hidrogeología de la Rioja.
- [6] Cresta de Suárez M.I. and Suárez M.T., 1970. Recursos hídricos. In: *Manual de historia y geografía de La Rioja*. Vol. 2, Geografía, 201-399. Compañía Editora Riojana. La Rioja.
- [7] Drever J., 1988. *The geochemistry of natural waters* (2ª Ed.). Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA. 437 pp.
- [8] Greger M. y Kautsky L., 1993. Use of macrophytes for mapping bioavailable heavy metals in shallow coastal areas, Stockholm, Sweden. *Appl. Geochem.*, Suppl. 2: 37-43.