



## CARACTERIZACIÓN Y EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA DE UN RÍO DE MONTAÑA ASOCIADO A EXPLOTACIÓN MINERA: ARROYO CAPILLITAS

### GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVOLUTION OF A MOUNTAIN RIVER ASSOCIATED TO MINING ACTIVITY: CAPILLITAS STREAM

Yaciuk, Pablo A.<sup>1</sup>; Lecomte, Karina L.<sup>1,2</sup>; Colombo, Fernando<sup>1,2</sup>; Echegoyen, Cecilia V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), UNC- CONICET,

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.

[pabloyaciuk@gmail.com](mailto:pabloyaciuk@gmail.com)

#### Resumen

El arroyo Capillitas (Catamarca) es un curso de montaña que atraviesa en su cuenca alta al distrito minero Capillitas, el cual es el yacimiento argentino más diverso en especies minerales y el principal productor de rodocrosita a nivel mundial. Con el objetivo de caracterizar y analizar la evolución hidroquímica del arroyo, se tomaron muestras de agua superficial en distintos sectores de la cuenca. Los resultados mostraron aguas cálcicas, dulces (conductividad eléctrica  $< 0,9$  mS/cm) y levemente alcalinas (pH medio = 7,6). A lo largo de su cuenca, este curso recibe el aporte de drenajes ácidos (pH de 2,5 a 4,8), los cuales modifican sus características geoquímicas, reduciendo significativamente su pH, aumentando los valores de Eh y generando cambios en la señal geoquímica disuelta.

**Palabras Clave:** Hidroquímica, Capillitas, Drenaje Ácido de Mina.

#### Introducción

La presencia de depósitos minerales dentro de una cuenca hídrica superficial genera que muchos metales, eventualmente radioactivos, sean liberados de los minerales hospedantes mediante procesos de meteorización. Particularmente, la explotación de yacimientos asociados a sulfuros tienen problemáticas adicionales, caracterizadas por la reducción del pH de las aguas y la movilización de metales tóxicos al medio acuoso, generando drenaje ácido de mina (DAM, por ej., Akcil y Koldas, 2006; Dold, 2014; Nordstrom *et al.*, 2015).

En este contexto, se realizó el estudio de las características geoquímicas de las aguas del arroyo Capillitas, provincia de Catamarca. La cuenca alta de este sistema se desarrolla parcialmente sobre el distrito minero de Capillitas, un yacimiento conformado por numerosas vetas de mineralización polimetálica (Cu, Pb y Zn, y cantidades menores de As, Sb, Au y Ag) (Márquez Zavallía, 1999, Putz *et al.*, 2009) encajonadas en el granito Capillitas (Rapela *et al.*, 1999) y rocas efusivas intermedias a ácidas del Complejo Volcánico Farallón Negro (Sasso 1997, Halter *et al.*, 2004). Durante su recorrido, este curso recibe el aporte de DAM generados en escombreras y en sectores de explotación (Figura 1), producto de la interacción con sulfuros de hierro (pirita, calcopirita, marcasita, pirrotina). Adicionalmente, diferentes óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y sulfatos de Fe fueron observados en sedimentos generados en los DAM.

#### Materiales y métodos

Se realizó un muestreo de aguas superficiales en las cuencas alta y media del arroyo Capillitas durante la estación húmeda (febrero 2018) según técnicas estandarizadas (Namiesnik y Szefer, 2009) y de cursos provenientes de escombreras y sectores en explotación (Arroyos Santa Rita, Gran Escombrera y Ortiz). Se obtuvo además una muestra de una vertiente ubicada dentro del socavón del Museo de la Mina, un túnel labrado en granito, cercano a la mina Santa Rita. De todas las muestras obtenidas, se determinaron *in situ* conductividad eléctrica, temperatura, pH, potencial redox (Eh) y alcalinidad cuando corresponde, siguiendo las pautas de Rice *et al.* (2012).

Las muestras fueron posteriormente filtradas con filtros de 0,22  $\mu$ m de tamaño de poro y almacenadas en recipientes de plástico. Los cationes mayoritarios disueltos fueron determinados mediante ICP-MS (ActLabs Laboratories, Canadá) en muestras acidificadas.

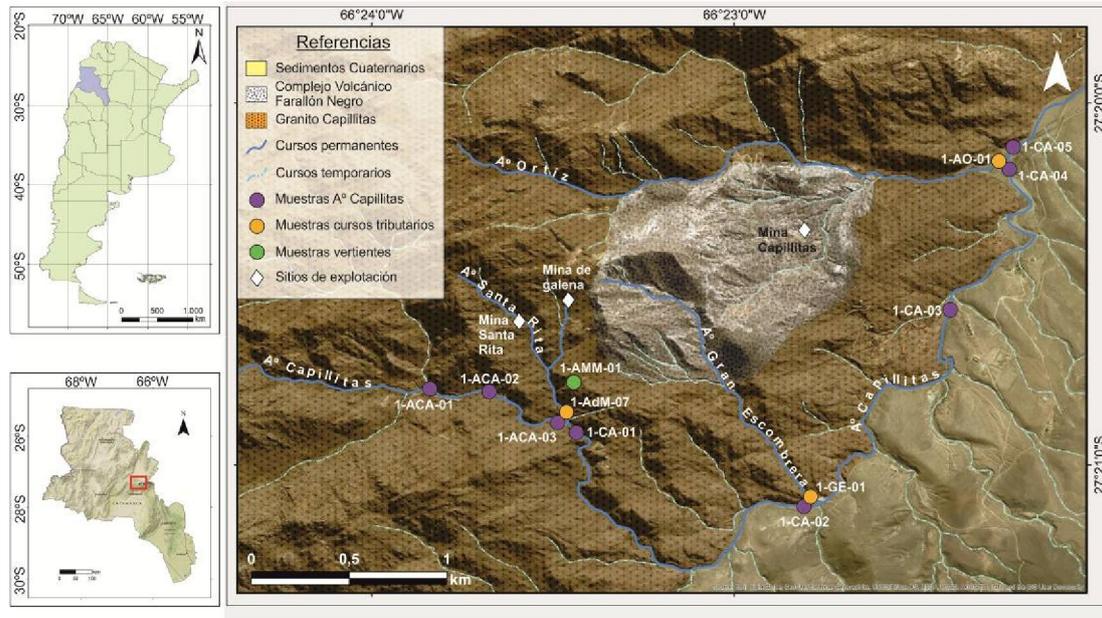


Figura 1. Ubicación del área de estudio y puntos de muestreo.

### Resultados

Las aguas del arroyo Capillitas son oxidantes (Eh entre 372 mV y 490 mV, media de 406 mV), ácidas a levemente alcalinas (pH entre 4,3 y 8,3, media de 7,6). En la cuenca alta se presentan los menores valores de conductividad eléctrica (0,6 mS/cm), mientras que aguas abajo éstos aumentan a 1,0 mS/cm. Por otro lado, los cursos tributarios provenientes de las zonas de mineralización y explotación minera, se caracterizan por su acidez (pH entre 2,5 y 4,8), mayor salinidad (conductividades eléctricas ~2 mS/cm) y valores de Eh promedio de 637mV. Particularmente, las aguas colectadas de la vertiente presentan valores distintivos: pH de 6,6, conductividad eléctrica de 1,1 mS/cm y Eh de 218 mV.

Respecto a su composición catiónica, todas las aguas muestreadas son del tipo cálcicas. En términos generales, las aguas del arroyo Capillitas se enriquecen en Ca y Na aguas abajo, mientras que las concentraciones de Mg y K se mantienen relativamente constantes. Por su parte, los cursos ácidos se caracterizan por valores elevados de Ca y Mg, y menores cantidades de Na, siendo K relativamente constante. En particular, las muestras del arroyo ubicadas aguas debajo de la desembocadura de los DAM (1-CA-01, 1-CA-03 y 1-CA-05) presentan un comportamiento intermedio entre ambos sistemas, siendo significativo el incremento en la concentración de Ca en la muestra 1-CA-05 (Figura 2).

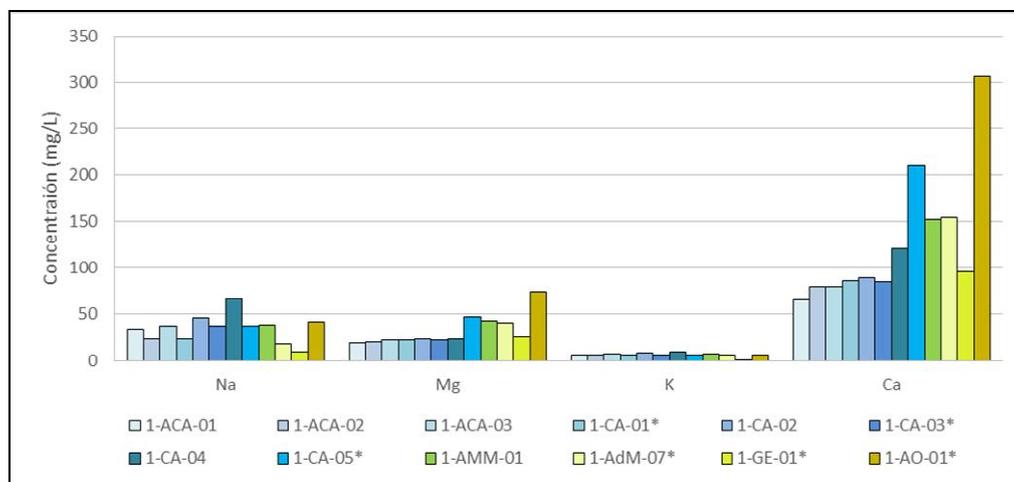


Figura 2. Abundancia de cationes mayoritarios en los sistemas muestreados

Con el fin de evaluar las condiciones ambientales del sistema analizado, los valores de pH y Eh se representaron en un gráfico de dispersión (Figura 3a). En esta figura se observa que la mayor parte de las muestras del arroyo Capillitas se ubican dentro del campo de valores típicos para aguas superficiales con influencia de la precipitación. La única excepción corresponde a la muestra 1-CA-05, la cual se ubica en un campo intermedio entre aguas meteóricas y aguas de oxidación de mina (DAM). Este comportamiento mixto se debe a la influencia del arroyo Ortiz, el cual presenta pH= 3,1 y Eh= 693 mV, y modifica las características geoquímicas del arroyo Capillitas. Tanto las aguas del arroyo Gran Escombrera como las del arroyo Ortiz muestran una clara afinidad con ambientes mineros de oxidación. Por otro lado, las aguas del arroyo Santa Rita antes de su unión con el arroyo Capillitas exhiben valores correspondientes a aguas mixtas, con influencia tanto de DAM como de aguas meteóricas. Esto se debe a que es un colector de varios cursos de agua de orden menor, provenientes tanto de minas de sulfuros (mina de galena), de minas de rodocrosita asociadas a sulfuros (mina Santa Rita) y de vertientes subterráneas (Museo de la Mina), resultando en una mezcla entre todos estos sistemas. Por último, la muestra de vertiente obtenida dentro del socavón minero se ubica en el campo de las aguas subterráneas, caracterizadas por potenciales de oxidación más bajos que los sistemas anteriormente mencionados.

Los valores de Eh-pH también son útiles para determinar los rangos de estabilidad de ciertas fases minerales bajo determinadas condiciones del sistema hídrico. En este caso, se tienen en cuenta los rangos de formación de algunos sulfatos y oxi-hidróxidos de hierro (ocres), los cuales son minerales comunes encontrados en DAM. Los resultados de la Figura 3b muestran mayor estabilidad de jarosita, schwertmannita y goethita en los cursos ácidos y mixtos, mientras que en el resto de las aguas del arroyo Capillitas y la muestra de vertiente, ferrihidrita sería el mineral más estable. Si bien estos resultados parecen coincidir con la mineralogía preliminar relevada en la cuenca, su presencia deberá ser confirmada en investigaciones posteriores.

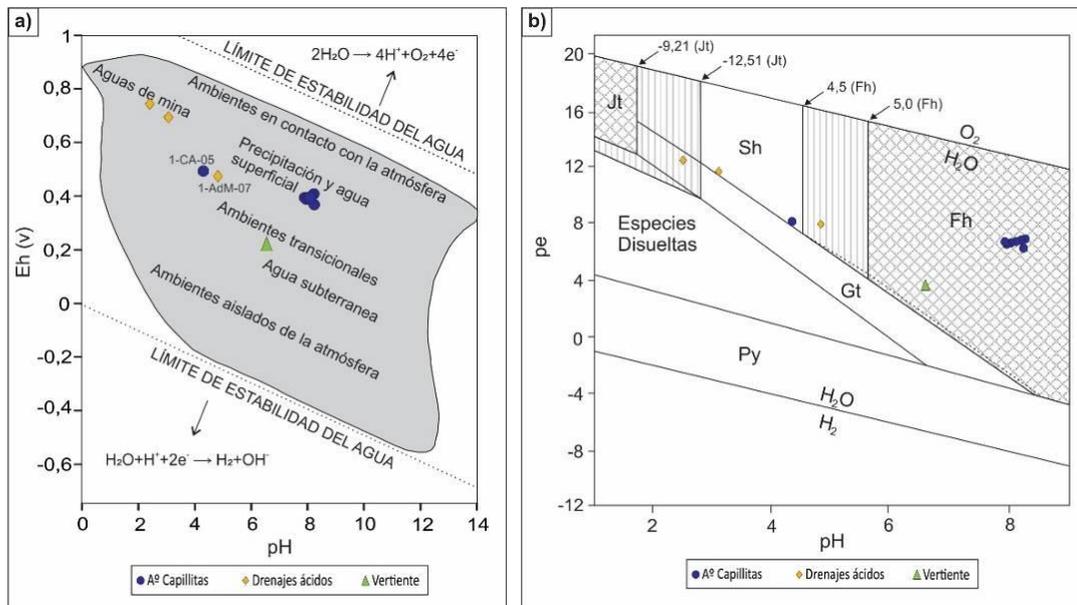


Figura 3. **a)** Campos de estabilidad de diferentes ambientes naturales (Modificado de Becking *et al.*, 1960). **b)** Diagrama pe-pH para minerales de Fe-S-K-O-H, donde: pe= (Eh mV/59,2), Py=pirita, Gt= goethita, Fh=ferrihidrita, Sh=schwertmannita, Jt=jarosita. (Modificado de Bigham *et al.*, 1996).

### Conclusiones

Los valores elevados de pH y moderados de Eh, sugieren que las aguas de cuenca alta del arroyo Capillitas están relacionadas con aguas meteóricas, indicando a la lluvia como principal entrada de agua al sistema. Por su parte, los valores bajos pH y altos de Eh de los cursos provenientes de escombreras y sitios de explotación confirman la presencia de drenaje ácido de mina en la región.



Estos cursos ácidos influyen en el arroyo Capillitas, dando como resultado aguas mixtas, las cuales incorporarían dentro de su composición química elementos característicos de los sitios de explotación. Dentro de los cambios identificados, toman importancia la reducción del pH, el aumento de Eh y de los solutos disueltos, en particular el Ca y Mg.

Por último, las aguas muestreadas de la vertiente ubicada en el Museo de la Mina, presentan características particulares, diferentes al resto de los sistemas. Estas aguas fueron asociadas a un sistema subterráneo, caracterizadas por valores de pH intermedios y bajos valores de Eh.

### Bibliografía

- Akcil, A. y Koldas, S.**, 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of cleaner production*. 14:1139-1145.
- Becking, L.G.M, Kaplan, I.R y Moore, D.**, 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*. 68 (3):243-284.
- Bigham, J.M, Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. y Wolf, M.**, 1996. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(12):2111-2121.
- Dold, B.**, 2014. Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. *Minerals*. 4:621-641.
- Gray, N.F.**, 1997. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environmental Geology*, 30(1-2), 62–71.
- Halter, W.E, Bain, N., Becker, K., Heinrich, C.A., Landtwing, M., VonQuadt, A., Clark, A.H., Sasso, A.M., Bissig, T. y Tosdal, R.M.**, 2004. From andesitic volcanism to the formation of a porphyry Cu-Au mineralizing magma chamber: the Farallón Negro Volcanic Complex, northwestern Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 136:1-30.
- Márquez Zavalía, M.F.**, 1999. El yacimiento Capillitas, Catamarca. En: Zappettini, E.O. (Ed.) *Recursos Minerales de la República Argentina*. Secretaría de Geología y Minería, SEGEMAR, Anales 35: 1643-1652, Buenos Aires.
- Namiesnik, J. y Szefer, P.**, 2009. *Analytical measurements in aquatic environments*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 506 p. Florida.
- Nordstrom, K.D., Blowes, D.W. y Ptacek, C.J.**, 2015. Hydrogeochemistry and Microbiology of Mine Drainage: An Update. *Applied Geochemistry*. 57:3-16.
- Putz, H., Paar, W.H. y Topa, D.**, 2009. A contribution to the knowledge of the mineralization at Mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 64: 514-524.
- Rapela, C.W., Pankhurst, R.J., Dahlquist, J. y Fanning, C.M.**, 1999. U-Pb SHRIMP ages of Famatinian Granites: New constraints on the timing, origin and tectonic setting of I- and S-type magmas in an ensialic arc. II South American Symposium on Isotope Geology (IISAGI). Actas I: 264-267, Carlos Paz.
- Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton A.D. y Clesceri, L.**, 2012. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22<sup>nd</sup> Edition. American Water Works Assn, 1496 pp, Denver.
- Sasso, A.M.**, 1997. Geological evolution and metallogenic relationships of the Farallón Negro Volcanic Complex, NW Argentina. Tesis doctoral (inérita), 841 pp, Ontario.