

INFLUENCIA DEL PASIVO AMBIENTAL MINERO LA CONCORDIA EN LA CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO SAN ANTONIO, PUNA DE SALTA, ARGENTINA

Alicia Kirschbaum¹, Marcelo Arnosio², Sergio Ribeiro Guevara³

¹ CONICET. Instituto de Bio y Geociencias (IBIGEO), Museo de Ciencias Naturales – Universidad Nacional de Salta - Mendoza 2 – 4400 Salta. TE/Fax: (0387)4318086, alikir@unsa.edu.ar

² Instituto Geonorte, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150 – CP 4400 -Salta. marnosio@unsa.edu.ar

³ Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica, Centro Atómico Bariloche, CNEA. Av. Bustillo 9500 (8400) San Carlos de Bariloche. ribeiro@cab.cnea.gov.ar

Palabras clave: metales pesados, drenaje ácido, pasivos mineros, mina La Concordia, Puna

RESUMEN

Se realiza la caracterización geoquímica de sedimentos fluviales de un área de la Puna argentina afectada por pasivos mineros, para determinar la influencia de los mismos en la red de drenaje. Mina La Concordia es una mina abandonada de metales base. Los sedimentos fluviales de la región poseen un elevado *back ground* natural en Cr, Mn, Co y Fe, al que se suma el aporte antrópico del pasivo ambiental minero La Concordia. Este constituye una fuente de As, Zn, Sb, Cu y Ag que influencia la composición química de los sedimentos del arroyo Concordia. Cu y Ag quedan retenidos en los diques de colas como minerales secundarios. Las lluvias de verano arrastran los metales pesados a la cuenca del río San Antonio. El proceso es catalizado por el drenaje ácido de mina.

INTRODUCCIÓN

En numerosas minas, generalmente abandonadas, el manejo inadecuado de los residuos y/o de las labores mineras genera drenaje ácido de mina, uno de los problemas más importantes vinculados a la actividad minera. Este proceso libera elementos que son potencialmente tóxicos (As, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn, Ag, Sb, Co, etc.) para la salud humana y los ecosistemas. Simultáneamente se producen reacciones y formación de minerales secundarios que retienen e inmovilizan una parte de estos elementos.

Los procesos de generación de drenaje ácido están vinculados a elevadas concentraciones de iones Fe^{2+} disueltos en agua. Estos iones se liberan por oxidación de pirita (FeS_2), en ambientes ricos en oxígeno y con presencia de agua. En un segundo paso se oxidan a Fe^{3+} y luego precipitan como hidróxido férrico; esta última reacción produce H^+ , responsables del drenaje ácido. Los bajos valores de pH favorecen la permanencia de metales pesados como fases solubles y la desorción de los mismos de superficies sólidas, produciendo contaminación del agua. Cuando ocurren reacciones de neutralización, con aumento de pH, se constata la disminución en la concentración de metales disueltos. (Blowes *et al.*, 2005).

En el noroeste argentino existen diversos pasivos mineros como Mina La Poma y La Concordia, localizadas en la provincia de Salta y mina Pan de Azúcar, en la provincia de Jujuy (Fig. 1), entre otras, bajo la forma de antiguas explotaciones mineras de metales base (Pb, Ag, Zn), hoy abandonadas, cuyo riesgo ambiental es necesario evaluar. En los ejemplos citados, el material eliminado luego del proceso de beneficio no fue almacenado teniendo en cuenta el riesgo ambiental que genera y se constituyen en fuentes antrópicas de metales pesados, que impactan significativamente en la concentración de éstos en los sedimentos fluviales de la región.

Trabajos previos señalan la presencia de arsénico en aguas (Rey de Sastre *et al.*, 1985) y su efecto nocivo en la salud de la población de San Antonio de Los Cobres (Concha Quezada, 2001).

El objetivo de este estudio es la caracterización geoquímica de sedimentos fluviales de un área de la Puna argentina afectada por pasivos mineros, para determinar la influencia de los mismos en la red de drenaje. Se pretende con este trabajo aportar información necesaria para encarar futuras tareas de remediación en el área de estudio.

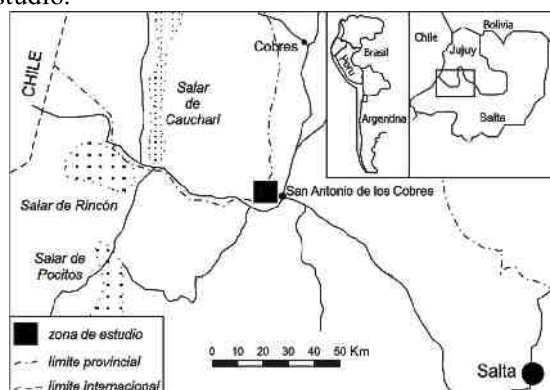


Fig. 1. Croquis de ubicación

MARCO GEOLOGICO Y CARACTERÍSTICAS DE LA MINA

La mina La Concordia forma parte del distrito minero La Concordia y se ubica en el ámbito de la Puna salteña (Fig. 2). Las principales unidades litoestratigráficas de la región son sedimentitas marinas en facies de esquistos verdes, correspondientes a la Formación Puncoviscana y areniscas blanquecinas estratificadas, asignadas al grupo Mesón -de edad cámbrica- que afloran al este de la mina. Al sur, afloran areniscas y lutitas con intercalaciones de rocas volcánicas ácidas, correspondientes a la Formación Parcha, de edad ordovícica. El Complejo Eruptivo Oire, formado por intrusivos porfíricos granodioríticos de edad ordovícica, aflora en el sector occidental. El subgrupo Pírgua, relacionado al rift cretácico y compuesto por conglomerados con intercalaciones de areniscas y fangolitas, constituye la roca de caja de la mineralización. Domos e ignimbritas de edad miocena media a superior, agrupados en la Formación Rumibola, representan el magmatismo al cual se vincula la mineralización. Finalmente, sedimentos coluviales y aluviales de edad cuaternaria forman el sustrato sobre el cual se depositaron los residuos de la actividad minera (escombreras y diques de colas). El domo de Concordia está ubicado en una zona de falla originalmente vinculada con el desarrollo del rift cretácico e invertida durante el acortamiento cenozoico. La actividad recurrente de esta zona de falla favoreció la circulación de los fluidos mineralizantes.

La mineralización está genéticamente vinculada a la Dacita Concordia y se presenta en vetas verticales emplazadas principalmente en los conglomerados del Subgrupo Pírgua (Argañaraz *et al.*, 1982). La paragénesis está representada por tetraedrita ($(\text{Cu}, \text{Ag})_3 \text{SbS}_3$), galena (PbS), blenda (ZnS), pirita (FeS_2) y calcopirita (CuFeS_2). También se observa bournonita (PbCuSbS_3), arsenopirita (FeAsS), pirargirita $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ y jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) como accesorios. Los minerales de origen supergénico son melanterita, yeso, cerusita, covelina, anglesita (Argañaraz *et al.*, 1982).

La explotación comenzó en el año 1900, destacándose en 1905 la apertura de un pique principal (pique Candelaria) de 140 m de profundidad y 1200 m de galerías; en 1914 se paralizó la actividad. En este período se construyó una planta de molienda primaria en el área de la mina y una planta de concentración por métodos gravimétricos a 10 km de la mina. En el año 1976 se retomó la explotación y se construyó una planta de beneficio por flotación con una capacidad máxima de molienda de 100 tn/día. En el año 1986 se paralizaron definitivamente las actividades de explotación y producción, lo cual produjo al interrumpirse el bombeo del agua subterránea, la inundación de las labores (Argañaraz *et al.*, 1982).

A partir de un socavón de la mina nace el arroyo Concordia que desemboca, luego de un recorrido de 14 km, en el río San Antonio de Los Cobres (SA) (Fig. 2). En un tramo se infiltra y 3 km antes de desembocar en el río SA recibe las aguas provenientes de las termas de Pompeya, un sistema geotermal que aporta concentraciones significativas de As, B y F (Pesce y Miranda, 2003). El río SA atraviesa luego

el pueblo de San Antonio de Los Cobres y finalmente desemboca en la cuenca centripeta de las Salinas Grandes.

En cuanto a los materiales generados por la actividad minera, se destaca una escombrera y diques de colas depositados hacia el sur de la mina, lo cuales han sido disectados y parcialmente removidos y redepositados aguas abajo por el arroyo Concordia (Fig. 3).

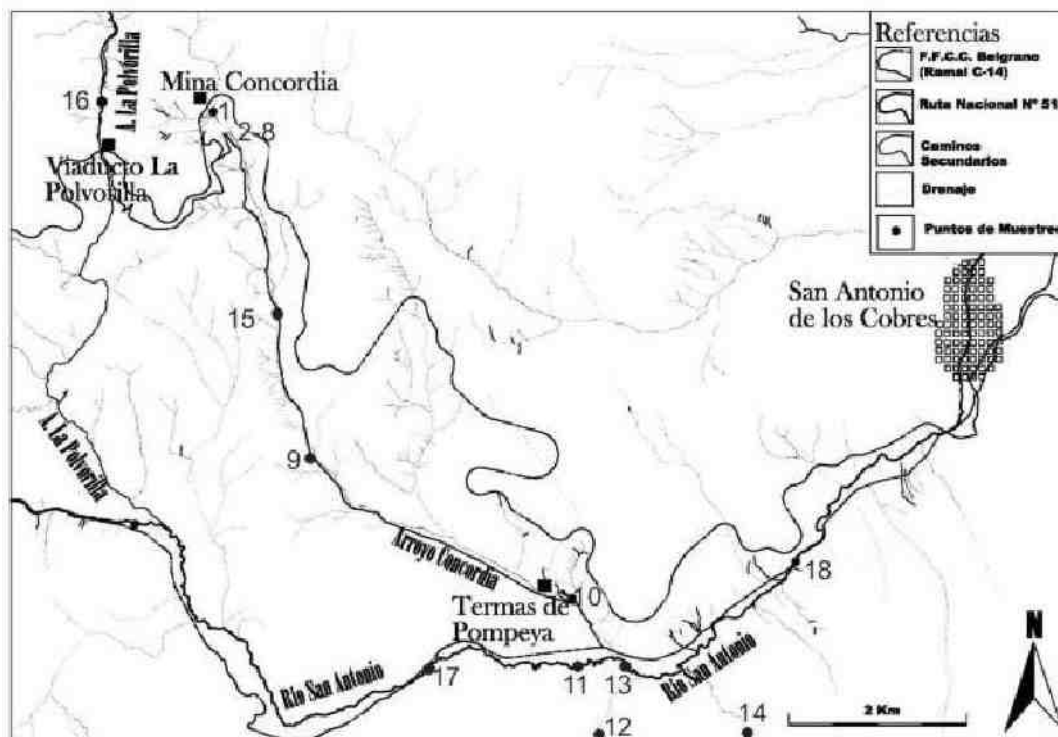


Fig. 2. Red de drenaje y ubicación de los puntos de muestreo de sedimentos fluviales: 1: Escombrera, 2-8: diques de colas, 9: A. Concordia, 10: A. Concordia en Termas de Pompeya, 11: río San Antonio antes de la confluencia con A. Concordia, 12: A. Potrerillo, 13: río San Antonio luego de la confluencia del A. Concordia, 14: A. Organullo, 15: A. Concordia, 16: A. La Polvorilla, 17: río San Antonio (en proximidades del volcán Negro de los Chorrillos), 18: río San Antonio.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron muestras de agua del arroyo Concordia con el objetivo de determinar la influencia del drenaje ácido de mina en la química de las aguas superficiales y también de arroyos próximos a la zona que no son influenciados por la mina, para medir el nivel de base de la región (Fig. 2) (Kirschbaum *et al*, 2007). Se tomaron simultáneamente muestras representativas de los sedimentos fluviales, las escombreras y los diques de colas, con el propósito de definir la concentración de metales pesados en la fase sólida. Se reconocieron diferentes niveles en los diques de colas, de granulometría y/o color particulares, que fueron considerados para el muestreo.

La composición elemental de las muestras fue determinada utilizando Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI). Las muestras se irradiaron en el reactor nuclear de investigación RA-6, del Centro Atómico Bariloche. Las masas analizadas variaron entre 100 y 150 mg. Se efectuaron 2 irradiaciones a cada una de las muestras. Luego de la irradiación las muestras se trasvasaron a recipientes no irradiados, tomándose tres espectros en cada caso con tiempos de decaimiento adecuados. En las mediciones se utilizó un detector HPGe coaxial y un analizador multicanal de 4096 canales, analizándose los espectros con el programa GAMANAL incluido en el paquete GANAAS desarrollado por el OIEA (Organismo Internacional de Energía Atómica). Las concentraciones elementales se obtuvieron utilizando

el método paramétrico absoluto. Se efectuaron correcciones por interferencias espectrales, con especial atención en los productos de activación del Sb dado los contenidos inusualmente altos de este elemento en las muestras analizadas. También se efectuaron correcciones por aportes de productos de fisión del ^{235}U y de la reacción $^{58}\text{Fe}(n,\alpha)^{55}\text{Cr}$. Se irradiaron los materiales de contenidos elementales certificados IAEA SL-1 Lake Sediment, y IAEA 405 Estuarine Sediment, como control de calidad analítico; los resultados mostraron muy buen acuerdo con los valores certificados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se presentan en este trabajo corresponden al muestreo realizado en setiembre de 2006, durante la estación seca.

La escombrera y diques de colas de la mina La Concordia muestran elevados tenores en Ag, Sb, As, Cu y Zn (Fig. 4e, f). El arroyo Concordia disecta los diques de colas y arrastra sedimentos en época de lluvias, con el consiguiente aporte de éstos a la red de drenaje. En la estación seca, los sedimentos muestreados sobre el arroyo Concordia aguas debajo de la mina están enriquecidos en estos elementos, respecto de los arroyos tomados como referencia en la región (Fig. 4e, f).



Fig. 3. Diques de colas del pasivo ambiental minero La Concordia disectados por el arroyo homónimo.

Las altas concentraciones de As que libera la mina -cuya posible fuente está relacionada a la presencia de arsenopirita- quedan retenidas en los sedimentos fluviales y en los diques de colas. En condiciones oxidantes y pH ácido el As forma iones H_2AsO_4^- (Kartinen *et al.*, 1995) que se adsorben a los hidróxidos de Fe (III) y Mn (IV). Este proceso se constata en este caso, donde la elevada concentración de As de la muestra de agua que sale de la mina disminuye rápidamente al atravesar los diques de colas (Kirschbaum *et al.*, 2007), mientras que los máximos contenidos de As de los sedimentos están en la escombrera y diques de colas (Fig. 4e). Williams (2001) analizó 34 minas, con diferentes tipologías y en diferentes condiciones climáticas; de este estudio se desprende que la arsenopirita (FeAsS) es la principal fuente de As relacionada a estos ambientes y afirma que la oxidación *in situ* de este mineral produce $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poco soluble, lo que limita la movilidad y ecotoxicidad del arsénico. En nuestro caso, aún no poseemos determinaciones mineralógicas, por lo que suponemos que el As puede estar adsorbido a los hidróxidos o formando scorodita.

El drenaje ácido de mina, constatado en la bocamina de mina La Concordia, con $\text{pH}=3-4$, solubiliza los metales pesados, que se incorporan como iones disueltos a las aguas del arroyo Concordia. Simultáneamente ocurre un proceso de remediación natural parcial, con oxidación de sulfuros y arseniuros

y precipitación de sales, que quedan retenidas en los diques de colas. En nuestro caso (Fig. 4e, f), las altas

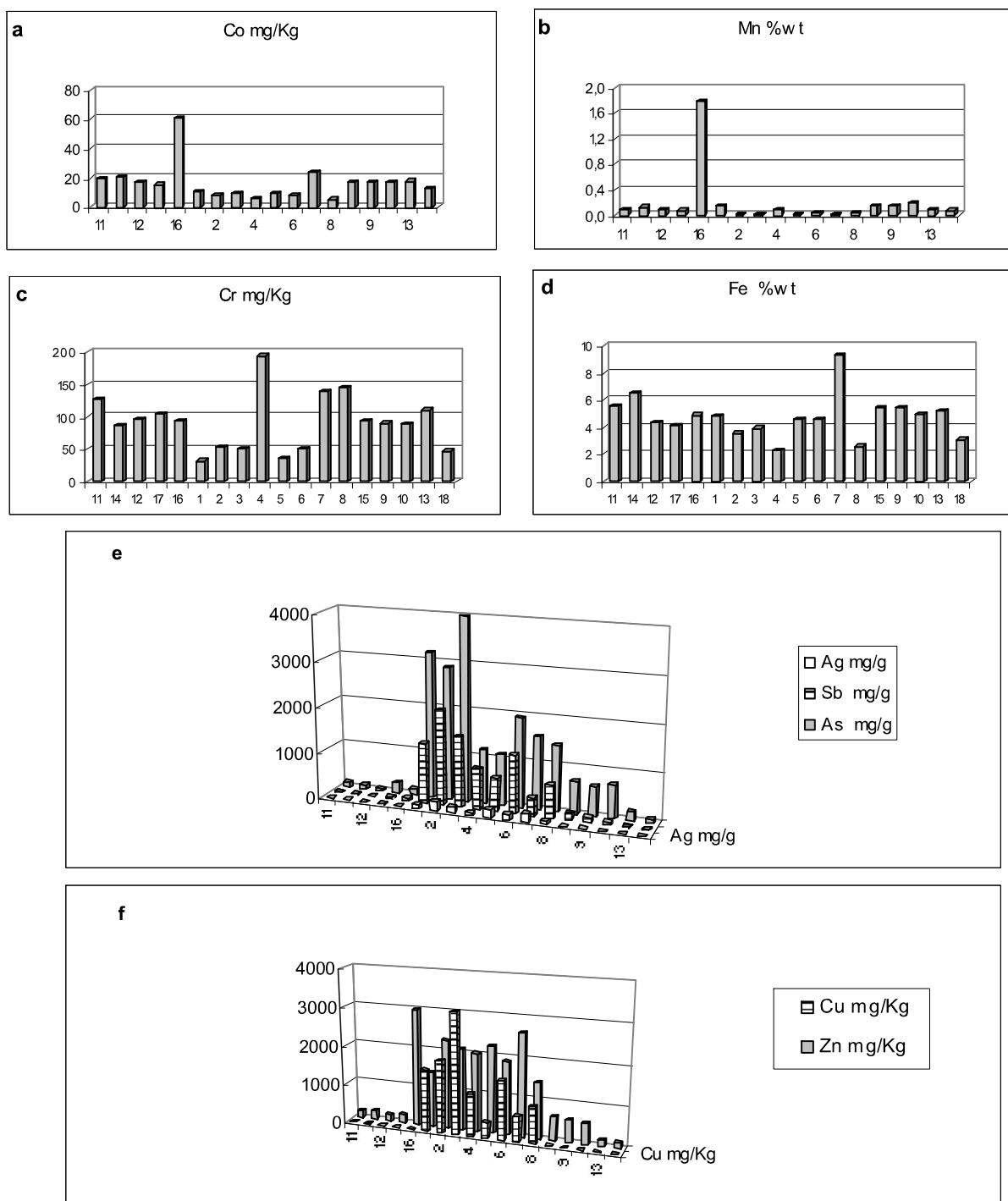


Fig. 4. Concentración de metales pesados en sedimentos fluviales. Muestras como en Fig 2. Muestras 11, 14, 12, 17, 16: arroyos sin influencia de la mina; muestras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8: escombrera y diques de colas de mina La Concordia; muestras 15, 9, 10: A. Concordia; muestras 13, 18: Río San Antonio, luego de la confluencia del A. Concordia. Nótese en Fig. 4 e y f el incremento de Sb, As y Zn del A. Concordia respecto de los arroyos sin influencia de la mina.

concentraciones de Ag y Cu de los diques de colas (muestras 2-8) disminuyen drásticamente aguas abajo del A. Concordia (muestras 15, 9 y 10).

El arroyo La Polvorilla (M-16) recibe el aporte de material del flanco occidental del domo dacítico Concordia, el cual posee zonas mineralizadas como Mina Polvorilla y Matilde. Los sedimentos de este arroyo poseen las máximas concentraciones en Co, Mn y Zn, probablemente vinculadas al aporte de estas zonas mineralizadas (Fig. 4a,b,f).

Los sedimentos fluviales de la región poseen un elevado *back ground* en algunos metales pesados, como Fe, Mn, Cr y Co (Fig. 4 a,b,c,d). El Mn está vinculado a las zonas termales, en las cuales cristaliza como psilomelano; en alguna de ellas, como las Termas de Antuco, Salta, este elemento alcanza concentraciones económicamente explotables. El Cr, Co y Fe podría vincularse a los basaltos aflorantes en la región, como los originados en el volcán Negro de los Chorrillos.

CONCLUSION

Los datos que aporta este trabajo muestran que los sedimentos fluviales de la región estudiada poseen un elevado *back ground* en Cr, Mn, Co y Fe, vinculado a la composición química de las rocas aflorantes y al aporte de fluidos epitermales mineralizantes, al que se suma el aporte antrópico del pasivo ambiental minero La Concordia. Este pasivo constituye una fuente de As, Zn, Sb, Cu y Ag que influencia la composición química de los sedimentos del arroyo Concordia durante la estación seca. Cu y Ag quedan retenidos en los diques de colas como minerales secundarios, aún no determinados. Como el arroyo disecta los diques de colas de la mina, es esperable que las lluvias de verano arrastren los metales pesados a la cuenca del río San Antonio (este trabajo se encuentra en desarrollo). El proceso es catalizado por el drenaje ácido de mina, que solubiliza los metales pesados y los incorpora a las aguas superficiales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado con los proyectos CIUNSA 1586-1674, PIP 5255 y PICTO 36673.

REFERENCIAS

- Argañaraz R. A., Manzini J. E., Sureda R. A., 1982. El Yacimiento La Concordia (Ag-Pb) en la provincia de Salta, Argentina: un proyecto privado de rehabilitación y explotación minera. Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Argentina, Actas V, p. 61-98.
- Blowes D. W., Ptacek C.J., Tambor J. L., Weisener C. G., 2005. The Geochemistry of Acid Mine Drainage, pp. 149-204. In Environmental Geochemistry, (ed. B.S. Lollar). Vol. 9 Treatise on Geochemistry, (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian). Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 630.
- Coggans, C. J., 1992. Hydrogeology and geochemistry of the Inco Ltd. Copper Cliff, Ontario, mine tailings impoundments. MSc Thesis, University of Waterloo. (Inéd.).
- Concha Quezada G., 2001. Metabolism of inorganic arsenic and biomarkers of exposure. Doctoral Thesis, Institute of Environmental Medicine Karolinska Institutet, Stockholm, p. 56. (Inéd.).
- Kartinen, E.O. Jr., Martin C.J., 1995. An overview of arsenic removal processes. Desalination 103, p. 79-88.
- Kirschbaum, A., Arnosio, M., Menegatti, N., Ribeiro Guevara, S., 2007. Drenaje ácido de Mina La Concordia como fuente de contaminación del río San Antonio, Puna de Salta, Argentina. V Congreso Hidrogeológico Argentino, II Taller sobre Arsénico en Aguas: hacia una integración de las investigaciones. G. Galindo y H. Nicolli, compiladores, ISBN: 978-987-23936-4-9, p. 53-59.
- Pesce A.H., Miranda F., 2003. Catálogo de Manifestaciones Termales de la República Argentina. Volumen I – Región Noroeste. Anales 36 SEGEMAR, Buenos Aires. ISSN 1666-3462. (CD).
- Rey de Sastre M.S., Salmoral de Wilde G., Varillas A., Courtade T., Aguilera N., 1985. Estudio cuantitativo de arsénico en las aguas de la provincia de Salta. Universidad Nacional de Salta, Consejo de Investigación, Informe. (Inéd.).
- Williams, M., 2001. Arsenic and mine waters: an international study. Environmental Geology 40, p. 267-278.