

Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: II. El río Los Reartes, sierra de Comenchingones, provincia de Córdoba

Andrea I. PASQUINI¹, Karina L. LECOMTE^{1,2} y Pedro J. DEPETRIS^{1,2}

¹Centro de Investigaciones Geoquímicas y de Procesos de la Superficie (CIGES), Universidad Nacional de Córdoba.

Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016GCA, Córdoba. E-mail: apasquini@com.uncor.edu

²CONICET.

RESUMEN. Se analiza la hidrogeoquímica de la cuenca del río Los Reartes, un típico sistema hídrico montañoso de las Sierras Pampeanas de Córdoba. La litología dominante está representada por rocas graníticas y gnéisicas del basamento. La altitud máxima es de 2.400 m s.n.m. y la mínima de 670 m s.n.m. Las pendientes decrecen desde el 20% en las nacientes hasta inferiores al 6% en las áreas bajas. El clima es semiárido con una concentración estival de las precipitaciones. El pH de las aguas varía de 6,9 a 9,1 y los sólidos totales disueltos (STD) oscilan entre 31 y 114 mg/l. La composición mayoritaria está caracterizada por $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$. El pH, los STD y la alcalinidad aumentan aguas abajo, las aguas evolucionan de bicarbonatadas sódico-potásicas a cálcicas. Los elementos traza disueltos tienen concentraciones de 10^{-3} a 10^{-7} veces la corteza continental superior. Los más solubles (Ca, Na, K, Mg, Ba, Sr) presentan las mayores concentraciones disueltas, mientras los más inmóviles exhiben las más bajas. Los elementos de tierras raras (ETR) exhiben concentraciones disueltas extremadamente bajas (ΣETR de 30 a 319 ng/l), controladas principalmente por el pH y por procesos de adsorción. La distribución anual irregular de las precipitaciones ejerce un control estacional sobre las concentraciones. La química de estas aguas evidencia un control climático y litológico. La condición climática semiárida determina una incipiente alteración química de los silicatos y la litología constituye el factor determinante que imprime una señal química común a las aguas de la región.

Palabras clave: Hidrogeoquímica, Ríos de montaña, Sierras Pampeanas, Tierras raras

ABSTRACT. *Geochemistry of mountain rivers in the Sierras Pampeanas: II. Los Reartes River, Sierra de Comenchingones, Province of Córdoba.* We analyzed the hydrogeochemistry of Río Los Reartes, a typical high-altitude, mountainous drainage basin in the Sierras Pampeanas of Córdoba, Argentina. The dominant rocks in the area are granites and gneisses of the crystalline basement. Maximum and minimum altitudes are 2,400 m, and 670 m above sea level, respectively. The slopes decrease from 20% in the headwaters down to 6% at the outfall. Climate is high-altitude semiarid with most of the rainfall concentrated during the southern summer. The water pH oscillates between 6.9 and 9.1 and most total dissolved solids (TDS) determinations are in the 31 – 114 mg/l range. The preponderant chemical composition is characterised by $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$, and by $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$. TDS, pH, with an alkalinity increase downstream, evolving from $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ type to $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ type. Dissolved trace elements reach concentrations of 10^{-3} to 10^{-7} times lower than those in the upper continental crust. The more soluble elements (Ca, Na, K, Mg, Ba, Sr) exhibit the highest concentrations, whereas the less mobile are the least concentrated. As a result of pH and adsorption processes, rare earth elements (REE) show extremely low concentrations in the dissolved phases (ΣREE between 30 and 319 ng/l). The irregular distribution of rainfall exerts a seasonal control over REE concentrations; moreover, the chemistry of these waters reflects the joint control of rocks and climate. The prevailing semiarid conditions determine an incipient alteration in the silicates and the nature of the dominant rocks in the drainage govern a common chemical signature in the waters of the region.

Key words: Hydrochemistry, Mountain rivers, Sierras Pampeanas, Rare-earth elements

Introducción

La hidroquímica de las aguas naturales está controlada por diversos factores como la geología de la cuenca de escurrimiento, su condición climática, los procesos biológicos y la influencia antrópica. En este sentido los ríos de montaña revisten características singulares por cuanto exhiben la impronta geoquímica propia de las precipitaciones

atmosféricas y de la disolución incipiente de los minerales que integran la litología dominante en la cuenca (Drever 1997). La importancia creciente que ha recibido en los últimos años el estudio de los sistemas de montaña ha quedado plasmada en una propuesta del *International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP)* denominada *Mountain Research Initiative (MRI)* que contempla el programa *Global Change and Mountain Regions* (Becker

y Bugmann, 2001). Este programa comprende el desarrollo de proyectos de investigación dirigidos al estudio de la dinámica de los sistemas de montaña y su impacto sobre el cambio global. Las regiones montañosas, como consecuencia de su fuerte gradiente altitudinal, ofrecen un escenario único para detectar y analizar fenómenos y procesos de cambio global, debido a que las condiciones climáticas, hidrológicas y ecológicas manifiestan cambios significativos en relativamente cortas distancias. Además, la influencia decisiva de la dinámica de las regiones montañosas sobre las tierras bajas es particularmente importante en aspectos prácticos, por cuanto las regiones altas proporcionan algunos bienes y servicios estratégicos a las tierras bajas, tanto en el contexto urbano como rural, por ejemplo, el suministro de agua.

El presente trabajo forma parte de una investigación, que abarca la totalidad de las Sierras Pampeanas, enmarcada dentro del programa *Mountain Research Initiative* y dirigida a analizar la naturaleza de la señal geoquímica del agua, su relación con las variables de control y el eventual impacto del cambio climático global sobre estos sistemas de montaña. Dentro de este marco general, en un estudio previo (Pasquini *et al.* 2002), se analizó la química de aguas de vertientes y arroyos de altura del batolito de Achala, en las sierras Grandes de Córdoba. En este trabajo, se examina la hidroquímica de una cuenca hídrica de la sierra de Comenchingones, el río Los Reartes, que por sus particularidades topográficas e hidrológicas caracteriza una típica cuenca de montaña y es representativa de las condiciones geológicas y climáticas de las sierras de Córdoba.

A través de esta investigación se intenta además, realizar un aporte más al actual debate en ciencias de la Tierra acerca de la importancia de la disolución de silicatos y de la meteorización química de las rocas expuestas, como un efectivo mecanismo de secuestro del CO₂ atmosférico y su influencia sobre los cambios climáticos acaecidos desde el Cenozoico (Ruddiman 1997).

Características generales de la cuenca

La cuenca hídrica del río Los Reartes se extiende entre los 64°33'02" y 64°56'O y los 31°52'42" y 31°59'58" S (Fig. 1); tiene una superficie de 248 km² y 56 km de longitud del cauce principal. La altitud máxima es de 2.400 m s.n.m. y la mínima de 670 m s.n.m.; las pendientes medias decrecen progresivamente, con valores del 20% en las nacientes hasta inferiores al 6% en las áreas bajas. El río Los Reartes es el más caudaloso de la sub-cuenca hidrográfica de Los Molinos, originada en el embalse homónimo y perteneciente a la cuenca del río Xanaes. El caudal medio se estima en 3 m³/seg. Según datos suministrados por la Dirección Provincial de Agua y Saneamiento de la provincia de Córdoba (DIPAS), los caudales máximos modelados sobre la línea de ribera alcanzan los 450 m³/seg.

Geológicamente la región está caracterizada por la presencia de dos litologías dominantes: granitoides del batolito de Achala en la cuenca alta y rocas del basamen-

to polimetamórfico en el resto de la cuenca (Fig. 1). El batolito de Achala constituye un cuerpo postectónico, calcoalcalino peraluminoso, compuesto principalmente de facies graníticas biotíticas y biotítico-muscovíticas (Rapela 1982). Los minerales principales son cuarzo, microclino, plagioclasa (An 2-22), muscovita y biotita, mientras los accesorios más comunes son fluorapatita, circón, magnetita-ilmenita, clorita, rutilo, caolinita y minerales de uranio (Lira y Kirschbaum 1990). Según Demange *et al.* (1993, 1996), los granitoides en esta región corresponden a las series Cumbrecita y Champaquí del batolito de Achala. La serie Champaquí comprende granitos de dos micas de grano medio y granitos muscovíticos. La serie Cumbrecita incluye tonalitas, granitos porfíricos de grano medio y grueso, y granitos de grano medio con biotita y muscovita. Las rocas del complejo metamórfico en esta región (Fig. 1), están representadas por gneis cordierítico y gneis biotítico-granatífero (Guereschi y Baldo 1993). El primero aflora en el sector de la cuenca media limitando hacia el oeste con los granitoides de Achala. Presenta variaciones mineralógicas y texturales que le otorgan características heterogéneas. Está compuesto por cuarzo, plagioclasa, biotita, feldespato potásico, granate, cordierita y sillimanita, y en menor proporción, circón, opacos, apatita, rutilo y turmalina. Bonalumi *et al.* (1999) denominaron a estas rocas Anatexita Atos Pampa. El gneis biotítico-granatífero domina en la cuenca baja, es una roca de grano medio a fino con foliación y bandeado. Las bandas finas están constituidas por cuarzo, plagioclasa, biotita, granate y sillimanita y las de grano medio están compuestas por cuarzo, plagioclasa y granate. Bonalumi *et al.* (1999), quienes denominaron a estas rocas como Gneis Sierra Chica, señalaron además la presencia de escaso feldespato potásico, muscovita, opacos y apatita. La cubierta sedimentaria está representada por depósitos fluviales y loésicos que afloran en el sector sur y este de la cuenca, en la región de Atos Pampa y Villa Los Reartes (Fig. 1).

La región se caracteriza por un clima de altura, con bajas temperaturas, precipitaciones irregulares concentradas en una sola estación y nevadas ocasionales en el período invernal. La temperatura media anual es de 16°C, disminuyendo a 10°C a partir de los 2.000 m s.n.m., con mínimas medias de 9°C y 5°C respectivamente (Capitanelli 1979). Las precipitaciones medias anuales son cercanas a 1.000 mm en las nacientes, disminuyendo hacia el este a 750 mm. A partir de datos pluviométricos (suministrados por DIPAS) de dos estaciones, ubicadas en la cuenca alta (Villa Alpina, 1.330 m s.n.m., período 1978-2001) y en la cuenca baja (Villa los Reartes, 780 m s.n.m., período 1941-2001) respectivamente, se analizó la variación anual y espacial de las precipitaciones en la región. El 80% de las mismas se produce entre los meses de octubre y abril inclusive, con registros que superan los 50 mm mensuales. Existe una gran amplitud de las medias mensuales, que van desde 10 mm en época seca, a 240 mm en la lluviosa. Por otra parte, se produce una disminución marcada de las precipitaciones con el descenso de altura. En Villa Alpina los mayores registros superan, en el mes de enero, los 230 mm

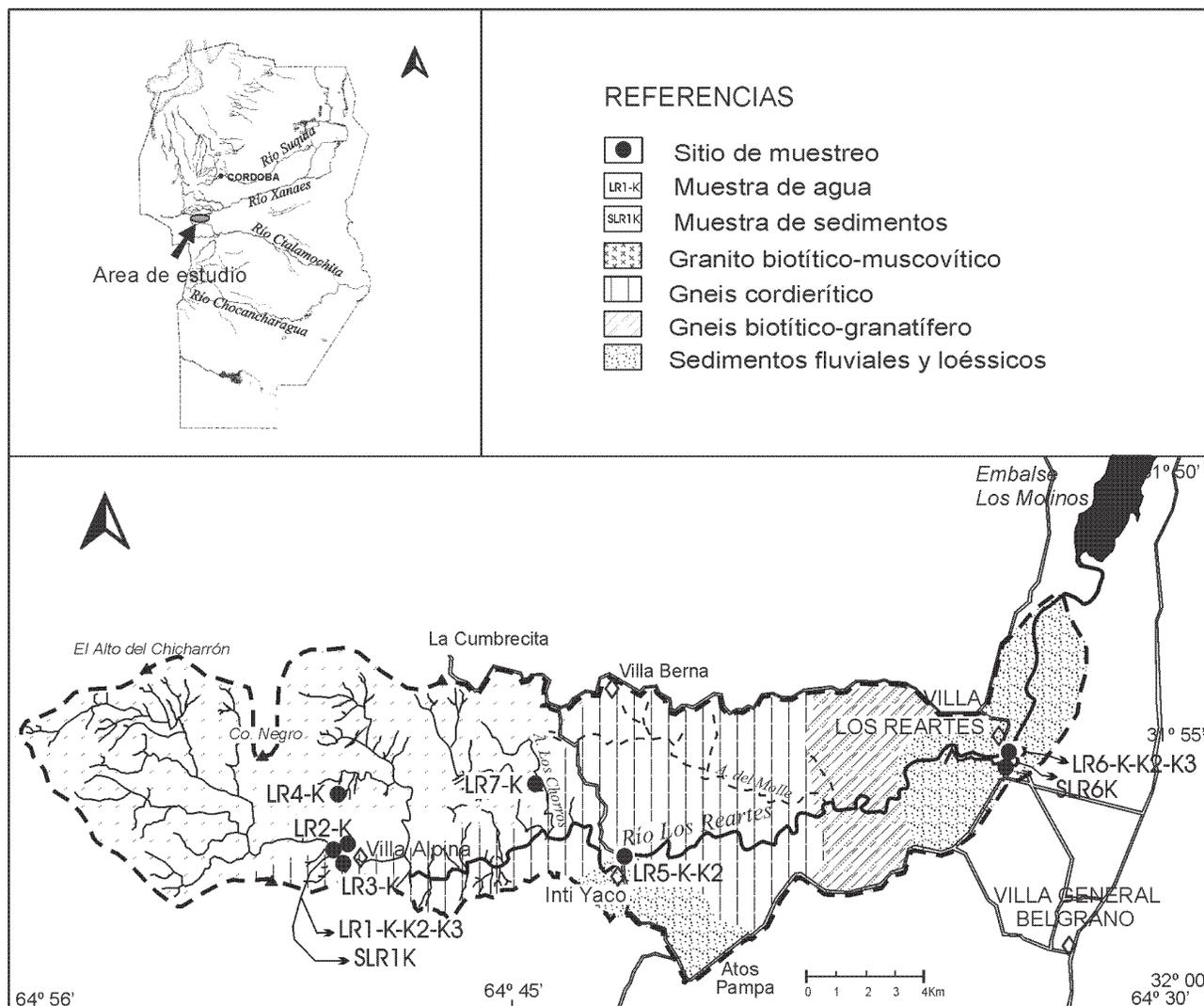


Figura 1: Ubicación geográfica y mapa litológico esquemático de la cuenca del río Los Reartes, mostrando la localización de los sitios de muestreo de aguas superficiales y sedimentos fluviales de cauce.

mensuales, mientras en Villa Los Reartes, para el mismo mes, las precipitaciones alcanzan los 130 mm. En el año del muestreo (2001) la precipitación máxima en la localidad de Villa Alpina correspondió al mes de marzo con 178 mm, mientras la mínima se registró en el mes de julio con 10 mm (Fig. 2).

Materiales y métodos

Las muestras de agua superficial fueron tomadas durante los meses de abril, junio, agosto y octubre del año 2001. Los puntos de muestreo se indican en la figura 1. El cauce principal (río Los Reartes) fue muestreado en tres puntos de la cuenca: en la cuenca alta en la localidad de Villa Alpina (donde se encuentra el límite litológico granito-gneis), en la cuenca media en el paraje Inti Yaco y en la cuenca baja en la localidad de Villa Los Reartes. Se tomaron además, durante las diferentes campañas, muestras

de vertientes y arroyos en la cuenca alta y media. Las muestras fueron filtradas en campaña con filtros de celulosa de 0,22 y 0,45 μm de tamaño de poro y una submuestra fue acidificada con HNO_3 concentrado ultrapuro para posteriores determinaciones analíticas. Temperatura del agua, pH y alcalinidad (como CaCO_3 mediante titulación con ácido sulfúrico 0,16N) fueron determinados *in situ*. Durante el mes de octubre se tomó además, una muestra compuesta de agua de lluvia, en la localidad de Villa Berna ubicada sobre el límite septentrional de la cuenca (Fig. 1). En los puntos de muestreo correspondientes a Villa Alpina y Villa Los Reartes se extrajeron muestras de sedimentos de cauce (muestras S-LRK-1 y S-LRK-6 respectivamente). La nomenclatura y características de las muestras se presenta en el Cuadro 1.

Las concentraciones de Cl^- , SO_4^{2-} y N (de NO_3^- , NO_2^- y NH_3) disueltos fueron determinadas en laboratorio por métodos volumétricos y espectrofotométricos estándares (Eaton *et al.* 1995), sobre una submuestra sin acidificar y

Cuadro 1: Parámetros físico-químicos y composición mayoritaria del agua superficial de la cuenca del río Los Reartes y de la lluvia.

Muestra	Fecha	Tipo de muestra	Temp. °C	pH	mmol/ L										Balance %	STD* mg/ L
					Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₂	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	N _t		
LL-LR2-K	10/10/2001	lluvia	nd	6,67	0,02	0,01	0,08	-	<0,002	0,01	0,02	0,01	0,01	nd	10,0	3,1
LR1-K	11/04/2001	río	15,4	7,42	0,01	0,01	0,24	-	0,24	0,06	0,11	0,01	0,03	0,01	2,3	31,1
LR5-K	11/04/2001	río	19,8	7,85	0,02	0,02	0,46	-	0,28	0,15	0,16	0,02	0,05	0,01	5,7	48,3
LR6-K	11/04/2001	río	20,0	8,14	0,03	0,02	1,06	-	0,31	0,38	0,26	0,03	0,12	0,02	6,2	82,5
LR1-K2	08/06/2001	río	10,2	7,86	0,02	0,02	0,33	-	0,31	0,07	0,20	0,01	0,03	0,01	1,9	41,6
LR5-K2	08/06/2001	río	12,7	8,10	0,03	0,02	0,50	-	0,30	0,13	0,22	0,02	0,05	0,01	2,9	48,5
LR6-K2	08/06/2001	río	14,4	8,90	0,04	0,02	1,18	0,06	0,31	0,35	0,42	0,03	0,15	0,01	2,9	86,2
LR1-K3	16/08/2001	río	nd	6,91	0,02	0,02	0,44	-	0,34	0,09	0,26	0,02	0,03	nd	2,0	46,9
LR6-K3	16/08/2001	río	nd	7,68	0,04	0,03	1,68	-	0,35	0,48	0,66	0,05	0,21	nd	7,0	114,0
LR5-K4	10/10/2001	río	nd	7,52	0,02	0,02	0,31	-	0,18	0,07	0,15	0,01	0,03	nd	0,9	29,5
LR6-K4	10/10/2001	río	nd	7,97	0,03	0,02	1,02	-	0,23	0,23	0,27	0,03	0,10	nd	-6,8	59,3
LR2-K	11/04/2001	vertiente	16,3	6,92	0,01	0,02	0,28	-	0,24	0,07	0,13	0,02	0,03	0,01	2,7	34,4
LR3-K	11/04/2001	arroyo	15,2	7,15	0,02	0,02	0,29	-	0,22	0,09	0,13	0,03	0,04	0,01	8,1	34,8
LR4-K	11/04/2001	vertiente	21,4	7,42	0,01	0,01	0,27	-	0,21	0,08	0,11	0,03	0,03	0,01	6,8	31,3
LR7-K	11/04/2001	arroyo	16,5	9,15	0,03	0,02	0,28	0,08	0,39	0,11	0,25	0,01	0,03	0,01	8,4	51,7

Temp: temperatura, STD*: sólidos totales disueltos (calculados con AQUACHEM), N_t: nitrógeno total, nd: no determinado.

dentro de las 24 horas posteriores al muestreo. Los cationes mayoritarios, elementos traza y elementos de tierras raras disueltos (en las aguas superficiales y en la muestra compuesta de agua de lluvia) y los óxidos y elementos traza en los sedimentos de cauce, fueron determinados mediante plasma inductivamente acoplado - espectrometría de masa (ICP-MS) (ActLabs Laboratories, Canadá) en muestras acidificadas con HNO₃ concentrado redistilado, ultrapuro, 99,999+%. La metodología analítica empleada no requiere pretratamiento de las muestras en razón a los bajos límites de detección que presenta (www.actlabs.com).

La especiación de las distintas formas de carbono inorgánico, la concentración de sólidos totales disueltos (STD) y el balance de cargas fueron calculados mediante el programa de modelado geoquímico AQUACHEM (www.waterloohydrogeologic.com). Los datos geoquímicos fueron analizados mediante la técnica de normalización mediante diagramas multielementales (*spidergrams*), tradicionalmente utilizada en petrología y sedimentología (Rollinson 1993) y extendida en la actualidad a la interpretación de datos de elementos disueltos.

Resultados y discusión

Composición química mayoritaria del agua

La composición mayoritaria del agua y los principales parámetros físico-químicos se consignan en el Cuadro 1. Los valores de pH del agua superficial oscilan entre 6,9 y 9,1, siendo generalmente más bajos en los arroyos y ver-

tientes (con excepción de la muestra LR7-K) que en las muestras del cauce principal. El río Los Reartes evidencia un aumento del pH desde la cuenca alta (media ± desvío: 7,39 ± 0,47) hacia la cuenca baja (8,17 ± 0,52). La lluvia, por su parte, tiene un pH ligeramente ácido (6,7). Los tenores de sólidos totales disueltos (STD) son bajos, varían entre 31 y 114 mg/l, con menores concentraciones en los afluentes e, igual que para el pH, manifiestan un aumento hacia la cuenca baja.

En el Cuadro 1 se consignan también los balances de carga de las soluciones, calculados como Balance % = 100 $\{(\Sigma \text{ cationes} - \Sigma \text{ aniones}) / [(\Sigma \text{ cationes} + \Sigma \text{ aniones})]\}$, donde las concentraciones están expresadas en meq/l. En soluciones diluidas, como es el caso de las aguas estudiadas (< 5,00 meq/l), los balances obtenidos (≤ 10%) se encuentran dentro de valores aceptables (Hem 1985).

Los cationes dominantes en el agua analizada, son el Na⁺, con concentraciones entre 0,11 y 0,66 mmol/l y el Ca²⁺, entre 0,06 y 0,48 mmol/l. El anión dominante es siempre el HCO₃⁻ (entre 0,23 y 1,68 mmol/l), con Cl⁻ y SO₄²⁻ subordinados. Según la clasificación química de Piper (1944) (Fig. 3), las aguas superficiales analizadas son generalmente bicarbonatadas mixtas, con variaciones composicionales controladas espacialmente. En la cuenca alta la composición catiónica es sódico-potásica evolucionando progresivamente hacia cálcica en la cuenca baja. La composición aniónica es bicarbonatada en toda la cuenca, aunque se observa una disminución relativa de Cl⁻ y SO₄²⁻ desde las nacientes hacia la desembocadura (Fig. 3), reflejando un aumento de la alcalinidad aguas abajo. El agua de lluvia, por el contrario, presenta una composición aniónica mixta, con una participación relativa de Cl⁻ y

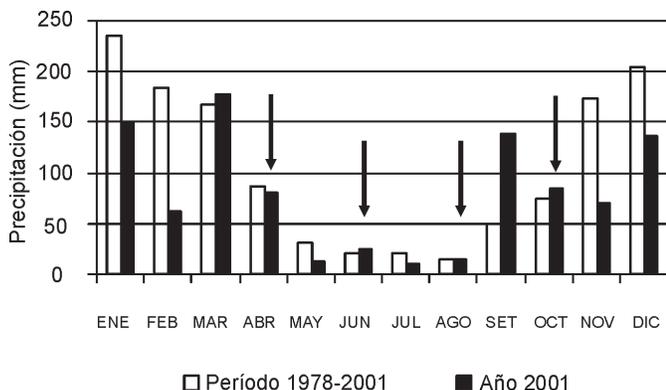
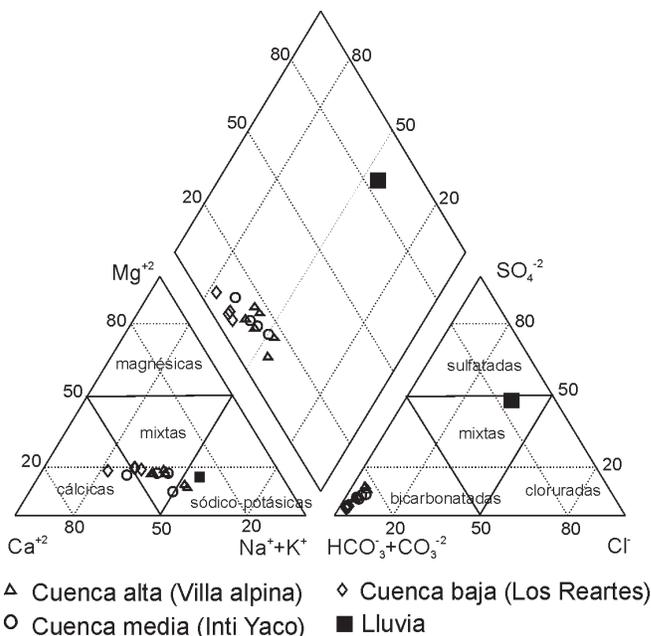


Figura 2: Precipitaciones medias mensuales de la localidad de Villa Alpina. Las flechas señalan los meses en que fueron tomadas las muestras de agua superficial.

SO₄²⁻ notoriamente superior a la del agua superficial, mientras la composición catiónica es claramente sódico-potásica. En el Cuadro 1 se incluyen también las concentraciones de nitrógeno total (N_T, la suma del N de NO₃⁻, NO₂⁻ y NH₃), las que reflejan la naturaleza esencialmente prístina del sistema estudiado.

Con el propósito de analizar el incremento de alcalinidad aguas abajo, se examinó el comportamiento de las diferentes especies del carbono inorgánico presentes en el agua. La figura 4a muestra las concentraciones calculadas de CO₂, HCO₃⁻ y CO₃²⁻, como una función del pH de las aguas. Se observa que la especie dominante es siempre el HCO₃⁻, con una concentración relativamente invariable. El aumento de alcalinidad parece estar controlado entonces por una disminución del CO₂ disuelto a expensas de un aumento en la concentración de CO₃²⁻. El incremento concomitante de Ca²⁺ disuelto aguas abajo (Fig. 3) podría sugerir entonces una mayor disolución de carbonato de calcio (proveniente de los suelos y sedimentos loésicos), teniendo en cuenta la reacción: CaCO₃ + CO₂ + H₂O → Ca²⁺ + 2H⁺ + 2CO₃²⁻. El CO₂ considerado en esta reacción es el proveniente de la respiración bacteriana en los suelos, donde la presión parcial (P_{CO2}) puede alcanzar, por ejemplo, valores del orden de 10⁻² atmósferas, muy superiores a los existentes en el aire (P_{CO2} = 10^{-3.5} atmósferas).

Con el fin de analizar más exhaustivamente este proceso se examinó la relación entre los valores de alcalinidad (HCO₃⁻ + CO₃²⁻) y los contenidos de Ca²⁺ en las aguas. En la figura 4b se observa que existe una alta correlación entre ambos parámetros (R² = 0,94, p<0,05). Sin embargo la pendiente de la recta de regresión es inferior a aquella propia de la disolución de CaCO₃, indicando que el aumento de alcalinidad no se debe solamente a este proceso. La alteración química de las plagioclasas genera también alcalinidad y es una fuente de Ca²⁺ y Na⁺ en solución. La plagioclasa dominante en los granitos y gneises de la cuenca es la oligoclasa. A partir de la composición química teórica de la oligoclasa se calculó la relación molar de Ca²⁺ y HCO₃⁻ resultantes de la alteración química de este mineral, considerando como residuo sólido a la caolinita. La reacción involucrada es la siguiente:



▲ Cuenca alta (Villa alpina) ◇ Cuenca baja (Los Reartes)
○ Cuenca media (Inti Yaco) ■ Lluvia

Figura 3: Clasificación geoquímica de las aguas del sistema del río Los Reartes (Piper 1944). Las muestras están agrupadas según su ubicación espacial dentro de la cuenca. Se incluye la muestra de agua de lluvia.

$4\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} + 4\text{Na}^+ + 8\text{SiO}_2 + 6\text{HCO}_3^-$. En la figura 4b se observa que la pendiente de la curva surgida de esta reacción es inferior a la correspondiente a las concentraciones disueltas medidas en el agua, aunque más próxima que la de los carbonatos. Es posible afirmar entonces que tanto la alcalinidad de las aguas como el Ca²⁺ disuelto provienen de ambas fuentes, con un probable aporte mayoritario resultante de la alteración de las plagioclasas.

En la figura 4c se representa la relación molar entre Cl⁻ y Na⁺ disueltos, donde se observa una alta correlación entre las dos variables (R² = 0,81, p<0,05). Sin embargo la pendiente de la curva es 13 veces superior a la relación Cl⁻ vs. Na⁺ en el agua de lluvia (Cuadro 1) representada por la recta y=x, de donde surge que el Na⁺ disuelto en las aguas analizadas proviene mayoritariamente de otra fuente que es, probablemente, la alteración de las plagioclasas.

Geoquímica de sedimentos fluviales y elementos traza disueltos

La composición química de los sedimentos de cauce de la cuenca (Cuadro 2) y la abundancia de elementos traza disueltos en el agua superficial y en la lluvia (Cuadro 3) se analizaron mediante diagramas multielementales (*spidergrams*) normalizados al valor promedio de la corteza continental superior (CCS) de Taylor y McLennan (1985).

La figura 5a exhibe las concentraciones normalizadas de la fracción fina (<62µm) de los sedimentos de cauce de la cuenca alta y baja (S-LR1-K y S-LR6-K respectivamente) y un promedio composicional para las rocas sedimentarias

Cuadro 2: Composición química de la roca granítica y sedimentos de cauce del río Los Reartes.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.C.	CIA
S-LR1-K	65,49	15,31	3,16	0,07	0,97	1,33	3,55	2,94	0,65	0,18	6,65	57,6
S-LR6-K	64,91	14,76	4,36	0,08	1,33	2,39	2,90	2,59	0,75	0,16	6,13	55,7
Granito ¹	70,58	15,21	1,93	0,02	0,49	1,15	3,21	4,93	0,30	0,25	1,41	54,9

Muestra	Ba	Sr	Zr	Rb	Zn	V	Cr	Cu	Y	Li	Ni	Pb	Sc	Ga	Th	Co	Hf	Cs	U	As	Mo	Sb	Bi
S-LR1-K	340	154	452	140	41,7	58,4	<20	12,9	48,9	nd	<20	7,7	nd	19,2	31,6	5,9	12,7	19,3	7,8	<5	<2	<1	<0,4
S-LR6-K	461	250	372	106	63,0	82,7	33,4	16,9	37,0	nd	26,9	16,5	nd	17,3	16,9	8,5	10,3	9,9	3,5	<5	<2	<1	<0,4
Granito ¹	268	102	153	306	20,6	28,3	<20	39,4	11,6	nd	<20	29,0	3,0	21,7	32,2	3,0	4,5	4,9	2,6	<5	<2	<1	<0,4

nd: no determinado. Los óxidos en %, los elementos traza en µg/g. P.C.: pérdida por calcinación. Granito¹: Piovano (com. pers.)

Cuadro 3: Concentración de elementos traza disueltos en el agua superficial y en la lluvia (en µg/l).

Muestra	Al	Fe	Ti	Mn	Ba	Sr	Zr	Rb	Zn	V	Cr	Cu	Y
LL-LR2-K	4,00	<5,00	<0,1	3,90	1,90	4,83	0,04	0,45	18,00	<0,05	<0,5	4,50	<0,003
LR1-K	62,13	84,45	3,79	1,62	3,13	14,62	0,25	0,85	1,79	0,87	1,04	1,04	0,07
LR5-K	38,53	21,50	4,18	1,47	5,72	30,52	0,07	0,86	1,44	1,12	1,92	1,92	0,04
LR6-K	44,28	48,34	4,72	2,77	12,41	67,82	0,05	0,75	1,98	2,64	0,86	0,86	0,03
LR1-K2	8,00	21,96	2,36	3,69	2,56	16,94	0,02	0,73	1,37	2,75	7,76	0,49	0,01
LR5-K2	7,00	36,18	1,99	1,13	4,76	28,69	<0,01	0,76	0,95	1,53	2,38	<0,2	0,01
LR6-K2	6,00	110,2	2,39	2,84	13,20	75,41	<0,01	0,66	1,00	4,34	4,43	0,33	0,01
LR1-K3	6,00	6,36	3,40	0,22	2,83	19,18	<0,01	0,94	<0,50	0,79	<0,50	1,45	0,02
LR6-K3	5,00	17,49	3,37	0,63	13,43	94,19	<0,01	0,90	0,85	5,84	<0,50	1,88	0,02
LR5-K4	26,00	26,00	2,00	0,80	3,50	19,00	0,06	0,80	48,00	0,57	<0,50	1,00	0,04
LR6-K4	16,00	<5,00	2,40	1,00	9,60	52,80	0,08	0,73	14,50	1,96	<0,50	1,00	0,02
LR2-K	54,73	33,68	3,75	1,31	4,54	18,74	0,09	0,65	8,24	0,92	2,67	2,67	0,09
LR3-K	31,87	37,00	3,34	2,77	4,74	21,87	0,08	0,52	<0,50	0,88	0,83	0,83	0,06
LR4-K	94,52	23,75	3,86	1,15	5,56	20,77	0,06	0,48	3,62	0,82	0,63	0,63	0,07
LR7-K	13,00	39,56	2,90	1,53	2,14	20,56	<0,01	0,50	<0,50	2,18	2,77	<0,2	0,01

Muestra	Li	Ni	Pb	Ga	Sc	Th	Co	Hf	Cs	U	As	Mo	Sb	Bi
LL-LR2-K	<1,00	0,80	0,50	<0,01	<1,00	0,003	0,02	<0,002	0,006	0,01	0,51	<0,1	0,09	<0,01
LR1-K	5,08	<0,3	0,45	0,10	6,03	0,018	0,04	0,003	0,041	0,23	0,46	0,23	0,02	0,13
LR5-K	5,70	<0,3	0,26	0,04	7,94	0,009	0,03	0,003	0,023	0,18	0,32	0,36	<0,01	0,01
LR6-K	3,94	0,42	0,31	0,03	9,11	0,005	0,04	<0,002	0,010	0,37	0,81	0,34	0,02	<0,01
LR1-K2	6,24	3,00	<0,10	0,20	4,62	0,003	0,03	<0,002	0,045	0,13	0,82	0,35	0,02	0,05
LR5-K2	6,54	1,48	<0,10	0,16	4,30	0,004	0,02	<0,002	0,046	0,10	0,65	0,47	0,01	0,03
LR6-K2	4,96	9,03	<0,10	0,38	4,72	0,003	0,05	<0,002	0,015	0,51	1,85	0,54	0,02	0,01
LR1-K3	10,09	<0,3	<0,10	0,03	5,70	0,004	0,01	<0,002	0,064	0,33	0,37	0,92	0,03	<0,01
LR6-K3	8,98	<0,3	0,25	0,02	5,68	0,004	0,03	<0,002	0,016	1,23	1,80	1,08	0,03	<0,01
LR5-K4	9,00	0,80	0,80	<0,01	3,00	0,008	0,04	<0,002	0,020	0,14	0,15	0,30	0,04	<0,01
LR6-K4	6,00	1,30	0,30	<0,01	4,00	0,007	0,04	<0,002	0,011	0,26	0,69	0,50	0,04	<0,01
LR2-K	3,53	0,37	0,57	0,07	6,33	0,008	0,04	<0,002	0,006	0,03	0,22	<0,1	0,02	0,04
LR3-K	1,25	<0,3	0,58	0,05	5,88	0,007	0,05	<0,002	0,002	0,02	0,17	0,23	0,02	0,04
LR4-K	<1,00	<0,3	0,28	0,05	5,89	0,004	0,04	0,004	0,004	0,03	0,17	0,22	<0,01	0,01
LR7-K	12,14	2,12	<0,10	0,21	5,81	0,007	0,02	<0,002	0,086	0,25	0,89	1,39	0,02	0,03

(PAAS -Post Archean Australian Shales-) de Taylor y McLennan (1985). Se incluye además, la composición promedio de rocas graníticas del batolito de Achala (Piovano, com. pers.). Debe tenerse en cuenta que el granito analizado aquí corresponde a muestras de la serie Achala, la que presenta ciertas diferencias composicionales con las series Cumbrecita y Champaquí aflorantes en la cuenca. La serie Cumbrecita se distingue de la

serie Achala por ser más pobre en Na, K, Si, U y Th, mientras la serie Champaquí es rica más en Na, Mg y Ba y más pobre en Fe, K, Rb, Sr, U, y Th que las otras series (Demange *et al.* 1993). La composición de las metamorfitas no ha sido considerada debido a que no se cuenta con datos químicos de las rocas que afloran en la cuenca y la composición de los gneises del basamento es altamente variable.

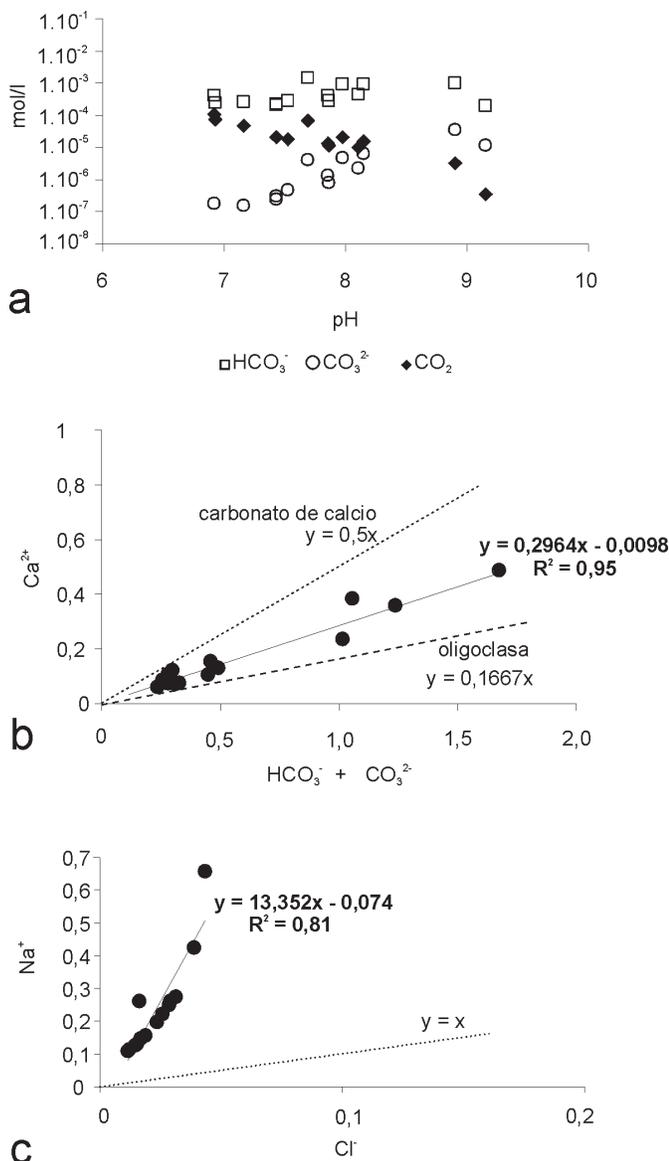


Figura 4: a, Concentración de las diferentes especies de carbono inorgánico en función del pH de las aguas. b, Relación entre alcalinidad (representada como HCO₃⁻ + CO₃²⁻) y Ca²⁺ disueltos en las aguas del río Los Reartes, donde se incluyen las rectas teóricas correspondientes a la disolución de CaCO₃ y a la alteración química de la oligoclase por meteorización. c, Relación entre Cl⁻ y Na⁺ en las aguas superficiales analizadas y en la lluvia. Las concentraciones se expresan en mmol/l.

Se observa en la figura 5a que la concentración de la roca granítica presenta diferencias importantes con aquella propia de la corteza continental superior. En relación con los elementos mayoritarios, el Si, Al y Na son los únicos elementos que presentan en el granito concentraciones similares a la corteza, mientras el Fe, Ca, K, Mg, Ti y Mn se encuentran deprimidos. Respecto de los elementos traza, la roca granítica presenta, en general, concentraciones más bajas que la corteza continental superior. La excepción son el Cu y Pb que se presentan ligeramente enriquecidos y especialmente el Rb y el Th que exhiben concentraciones elevadas. El Rb está controlado por las mi-

cas potásicas y en menor proporción por el feldespato potásico, mientras el Th es un elemento común en los accesorios del granito.

Los sedimentos de cauce analizados (Fig. 5a) presentan un patrón composicional similar, aunque en la cuenca baja (muestra S-LR6-K) la composición es más próxima al valor de la corteza que en la cuenca alta (muestra S-LR1-K). El Si y Al presentan en los sedimentos, concentraciones similares a la corteza, mientras que en las muestras analizadas, los elementos más solubles (Ca, Na, K, Mg, Ba, Sr) se presentan deprimidos. Por su parte, la concentración de algunos elementos traza insolubles parece conservar una impronta litológica por cuanto sus concentraciones son similares al granito, particularmente en la cuenca alta (Th, Co, U). En relación con la composición promedio de las rocas sedimentarias (PAAS), los sedimentos fluviales presentan concentraciones inferiores del conjunto de elementos traza, con la excepción notable del Zr y Th y del Cs en la muestra SLR1-K. Diferencias granulométricas podrían ser una de las causas de la concentración relativa de elementos en el PAAS. Este último (un promedio composicional de lutitas), presenta seguramente una menor granulometría que los sedimentos estudiados aquí y por lo tanto una mayor superficie específica, lo que favorece la adsorción de metales pesados. Un ejemplo de este control textural podría ser la presencia de elevadas concentraciones de Zr en los sedimentos fluviales, relacionada seguramente con la presencia de circón, un accesorio común del granito. Está ampliamente reconocido que este mineral se concentra principalmente en la fracción granulométrica limo grueso y de ahí su enriquecimiento relativo en los sedimentos fluviales respecto del PAAS.

Con el fin de estimar el grado de alteración química de la roca y los sedimentos se calcularon los valores del índice de alteración química (CIA, *chemical index of alteration*) definido por Nesbitt y Young (1982). Este índice es una medida del grado en que los silicatos primarios se alteran a arcillas secundarias y se define como $CIA = 100 (Al_2O_3 / [Al_2O_3 + CaO^* + Na_2O + K_2O])$, donde los óxidos se expresan en proporciones molares y el CaO* representa solo el calcio contenido en los silicatos. El valor promedio para la corteza continental no meteorizada es de 47, mientras las arcillas tienen valores de CIA comprendidos entre 75 y 100. Los valores obtenidos para los sedimentos (Cuadro 2), indican claramente un grado incipiente de alteración química, por cuanto son similares al valor de la corteza continental no meteorizada, aún cuando se analiza la fracción <62 μm. Además la similitud entre el CIA de los sedimentos y el de la roca granítica sugiere un predominio de la erosión física sobre la alteración química. Se advierte entonces, que cuando la meteorización química es baja, los elementos más solubles son sólo parcialmente removidos, como se observa en la figura 5a.

La composición química del agua superficial se presenta en la figura 5b, donde se exhiben los promedios composicionales de elementos disueltos para la cuenca alta (Villa Alpina), cuenca media (Inti Yaco) y cuenca baja (Villa Los Reartes). Las concentraciones normalizadas tie-

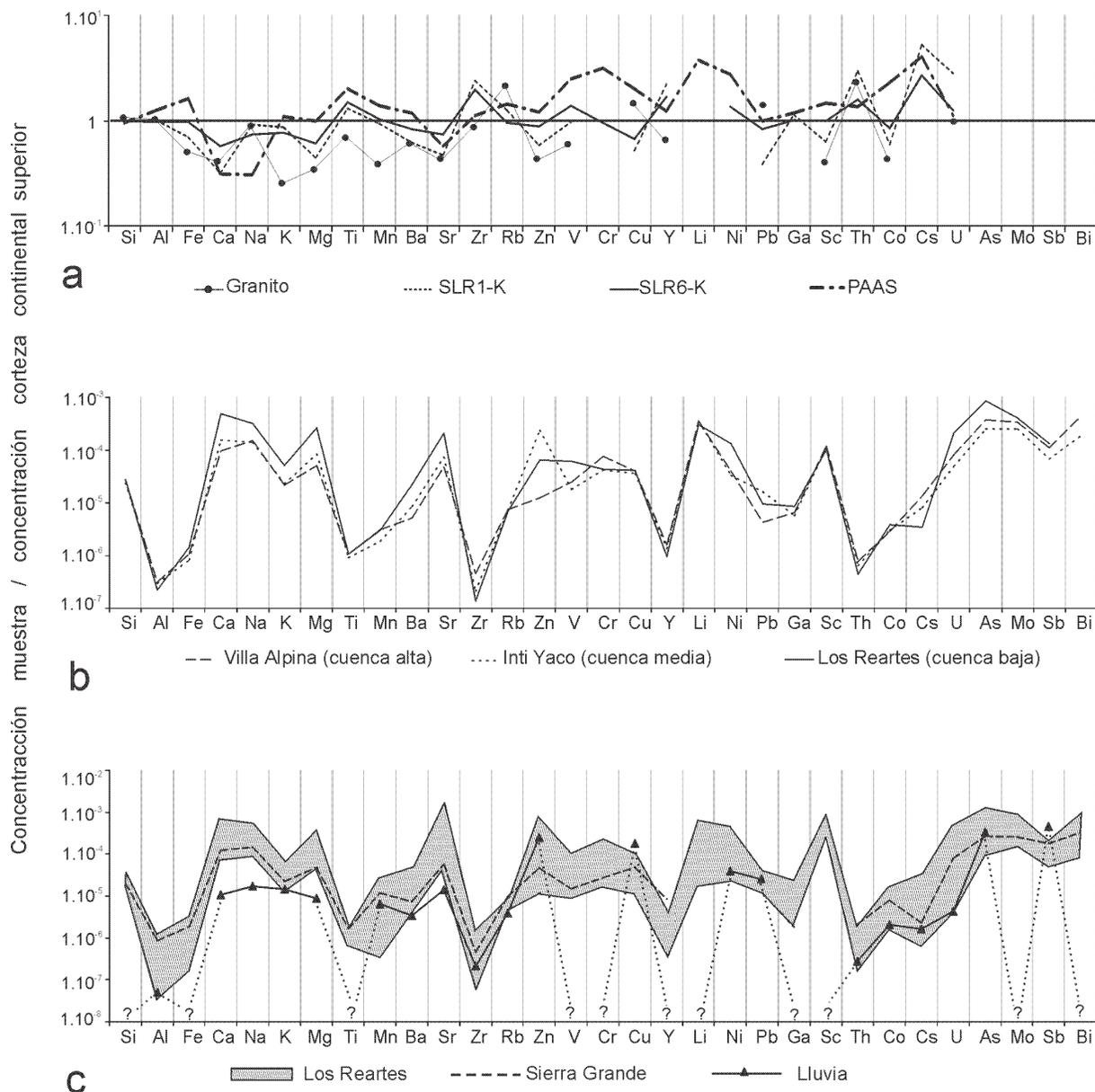


Figura 5: Diagramas normalizados a corteza continental superior. **a**, Composición de los sedimentos fluviales de cauce. Se incluye el granito (Piovano com. pers.) y el PAAS (Taylor y McLennan 1985). **b**, Promedios composicionales de las aguas del cauce principal representados espacialmente. **c**, Rango composicional del agua de la cuenca de Los Reartes (incluye cauce principal y afluentes) comparado con la composición promedio del agua de vertientes y arroyos de la sierra Grande y del agua de lluvia analizada. Se señalan los elementos que presentan concentraciones inferiores al límite de detección.

nen un orden de magnitud entre 10^3 y 10^7 veces inferior al valor promedio de la CCS. Los elementos que presentan las mayores concentraciones normalizadas (superiores a 10^{-4}) son Ca, Na, Mg, Sr, Li, U, As, Mo y Bi; los elementos que presentan las concentraciones normalizadas más bajas, inferiores a 10^{-6} , son Al, Fe, Ti, Zr, Y y Th. Los demás elementos exhiben valores normalizados comprendidos entre los dos rangos anteriores. Si bien, en general, estos patrones de composición son similares en toda la cuenca, se observan algunas diferencias que ponen de manifiesto un control espacial de las concentraciones. Se observa claramente que los cationes mayoritarios y elementos más

solubles (Ca, Na, K, Mg, Ba y Sr) incrementan sus concentraciones progresivamente aguas abajo. Por su parte, entre los minoritarios se pueden distinguir dos grupos de elementos: los que presentan concentraciones invariables a lo largo de la cuenca (Si, Al, Ti, Cu, Y, Li, Sc, Ga, Th) y aquellos más variables espacialmente como el Pb, Cs, U, As y especialmente el Zn.

En la figura 5c se representa el rango composicional del agua superficial de la cuenca de Los Reartes (incluyendo arroyos y vertientes), la composición del agua de lluvia y un promedio composicional de vertientes y arroyos del batolito de Achala, en la sierra Grande. Se observa clara-

mente que la composición del agua de la sierra Grande, que discurre íntegramente sobre roca granítica, es notablemente similar al agua superficial de la cuenca de Los Reartes. En la lluvia, sólo algunos elementos presentan concentraciones similares a la del agua superficial (por. ej. Mn, Sr, Zr, Zn, Ni, Pb, Cs, As). Los elementos más solubles presentan concentraciones inferiores en la lluvia, como se observa notoriamente en el caso de los cationes mayoritarios (Ca, Na, K y Mg) y en el Ba, Sr y Rb, que se encuentran levemente deprimidos. Por otra parte, muchos elementos traza, como el Si y particularmente metales pesados (Fe, Ti, V, Cr, Y, Li, Ga, Sc, Mo y Bi), exhiben concentraciones inferiores al límite de detección (Cuadro 3).

Elementos de tierras raras

Los elementos de tierras raras (ETR) se analizaron separadamente dado su particular comportamiento como grupo geoquímico y su alta inmovilidad bajo condiciones de meteorización. En las aguas naturales, diversos procesos, tales como formación de complejos, transporte coloidal, intercambio iónico y adsorción, pueden causar el fraccionamiento de las tierras raras en relación con las rocas fuente y sedimentos.

La concentración de tierras raras en el granito (Piovano, com. pers.), en los sedimentos fluviales, en el agua superficial y en la lluvia se presenta en el Cuadro 4. La abundancia de estos elementos se analizó, igual que para los elementos traza, mediante diagramas normalizados a corteza continental superior (Taylor y McLennan 1985). El granito (Fig. 6a) presenta mayores concentraciones absolutas de tierras raras livianas que la corteza superior, mientras que las pesadas se presentan deprimidas. Este fraccionamiento resulta en un enriquecimiento relativo de tierras raras livianas sobre las pesadas. Se observa además una leve anomalía negativa de Eu.

En los sedimentos de cauce (fracción <62 µm), las concentraciones de todos las tierras raras son superiores a aquellas de la corteza continental superior (Fig. 5b) y evidencian también mayores concentraciones que la roca granítica. En los diagramas normalizados se advierten diferencias a lo largo de la cuenca. En la cuenca alta (muestra S-LR1-K), los patrones son similares a aquellos de la roca granítica (Fig. 6a), con un enriquecimiento de tierras raras livianas en relación con las pesadas. En la cuenca baja (muestra S-LR6-K) los patrones son más planos y las concentraciones absolutas son menores. La transferencia de tierras raras a fracciones texturalmente más finas (sedimentos suspendidos) explicaría la disminución de las concentraciones de tierras raras en los sedimentos de cauce en la cuenca baja. Esto ha sido observado por Albarède y Semhi (1995) en un estudio sobre la carga de lecho del río Meurthe, quienes observaron también una disminución de la anomalía de Eu con el decrecimiento de las concentraciones de tierras raras trivalentes. La magnitud de la anomalía de Eu (Cuadro 4), calculada sobre los valores normalizados a corteza, evidencia también el control litológico particularmente en los sedimentos de la cuenca

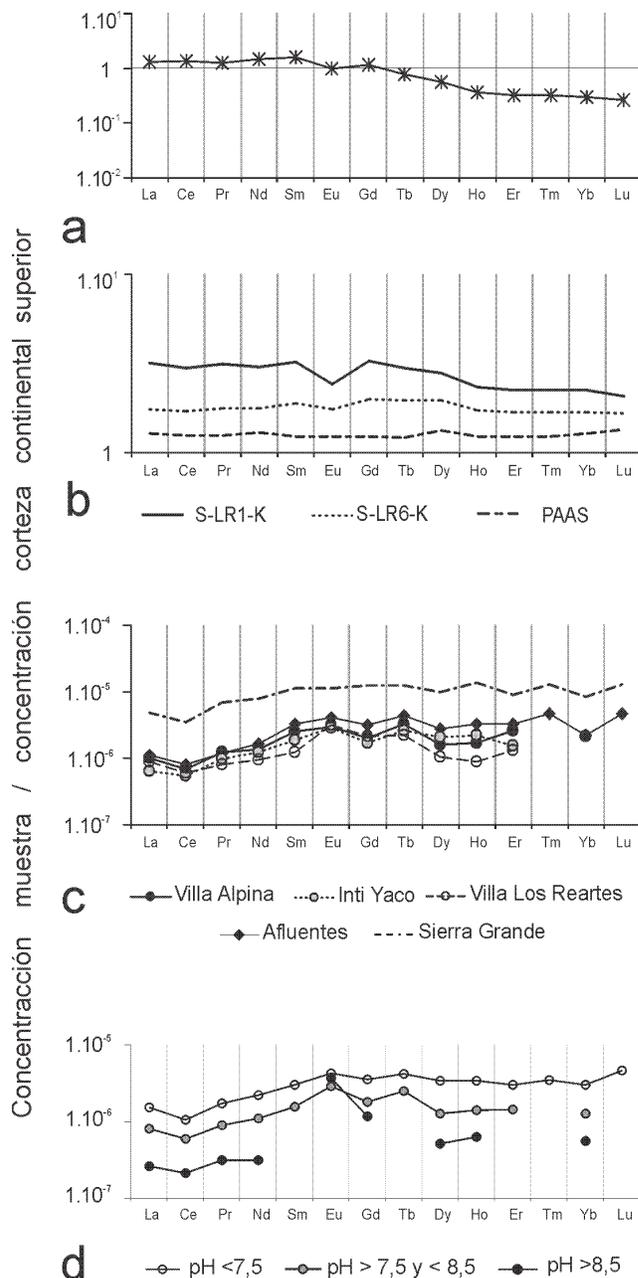


Figura 6: Elementos de tierras raras normalizados a corteza continental superior. **a,** Composición de la roca granítica (Piovano com. pers.). **b,** Sedimentos fluviales de cauce y PAAS (Taylor y McLennan 1985). **c,** Tierras raras disueltas en muestras del cauce principal y de los afluentes de la cuenca de Los Reartes (promedios composicionales). Se incluye la composición promedio del agua de la sierra Grande. **d,** Control del pH de las aguas sobre la concentración de tierras raras disueltas.

alta (Eu* = 0,73 en la roca y 0,74 en S-LR1-K). Por otra parte, el enriquecimiento de tierras raras en los sedimentos en relación con el granito debe considerarse de manera relativa, teniendo en cuenta que se analizó la fracción granulométrica <62µm (limo + arcilla). Los sedimentos evidencian así una concentración relativa, condicionada por la presencia en el granito de una mayor proporción de minerales no portadores de tierras raras (por ej. cuarzo). Por

Cuadro 4: Concentración de elementos de tierras raras en aguas (ng/l), en sedimentos y roca (μg/g) en la cuenca de Los Reartes.

Muestra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ETR	Ce*	Eu*
Granito ¹	38,65	86,52	8,82	37,67	7,13	0,87	4,34	0,50	1,99	0,29	0,73	0,11	0,65	0,08	188,35	-	0,73
S-LR1-K	95,01	191,26	22,35	78,27	14,49	2,13	12,46	1,91	9,84	1,85	5,19	0,76	4,59	0,66	440,55	-	0,74
S-LR6-K	52,21	108,68	12,63	46,17	8,52	1,54	7,55	1,26	6,91	1,38	3,85	0,60	3,73	0,53	255,97	-	0,90
LL-LR2-K	3,00	6,00	1,00	<4	<2	<1	<2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10,00	-	-
LR1-K	61,92	104,28	17,60	70,49	15,14	2,64	13,86	2,08	10,66	2,48	8,74	<1	8,90	<1	318,79	0,74	-
LR5-K	32,09	62,92	10,44	54,43	10,36	2,94	7,82	2,37	6,31	1,44	4,21	<1	6,57	<1	201,89	0,72	-
LR6-K	30,74	45,87	6,63	42,90	6,09	2,26	10,90	1,41	5,15	1,20	4,85	<1	3,29	<1	161,28	0,60	-
LR1-K2	8,32	11,99	2,58	12,79	<2	<1	3,22	<1	1,69	<1	<1	<1	1,93	<1	42,53	0,56	-
LR5-K2	6,13	6,17	2,66	8,25	2,23	1,53	3,39	<1	<1	<1	<1	<1	1,42	<1	31,79	0,41	-
LR6-K2	5,40	5,66	1,79	5,38	<2	3,22	6,94	<1	<1	0,60	<1	<1	1,37	<1	30,37	0,48	-
LR1-K3	19,72	17,06	6,02	22,29	7,46	<1	5,81	<1	4,47	0,98	3,40	<1	3,37	<1	90,59	0,38	-
LR6-K3	58,09	76,31	10,52	33,10	5,43	2,52	6,80	<1	3,64	0,83	2,26	<1	1,56	<1	201,07	0,72	-
LR5-K4	19,00	37,00	8,00	32,00	13,00	3,00	8,00	1,00	8,00	1,68	3,00	<1	2,00	<1	135,68	0,72	-
LR6-K4	14,00	25,00	4,00	18,00	5,00	3,00	8,00	<1	2,00	0,46	2,00	<1	<1	<1	81,46	0,75	-
LR2-K	52,06	73,93	12,64	69,27	16,70	4,32	20,99	3,04	19,10	4,33	8,51	1,65	8,98	1,56	297,08	0,58	-
LR3-K	42,39	66,21	10,48	46,05	12,53	3,41	10,66	2,06	7,88	1,84	5,24	1,56	4,50	1,32	216,13	0,70	-
LR4-K	51,20	75,65	14,47	80,42	14,88	4,48	14,98	3,36	17,15	3,92	8,60	1,37	6,96	1,54	298,96	0,56	-
LR7-K	10,27	21,53	2,65	10,97	<2	<1	2,00	<1	1,82	0,41	<1	<1	1,07	<1	50,72	0,94	-

Granito¹: Piovano (com. pers.)

otro lado, los sedimentos analizados presentan concentraciones superiores de todas las tierras raras respecto de la composición promedio de las rocas sedimentarias (PAAS) (Fig. 5b). La influencia litológica podría ser la causa, ya que los patrones normalizados de la muestra S-LR6-K, con aportes mixtos (del granito y del gneis) son más similares al PAAS (que representa precisamente a sedimentos reciclados de la corteza continental), mientras la muestra S-LR1-K evidencia una señal granítica más pura.

Las concentraciones absolutas de tierras raras disueltas son extremadamente bajas, la ΣETR oscila entre 30 y 319 ng/l (Cuadro 4). La figura 6c exhibe los valores normalizados a CCS de las aguas del cauce principal y de los afluentes, donde también se incluye la composición de arroyos y vertientes graníticas del batolito de Achala (sierra Grande). Las concentraciones normalizadas para la cuenca de Los Reartes varían entre 10⁻⁵ y 10⁻⁷ veces el valor de la CCS y de las rocas y sedimentos. Los afluentes (arroyos y vertientes) evidencian, mayores concentraciones de tierras raras disueltas que aquellas correspondientes al agua del río, principalmente en relación con las pesadas, con excepción de la muestra LR7-K. Las aguas del batolito de Achala, por su parte, presentan un patrón normalizado de tierras raras similar al del río Los Reartes, pero con concentraciones un orden de magnitud superiores. La importancia de los procesos de adsorción sobre el material particulado ya ha sido señalada, éstos constituyen una de las causas de la escasa concentración de tierras raras disueltas en las aguas naturales, que son rápidamente adsorbidas en las partículas finas como consecuencia de su mayor superficie específica, entre otros factores. Las vertientes y arroyos de la sierra Grande discurren directamente sobre lecho rocoso y la ausencia de carga sólida podría determinar, entonces, la mayor con-

centración de tierras raras disueltas en estas aguas. Esto es evidente si se comparan, en la cuenca estudiada, los coeficientes de partición (K_d) de las tierras raras totales en la cuenca alta y en la cuenca baja, calculados como $K_d = \Sigma ETR_{dis} / \Sigma ETR_{sed}$ (concentración en el agua/concentración en el sedimento de cauce). El K_d obtenido para la cuenca alta es de $7,24 \times 10^{-7}$, mientras para la cuenca baja es de $6,3 \times 10^{-7}$, indicando que la adsorción es mayor aguas abajo.

Otra particularidad observable en los patrones normalizados de tierras raras disueltas es una anomalía negativa de Ce (Fig. 6c), característica de casi todas las aguas naturales. El Ce es un elemento de comportamiento particular en aguas de baja temperatura, debido a que en su forma tetravalente es altamente insoluble bajo condiciones oxidantes (Brookins 1989). Con el fin de analizar el comportamiento del Ce en las aguas estudiadas, fueron determinados los valores de la anomalía de Ce, calculados como $Ce^* = 3Ce_N / (2La_N + Nd_N)$, donde N representa los valores normalizados a lutita (Elderfield *et al.* 1990). Los valores de Ce^* obtenidos (Cuadro 4) oscilan entre 0,75 y 0,38 (excepto para la muestra LR7-K, $Ce^* = 0,94$), indicando ciertamente, la existencia de una anomalía negativa, que podría interpretarse como consecuencia de la oxidación preferencial del Ce^{3+} a Ce^{4+} más insoluble.

Por otra parte, en los patrones normalizados se advierte un enriquecimiento relativo de tierras raras medias. Sholkovitz (1995) ha establecido que la concentración y fraccionamiento de tierras raras disueltas en ríos, son altamente dependientes del pH de las aguas, por cuanto con el incremento del pH, aumenta la adsorción sobre el material particulado, de la forma tierras raras livianas > tierras raras medias > tierras raras pesadas. En las aguas estudiadas la relación entre el pH y la concentración de tierras raras se presenta en la figura 6d, donde se exhiben los

valores normalizados de tierras raras de muestras con diferentes rangos de pH. Aquellas muestras con pH inferiores a 7,5 presentan las concentraciones más elevadas de tierras raras disueltas, mientras las más alcalinas (pH > 8,5) tienen las menores concentraciones, aunque no evidencian la adsorción diferencial de tierras raras livianas. Un enriquecimiento en tierras raras medias, en patrones normalizados a lutita, fue observado por varios autores. Hanningan y Sholkovitz (2001) lo interpretaron como consecuencia de la disolución de fosfatos minerales ricos en estos elementos (por ej. apatita). Es posible que un aporte de tierras raras medias en las aguas estudiadas aquí, provenga de la alteración de apatita y fluorapatita, accesorios comunes de las rocas de la cuenca, aunque esto no podría afirmarse en forma concluyente.

El control estacional sobre los elementos disueltos

Con el fin de evaluar la influencia estacional de la irregular distribución anual de las precipitaciones (Fig. 2) sobre la química del agua en la cuenca, se examinaron, la composición promedio de las muestras de agua tomadas a inicios del mes de abril vs. las tomadas en el mes de junio (Fig. 7). La figura 7a exhibe el control estacional sobre los iones mayoritarios y la SiO_2 , donde se aprecia claramente un proceso de dilución en el período lluvioso. Los iones analizados presentan una alta correlación ($R^2=0,97$, $p<0,05$), cuya recta de regresión se encuentra por encima de la recta $y=x$ (de concentraciones teóricas estacionalmente invariables), con una pendiente de 1,3, sugiriendo que la dilución alcanza aproximadamente el 30%. La figura 7b muestra el control estacional sobre las concentraciones de elementos traza y tierras raras. En este caso, el proceso de dilución estival afecta solo a algunos elementos, que evidencian mayores concentraciones en el período seco (por ej. Li, Cs, Ga, Mo, As, Cr, V). Por su parte, algunos metales pesados presentan concentraciones invariables a lo largo del año, mientras otros exhiben mayores concentraciones durante la estación lluviosa (Zr, Cu, Zn). El grupo de tierras raras también presenta mayores concentraciones en el período lluvioso. Observaciones similares fueron realizadas sobre el agua de vertientes y arroyos del batolito de Achala (Pasquini *et al.* 2002) e interpretadas como producto de una removilización inducida por las precipitaciones estivales.

Conclusiones

Las aguas superficiales de la cuenca del río Los Reartes están caracterizadas por bajos tenores de sólidos totales disueltos (entre 31 y 114 mg/l). Su composición está representada por $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+}$ y se clasifican en general como bicarbonatadas mixtas, aunque la composición catiónica evoluciona desde sódico-potásica en la cuenca alta a cálcica en la cuenca baja. El pH es, en general, ligeramente alcalino, oscila entre 6,9 y 9,1 y evidencia un aumento progresivo

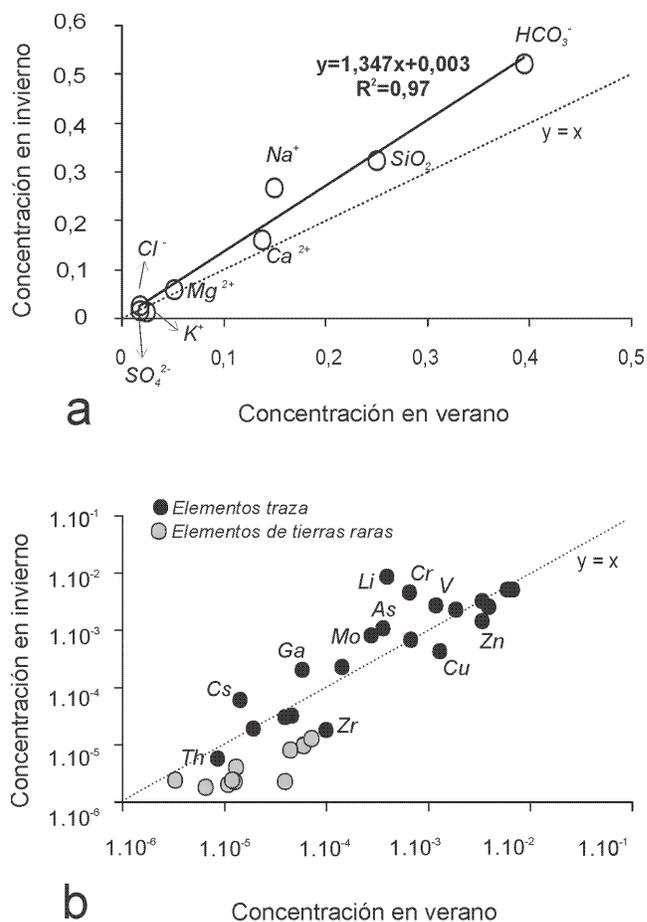


Figura 7: Influencia estacional sobre la concentración de los elementos disueltos. **a,** Iones mayoritarios y SiO_2 . **b,** Elementos traza y tierras raras. Se identifican algunos elementos como ejemplo. La recta $y=x$ (de concentraciones teóricas estacionalmente invariables) se incluye como referencia. Las concentraciones se expresan en mg/l.

aguas abajo. La alcalinidad de las aguas es originada principalmente por la meteorización de las plagioclasas dominantes (oligoclasa), que constituye además una fuente de Ca^{2+} y Na^+ en solución y, en menor medida, por la disolución de CaCO_3 proveniente de los suelos y sedimentos loésicos aflorantes. La concentración de elementos traza disueltos es extremadamente baja y variable, de 10^{-3} a 10^{-7} la concentración de la corteza continental superior. El patrón de composición normalizada a la corteza continental superior del conjunto de elementos químicos refleja el grado de solubilidad relativa de los mismos. Los elementos más móviles, aún en condiciones de meteorización incipiente (Ca, Na, K, Mg, Ba, Sr), son los que exhiben las mayores concentraciones en el agua ($>10^{-4}$), que además se incrementan progresivamente aguas abajo, mientras los más insolubles presentan las concentraciones más bajas ($<10^{-6}$).

Los elementos de tierras raras disueltos también presentan concentraciones extremadamente bajas (ΣETR entre 30 y 319 ng/l). Los patrones normalizados a corteza continental superior evidencian un predominio de tierras raras medias y la característica anomalía negativa de Ce propia

de casi todas las aguas naturales. Las concentraciones de tierras raras disueltas están claramente controladas por el pH de las aguas, por cuanto las aguas con mayores valores de pH registran las concentraciones más bajas de tierras raras. Los procesos de adsorción también constituyen un factor de control de las concentraciones de ETR disueltos.

El análisis de la influencia de las precipitaciones como elemento de control de las concentraciones (efectuado a partir del muestreo estacional), ha permitido apreciar un claro proceso de dilución estival para los elementos mayoritarios, que alcanza el 30%, mientras sólo algunos trazas experimentan una dilución en el período lluvioso (por ej. Li, Cs, Ga, Mo, As, Cr, V). Los elementos de tierras raras, por el contrario, evidencian una movilización inducida por las precipitaciones, incrementando sus concentraciones durante el período estival.

La composición química de los sedimentos fluviales de cauce está controlada por la litología y la granulometría, y evidencia además, la disolución incipiente de silicatos, dado que los elementos más solubles han sido sólo parcialmente removidos. Los valores del índice de alteración química (CIA) de los sedimentos, próximos al de la roca granítica, indican un bajo grado de alteración química y por lo tanto un predominio de los procesos de erosión física.

A partir de los estudios realizados hasta aquí sobre la hidroquímica de regiones montañosas de las sierras de Córdoba (sierra Grande y sierra de Comenchingones), puede afirmarse que la química de estas aguas evidencia un control climático y litológico. La condición climática semiárida determina un grado incipiente de alteración de los silicatos y la litología del basamento (rocas graníticas y gnéicas), constituye así el factor dominante, que imprime una señal única a la química de las aguas superficiales de la región.

Agradecimientos

Los datos de precipitaciones fueron suministrados por la Dirección de Agua y Saneamiento de la Provincia de Córdoba (DIPAS). Agradecemos al personal de la Hostería La Domanda por la recolección de la muestra de agua de lluvia. Este trabajo fue desarrollado en el marco del proyecto "Factores que controlan la geoquímica de las aguas en las Sierras Pampeanas" de la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de Córdoba.

TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- Albarède, F y Semhi, F., 1995. Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe River (NE France). *Chemical Geology*, 122: 129-145.
- Becker, A. y Bugmann, H. (Eds.), 2001. *Global Change and Mountain Regions. The Mountain Research Initiative IGBP REPORT 49*. Royal Swedish Academy of Sciences, 88 pp., Stockholm.
- Bonalumi, A., Martino, R., Baldo, E., Zarco, J., Sfragula, J., Carignano, C., Kraemer, P., Escayola, M. y Tauber, A., 1999. Hoja Geológica 3166-IV (Villa Dolores). SEGEMAR, 122 pp., Buenos Aires.
- Brookin, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. En Lipin, B.R. y McKay, G. A. (Eds.): *Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements*. Mineralogical Society of America, 201-225. Washington.
- Capitanelli, R.G., 1979. Clima. En Vásquez, J.B., Miatello, R.A. y Roqué, M.E. (Eds.): *Geografía Física de Córdoba*, p. 45-138, Ed. Boldt, Córdoba.
- Demange, M., Alvarez, J., Lopez, L. y Zarco, J. 1993. Existencia de series magmáticas diferentes en el Batolito de Achala, Córdoba. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 1: 23-29, Mendoza.
- Demange, M., Alvarez, J.O., López, L. Y Zarco, J., 1996. The Achala Batholith (Córdoba, Argentina): a composite intrusion made of five independent magmatic suites. Magmatic evolution and deuteric alteration. *Journal of South American Earth Sciences*, 9: 11-25.
- Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments*, 2° Edición, Prentice Hall, 436 pp., New Jersey.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S. y Greenberg, A. E. (Eds.), 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. A.P.H.A./A.W.W.A./W.E.F., 1108 pp., Washington.
- Elderfield, H., Upswilt-Goddard, R. y Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 971-991.
- Guereschi, A. y Baldo, E., 1993. Petrología y geoquímica de las rocas metamórficas del sector centro-oriental de la Sierra de Comenchingones, Córdoba. 12° Congreso Geológico Argentino y 2° Congreso de Exploración de Hidrocarburos, Actas 1: 1-5.
- Hanningan, R.E. y Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth elements enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology*, 175: 495-508.
- Hem, J.D., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. 31 (Ed.), U.S. Geological Survey. *Water/Supply* 2254, 263 pp.
- Lira, R. y Kirschbaum, A. M., 1990. Geochemical evolution of granites from Achala Batholith of the Sierras Pampeanas, Argentina. *Geological Society of America, Special Paper* 241: 67-75.
- Nesbitt, H.W. y Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major elements chemistry of lutites. *Nature*, 299: 715-717.
- Pasquini, A.I., Grosso, L.B., Mangeaud, A.P. y Depetris, P.J., 2002. Geoquímica de ríos de montaña en la Sierras Pampeanas. I. Vertientes y arroyos del batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57 (4): 437-444.
- Piper, A. M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions*, 25: 914-923.
- Rapela, C., 1982. Aspectos geoquímicos y petrológicos del Batolito de Achala, Pcia. de Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 37(3): 314-330.
- Rollinson, H.R., 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman, 352 pp. Singapur.
- Ruddiman, W.F. (Ed) 1997. *Tectonic Uplift and Climate Change*. Plenum Press, 535 pp. New York.
- Sholkovitz, E., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*, 1: 1-34.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, 312 pp. Londres.

Recibido: 22 de agosto, 2002

Aceptado: 2 de septiembre, 2003