

Drenaje ácido natural en la caldera Negra Muerta y su influencia en las nacientes del río Calchaquí, provincia de Salta, NO Argentina

Federico GALVÁN¹, Jesica MURRAY², Agostina CHIODI^{1,3}, Ricardo PEREYRA¹ y Alicia KIRSCHBAUM^{1,2}

¹ Cátedra de Geoquímica, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta

² Instituto de Bio y Geo Ciencias del NOA (IBIGEO), Conicet-Universidad Nacional de Salta.

³ Instituto de Investigaciones en Energía no Convencional (INENCO), Unidad de Recursos Geológicos y Geotérmicos, Conicet-Universidad Nacional de Salta

Email: murray.jesica@gmail.com

Editor: Mariano Augusto

RESUMEN

En la zona de alteración hidrotermal de Cu-Pb-Zn y Au-Mo de la caldera Negra Muerta se observa la generación de drenaje ácido de rocas por la interacción de aguas meteóricas con sulfuros. En el Manantial Ácido el pH es bajo (2,92) con concentraciones de metales elevadas para la región, debido a la presencia de piritita y otros sulfuros y a la influencia del clima árido. La elevada evaporación favorece la formación de sales solubles sulfato-metálicas que pueden transformarse en ocre de hierro formando ferricretas. La mezcla de aguas termales con manifestaciones de drenaje ácido de rocas daría origen a las aguas del río Blanco, tributario del río Calchaquí, el cual tiene sus nacientes en esta zona. En el río Blanco altas concentraciones de Cl⁻, Na⁺, B y Li de origen termal permanecen en solución mientras que los metales aportados por el drenaje ácido de rocas precipitan en fases amorfas de Fe y Al. El río Calchaquí presenta pH circum-neutro y la descarga del Manantial Ácido genera un incremento en Al, Mn, Cu, As, Co, Se, Ag, Cs y Ba. Sin embargo, el río Calchaquí ya posee anomalías en metales y sulfatos por la oxidación de sulfuros de la Caldera Negra Muerta aguas arriba de la zona de estudio. La descarga del río Blanco en el río Calchaquí genera un incremento en Cl⁻, Na⁺, B y Li. En la zona de estudio las aguas del río Calchaquí solo son aptas para bebida de ganado y su contenido en B podría limitar su uso para riego dependiendo del tipo de cultivo.

Palabras clave: oxidación de sulfuros, metales, aguas termales, boro, Valle Calchaquí

ABSTRACT

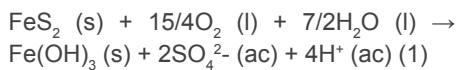
Natural acid drainage in the Negra Muerta Caldera and its influence in surface water in the upper basin of Calchaquí River, Salta province, NW Argentina

The interaction of meteoric waters with sulfides in the hydrothermal alteration zone of Cu-Pb-Zn and Au-Mo at the Negra Muerta Caldera generates acid rock drainage. Acid rock drainage in the Manantial Ácido has low pH value (2.92) and its metals concentrations are high for the region due to the presence of pyrite and other sulfides under arid climate conditions. High evaporation favors the formation of metals-sulfate soluble salts that can transform into iron oxides forming ferricretes. Thermal waters mix with acid rock drainage at Blanco River, which is an important tributary of the Calchaquí River. In the Blanco River high concentrations of Cl⁻, Na⁺, B and Li of thermal origin remain in solution while the metals from acid rock drainage precipitate in amorphous Fe-Al phases. The Calchaquí River has circum-neutral pH and the Manantial Ácido discharge generates an increase in Al, Mn, Cu, As, Co, Se, Ag, Cs and Ba. However, the Calchaquí River already has metals and sulfates anomalies due to the oxidation of sulfides upstream of the study area. The discharge of Blanco River in Calchaquí River generates an increase in Cl⁻, B and Li. In this area Calchaquí River, waters are only suitable for livestock drinking and its content in B could limit its use for irrigation depending on the kind of crops.

Key words: sulfide oxidation, metals, hot springs, boron, Calchaquí Valley

INTRODUCCIÓN

En terrenos mineralizados con sulfuros es común la presencia de aguas ácidas ricas en sulfato y concentraciones elevadas de metales denominadas drenaje ácido de rocas o drenaje ácido natural (Nordstrom *et al.* 2015). Estas aguas se generan por la interacción natural de sulfuros (sin la intervención del hombre a través de la actividad minera), principalmente pirita, con oxígeno, agua meteórica y microorganismos, y en la mayoría de los casos, poseen un rango de pH de 2-6. Cuando el drenaje ácido de rocas drena en superficie o escurre de manera subterránea, genera una impronta en la geoquímica de los cursos de agua y acuíferos aledaños que depende de la composición mineralógica del depósito mineral y rocas adyacentes. Es extensa la bibliografía que describe el proceso de oxidación de pirita que es acelerado por la actividad de microorganismos (*Acidithiobacillus* spp., *Leptospirillum* spp., *Thiobacillus* spp., *Archaeas* spp.) (Nordstrom 1982, Evangelou y Zhang 1995, Nordstrom y Alpers 1999, Rimstidt y Vaughan 2003, Blowes *et al.* 2003, Nordstrom *et al.* 2015, Dold 2017). Las reacciones pueden resumirse en la ecuación neta de oxidación de pirita, donde por cada mol de pirita que se oxida, se liberan cuatro moles de protones a la solución, iones sulfato y se forman precipitados de hierro (Ecuación 1).



Durante este proceso, los carbonatos y aluminosilicatos presentes en el medio pueden neutralizar la acidez y aportar bases y álcalis a la solución disolviéndose y alterándose a fases secundarias como muscovita, caolinita, gibbsita, etc. (Bowen y Ptacek 1994, Dold 2010). Dependiendo de las condiciones geoquímicas de pH, Eh y disponibilidad de iones liberados al sistema acuoso, se forman minerales secundarios solubles (o eflorescencias salinas) e insolubles como oxi/oxi-hidroxi/sulfatos de Fe y Al (Jambor *et al.* 2000, Bigham y Nordstrom 2000). Todos estos procesos asociados a la oxidación de sulfuros en superficie y precipitación de minerales secundarios también son conocidos como

alteración supergénica (Thornber 1985, Hartley y Rice 2005, Koski 2012). Al precipitar, las fases secundarias tienen la capacidad de remover metales de la solución acuosa a través de procesos de sorción y funcionan como atenuadores naturales del drenaje ácido de rocas (Dold 2010). Estos minerales secundarios derivados de las aguas ácidas también pueden dar lugar a la formación de ferricretas o conglomerados ferruginosos por la cementación de suelos, sedimentos aluviales o coluviales. Allí, los oxi-hidróxidos de hierro (principalmente goethita) conforman el principal aglutinante (Fernández Remolar *et al.* 2005, Wirt *et al.* 2007, Maza 2015). En Argentina, el estudio de los procesos de generación de drenaje ácido de rocas y su caracterización en áreas con depósitos de sulfuros y anomalías metálicas son escasos. El ejemplo de drenaje ácido de rocas más relevante y mejor descrito hasta el momento es el del río Amarillo (pH = 3,26-4,45) en la sierra de Famatina, provincia de La Rioja. Este río tiene su origen en la oxidación de sulfuros de una extensa zona de alteración hidrotermal con depósitos epitermales (Au-Cu-Ag-As-Sb) y pórfidos (Cu-Mo) emplazados en el distrito minero Nevados de Famatina. Dentro de la cuenca hídrica, el curso principal de agua de más de 30 km de longitud presenta precipitados de eflorescencias salinas ferruginosas, óxi-hidróxido-sulfatos de hierro, depósitos de ocre actuales y conglomerados ferruginosos. Depósitos lacustres del Holoceno muestran la evolución y dinámica del sistema ácido en los últimos 3,48-3,54 miles de años (Maza *et al.* 2014). En la cuenca alta del río Amarillo también se observa la influencia de la actividad minera pretérita, donde el Pasivo Minero La Mejicana (Au-Ag-Cu) contribuye a la disminución del pH y al incremento de la concentración de As, Cu, Mo, Fe y Sb (Lecomte *et al.* 2017).

Cuando los depósitos de sulfuros son explotados para la extracción de metales, el volumen de pirita expuesta a condiciones atmosféricas por la actividad minera produce un incremento sustancial del potencial de generación de acidez y aguas ácidas con concentraciones de sulfato, hierro y metales muy superiores al drenaje ácido de rocas (Dold 2010, Nordstrom *et al.* 2015). En este caso, los procesos

geoquímicos y microbiológicos que generan el drenaje ácido de rocas se potencian para generar el drenaje ácido de minas, que es uno de los problemas ambientales más serios de la industria minera en el mundo (Dold 2017). En Argentina, las investigaciones de drenaje ácido de minas son recientes, algunos ejemplos de drenaje ácido de minas son descritos en pasivos mineros metalíferos (Pb-Ag-Zn) de la Puna de Salta y Jujuy como las minas Pan de Azúcar, Concordia y planta de tratamiento La Poma (Kirschbaum *et al.* 2012; Murray *et al.* 2014).

La zona de estudio se encuentra en la provincia de Salta sobre la franja límite entre las provincias geológicas Cordillera Oriental y Puna en una zona de anomalía hidrotermal en Cu-Pb-Zn y Au-Mo asociado a la caldera Negra Muerta (Daroca 1998, Petrinovic *et al.* 2005, Ramellow *et al.* 2006, Ramallo *et al.* 2011, Riller *et al.* 2001) (Fig. 1). Aunque en la zona no hay un desarrollo actual de la actividad minera, los datos exploratorios indican la presencia de un potencial minero mayor asociado a un yacimiento tipo pórfido de cobre (Daroca 1998). Aquí tiene sus nacientes el río Calchaquí, que drena los valles homónimos donde se utilizan sus aguas para el regadío de cultivos de terraza, cría de animales y otras actividades productivas bajo un clima árido a semiárido. Estudios previos en la cuenca alta del río Calchaquí indican la presencia de anomalías de B y Li aportados por afluentes y manantiales hidrotermales (Lomniczi *et al.* 1997, Oliver 2014). Sin embargo, no existen estudios relacionados a la generación de drenaje ácido de rocas asociados a las manifestaciones polimetálicas y su influencia en el curso de aguas superficiales. En este sentido, se presentan en esta contribución los primeros datos físico-químicos de drenaje ácido de rocas y su mineralogía asociada en la zona de la Caldera Negra Muerta sumado a nuevos datos físico-químicos del río Calchaquí y río Blanco, su principal afluente en la zona de estudio. El objetivo del presente trabajo es realizar una caracterización preliminar de las manifestaciones de drenaje ácido natural presentes en el área de alteración hidrotermal de la Caldera Negra Muerta, comprender los procesos que le dan origen, la formación de minerales secunda-

rios asociados, su rol en la movilidad de metales y su influencia en los cursos de agua superficiales de la región, especialmente en las nacientes del río Calchaquí. El clima de la región es un factor importante tenido en cuenta en la comprensión de los procesos. Los resultados presentados en este trabajo serán de utilidad como línea de base para el desarrollo de futuros emprendimientos mineros en esta región y permitirán ampliar el conocimiento de la geoquímica y los procesos asociados a áreas con generación de drenaje ácido de rocas en el país. Además, se presentan resultados de la evaluación de la calidad del agua para distintos usos como consumo humano, irrigación y cría de ganado, de utilidad para los habitantes de esta región y el desarrollo socio-productivo en el Valle Calchaquí.

MARCO GEOLÓGICO

El área de estudio se ubica al SO del Nevado de Acay en el sector norte de la cuenca alta del río Calchaquí, identificado como "Subcuenca Calchaquí Superior" (Paoli *et al.* 2011). Allí el río Calchaquí tiene sus nacientes en la Quebrada de Aguas Negras, que drena el área de alteración hidrotermal vinculada a los eventos de formación y evolución de la Caldera Negra Muerta (Petrinovic *et al.* 2005, Ramallo *et al.* 2011) (Fig. 1 a y b). La estructura más sobresaliente en la zona de estudio es la fosa Calchaquí, de rumbo meridional, que es atravesada en su sector norte por el sistema de fallas transcurrentes Calama-Olapapato-El Toro (Llambías *et al.* 1985, Riller *et al.* 2). La intersección de estos sistemas transcurrentes NO-SE con los sobrecorrimientos principales favoreció el emplazamiento de grandes calderas en los Andes Centrales entre las que se encuentra la Caldera Negra Muerta que cubre una superficie aproximada de 12 por 7 km y constituye el centro volcánico más oriental dentro de la zona de cizalla regional del lineamiento Calama-Olapapato-El Toro (Viramonte y Petrinovic 1990, Petrinovic *et al.* 2005) (Fig. 1 b). El basamento de la región se compone por las metasedimentitas precámbricas de la Formación Puncoviscana (Turner 1960). Los afloramientos más importantes se encuentran

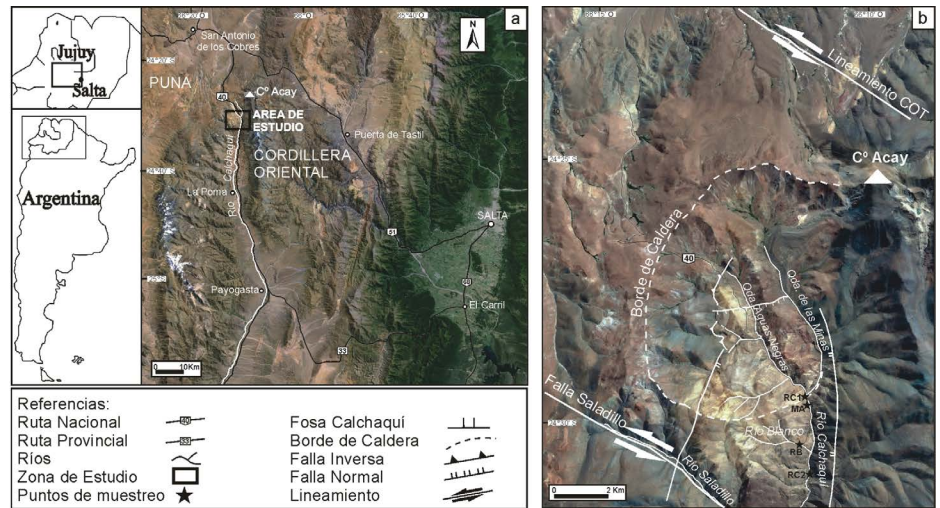


Figura 1. a) Mapa de ubicación del área de estudio; b) Área de alteración hidrotermal de la Caldera Negra Muerta y ríos principales (se indican los puntos de muestreo de aguas y estructuras de la fosa Calchaquí Superior). Imágenes tomadas de Google Earth. Estructuras tomado de Riller *et al.* (2001).

en el flanco oriental de la fosa Calchaquí donde toma contacto, en discordancia angular, con niveles sedimentarios marinos del Subgrupo Balbuena que incluye la Formación Lecho, compuesta por areniscas blanquecinas y la Formación Yacoraité, por calizas grises amarillentas (Turner 1959) (Fig. 2). Ramelow *et al.* (2006) reconocen la presencia del Subgrupo Pigua (Reyes y Salfity 1973) en el área central de la Caldera Negra Muerta. El conjunto anterior está cubierto por los depósitos del Subgrupo Santa Bárbara (Moreno 1970), que se encuentra representado por las formaciones Mealla (Moreno 1970) y Maíz Gordo (Moreno 1970, del Pappa 1999). En el Mioceno superior se desarrolló un proceso volcánico efusivo de ignimbritas, lavas e intrusivos subvolcánicos porfíricos de composición dacítica a riódacítica que intruyen a las formaciones Puncoviscana, Yacoraité y areniscas y conglomerados terciarios. Este conjunto de rocas volcánicas fue denominado complejo volcánico Negra Muerta (Llambías *et al.* 1985) y su evolución y colapso dio origen a la Caldera Negra Muerta (Viramonte y Petrinovic 1990, Petrinovic *et al.* 2005) (Fig. 2).

Metalogénesis, geoquímica y características climáticas

Según Daroca (1994), los cuerpos subvolcánicos del complejo volcánico Negra Muerta se encuentran fuertemente diaclados, en partes brechados y afectados

por alteración hidrotermal filica, argílica y en menor medida potásica (Fig. 2). Las investigaciones de carácter prospectivo delimitan una zona anómala en Cu-Pb-Zn y Au-Mo coincidente con la zona de alteración hidrotermal situada en las nacientes de las quebradas del río Blanco, Seca y Aguas Negras (Cécere 1975, Daroca 1998, Méndez *et al.* 1999) (Fig. 2). Daroca (1998) propone para este complejo volcánico y sistema de alteración hidrotermal, un depósito tipo pórfido de cobre en profundidad, con manifestaciones epiterma-

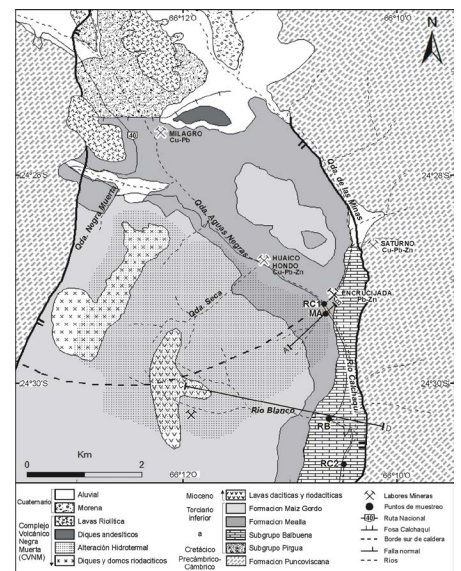


Figura 2. Mapa geológico de la zona de estudio donde se indican los puntos de muestreo de aguas. Modificado de Ramelow *et al.* (2006) y Llambías *et al.* (1985).

les de Au en la parte superior y sistemas vetiformes polimetálicos periféricos. La mineralización se encuentra tanto en las lutitas precámbricas de la Formación Puncoviscana como en las rocas calcáreas de la Formación Yacoraite y areniscas terciarias (Fig. 2). La mena se compone de pirita, calcopirita, galena, blenda, tetraedrita y tennantita en ganga de cuarzo, que en ocasiones se dispone en redes de venillas tipo stockwork (Ramallo *et al.* 2011). Cécere (1975) indica que los procesos de alteración supergénica han sido poco importantes, la lixiviación de la pirita no ha sido total y todavía se pueden observar sulfuros en la superficie. Las referencias de la actividad minera en esta región se remontan a épocas precolombina y colonial cuando se extrajo oro y probablemente otros metales (Mignoni 2014). Alrededor del año 1930 se realizaron tareas extractivas en minas vetiformes como Saturno (Cu-Pb-Zn), Encrucijada (Pb, Zn), Huaico Hondo (Cu, Pb, Zn) y Milagro (Cu, Pb) (Fig. 2).

Aunque en la región se realizaron análisis de geoquímica de sedimentos fluviales con fines prospectivos, estudios hidrogeoquímicos de las aguas superficiales que drenan la zona de estudio son escasos y no se encuentran menciones sobre la ocurrencia de drenaje ácido de rocas. Las publicaciones se refieren principalmente al río Calchaquí y se enfocan al boro y sus posibles fuentes, sin datos en el contenido de otros metales. Lomniczi *et al.* (1997) realizaron un muestreo del río Calchaquí desde el Abra de Acay hasta su confluencia con el río Santa María, en la Provincia de Catamarca donde indican que el boro incrementa su concentración a lo largo del curso de río por el aporte de distintos ríos afluentes y manantiales hidrotermales próximos a la localidad de La Poma. Oliver (2014) indica que las fuentes hidrotermales de la Poma aportan al río Calchaquí aguas tipo cloruradas sódicas con elevadas concentraciones de B y Li. En cuanto a la geoquímica de sedimentos fluviales, muestreos del año 1971 (Plan NOA I - Dirección general de Fabricaciones Militares) en las Quebradas de Negra Muerta, río Blanco y río Calchaquí, arrojan altas concentraciones de Cu (102 - 820 ppm), Pb (35-1600 ppm) y Zn (60 - 1317 ppm) (Ramallo *et al.* 2011). Más

recientemente, los análisis de sedimentos de corriente realizados por el SEGEMAR indican valores elevados de Cu y Mn para el río Blanco y de Zn y Pb para el río Calchaquí en la zona de estudio (Ferpozzi *et al.* 2002). Estos contenidos de metales en los sedimentos fluviales se relacionan a la anomalía en Cu-Pb-Zn y Au-Mo asociada a la alteración hidrotermal en el complejo volcánico Negra Muerta.

El clima en la zona de estudio es de tipo árido con precipitaciones torrenciales y marcadamente estacionales, con alta evapotranspiración y déficit hídrico permanente (Pontussi 1995). La región recibe menos de 200 mm/año de precipitaciones acotadas a los meses de verano (Bianchi y Yañez 1992; Paoli *et al.* 2011).

METODOLOGÍA

Muestreo y análisis de aguas, sales eflorescentes y sedimentos de fondo

El muestreo de aguas se realizó en el mes de noviembre de 2015, a fines de la estación seca. Se tomaron muestras en 4 sitios: uno correspondiente a un manantial frío denominado Manantial Ácido y los otros tres corresponden a los cauces superficiales del río Blanco y del río Calchaquí aguas arriba de Manantial Ácido (río Calchaquí 1) y aguas abajo de río Blanco (río Calchaquí 2) (Fig. 2). En cada punto se midieron los parámetros físico-químicos pH, temperatura, sólidos totales disueltos (STD) y conductividad eléctrica utilizando un equipo multiparamétrico *Hanna* (HI 98128 y HI 98311). La alcalinidad se determinó por titulación en el sitio utilizando HCl 0,03 N y azul de bromofenol como indicador. Se tomaron dos alícuotas, una para cationes y una para aniones. Se filtraron las muestras con equipo *Thermo Scientific* (Nalgene-300-4100) con bomba manual y filtros de 0,20 µm de diámetro de poro. La muestra para cationes se acidificó in situ con HNO₃ puro hasta alcanzar pH < 2. Todas las muestras se conservaron en heladera a una temperatura de 4 °C hasta ser analizadas.

Los análisis químicos de elementos mayoritarios y boro se realizaron en los laboratorios de la cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la

Universidad Nacional de Salta. Para la determinación de Na⁺ y K⁺ se utilizó como técnica de análisis la fotometría de llama en un equipo modelo *Zeltec* ZF 240 y para Ca²⁺ y Mg²⁺ se empleó la técnica de absorción atómica en llama en un equipo GBC 904AA. Los sulfatos se determinaron por turbidimetría mediante análisis espectrofotométrico con el agregado de cloruro de bario y ácido nítrico. Los cloruros se determinaron por el método volumétrico de Mohr (argentimetría) basado en la valoración de los iones Cl⁻ mediante la adición de una solución de AgCrO₄ 0,05 N. El boro fue analizado por el método de la azometina-H como agente complejante formador de color mediante espectrometría UV-visible en un equipo *Beckman* DU 520.

Los elementos traza se determinaron por ICP-MS (Espectrometría de masa con plasma inductivamente acoplado) en el laboratorio de geoquímica del CIC-TERRA-CONICET, Universidad Nacional de Córdoba (UNC). Con el *software* PHREEQC V.3 (Parkhurst y Appelo, 2013) y la base de datos termodinámicas WATEQ4F.dat (Ball y Nordstrom 1991) se determinaron el balance iónico (BI), la especiación química de las soluciones y el Índice de Saturación Mineral para todas las muestras.

Junto con el muestreo de aguas, se realizó el muestreo de los minerales asociados a los drenajes tales como eflorescencias salinas y precipitados de fondo tipo ocre de hierro. Estos minerales fueron colectados y preservados en recipientes de plástico con tapa y se conservaron en heladera hasta su análisis. Los precipitados ferruginosos se secaron a temperatura ambiente antes de su análisis, mientras que para las eflorescencias salinas se evitó el contacto con oxígeno y su deshidratación hasta su análisis. La composición mineralógica de estas fases minerales se determinó por difracción de Rayos-X (DRX) sobre muestras desorientadas en el difractómetro *PANalytical X'PertPRO* de la Facultad de Ciencias Químicas de la UNC. Las condiciones de las corridas fueron 4°-70° 2θ; 0,02 step y 1s por step con ánodo de Cu Kα (λ = 1.54060 Å). Para la identificación de las fases minerales se utilizó el *software* *HighScore* 11 con la base de datos del Centro Internacional para los Datos de Difracción (ICDD) 2003.

Muestreo y análisis de ferricretas

Se tomaron muestras de mano de ferricretas en el sector del Manantial Ácido y se realizaron secciones delgadas para el análisis de textura, composición de los litoclastos, matriz y tipo de cemento bajo lupa binocular y microscopio petrográfico. También se analizó el cemento con difracción de Rayos-X en el laboratorio de la Universidad Nacional del Sur entre 3° - 60° 2θ ; 0,04 *step* y 1s por *step* con ánodo de Cu K α ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geoquímica de elementos solubles y precipitados secundarios en el Manantial Ácido

Se trata de aguas ácidas de pH=2,92 que afloran a lo largo de una fractura de rumbo NE de aproximadamente 40 m de longitud donde se observa la presencia de alteración argílica y abundante pirita (Fig. 3 a). El drenaje es traslucido e incoloro, con una conductividad de 0,54 mS/cm y un valor de STD de 0,27 g/L (Cuadro 1).

Los iones mayoritarios varían de la siguiente manera $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{K}^+$ (Cuadro 1) y según la clasificación de Piper (1944) se trata de aguas del tipo sulfatadas-cálcicas. Estas aguas podrían tener un origen por disolución de evaporitas tipo yeso/anhidrita típicos de climas semiáridos. Sin embargo, se descarta esta posibilidad ya que en los antecedentes no se describe la presencia de esta evaporita para el área de estudio y la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ca}^{2+} = 4,00$ es significativamente mayor a la que se esperaría por la disolución de las mismas ≈ 1 . La oxidación con aguas meteóricas de los sulfuros de alteración hidrotermal observados en este sector, donde existe un predominio de pirita, es la principal fuente de SO_4^{2-} , y los protones que se liberan en dicha reacción generan el bajo pH de estas aguas (Ecuación 1). Sus características geoquímicas y de yacencia indican que se trata de un drenaje ácido de roca o drenaje ácido natural (Nordstrom 2015). En cuanto a los iones minoritarios, varían de la siguiente manera, $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cs} > \text{B} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Li} > \text{Rb}$ con menores concentraciones de Ni, Co, As, Cd y Ag. Su origen

estaría asociado a la oxidación de sulfuros polimetálicos e hidrólisis de aluminosilicatos presentes en las fases minerales de alteración hidrotermal. La concentración de metales en el Manantial Ácido es mucho más elevada que en las muestras del río Calchaquí y río Blanco presentadas en este trabajo (Cuadro 1).

En la Figura 4 se presenta la clasificación de Ficklin (Plumlee *et al.* 1999), en donde la muestra del Manantial Ácido cae en el campo del tipo: altamente ácido - levemente metálico. Esta clasificación considera la suma de los metales base disueltos en la solución (Zn, Cu, Cd, Pb, Co y Ni) y el pH de la misma, y está basada en el análisis de numerosas muestras de drenaje ácido natural y drenaje ácido de minas en un amplio espectro de tipos de depósitos minerales metalíferos y climas en el mundo. Fue realizada para clasificar y comparar drenajes de distintas composiciones indicando los principales procesos que influyen sobre los mismos (Plumlee *et al.* 1999). En la Figura 4 también se plotearon otras muestras de drenaje ácido de rocas procedentes de depósitos similares a los de la zona de estudio como pórfidos de cobre, epitermales de Au y vetiformes polimetálicos tomados de Plumlee *et al.* (1999), también se plotea la muestra de drenaje ácido de rocas de las nacientes del río Amarillo en Argentina (RA1) de Lecomte *et al.* (2017). Se observa que el Manantial Ácido se asemeja al drenaje ácido de rocas del arroyo South Mineral en Colorado, USA, por su valor de pH = 3,09 relativamente próximo, baja concentración de metales y baja conductividad (750 $\mu\text{S/cm}$). El drenaje ácido de rocas en Monte Macintosh en Vancouver, Canadá, también posee baja concentración de metales y bajas conductividades (53,9-244 $\mu\text{S/cm}$), aunque su pH es mayor (3,5-3,9). Los drenajes ácidos de rocas con estas características reflejan la falta de exposición de sulfuros con metales base sobre la superficie indicando escasos niveles de exhumación del cuerpo mineralizado o bien una baja concentración de metales base en el depósito (Plumlee *et al.*, 1999). En el Manantial Ácido, las bajas concentraciones de metales reflejarían el escaso contenido de metales base aflorantes en este sector de la Caldera Negra Muerta lo que podría estar relacionado a que el

cuerpo porfírico mineralizado propuesto por Daroca (1998) se encuentra a mayor profundidad y a que los principales sistemas vetiformes polimetálicos y manifestaciones epitermales aflorantes se encuentran distantes del Manantial Ácido (Fig. 2). El bajo valor de pH en el Manantial Ácido indica un predominio de pirita sobre otros sulfuros y la influencia del clima árido de la región. Según Plumlee *et al.* (1999) los drenajes ácidos de rocas en climas áridos tienden a ser más ácidos y metalíferos que en climas húmedos debido a los efectos del aumento de la evaporación y la disminución del potencial a ser diluido por aguas superficiales y subterráneas no mineralizadas. En contraste con el Manantial Ácido, la muestra del río Amarillo posee una concentración de metales extremadamente elevada lo que podría relacionarse a la mayor concentración de sulfuros presentes en el Distrito minero Nevados de Famatina y probablemente al mayor nivel de exposición de estos depósitos (Maza 2015).

La especiación química con PHREEQC V.3 (Parkhurst y Appelo, 2013) y base de datos termodinámica WATEQ4F.dat (Ball y Nordstrom 1991) indica que en el Manantial Ácido los iones divalentes y monovalentes (ej. Fe, Zn, Cu, Cd, Co, Ca, Li, Ni) se encuentran como iones libres. Los iones trivalentes (Al, Fe) forman preferentemente complejos acuosos con el SO_4^{2-} . El aluminio presenta un predominio de la especie acuosa sulfatada AlSO_4^+ (61%) por sobre el catión Al^{+3} (36%). El bajo pH de las aguas del Manantial Ácido indica la baja capacidad neutralizante de las rocas que reaccionan con este drenaje ácido, lo que favorecería la permanencia de las condiciones de acidez y movilidad de los metales.

Minerales secundarios. Los sedimentos de fondo donde escurre el drenaje ácido son detríticos y están compuestos por cuarzo, caolinita, illita y feldespato (Cuadro 2). En tanto que, en las márgenes del canal de escurrimiento se observa la presencia de eflorescencias salinas de color celeste-amarillento-blanquecino que tapizan los sedimentos coluviales actuales (Fig. 3a). Se trata de sulfatos hidratados de aluminio representados por la serie pickeringita-halotriquitita, alumbre de sodio y en menor proporción sulfatos hidratados

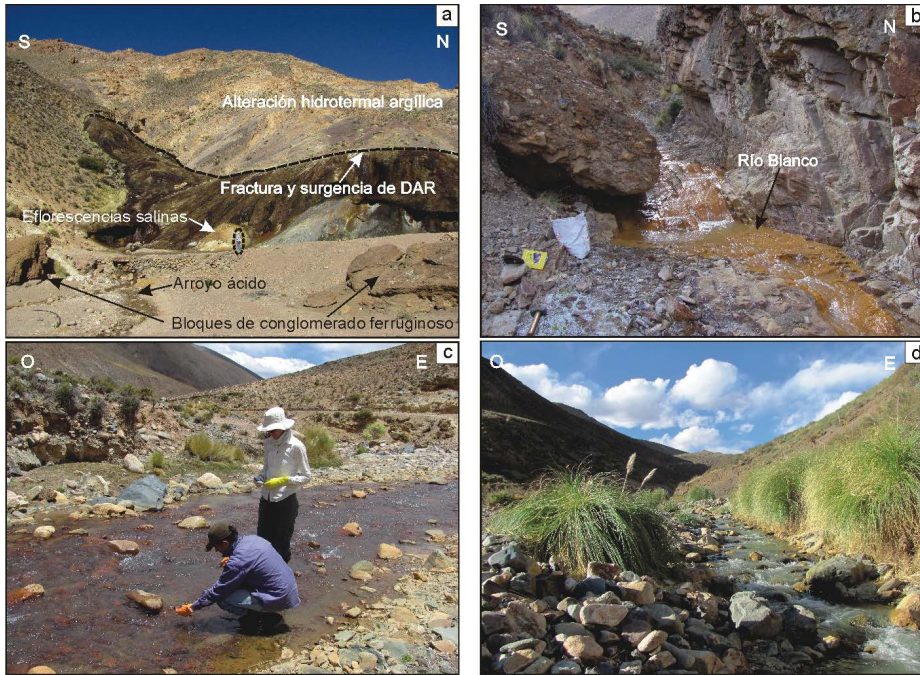


Figura 3. Sitios de muestreo. a) Manifestación de drenaje ácido de rocas en el Manantial Ácido (en círculo de línea de puntos una persona como escala); b) Río Blanco con precipitados de fondo color ocre; c) Río Calchaquí antes de la descarga de drenaje ácido de rocas; d) Río Calchaquí aguas abajo del Río Blanco.

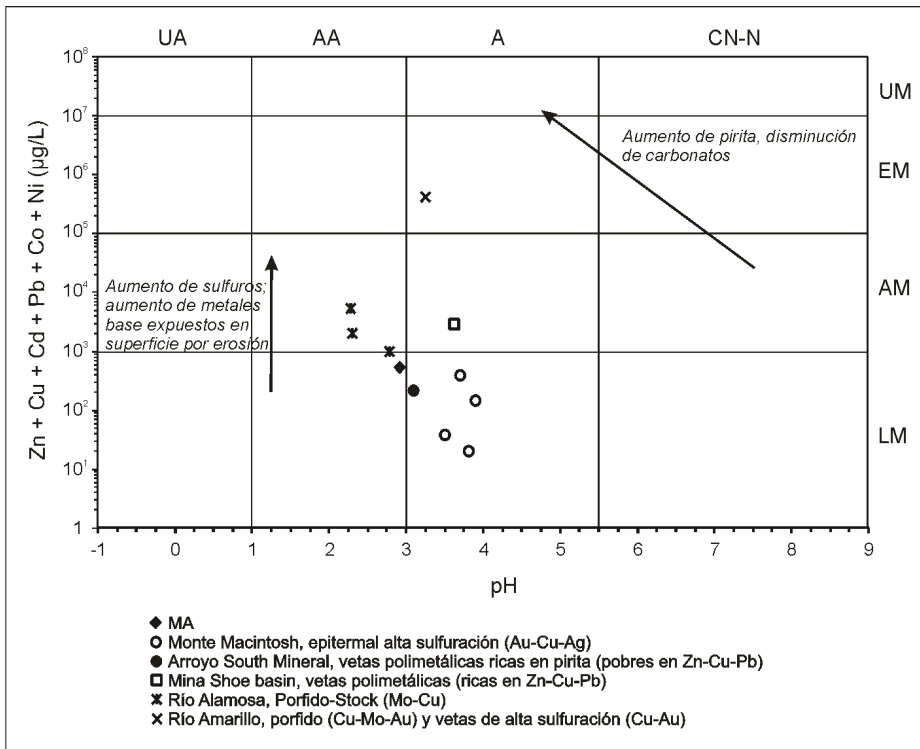


Figura 4. Diagrama de Ficklin modificado de Plumlee *et al.* 1999. UA: ultra-ácido, AA: altamente ácido, A: ácido, CN-N: cercano a neutro - neutro, UM: ultra metálico, EM: extremadamente metálico, AM: altamente metálico, LM: levemente metálico. Las flechas indican los principales procesos que influyen sobre la composición del drenaje ácido de rocas según Plumlee *et al.* (1999).

de hierro (Fe^{2+}) representados por melanterita, rozenita y szomolnokita (Fig. 5a, Cuadro 2). Estos últimos corresponderían a una de las series paragenéticas más comunes observadas en los depósitos de sulfuros a partir de la oxidación de pirita que reflejan deshidratación y/o aumento de temperatura en climas semiáridos y áridos de la siguiente manera $Fe^{2+}SO_4 \cdot nH_2O$ melanterita ($n = 7$) \rightarrow siderotilo ($n = 5$) \rightarrow rozenita ($n = 4$) \rightarrow szomolnokita ($n = 1$) (Jambor *et al.* 2000, Dold 2010, Bea *et al.* 2010). Estas fases sulfato-ferrosas indican la presencia de Fe^{2+} en solución debido a que se trata de un escurrimiento subsuperficial en el que el hierro ferroso se mantiene en estado reducido. El índice de saturación (IS) para melanterita en la muestra del Manantial Ácido es de -5,34, por lo que estas sales no precipitan directamente desde el drenaje si no que lo harían a partir del transporte capilar y evaporación de la solución ácida rica en SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Al y Mg^{2+} que circula por los poros de los sedimentos coluviales presentes en el sector del Manantial Ácido que estaría favorecido por el clima árido de la región. Sales eflorescentes del tipo sulfato de Fe-Mg-Al también se observan asociadas al drenaje ácido de minas y precipitados de agua de poro de diques de colas en pasivos mineros de sulfuros (Pb-Ag-Zn) en la Puna de Salta y Jujuy y en la cuenca alta del río Amarillo (Kirschbaum *et al.* 2012, Maza *et al.* 2014, Murray *et al.* 2014, 2015, Lecomte *et al.* 2016). La precipitación y disolución de estas sales juegan un papel importante en la geoquímica del ambiente circundante en climas semiáridos y áridos. Durante la estación seca precipitan acumulando acidez y metales y en la estación húmeda se disuelven rápidamente liberando acidez y los metales a los cursos de agua circundantes (Alpers *et al.* 1994, Jambor *et al.* 2000, Jamieson *et al.* 2005). La deshidratación y posterior oxidación in situ de estas sales generan fases secundarias más estables que generalmente derivan en jarosita y goethita (Jambor *et al.* 2000). Esto favorecería posteriormente la cementación de los sedimentos que las contienen dando lugar a la formación de conglomerados ferruginosos.

En el sector del Manantial Ácido se observan bloques de conglomerados polimícticos débil a fuertemente consolidados,

cementados por ocre de hierro y con textura clasto-soporte (Fig. 3 a). Los clastos son sub-redondeados y angulares, pobremente seleccionados, sin orientación y de composición variada. Predominan los fragmentos líticos de sedimentitas, areniscas y pelitas, fragmentos de cuarzo, de rocas volcánicas y minerales opacos (Fig. 6a y b). La matriz es abundante, predominantemente arenosa de grano fino. El cemento es de color pardo anaranjado que pasa a rojizo oscuro, tratándose de goethita, y en menor medida sílice, presenta un porcentaje menor de espacios vacíos que no alcanzaron a ser ocupados por matriz y/o cemento (Fig. 6c y d). Se interpreta que estos bloques corresponderían a depósitos modernos aluviales o coluviales y fluviales cementados por precipitados de ocre de hierro. Estas rocas, conocidas como conglomerados ferruginosos o ferretretas, son producto del drenaje ácido y se desarrollan en sectores que favorecen un contacto permanente de aguas ricas en hierro con los depósitos sedimentarios. Están relacionados a sistemas de paleo-drenaje ácido y son indicadores de la oxidación de depósitos de sulfuros (Fernández Remolar *et al.* 2005, Maza 2015). Este cemento ferruginoso compuesto podría haberse originado en parte a partir de la oxidación, deshidratación y transformación de las sales eflorescentes.

Geoquímica de elementos solubles y precipitados secundarios en el río Blanco e influencia del drenaje ácido de rocas

El río Blanco es un curso de agua superficial de aproximadamente 2,5 km de longitud cuyas nacientes drenan afloramientos de lavas porfíricas dacíticas y riódacíticas y rocas de las Formaciones Maíz Gordo, Mealla y del Subgrupo Balbuena (Formación Lecho y Formación Yacoraite), afectados por alteración hidrotermal de tipo sericitica y argílica con abundante piritita (Cécere 1975) (Fig. 2). El agua es turbia, con una coloración blanquecina a pardo amarillenta, se observa la formación de abundantes precipitados de color pardo anaranjado-amarillento en su lecho (Fig. 3 b). El pH es de 6,8; la conductividad de 5,6 mS/cm (río Blanco) y los STD de 3,1 g/L (Cuadro 1).

CUADRO 1: Parámetros físico-químicos y análisis de elementos mayoritarios y traza para las muestras de agua analizadas en este trabajo.

Muestra		RC 1	MA	RB	RC 2
Distancia	Km	0	0,1	2,3	3
pH		7,63	2,92	6,80	7,33
Temperatura	°C	18	15	16,50	18
Conductividad	mS/cm	0,59	0,54	5,60	0,95
STD	g/L	0,30	0,27	3,10	0,53
SO ₄ ²⁻	mg/L	89,50	196,76	769,69	129,68
Cl ⁻	mg/L	76,50	9,21	1316,44	207,14
HCO ₃ ⁻	mg/L	54,90	0	63,40	70,76
Ca	mg/L	40,80	20,50	307	60
Mg	mg/L	7,10	10,50	31	6
Na	mg/L	73,60	12,40	659,40	114,60
K	mg/L	4,20	4,30	36,60	5,90
Al	µg/L	74,82	9625	3,31	95,46
Fe	µg/L	16,67	1604,27	64,42	13,93
Mn	µg/L	126,82	1057,31	26,13	140,94
Cu	µg/L	<0,2	83,65	<0,2	1,66
Zn	µg/L	<0,5	356,80	<0,5	<0,5
Co	µg/L	1,87	35,57	0,74	2,26
Ni	µg/L	<0,12	40,14	0,84	<0,12
As	µg/L	5,81	2,02	<0,25	7,24
Cd	µg/L	<0,05	2,46	<0,05	<0,05
Li	µg/L	630,66	52,85	481,60	1212,09
B	µg/L	980,70	135,50	8752,20	1473,40
Se	µg/L	1,81	3,05	<1	3,17
Rb	µg/L	38,05	44,84	15,65	59,82
Sr	µg/L	463,60	58,90	169,60	710,40
Ag	µg/L	1,03	8,23	<0,1	1,65
Cs	µg/L	194,10	256,15	64,65	269,60
Ba	µg/L	9,55	6,71	0,60	12,97
Pb	µg/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
RAS		2,8	0,6	9,6	3,8
Balance Iónico	%	9,79	9,67	-7,02	-4,98

Referencias: (RC1) río Calchaquí 1, (MA) Manantial Ácido, (RB) río Blanco, (RC2) río Calchaquí 2.

En el río Blanco la concentración de iones mayoritarios varía de la siguiente manera Cl⁻ > SO₄²⁻ > Na⁺ > Ca²⁺ > HCO₃⁻ > K⁺ > Mg²⁺. Los iones minoritarios disueltos son B > Li > Sr > Cs > Fe > Mn > Rb > Al con bajas concentraciones de Co, Ni y Ba. Otros elementos como Zn, Cu, Pb, Cd, As, Se y Ag registran valores por debajo del límite de detección (Cuadro 1). De acuerdo a la clasificación de Piper (1944) sus aguas son del tipo cloruradas-sulfatadas-sódicas.

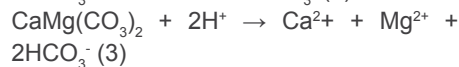
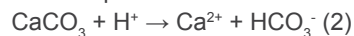
Según la clasificación de Kharaka y Hanor (2003) son del tipo salobre (STD = 3,1 g/L). Tributarios del río Calchaquí cuyas aguas provienen de deshielo, como la muestra RA de Oliver (2014), ubicada aguas abajo de la zona de estudio, son bicarbonatadas-cálcicas, con una conductividad de 0,1 mS/cm y STD de 0,05 g/L. En comparación con la muestra RA, el río Blanco presenta una composición anómala, con elevados STD y concentraciones

de iones mayoritarios de 2 a 3 órdenes de magnitud mayores en Cl^- , Na^+ y SO_4^{2-} .

Dentro de la clasificación de drenaje ácido de rocas, el río Blanco corresponde al tipo salino-neutro (Guía GARD 2009, Nordstrom 2015). Sin embargo, el par Na^+ - Cl^- raramente constituye un componente mayoritario del drenaje ácido de rocas; cuando ocurren, están asociados a sitios con intrusión de agua de mar, disolución de minerales formados en ambientes evaporíticos y/o salinidad aportada por meteorización de inclusiones fluidas (Nordstrom *et al.* 2015). Estudios de las áreas geotermales de San Antonio de Los Cobres y La Poma ubicadas próximas a la zona de estudio (Fig. 1a), describen aguas termales neutras de tipo Cl^- - Na^+ con conductividades entre 2240 - 6810 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 5320 - 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, y elevado contenido de B y Li (Hudson-Edwards y Archer 2012, Oliver 2014). Las similitudes geoquímicas de estas aguas con las del río Blanco sugieren un aporte hidrotermal para el mismo, además la observación de imágenes satelitales y de campo permiten estimar la presencia de una zona de manantiales termales en la cabecera del río Blanco. En la Figura 7 se presenta el diagrama ternario de Giggenbach (1988) para el origen de aguas termales, donde el extremo Cl^- representa las aguas maduras geotermales, el extremo HCO_3^- las aguas periféricas o superficiales y el extremo SO_4^{2-} las aguas vapor calentadas. Se observa que las muestras correspondientes a los manantiales termales de La Poma (DT y PD; Oliver 2014) se encuentran en el campo de las aguas maduras geotermales, mientras que las provenientes de la zona de San Antonio de Los Cobres, representadas por las muestras SPR1 y SPR8 de Hudson-Edwards y Archer (2012), parecen tener mayor mezcla con aguas superficiales. Hacia el extremo HCO_3^- se encuentra la muestra RA (Oliver 2014), la cual representaría la composición del agua superficial. Hacia el vértice del SO_4^{2-} se encuentra la muestra Manantial Ácido, en este caso el aporte del anión SO_4^{2-} estaría relacionado a la oxidación de sulfuros, descartando un origen magmático. En una posición intermedia entre los miembros Cl^- y SO_4^{2-} se encuentra la muestra correspondiente al río Blanco para la cual se propone un ori-

gen mixto formado a partir del aporte de aguas hidrotermales y aguas provenientes del drenaje ácido de rocas. Modelado de mezclas de estas soluciones y análisis de isotopos ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$) serían necesarios para confirmar el origen y evolución propuesto para las aguas estudiadas (Nordstrom *et al.* 2007).

La oxidación de sulfuros implica una disminución en el pH del agua debido al aporte de protones (ecuación 1). El valor de pH del río Blanco próximo a neutro indicaría un proceso de neutralización que podría estar dado por la disolución de rocas calcáreas-dolomíticas de la Formación Yacoraita (Fig. 2) (Ecuación 2 y 3). Este último proceso también generaría el incremento en Ca^{2+} y Mg^{2+} que se observa en la muestra del río Blanco en comparación a las muestras de aguas termales de la región (Fig. 4). La relación $\text{SO}_4^{2-}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 0,90$ indica el aporte importante de Ca^{2+} y Mg^{2+} por la disolución de las rocas carbonáticas de la Formación Yacoraita. El IS para calcita (-0,81) y dolomita (-2,38) en la muestra del río Blanco es negativo para ambas fases minerales indicando su tendencia a disolverse en la solución. Análisis de muestras del río Blanco previo al paso por la Formación Yacoraita, podrían verificar este proceso.



Con respecto al B y Li en el río Blanco, serían aportados por manantiales termales presentes en la cabecera del río Blanco. Su especiación química con PHREEQC V.3 (Parkhurst y Appelo, 2013) y base de datos termodinámica WATEQ4F.dat (Ball y Nordstrom 1991) indican que el B forma ácido bórico (H_3BO_3) como compuesto libre de cargas que puede migrar en la solución. El Li se encuentra como catión libre (Li^+) y formando complejos con sulfato (LiSO_4^-) que serían repelidos por las cargas negativas de los precipitados amorfos permitiendo su permanencia en solución.

Minerales secundarios. Abundantes precipitados de tonalidades pardo amarillentas a pardo rojizas cubren el fondo del cauce del río Blanco y corresponden a minerales de baja a nula cristalinidad (Fig. 5b). Los IS de la muestra del río Blanco son positivos con respecto a fases de Fe y Al tales como goethita (5,49), akaganeita (5,34), gibbsita

(1,07) y bohemita (0,48) típicos de soluciones con abundante SO_4^{2-} , Fe, Cl, Al y pH neutros (Bigham y Nordstrom 2000). En comparación con el Manantial Ácido, donde el pH es bajo, los IS para dichas fases (exceptuando goethita) son negativos ya que la especiación de Al y Fe favorece su movilidad en solución. En el río Blanco las fases de Al precipitan debido a valores de $\text{pH} > 5$ favorables para ello, en tanto que las fases de Fe precipitan debido a que el Fe se encuentra bajo la forma oxidada (Fe^{3+}) precipitando en fases secundarias a pH mayores de 3 (Nordstrom y Alpers 1999). Estos precipitados secundarios son importantes adsorbentes de metales y arsénico en los sistemas acuáticos (Dold, 2010) y a ello se deberían las bajas a nulas concentraciones de los mismos en la solución del río Blanco. Análisis geoquímicos de sedimentos de fondo del río Blanco realizados por el Plan NOA I (1971) y Ferpozzi *et al.* (2002), arrojan valores anómalos de Pb (35-1600 ppm), Zn (60-1317 ppm) y Cu (102-820 ppm), As (59,3 ppm), Co (43 ppm), Ni (30 ppm), Cd (1,4 ppm) indicando que estas fases secundarias pueden retener metales en los sedimentos fluviales del río Blanco. Esta anomalía de metales en los sedimentos de fondo del río Blanco se asocia a la oxidación de sulfuros presentes en la zona de alteración hidrotermal en su cabecera de cuenca confirmando el origen mixto de estas aguas.

Geoquímica del río Calchaquí e influencia del drenaje ácido de rocas

Entre los puntos río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 existe una distancia de aproximadamente 3 Km (Fig. 2). Los valores de pH ligeramente alcalinos del río Calchaquí disminuyen levemente entre río Calchaquí 1 (7,63) y río Calchaquí 2 (7,33), mientras que se observa un incremento de conductividad (0,59 - 0,95 mS/cm) y STD (0,3 - 0,53 g/L) entre ambos (Fig. 8a). En río Calchaquí 1 los iones mayoritarios varían de la siguiente manera $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ mientras que en río Calchaquí 2 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ (Fig. 8b). De acuerdo a la clasificación de Piper (1944) río Calchaquí 1 es del tipo sulfatada-(clorurada)-sódica y río Calchaquí 2 es clorurada-(sulfatada)-sódica.

Al plotear las muestras río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 en el diagrama de Gigggenbach 1988 (Fig. 7) se observa que caen en una posición intermedia entre los tres miembros extremos con un corrimiento hacia el SO_4^{2-} para río Calchaquí 1 y Cl^- para río Calchaquí 2. De la Figura 7 se desprende que las aguas de río Calchaquí 1 ya tendrían un componente asociado a la oxidación de sulfuros aguas arriba del Manantial Ácido. En esta muestra el SO_4^{2-} es el anión predominante y en comparación con las aguas superficiales bicarbonatadas-cálcicas de la muestra RA de Oliver (2014), el predominio de SO_4^{2-} sobre los otros aniones estaría indicando que aguas arriba de la zona de estudio el río Calchaquí ya recibiría el aporte de la oxidación de sulfuros de la alteración hidrotermal asociada a la Caldera Negra Muerta. Esto también coincide con obser-

servaciones de campo aguas arriba del área de estudio donde se detectaron numerosos fragmentos de rocas con inclusiones de pirita en el lecho del río Calchaquí. Luego, en río Calchaquí 2 el anión dominante pasa a ser Cl^- , indicando el aporte termal dado por la descarga del río Blanco donde el Cl^- tiene su origen en fluidos hidrotermales. Entre río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 también hay un incremento de Na^+ , HCO_3^- y Ca^{2+} (Cuadro 1 y Fig. 8b). En cuanto al Na^+ , es aportado principalmente por el río Blanco y estaría relacionado al aporte hidrotermal. El HCO_3^- y Ca^{2+} pueden tener su origen tanto en el aporte del río Blanco, como en la disolución de carbonatos, ya que luego del aporte de las aguas ácidas del Manantial Ácido el río Calchaquí escurre sobre afloramientos del Subgrupo Balbuena compuesto entre otros por sedimentos calcáreos de la Formación Yacoraite (Fig. 2), en ambos casos se asociaría a la disolución de rocas carbonáticas.

En el análisis de elementos traza de las muestras del río Calchaquí, se observa que existe un incremento entre río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 en Al, Mn, Cu, Co, As, Se, Rb, Ag, Cs y Ba (Cuadro 1 y Fig. 8 c). Estos metales serían aportados principalmente por el Manantial Ácido con un origen en la oxidación de sulfuros. Si bien el Manantial Ácido aporta elevadas concentraciones de Fe (Cuadro 1), entre río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 no se observa un incremento, por el contrario,

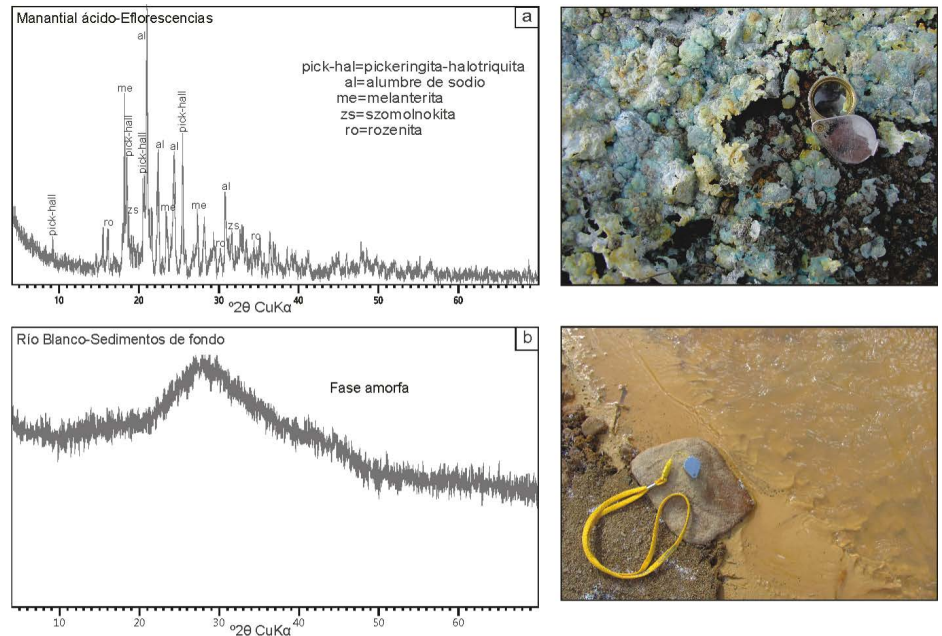


Figura 5. a) Difractograma de rayos-X de muestras de eflorescencias salinas que precipitan en el Manantial Ácido y foto de las mismas; b) Difractograma de rayos-X de muestras de sedimentos de fondo en el río Blanco y foto de los mismos.

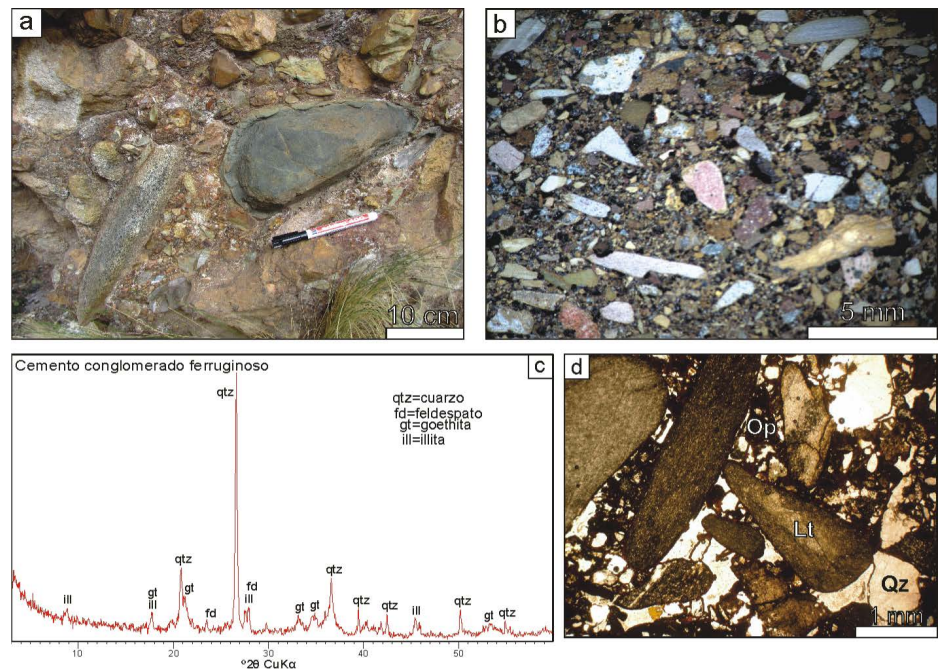


Figura 6. a) Foto de campo de conglomerado ferruginoso; b) Fotografía de muestra de mano bajo lupa binocular y aumento 20x; c) Difractograma del cemento químico; d) Microfotografía del conglomerado bajo aumento 25x y niculos paralelos.

se observa una leve disminución en su concentración. Este comportamiento del Fe podría asociarse a la precipitación de minerales secundarios ya que algunas fases presentan IS positivos como akaganeita (5,91), goethita (6,46) y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (a

(0,87) en la muestra río Calchaquí 2. Análisis geoquímicos de sedimentos fluviales del río Calchaquí en la zona de estudio confirman el enriquecimiento en Fe en los sedimentos con valores entre 4,61 - 5,17 % (Ferpozzi *et al.* 2002) superiores a los

CUADRO 2: Mineralogía analizada por DRX de sedimentos asociados al drenaje ácido de rocas.

Mineralogía analizada por DRX de sedimentos asociados al DAR.		
	Eflorescencias	Sedimentos de lecho
Manantial Ácido	Pickeringita ($MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$)	Cuarzo (SiO_2)
	Halotriquita ($Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$)	Feldespato
	Alumbre de Sodio ($NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	Caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)
	Melanterita ($Fe^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$)	Illita ($K, H_3O)(Mg, Al, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$)
	Rozenita ($Fe^{2+}SO_4 \cdot 4H_2O$)	
	Szomolnokita ($Fe^{2+}SO_4 \cdot H_2O$)	
Río Blanco	no determinado	Amorfo (oxi-hidróxido de Fe y Al)

CUADRO 3: Índices de Saturación para distintas fases minerales de las muestras de agua en la zona de estudio.

Fase mineral	Índices de Saturación			
	RC1	MA	RB	RC2
$Al(OH)_3$ (a)	1,09	-6,9	-1,70	-0,66
Basaluminita ($Al_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 4H_2O$)	0,47	-13,2	-0,20	2,24
Yeso ($CaSO_4 \cdot 4H_2O$)	1,83	-1,84	-0,54	-1,58
Calcita ($CaCO_3$)	0,60	-	-0,81	-0,68
Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$)	1,70	-	-2,38	-2,12
Goethita ($FeOOH$)	7,01	2,12	5,49	6,46
Gibbsite ($Al(OH)_3$)	1,67	-3,28	1,07	2,11
Bohemita ($AlO(OH)$)	1,10	-3,90	0,48	1,52
Akaganeita ($Fe(OH)_{2,7}Cl_{0,3}$)	6,20	-4,16	5,34	5,91
$Fe(OH)_3$ (a)	1,37	-3,40	-0,09	0,87
$Fe_3(OH)_8$	0,13	-29,59	-3,39	-1,07
Jarosita ($KFe^{+3}(SO_4)_2(OH)_6$)	5,92	-6,59	-5,74	-6,24
Epsomita ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	4,76	-4,3	-3,69	-4,75
Melanterita ($Fe^{+2}SO_4 \cdot 7H_2O$)	8,37	-5,34	-6,63	-7,82

Referencias: (RC1) río Calchaquí 1, (MA) Manantial Ácido, (RB) río Blanco, (RC2) río Calchaquí 2.

de la corteza superior (3,5 %) (Taylor y McLennan 1995). En cuanto al río Blanco, su aporte de metales es muy bajo a nulo debido a que quedan retenidos en sus precipitados de fondo, sin embargo, aporta elevadas concentraciones de B y Li. La especiación de estos iones como H_3BO_3 y $LiSO_4^-$ en el río Blanco les permite migrar en solución e incrementar la concentración en río Calchaquí 2 (Fig. 8 d). Si bien B y Li también se encuentran en el Manantial Ácido, las concentraciones son bajas en comparación al río Blanco y no representan una contribución significativa al río Calchaquí (Fig. 8 d). Incrementos en el contenido de B a lo largo del curso del río Calchaquí por el aporte de manantiales hidrotermales también son señalados por Lomniczi *et al.* (1997).

Al comparar las concentraciones de elementos traza de río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 con valores promedio de los ríos del mundo (Gaillardet *et al.* 2003), se observa que ambas muestras se encuentran enriquecidas en casi todos los elementos comparables, excepto Fe y Ba (Fig. 9). Para el B y Li los valores normalizados son

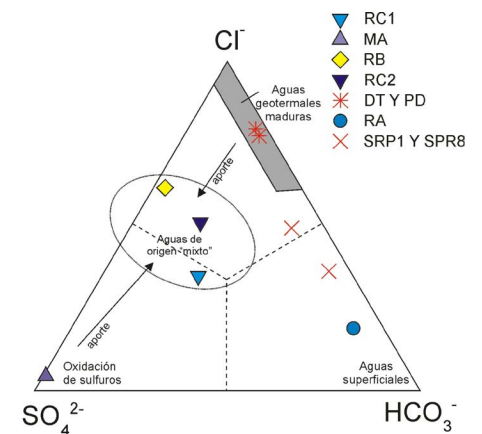


Figura 7. Diagrama de aniones mayoritarios de Gigenbach (1988) para las muestras de este estudio y de las fuentes termales (DT y PD) y de aguas superficiales (RA) en el sector de La Poma (Oliver 2014) y San Antonio de los Cobres (SPR1 y SPR3) (Hudson-Edwards y Archer 2012) para su comparación. Referencias: Manantial Ácido (MA), río Blanco (RB), río Calchaquí (RC)

100 veces superiores a la media mundial; en tanto que Al, As, Co, Mn, Rb y Sr están enriquecidos entre 1-100 veces; por último, Fe y Ba se encuentran empobrecidos. Si bien en la Figura 9 queda representado el incremento en la concentración de me-

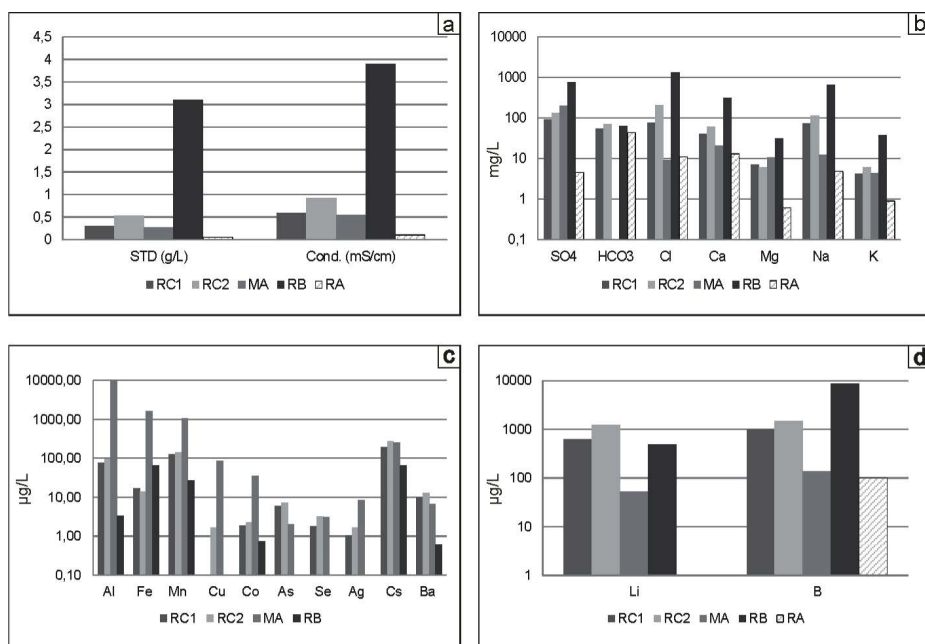


Figura 8. Comparación de parámetros físico-químicos y concentración de elementos disueltos entre las muestras analizadas y la muestra RA de Oliver (2014). a) STD (sólidos totales disueltos) y Conductividad eléctrica; b) Elementos mayoritarios; c) Elementos traza (no se incluye la muestra RA por no poseer datos de estos elementos); d) Concentraciones de Litio y Boro (escala logarítmica).

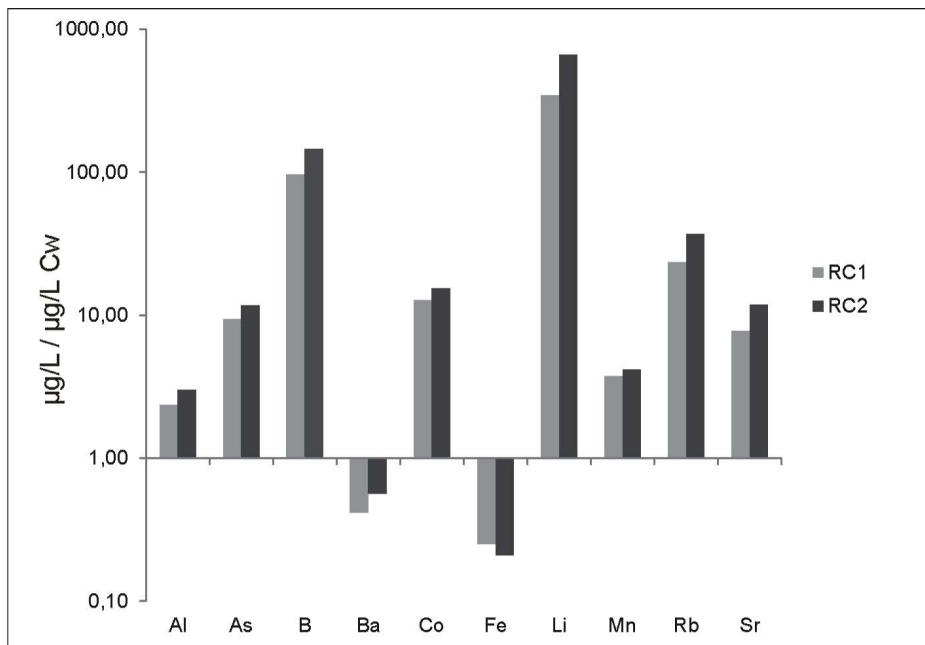


Figura 9. Diagrama normalizado a la composición media de ríos del mundo según Gaillardet *et al.* (2003) de las muestras del río Calchaquí.

tales entre río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 por el aporte del Manantial Ácido y del río Blanco, se observa que río Calchaquí 1 ya posee un enriquecimiento antes de los aportes de Manantial Ácido y río Blanco, indicando que río Calchaquí ya recibiría el aporte de metales y de B y Li aguas

arriba de la zona de estudio. La elevada concentración de SO_4^{2-} de la muestra río Calchaquí 1, junto a las anomalías en Al, As, Co, Mn, Rb y Sr indican el aporte de la oxidación de sulfuros de alteración hidrotermal de la Caldera Negra Muerta aguas arriba de la zona de estudio. Por su parte,

las anomalías de B y Li en río Calchaquí 1, indican que bien podría haber otras fuentes termales aguas arriba del área de estudio, o los aportes de drenaje ácido de rocas tendrían mayores concentraciones de B y Li que el Manantial Ácido. En cuanto al empobrecimiento en Ba, podría estar relacionado a que es un elemento

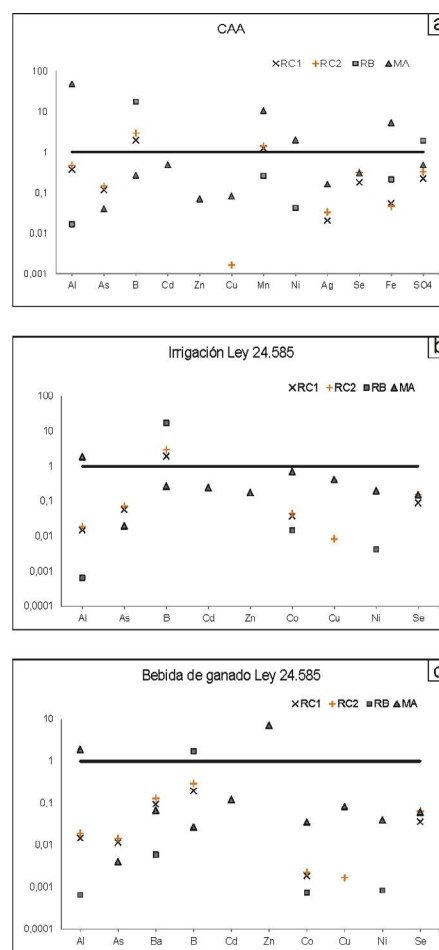


Figura 10. Diagramas normalizados de las concentraciones de elementos disueltos en las muestras del Río Calchaquí con: a) Niveles guía del CAA; b) Ley 24.585 para irrigación; c) Ley 24.585 para bebida de ganado.

muy insoluble y precipitaría en los sedimentos fluviales. Sin embargo, los análisis de sedimentos de corriente del río Calchaquí en la zona de estudio indican que sus concentraciones entre 150-400 ppm (Ferpozzi *et al.* 2002) son inferiores a los de la corteza superior (550 ppm) (Taylor y McLennan 1995). Por lo que inicialmente la concentración de Ba es baja en la zona de estudio. El empobrecimiento en Fe estaría relacionado a la precipitación de minerales secundarios de hierro en los sedimentos fluviales.

Evaluación de la calidad del agua para distintos usos y línea de base geoquímica

Debido a las bajas precipitaciones, el río Calchaquí y sus tributarios representan una fuente substancial del recurso hídrico para el desarrollo de actividades productivas en la región. A lo largo de los valles del río Calchaquí, sus terrazas son utilizadas para la producción de cultivos y el pastaje de animales, destacándose un importante crecimiento de la producción vitivinícola y el turismo en los últimos 20 años (Zelara-yán y Fernández 2015). Esta importante región productiva comienza principalmente 6 Km aguas abajo de la zona de estudio, a partir de la confluencia del río Saladillo con el río Calchaquí. Sin embargo, debido a que en la zona de estudio se encuentran las nacientes, es necesario evaluar también aquí la composición de las distintas muestras para los distintos usos y el efecto de la influencia del drenaje ácido de rocas sobre el río Calchaquí. Para ello se utilizan los valores guía del Código Alimentario Argentino (CAA) (Fig. 10 a), la Ley 24.585 de Protección Ambiental de la actividad minera para irrigación y bebida de ganado (Fig. 10 b y c) y el diagrama de Wilcox de aptitud para riego (Fig. 11). Se observa que las aguas del Manantial Ácido y río Blanco no serían aptas para bebida humana, riego, ni bebida de ganado. En el caso del Manantial Ácido se debe a su bajo pH y elevada concentración de Al, Mn, Ni, Zn y Fe, y en el caso del río Blanco por su salinidad y contenido de B. Las muestras del río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 tampoco son aptas para bebida humana por su contenido en B y Mn, este último aportado por el drenaje ácido de rocas. En tanto que, para bebida de ganado, las muestras del río Calchaquí se encuentran dentro de los límites permitidos para los elementos analizados. De acuerdo al índice RAS (Cuadro 1) las muestras río Calchaquí 1 y río Calchaquí 2 presentan bajo riesgo de alcalinización de los suelos, pero el peligro de salinización es de grado medio a alto por sus elevadas conductividades y solo la muestra río Calchaquí 1 es apta para riego (Fig. 11). En ambas muestras el contenido de B está por encima de los límites para riego (Fig. 10 b), aunque el tipo de cultivo podría depender de su sensibilidad y resistencia a este elemento.

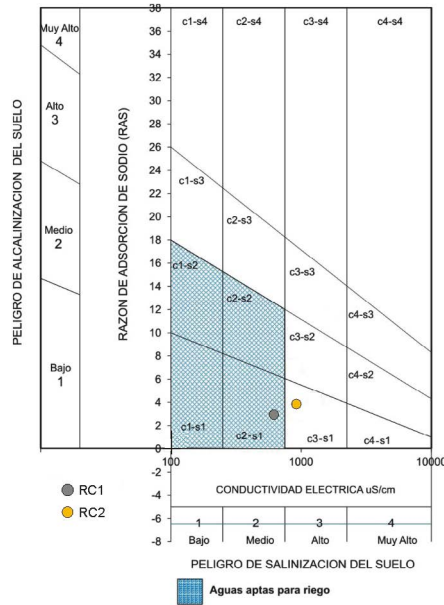


Figura 11. Diagrama de Wilcox de aptitud para riego para las muestras de río Calchaquí.

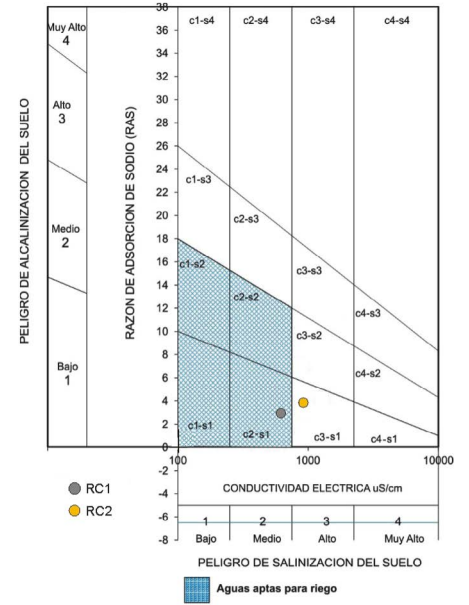


Figura 12. Perfil esquemático A-B y modelo conceptual de generación de drenaje ácido de rocas para el Manantial Ácido con escala vertical exagerada.

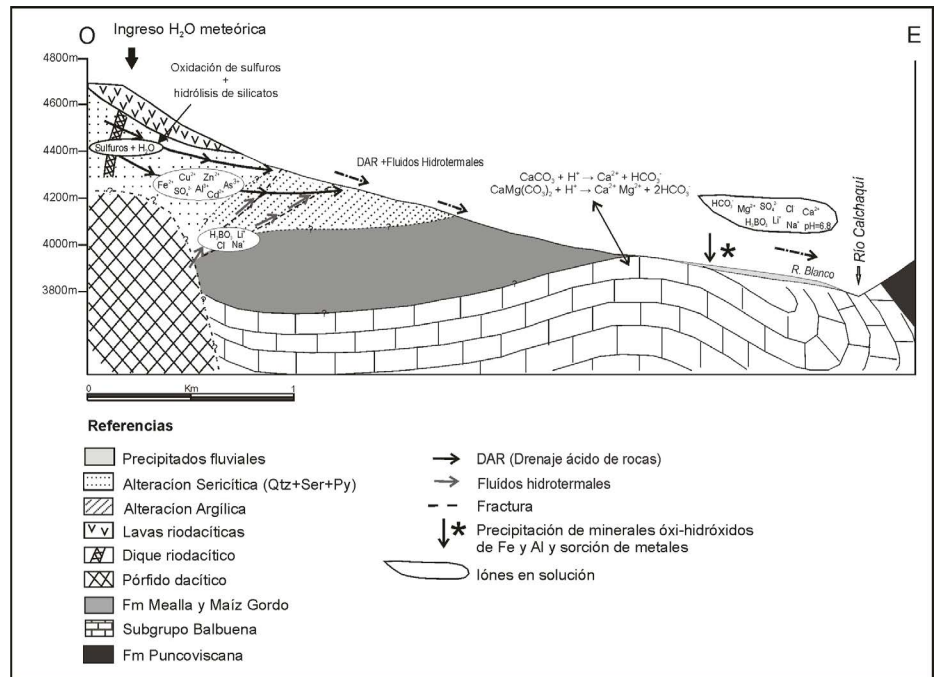


Figura 13. Perfil esquemático C-D del modelo conceptual de generación de drenaje ácido de rocas para el Río Blanco. Escala vertical exagerada.

CONCLUSIONES

En el área de estudio, la geoquímica del agua superficial está fuertemente influenciada por la interacción de agua meteórica con los sulfuros polimetálicos del sistema

de alteración hidrotermal de Cu-Pb-Zn y Au-Mo asociado al Complejo Volcánico Negra Muerta para el que se propone un depósito tipo pórfido de cobre en profundidad, con manifestaciones epitermales de Au en la parte superior y sistemas ve-

tiformes polimetálicos periféricos (Daroca 1998). Esta interacción, genera drenaje ácido natural o de rocas dando como consecuencia anomalías en sulfatos y metales tanto en el agua superficial, termal como en los sedimentos fluviales de la región. En la Figura 12 se presenta un modelo conceptual para el origen del drenaje ácido de rocas en el Manantial Ácido. Aquí, la interacción de aguas meteóricas es principalmente con piritita que, sumada a la baja capacidad neutralizante de las rocas y al bajo potencial de dilución por el clima árido, genera drenaje ácido de rocas con bajos valores de pH (2,92). Las concentraciones de metales en el Manantial Ácido (Al, Fe, Mn, Zn, Cs, Cu, Rb, Ni, Co, As, Cd y Ag) son altas con respecto al río Calchaquí y río Blanco, pero bajas en relación a las concentraciones mundiales de drenaje ácido de rocas debido a la baja cantidad de metales base presentes en el sector del Manantial Ácido. La elevada evaporación favorece la formación de sales solubles sulfato-metálicas que pueden transformarse a fases más estables como ocre de hierro cementando sedimentos aluviales y fluviales que dan lugar a la formación de ferricretas. El aporte del MA al río Calchaquí genera una leve disminución en su pH circum-neutro en el tramo de estudio y un incremento en Al, Mn, Cu, As, Co, Se, Ag, Cs y Ba en solución, mientras que Fe precipita en los sedimentos fluviales. Sin embargo, aguas arriba del Manantial Ácido, el río Calchaquí presenta ya un alto contenido de SO_4^{2-} y una composición anómala natural en Al, As, Co, Mn, Rb y Sr que denota el aporte del drenaje ácido de rocas por la oxidación de sulfuros de alteración hidrotermal aguas arriba de la zona de estudio. El drenaje ácido de rocas también genera influencia sobre las aguas del río Blanco, el cual posee una composición mixta entre fluidos termales y drenaje ácido de rocas. En la Figura 13 se muestra el modelo conceptual propuesto para su origen y evolución geoquímica. La interacción de aguas meteóricas con los sulfuros de alteración hidrotermal aflorantes en la cabecera del río Blanco genera drenaje ácido de rocas con altas concentraciones de SO_4^{2-} y metales que luego se mezcla con fluidos hidrotermales ricos en Cl^- - Na^+ y otros elementos como B y Li. La disolución de carbonatos de la For-

mación Yacoraita favorece el proceso de neutralización del drenaje ácido de rocas y el pH circum-neutro (6,8) del río Blanco. Los metales aportados por el drenaje ácido de rocas al río Blanco precipitan en fases amorfas de Fe y Al generando altas concentraciones de Pb, Zn, Cu, As, Co, Ni y Cd en los sedimentos fluviales del mismo (Plan NOA I 1971 y Ferpozzi *et al.* 2002). Las elevadas concentraciones de B y Li en el río Blanco se encuentran como especies de H_3BO_3 y LiSO_4^- que migran en solución generando un incremento muy significativo en el río Calchaquí a los que se le suman los aportes de Cl^- y Na^+ . Las concentraciones de B y Li en el río Calchaquí son anómalas en comparación a los promedios mundiales tanto aguas arriba como aguas abajo del río Blanco, indicando que podría haber otras fuentes termales aguas arriba del área de estudio, o bien los otros aportes de drenaje ácido de rocas tendrían mayores concentraciones de B y Li que el Manantial Ácido. Las aguas del Manantial Ácido y río Blanco no son aptas para bebida humana, ganado ni riego. Las aguas del río Calchaquí no son aptas para consumo humano, pero si para bebida de ganado. En ambas muestras su contenido de B está por encima de los límites para riego, aunque el tipo de cultivo podría depender de su sensibilidad y resistencia a este elemento. Esta información puede ser utilizada como línea de base parcial, o de estación seca, para los futuros emprendimientos mineros que se desarrollen en la zona de la Caldera Negra Muerta. Cabe destacar que, por las características climáticas en la región, las concentraciones de metales en el río Calchaquí, pueden tener variaciones significativas en el contenido de metales antes, durante y después de la estación húmeda, por lo que el muestreo de aguas para una línea de base deberá de considerar todas las estaciones del año.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Analía Boemo de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNSa por facilitar el laboratorio y su colaboración para los análisis químicos de aguas. Al Dr. Marcelo Arnosio y Geól. Mauro de la Hoz por la colaboración con

las observaciones al microscopio y lupa. Este trabajo fue financiado por los proyectos CIUNSA 2262 y PICT 2015-1069.

REFERENCIAS

- Alpers, C.N., Blowes D.W., Nordstrom D.K. y Jambor J.L. 1994. Secondary minerals and acid mine-water chemistry. En: Jambor J.L. y Blowes D.W. (eds), Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine waste. Mineralogical Association of Canada 22: 249-270, Nepean.
- Ball, J.W. y Nordstrom, D.K. 1991. User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Database and Test Cases for Calculation Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters. U.S. Geological Survey Open-File report 91-183, 188 p., Menlo Park.
- Bea, S.A., Ayora, C., Carrera, J., Saaltink, M.W. y Dold, B. 2010. Geochemical and environmental controls on the genesis of efflorescent salts on coastal mine tailings deposits: A discussion based on reactive transport modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 111: 65-82.
- Bianchi, A.R. y Yañez, C.E. 1992. Las Precipitaciones en el Noroeste Argentino 2da. Ed. INTA, EEA, Salta.
- Bigham, J.M. y Nordstrom, D.K. 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: Alpers, C.N., Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K. (eds.), *Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40: 351-403, Blacksburg.
- Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. 1994. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. En: Jambor J.L. y Blowes D.W. (eds.), Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste. Mineralogical Association of Canada 22: 271-291, Nepean.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. y Weisener, C.G. 2003. The geochemistry of acid mine drainage. En: Drever, J.I. Holland. H.D. y Turekian, K.K. (eds.), *Surface and Groundwater, Weathering and Soils, Treatise on Geochemistry* 9: 149-204, Amsterdam.
- Cécere, H. 1975. Informe Final Área de Reserva n° 18 - El Acay, provincia de Salta. Dirección General de Fabricaciones Militares. Carpeta 337 (inédito), 28 p., Salta.
- Daroca, J. 1994. Prospecto Minero Negra Muerta, zona El Acay, Salta. Informe Privado (inédito) 4 p., Salta.

- Daroca, J. 1998. Prospectos Centenario (Au-Ag) y El Acay (Au-Ag) (Pb-Zn-Cu). Informe Privado (inédito), 6 p., Salta.
- del Papa, C.E. 1999. Sedimentation on a ramp type lake margin: Paleocene-Eocene Maíz Gordo Formation, Northwestern Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 12: 349-400.
- Dold, B. 2010. Basic concepts in environmental geochemistry of sulfidic mine-waste management. En: Kumar, S. (ed.), *Waste Management InTech open access book*: 73-198, Croacia.
- Dold, B. 2017. Acid Rock Drainage Prediction: A Critical Review. *Journal of Geochemical Exploration* 172: 120-32.
- Evangelou, V.P. y Zhang, Y.L. 1995. A review: pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 25: 141-199.
- Fernandez Remolar, D.C., Morris, R.V., Gruner, J.E., Amils, R. y Knoll, A.H. 2005. The Rio Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentology geobiology, and implication of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 240: 149-167.
- Ferpozzi, L., Turel, A., Vargas, D., Valladares, H., Jara, A., Siehankiewicz, D. y Casa, A. 2002. Datos geoquímicos multielementos y ubicación de sitios de muestreo de sedimentos de corriente del Plan NOA I Geológico-Minero. Hoja 2566-I San Antonio de los Cobres. Provincia de Jujuy y Salta. Serie de Contribuciones Técnicas Geoquímica N° 78/D, Servicio Geológico Minero Argentino, 131 p., Buenos Aires.
- Gaillardet, J., Viers, J. y Dupré, B. 2003. Global occurrence of major elements in rivers. En: Drever J. I. (Ed) *Surface and ground water, weathering, and soils*. Holland H. D., Turekian K. K. (Exec. Eds.) *Treatise on Geochemistry* 5: 224-272, Amsterdam.
- Giggenbach, W. 1988. Geothermal solute equilibria, derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 2749-2765.
- Guía GARD, 2009. (<http://www.gardguide.com/>).
- Hartley, A.J. y Rice, C.M. 2005. Controls on supergene enrichment of porphyry copper deposits in the Central Andes: A review and discussion. *Mineralium Deposita* 40: 515-525.
- Hudson-Edwards K.A. y Archer J. 2012. Geochemistry of As-, F- and B-bearing waters in and around San Antonio de los Cobres, Argentina, and implications for drinking and irrigation water quality. *Journal of Geochemical Exploration* 112: 276-284.
- Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. 2000. Metalsulphate salts from sulphide mineral oxidation. En: Alpers, C.N., Jambor, J.L. y Nordstrom, D.K. (eds.), *Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40: 303-350.
- Jamieson, H.E., Robinson, C., Alpers, C.N., McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K. y Peterson, R.C. 2005. Major and trace element composition of copiapite-group minerals and coexisting water from the Richmond mine, Iron Mountain, California. *Chemical Geology* 215: 387-405.
- Kharaka, Y.K. y Hanor, J.S. 2003. Deep fluids in the continents: I. Sedimentary basins. En: Drever J. I. (Ed), *Surface and ground water, weathering, and soils*. Holland H. D., Turekian K. K., *Treatise on Geochemistry* 5: 499-540, Amsterdam.
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnoso, M., Tonda, R. y Cacciabue, L. 2012. Pasivos ambientales mineros en el noroeste de Argentina: Aspectos mineralógicos, geoquímicos y consecuencias ambientales. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 29: 248-264.
- Koski, R.A. 2012. Supergene ore and gangue characteristics in volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-C, Capítulo 12, 6 p. Reston.
- Llambías, E., Sato, A. y Tomsic, S. 1985. Geología y características químicas del stock terciario del Nevado de Acay y vulcanitas asociadas, Provincia de Salta. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 40: 158-175.
- Lecomte K.L., Maza S.N., Collo G., Sarmiento A.M. y Depetris P.J. 2017. Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research* 24: 1630-1647.
- Lomniczi, I., Musso, H. y Pereyra R. 1997. Assessment of Boron concentration in surface and groundwaters in the Lerma and Calchaqui valleys (province of Salta, Argentina). *Anales de la Asociación Química Argentina* 85: 283-293.
- Maza, S.N. 2015. Estudio de unidades asociadas a paleo-drenaje ácido en la región central de Famatina y su comparación con el actual drenaje ácido de minas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba (inédita), 196 p., Córdoba.
- Maza S.N., Collo G., Astini R. A., Nieto F. y Nieto J. M. 2014. Holocene ochreous lacustrine sediments within the Famatina Belt, NW Argentina: A natural case for fossil damming of an acid drainage system. *Journal of South American Earth Sciences* 52: 149-165.
- Méndez, V., Nullo, F., Pezzutti, N., Otamendi, J., González, R. y Salani, F. 1999. Hoja Geológica 2566-9, Nevado de Acay, Provincia de Salta. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 284, Buenos Aires.
- Mignoni, P. 2014. Fuentes para la localización y el estudio de las minas históricas del Nevado de Acay, departamento La Poma. Salta, Argentina. *Memoria Americana* 22 (1): 65-92.
- Mon, R. 1979. Esquema tectónico de los Andes del Norte Argentino. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 34: 53-60.
- Moreno, J. 1970. Estratigrafía y paleogeografía del Cretácico superior en la cuenca del noroeste argentino, con especial mención de los Subgrupos Balbuena y Santa Bárbara. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 24: 9-44.
- Murray, J. 2015. Procesos de oxidación de sulfuros, drenaje ácido de minas y movilidad de metales en los diques de colas de la Mina Pan de Azúcar (Zn-Pb-Ag) y sus consecuencias ambientales en la Cuenca de Pozuelos, Puna de Jujuy. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Salta (inédita) 152 p., Salta.
- Murray, J., Kirschbaum, A., Dold, B., Guimaraes, E.M. y Pannunzio Miner, E. 2014. Jarosite versus Soluble Iron-Sulfate Formation and Their Role in Acid Mine Drainage Formation at the Pan de Azúcar Mine Tailings (Zn-Pb-Ag), NW Argentina. *Minerals* 4: 477-502.
- Nordstrom, D.K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: Kittrick J.A. y Fanning D.S. (eds.), *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America Journal, Special Publication 10: 37-56.
- Nordstrom, D.K., Wright, W.G., Mast, A.M., Bove, D.J. y Rye, R.O. 2007. Aqueous-Sulfate Stable Isotopes: A Study of Mining-Affected and Undisturbed Acidic Drainage. En: Church, S.E., von Guerard, P.B. y Finger, S.E. (eds.), *Integrated Investigations of Environmental Effects of Historical Mining*

- in the Animas River Watershed, San Juan County, Colorado. U.S. Geological Survey (1651), 391-416, Colorado
- Nordstrom, D.K. 2015. Baseline and premining geochemical characterization of mined sites. *Applied Geochemistry* 57: 17-34.
- Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee, G.S. y Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, and Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists, (6A): 133-160, Littleton.
- Nordstrom, D.K., Blowes, D.W. y Ptacek, C.J. 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An Update. *Applied Geochemistry* 57: 3-16.
- Oliver, G. 2014. Caracterización geoquímica e isotópica de las fuentes boratíferas del Complejo Travertínico Puente del Diablo, La Poma-Salta. Tesis Profesional, Universidad Nacional de Salta (inédita), 60 p., Salta.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, libro 6, capítulo A43, 497 p., Denver.
- Paoli, H., Elena, H., Mosciaro, J., Ledesma, F. y Noé, Y. 2011. Caracterización de las cuencas hídricas de las provincias de Salta y Jujuy - Cuenca "Alta del Río Juramento" Sub-Cuenca "Calchaquí Superior". Ediciones INTA, 9 p., Salta
- Petrinovic, I.A., Riller, U., Brod, J.A. 2005. The Negra Muerta Volcanic Complex, southern Central Andes: geochemical characteristics and magmatic evolution of an episodically active volcanic centre. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140: 295-320.
- Piper, A.M. 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions* 25: 914-923.
- Pontussi, E. P. 1995. Geografía del Noroeste Argentino. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de Salta (Inédito), 225 p., Salta.
- Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H. y Mosier, E.L. 1999. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. *Environmental geochemistry of mineral deposits*. Society of Economic Geology. Parte B: Case Studies. Capítulo 19, 373-432, Chelsea.
- Ramallo, E., Becchio, R. y Bercheñi, V. 2011. Carta Minero-Metalogenética 2566-I. San Antonio de los Cobres, Provincia de Salta. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Servicio Geológico Minero Argentino. Boletín n° 394, 128 p., Buenos Aires.
- Ramellow, J., Riller, U., Romer, R.L. y Oncken, O. 2006. Kinematic link between episodic trapdoor collapse of the Negra Muerta Caldera and motion on the Olacapato-El Toro Fault Zone, southern central Andes. *International Journal of Earth Science* 95: 529-541.
- Reyes, C. y Salfity, J.A. 1973. Consideraciones sobre la estratigrafía del Cretácico (Subgrupo Pírgua) del noroeste argentino. 5° Congreso Geológico Argentino, Actas 3: 355-385, Córdoba.
- Riller, U., Petrinovic, I.A., Ramellow, J., Streckler, M. y Oncken, O. 2001. Late Cenozoic tectonism, collapse caldera and plateau formation in the Central Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 188: 299-311.
- Rimstidt, J.D. y Vaughan, D.J. 2003. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica* 67 (5): 873-880.
- Thornber, M.R. 1985. Supergene alteration of sulphides: VII. Distribution of elements during the gossan-forming process. *Chemical Geology* 53: 279-301.
- Turner, J. 1959. Estratigrafía del cordón de Escaya y de la Sierra de Rinconada (Jujuy). *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 13: 15-39.
- Turner, J. 1960. Estratigrafía de la Sierra de Santa Victoria y adyacencias. *Academia Nacional de Ciencias de Córdoba* 41 (2): 165-196.
- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. An examination of geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell Scientific, 312 p., Oxford.
- Viramonte, J.G. y Petrinovic, I.A. 1990. Calderas asociadas a megafracturas transcurrentes en los Andes Centrales del Sur. 11° Congreso Geológico Argentino, Actas 2: 369-372, San Juan.
- Wirt, L., Vincent, K.R., Verplanck, P.L., Yager, D.B., Church, S.E. y Fey, D.L. 2007. Geochemical and hydrologic processes controlling formation of ferricrete. En Church, S.E., Von Guerard, P.B. y Finger, S.E. (eds.) *Integrated Investigations of Environmental Effects of Historical Mining in the Animas River Watershed, San Juan County, Colorado*. U.S. Geological Survey (1651), capítulo 17, 779-822, Reston.
- Zelarayán, A. y Fernández, D.N. 2015. Línea de base ambiental. Diagnóstico ambiental para el ordenamiento del territorio. Alta cuenca del Río Calchaquí. Ediciones INTA, 148 p., Salta

Recibido: 4 de junio, 2017

Aceptado: 2 de noviembre, 2017