



Dispersión de contaminantes a partir de residuos mineros de una antigua planta de fundición (Ingenio Muschaca) ubicada en el Distrito Choya (Andalgalá, Catamarca)

Margarita DO CAMPO¹, María Fernanda VALENZUELA² y Leonardo FERRO²

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y CONICET, Pabellón INGEIS, Intendente Güiraldes s/n, Ciudad Universitaria, (1428) CABA.

²Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Sede Esquel.

Email: docampo@ingeis.uba.ar; geociencias_esquel@hotmail.com

Editor: Mónica López de Luchi

Recibido: 3 de mayo, 2019

Aceptado: 18 de diciembre, 2019

RESUMEN

'Ingenio Muschaca' es una antigua planta de fundición, ubicada en el Departamento Andalgalá (Catamarca), en la que se procesaban minerales de cobre de Mina Capillitas. Estuvo activa entre 1860 y 1910 y, dado su valor histórico, es promocionada como sitio turístico. Sin embargo, en el antiguo playón de acopio hay abundantes sulfuros molidos, en parte agrupados en tres montículos, y se percibe el olor característico del ácido sulfhídrico, indicativo de procesos de oxidación de sulfuros que liberan metales pesados y metaloides que quedan disponibles para su dispersión en el ambiente. Para establecer si 'Ingenio Muschaca' constituye un pasivo ambiental minero (PAM), se tomaron ocho muestras para analizar sus contenidos de metales y metaloides por ICP-MS. Las tres muestras correspondientes a cada uno de los montículos presentan concentraciones de Cu, Zn, As, Cd, Pb y Sn que exceden largamente los máximos permitidos para suelos de uso residencial en la legislación argentina. En el perfil de suelo ubicados a ~80 m de la planta el nivel superficial presenta concentraciones de Cu, Zn, As, y Sn que superan los niveles guía para suelos de uso residencial, mientras que en el nivel subsuperficial se registraron concentraciones más bajas de los cuatro elementos que en el nivel superficial, aunque en el caso de Cu, As y Sn siguen siendo superiores a los máximos permitidos. En cambio, los suelos ubicados a ~100 m presentan concentraciones de metales que se ubican por debajo de los niveles guía para suelo residencial y que, salvo para As y Bi, son semejantes a las de un suelo no impactado tomado a 1.6 km. Aunque la dispersión de los contaminantes está restringida a los suelos cercanos a la antigua fundición, 'Ingenio Muschaca' constituye un PAM que debería ser remediado.

Palabras clave: Contaminación, pasivo ambiental minero, lixiviación de metales, suelos.

ABSTRACT

Environmental impact of mining wastes from an old smelting plant (Ingenio Muschaca) located in the Choya District (Andalgalá, Catamarca)

'Ingenio Muschaca' was a smelting plant, active from 1860 to 1910, in which copper bearing sulfurs from Minas Capillitas (Catamarca) were processed. Crushed sulfurs are widely dispersed in the former stockpiled area of 'Ingenio Muschaca', part of them were deposited in three small stockpiles. Although a conspicuous rotten-egg odor suggests active processes of sulfide oxidation that promotes metals mobility to the environment, the place is promoted as a touristic attraction by the local authorities. In order to establish if the place represents an environmental threat, we collected eight samples; three corresponding to fine-grained materials from each of the stockpiles identified, four from the surrounding soils, and one representing a non-impacted soil of a nearby area. Samples were subjected to acid digestion and their Mn, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, Bi, Sn and W contents were analyzed by ICP-MS. We found that the three samples corresponding to each of the stockpiles, as well as the soils located ~80 m towards the south of the plant show

Cu, Zn, As and Sn contents that largely exceed the maximum values for residential soils in Argentinian environmental regulations. On the contrary, the soils located ~ 100 m to the south of the plant depict metals contents below the maximum allowable, that are also quite similar to those determined in the non-impacted soil from a nearby area, except in the case of As y Bi whose concentration nearly double those of the reference soil. Even though the contaminated area is restricted to the soils ~80 m downstream, 'Ingenio Muschaca' represents an environmental passive that should be remediated.

Keywords: *Contaminated sites, Environmental impact of the mining sector, metals lixiviation.*

INTRODUCCIÓN

La minería metalífera a pequeña y mediana escala, junto con la extracción de rocas y minerales de aplicación, fueron las actividades mineras que predominaron en nuestro país desde la época colonial hasta finales del siglo XX. Aunque estas actividades extractivas pueden tener un fuerte impacto sobre el ambiente, hasta la década de los 90 no existían regulaciones ambientales específicas, por lo cual las empresas mineras no estaban obligadas a remediar los daños que pudieran derivar de sus actividades. Recién en 1993 se sanciona la Ley Nacional de Residuos Peligrosos N° 24.051/93, y en uno de sus anexos se establecen valores máximos de metales pesados para uso del suelo agrícola, residencial e industrial. Luego, a partir de la reforma constitucional de 1994, la Constitución Nacional de la República Argentina establece en su artículo 41 que todos los habitantes gozan del *"derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes sin comprometer las de las generaciones futuras; y tienen el deber de preservarlo. El daño ambiental generará prioritariamente la obligación de recomponer, según lo establezca la ley"*. Posteriormente se sancionó la Ley General del Ambiente (Ley 25675/2002), en la cual se define al daño ambiental como *"toda alteración relevante que modifique negativamente el ambiente, sus recursos, el equilibrio de los ecosistemas, o los bienes o valores colectivos"*.

En el caso particular de las actividades mineras, la Ley Nacional N° 24.585/97, que reformó el Código de Minería (Catalano 1997), incluye un Título Complementario denominado "De la protección ambiental para la actividad minera", que establece las regulaciones a cumplir por quienes desarrollen actividades de este tipo en nuestro país. Esta ley menciona específicamente que las actividades de cierre de minas están alcanzadas por este título.

Es probable que muchas de las minas e instalaciones mineras que fueron cerradas o abandonadas antes de que se sancionara esta legislación constituyan sitios contaminados que podrían entrañar riesgos tanto para el ambiente circun-

dante como para las poblaciones cercanas. A modo de ejemplo pueden mencionarse los casos de las plantas de fundición de plomo de Lastenia (provincia de Tucumán), que operó hasta mediados de la década del 90, y el de Abra Pampa (provincia de Jujuy), que funcionó hasta fines de los '80. Un estudio realizado en la zona de la fundición de Lastenia determinó altas concentraciones de metales pesados en los suelos ubicados en los alrededores de la planta, especialmente de Pb (>5.0 mg/kg) (Fernández-Turiel et al. 2001). Estos autores pudieron determinar que las concentraciones de Pb, Cd, Ag, Zn, Cu, Sb y Sn en los suelos y en la vegetación presentan un patrón de distribución que indica dispersión por el viento de los contaminantes que se emitían por la chimenea de la fundición. Esto representa un riesgo para el ambiente, pero sobre todo para la salud de los habitantes de la zona residencial ubicada en la zona afectada por la pluma de contaminación (Fernández-Turiel et al. 2001).

En la localidad de Abra Pampa funcionó la planta de fundición de plomo de la empresa Metal Huasi, que cuando cerró, a fines de los 80', dejó entre 15 y 20 mil toneladas de desechos tóxicos en el centro del pueblo (Dulitzky et al. 2009). Esto produjo graves consecuencias a la población, que fueron comprobados por un estudio de la Universidad de Texas que determinó que 81 % de los niños de Abra Pampa tenían niveles de plomo en sangre que excedían los valores considerados como 'aceptables' por los organismos internacionales de salud (Dulitzky et al. 2009). De acuerdo a un informe de la Auditoría General de la Nación (AGN 2016) recién en el año 2011 comenzó a ejecutarse el Subprograma GEAMIN, con financiamiento del Banco Interamericano de Desarrollo, que debía gestionar la remoción, traslado y disposición final de las escorias originadas por la empresa Metal Huasi.

De acuerdo a la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (Oblasser, y Chaparro Avila 2008): "La denominación de "pasivo ambiental minero" (PAM) hace referencia a los impactos ambientales generados por las operaciones mineras abandonadas con o sin dueño u operador identificables y en donde no se haya realizado un cierre de minas reglamentado y certificado por la autoridad correspondiente".

En este sentido, pueden constituir PAM elementos tales como instalaciones, superficies afectadas por vertidos, así como los depósitos de residuos mineros (escombreras, diques de colas, lodos), que se encuentran en entornos de minas abandonadas. Por otro lado, Aramburo y Olaya (2012), consideran que los impactos ambientales no gestionados solo son un PAM cuando representan un riesgo, definición con la que nos manejaremos en este trabajo. A pesar de la relevancia social y ambiental que pueden tener los residuos mineros o industriales de cualquier índole, el concepto de "Pasivo Ambiental" no está definido en la legislación nacional; solo la provincia de Buenos Aires cuenta con una Ley de Pasivos Ambientales (Ley 14.343/2012), que tiene por objeto regular la identificación de los pasivos ambientales, y la obligación de recomponer sitios contaminados o áreas con riesgo para la salud de la población, con el propósito de mitigar los impactos negativos en el ambiente (AGN 2016).

La persistencia en el tiempo de la contaminación generada por antiguas fundiciones o desechos mineros ha sido estudiada en numerosas ocasiones, sobre todo en los últimos años (Manz y Castro 1997, Mariet et al. 2016, Resongles et al. 2014, Stefanowicz et al. 2014), una amplia revisión de la temática se puede consultar en Gutiérrez et al. (2016).

De las numerosas minas de pequeña y mediana escala que operaron en nuestro país, y que fueron cerradas o abandonadas al finalizar el proceso extractivo sin el control de una autoridad competente, son pocas las que han sido estudiadas para determinar si constituyen un PAM. Entre los trabajos que se han realizado pueden citarse los de Kirschbaum et al. (2012) y Murray et al. (2014); que estudiaron tres pasivos mineros del noroeste argentino, correspondientes a las Minas La Concordia y Pan de Azúcar y a la Planta de Tratamiento La Poma. También cabe mencionar el trabajo de Rack et al. (2017), que estudiaron la escombrera de la Mina La Ferrocarrilera ubicada sobre la margen sur del Lago Fontana en Chubut. Los estudios de este tipo son imprescindibles para identificar sitios que constituyan PAM y diseñar planes de remediación o mitigación en los casos que se comprueben daños significativos al ambiente, y más aún si existen poblaciones en las zonas aledañas que puedan verse afectadas.

En este trabajo presentamos los resultados de la caracterización geoquímica de materiales de acopio y suelos aledaños a una antigua planta de fundición de minerales, conocida como 'Ingenio Muschaca', ubicada a 13 km de la ciudad de Andalgalá, en el distrito Choya, provincia de Catamarca (Fig. 1). En estas instalaciones se hacía la fundición primaria de los sulfuros portadores de cobre provenientes de Mina Capillitas. Allí se obtenían los denominados "ejes" que luego iban

a un horno de refinación ubicado en el Distrito Huaco, 17 Km al sur de Andalgalá, conocido como Puesto Pilciao (Regalado et al. 2009), donde se producían lingotes de cobre metálico con una pureza del 96%. La fundición de Muschaca funcionó desde 1860 hasta 1910, aproximadamente (Delfino et al. 2014), y de acuerdo a los documentos que se han conservado entre 1860 y 1881 se habrían producido 6.818 toneladas de cobre. Del antiguo Ingenio de Muschaca se conservan parte de los hornos de fundición, chimeneas, torres de transporte, playones de acopio con material molido y escorias (Fig. 2a-b).

Mina Capillitas está emplazada en el extremo nororiental de la sierra homónima, en el departamento Andalgalá, provincia de Catamarca. Se trata de un depósito epitermal perteneciente al Complejo volcánico Farallón Negro, que presenta numerosas vetas encajadas en rocas del complejo volcánico o en granitos (Márquez Zavalía 2002, Putz et al. 2009). A partir de las diferencias litológicas, los minerales de alteración y los minerales que constituyen la mena Putz et al. (2009) distinguió pulsos mineralizantes de alta sulfuración y de sulfuración intermedia, transformados por procesos supergénicos. El primer grupo está asociado a silicificación y alteración arcillosa avanzada; mientras que en el segundo los minerales de ganga predominantes son rodocrosita y cuarzo (Putz et al. 2009).

La mineralización es, principalmente, de cobre, plomo y zinc, con arsénico, antimonio, oro y plata como elementos accesorios, en ganga de rodocrosita y cuarzo. Los minerales primarios más abundantes son: pirita (SFe), esfalerita (SZn), galena (SPb), calcopirita (CuFeS₂), marcasita (FeS₂), pirrotina (Fe₇S₈), tennantita (Cu₆Cu₄(Fe²⁺,Zn)₂As₄S₁₂S), enargita (Cu₃AsS₄), bornita (Cu₅FeS₄), estannita (Cu₂FeSnS₄) y oro (Márquez Zavalía 2002).

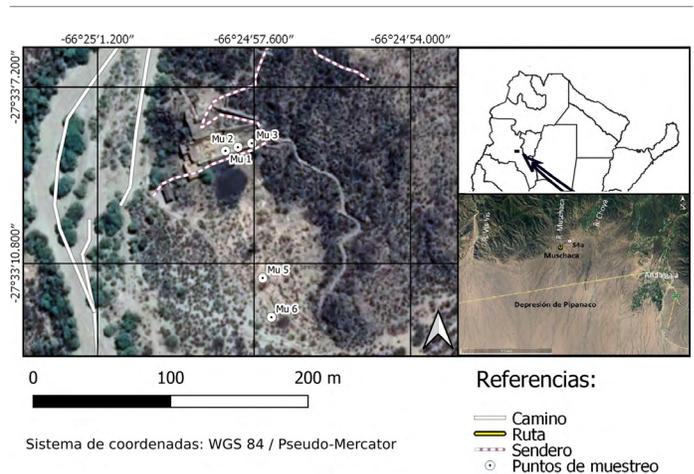


Figura 1. Imagen satelital indicando la ubicación de la antigua fundición de Muschaca y de los puntos de muestreo.

Si bien existen registros de distintos ciclos de explotación de estos yacimientos, por su magnitud y relevancia económica se destacan el ciclo de cuatro décadas de minería del cobre -y secundariamente de oro y plata- que tuvo lugar desde mediados del siglo XIX hasta principios del siglo XX (Delfino et al. 2014), y el ciclo actual en que se explota principalmente rodocrosita ($MnCO_3$) para su uso en joyería, que comenzó alrededor de 1930 y fue reemplazando en forma gradual a la anterior explotación de los minerales de cobre (Delfino et al. 2014).

Como parte del proyecto 'Agua y agricultura en el distrito Choya, Andalgalá, provincia de Catamarca: estudio hidrogeoquímico de aguas superficiales y planificación para el uso sustentable de los recursos hídricos' (PDTs 244) se realizó en el año 2016 un reconocimiento de la antigua fundición de Muschaca, observándose en el playón de acopio

abundantes sulfuros molidos y el olor característico del sulfuro de hidrógeno, que sugerían la posible existencia de un proceso de oxidación de sulfuros que da lugar a la liberación de metales pesados y metaloides que de este modo quedan disponibles para su dispersión en el ambiente. Las instalaciones del complejo industrial se ubican en un resalto topográfico en el piedemonte de la sierra de Aconquija, ocupando una superficie de alrededor de 2300 m². En el borde sur del playón de acopio existe una pared de escoria de 8 m de altura y 400 m² de superficie (Fig. 2b-c), al pie de la cual se observa un canal natural de escasa profundidad por el cual se encauza el agua de lluvia hacia el río Muschaca, que a su vez desagua en la Depresión de Pipanaco (Fig. 1). El objetivo del estudio es determinar si los suelos del lugar cumplen con la normativa vigente para uso residencial o recreativo o si, por el contrario, el lugar constituye un pasivo ambiental



Figura 2. a) Vista general de la antigua fundición de Muschaca; b) Vista del antiguo playón de acopio de materiales, las flechas indican los tres montículos en los que se tomaron muestras; c) Ubicación de los puntos Mu5 y Mu6 en los que se tomaron muestras del suelo superficial (0-20 cm) y del nivel ubicado entre 20-40 cm; d) Vista del perfil del suelo en el punto Mu5 indicando la ubicación de las muestras Mu5a y Mu5b, se observa que ambos niveles presentan color ocre amarillento.

minero (PAM). Consideramos que es relevante determinar esto porque en el año 2008 la Municipalidad de Andalgalá puso en valor el lugar, acondicionó un edificio como museo de sitio, e instaló allí mesas, sillas y asadores. Por lo cual el lugar, que fue denominado 'Parque histórico minero Muschaca' es visitado tanto por los habitantes de la zona como por turistas.

METODOLOGÍA

En noviembre de 2017 se realizó un relevamiento del lugar que permitió identificar tres montículos de material fino (< 2mm, arena fina), de color ocre a pardo amarillento claro, en el playón de acopio (Figs. 1, 2b). Estos montículos en parte están cubiertos por una costra de color turquesa que también se observa en otros sectores de la antigua fundición. Se tomaron 8 muestras para análisis químicos correspondientes a los materiales de cada pila de acopio ubicados en el playón (Mu1, Mu2 y Mu3, Fig. 1), 4 de los suelos ubicados respectivamente a ~80 y ~100 m de la pared de escoria en dirección sureste, donde se tomaron muestras tanto de la capa superficial (0-20 centímetros) como del nivel subyacente (20 a 40 cm) para evaluar si existe contaminación por metales y metaloides en profundidad (Mu5a,b y Mu6a, b, Figs.1, 2c, d); y de un suelo no impactado ubicado a 1.6 km en dirección noreste (S4a) en el que la muestra corresponde al nivel superficial (0-20 cm). Durante el trabajo de campo estaban secos tanto el canal natural por el cual se encauza el agua de lluvia en dirección sureste como el río Muschaca, porque en ambos casos solo llevan agua cuando se producen precipitaciones intensas, lo cual suele ocurrir en los meses de verano. Por otra parte, se tomó una muestra de los minerales secundarios que forman una costra de color turquesa que cubre parcialmente los materiales de acopio para determinar su mineralogía por difracción de rayos X.

Las muestras de material de acopio y suelo fueron sometidas a digestión ácida por microondas de acuerdo a la norma EPA 3051A y analizadas por espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente, o en inglés ICP-MS, en el Laboratorio del Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín, en el que se utilizan estándares internos para corrección de señal por deriva instrumental. A las muestras Mu1, Mu2 y Mu3 se les aplicó un factor de dilución adicional de 100. Los límites de calibración informados por el laboratorio son: 0.1 µg/L para W, 0.3 µg/L para Mo y Cd, 0.4 µg/L para Sb y

3.3 µg/L para Se. Dado que el procedimiento seguido (EPA 3051A) es un método de extracción para suelos y sedimentos, la disolución de la muestra puede no ser completa, por lo cual las concentraciones obtenidas no necesariamente corresponden a la concentración total. Los elementos que se determinaron (Mn, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb, Bi, Sn y W) fueron elegidos teniendo en cuenta los principales minerales de mena descritos por Márquez Zavallía (1990, 2002) para Mina Capillitas. Los resultados obtenidos fueron comparados con los niveles guía de Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Pb y Sn estipulados para suelo de uso residencial en el Anexo II del Decreto 831/93, que reglamentó la Ley 24.051 de Residuos Peligrosos (LRP), y los valores de referencia para suelos de uso residencial y de parques de la norma canadiense (en adelante ISQG por sus siglas en inglés), que para algunos elementos tiene límites más bajos que la norma argentina (Cuadro 1). Para los elementos Mn, Mo, Bi y W, que no están contemplados en las normas mencionadas, se tuvieron en cuenta los valores promedio para la corteza superior propuestos por Rudnick y Gao (2003).

CLIMA Y SUELOS

En la ladera occidental de la Sierra del Aconquija el clima corresponde a desierto de altura con precipitaciones < 200 mm anuales debidas al efecto de sombra de lluvia. A escala regional las precipitaciones siguen un régimen monzónico, veranos húmedos e inviernos secos, siendo muy comunes las descargas pluviales severas durante el período estival (Banchig et al. 2009). De acuerdo a los datos de la estación meteorológica ubicada en el distrito Huaco las precipitaciones medias anuales en Andalgalá se ubican en los 81.5 mm/año, en tanto que las temperaturas máximas y mínimas son, respectivamente, de 32.8 y 18.2°C, mientras que la temperatura media anual se ubica en 25°C. La dirección predominante del viento la mayor parte del año es desde el este, aunque en los meses de junio y julio aumenta la frecuencia de los vientos provenientes del norte.

El desarrollo de los suelos del área de estudio está influenciado por el clima árido, el cual limita seriamente su evolución. Los perfiles de suelo, desarrollados sobre depósitos eólicos, son poco diferenciados, con secuencias de horizontes A-C, escaso contenido de materia orgánica y texturas medias (franco limosas). Estos suelos, según la Soil Survey Staff (2010), pertenecen al orden Entisoles, y dentro de este, al Gran Grupo Torriortentes (Cruzate et al. 2011).

RESULTADOS

Las muestras Mu1 a Mu3, correspondientes al material fino de cada pila de acopio, presentan concentraciones de Cu (32.852-7.339 µg/g), Zn (3024-1804 µg/g), As (6264-871 µg/g), Cd (26.6-13.9 µg/g), Pb (12574-9957 µg/g) y Sn (2.815-476 µg/g) que exceden largamente los valores guía para suelos estipulados tanto en la norma LRP como en la ISQG (Cuadro 1, Fig. 3). En cambio, las concentraciones de Sb (13.3-6.1 µg/g) de estas tres muestras están por debajo del valor guía de 20 µg/g establecido en ambas normas, en tanto que los contenidos de Se, Mo y W se encuentran por debajo del límite de cuantificación del laboratorio. Además, las tres muestras presentan altas concentraciones de Bi (9325-566 µg/g), aunque este elemento no está regulado en las normas de calidad de suelo consultadas. Las concentraciones de Mn, Cu, Zn, As, Pb, Bi y Sn son altamente variables de una pila a otra (Fig. 3), aunque en el caso del Mn los tres valores son inferiores a la concentración promedio de este elemento en la corteza superior (774 µg/g, según Rudnick y Gao 2003).

En el punto ubicado a ~80 metros de la pared de escoria el nivel superficial del suelo (Mu5a) presenta contenidos de Cu (1629 µg/g), Zn (613 µg/g), As (4936 µg/g) y Sn 1909 µg/g) que exceden los máximos estipulados por las normas LRP e ISQG. En este punto el nivel sub superficial (Mu5b) presenta contenidos más bajos de estos cuatro elementos, que aun así para Cu (552 µg/g), As (8.3 µg/g) y Sn (69.8 µg/g) exceden los máximos permitidos en las normas citadas (Cuadro 1, Fig.3).

En el punto ubicado a ~100 m de la pared de escoria los dos niveles de suelo analizados (Mu6a y 6b) presentan concentraciones de Cu (19.9-22.4 µg/g), Zn (25-27.8 µg/g), As (5.42-7.24 µg/g), Sn (42.4-39.8 µg/g) y Pb (11.9-11.8 µg/g) por debajo de los niveles guía estipulados en las normas LRP e ISQG, mientras que las de Se, Mo, Cd, Sb y W están por debajo del límite de calibración del laboratorio. Por otra parte, ambos niveles del suelo presentan concentraciones similares de Mn, Cu, Zn, Pb y Sn, mientras que para As y Bi las concentraciones son ligeramente mayores en el nivel subyacente (Cuadro 1, Fig. 4).

La muestra de suelo de referencia (S4a) presenta concentraciones de Cu (15.6 µg/g), Zn (23.7 µg/g), As (2.99 µg/g), Cd (<LC), Bi (0.35 µg/g) y Sn (35.5 µg/g) marcadamente inferiores a las determinadas en los dos niveles de suelo del punto ubicado a ~80 m de la pared de escoria (Mu5a, Mu5b). En tanto que los contenidos de Pb (10.6 µg/g) y W (<LC) del suelo de referencia resultaron más bajos que los del nivel

superficial del punto Mu5, pero semejantes a los del nivel subyacente del mismo sitio (Mu5b).

Por otra parte, en el perfil ubicado a ~100 m de la pared de escoria el nivel superficial del suelo presenta concentraciones de As y Bi que casi duplican los valores determinados en el suelo de referencia; mientras que los contenidos de Cu, Zn, Pb y Sn son similares o levemente superiores a los del suelo no impactado.

Cabe señalar que las concentraciones de Mn en el material de acopio resultaron significativamente menores a las obtenidas tanto para la muestra de suelo de referencia como para los suelos ubicados a ~80 m y 100 m de la pared de escoria (Mu5, Mu6).

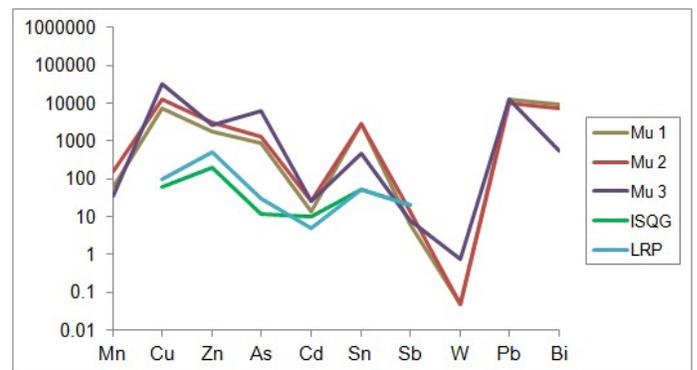


Figura 3. Concentración (µg/g) de metales y metaloides en las muestras correspondientes a las pilas de acopio identificadas en la antigua fundición de Muschaca. Se incluyen los valores guía para suelos de uso residencial establecidos en la Ley de Residuos Peligrosos (LRP) y en la norma canadiense ISQG.

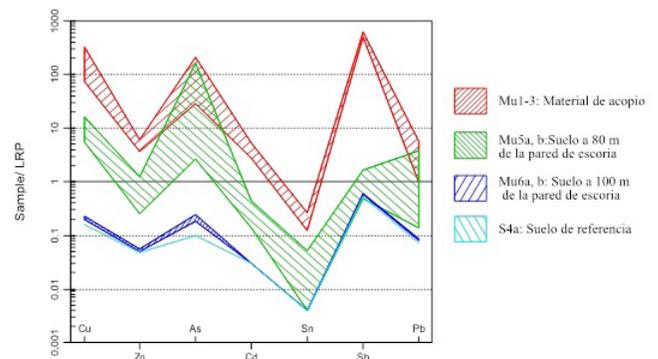


Figura 4. Diagrama multielemento normalizado a las concentraciones máximas de metales y metaloides en suelos residenciales estipulados en la norma LRP para los distintos puntos de muestreo, incluyendo el suelo no impactado de referencia S4a. En el caso de Cd y Sb cuando las concentraciones medidas se ubicaron por debajo del límite de calibración del laboratorio (Cuadro 1) el valor indicado corresponde a LC/2.

En la costra de color turquesa que cubre parte parte de los materiales de acopio se identificaron por difracción de rayos X tanto yeso como antlerita ($Cu_3SO_4(OH)_4$) (Fig. 5). La presencia de estos sulfatos confirma que existe un proceso

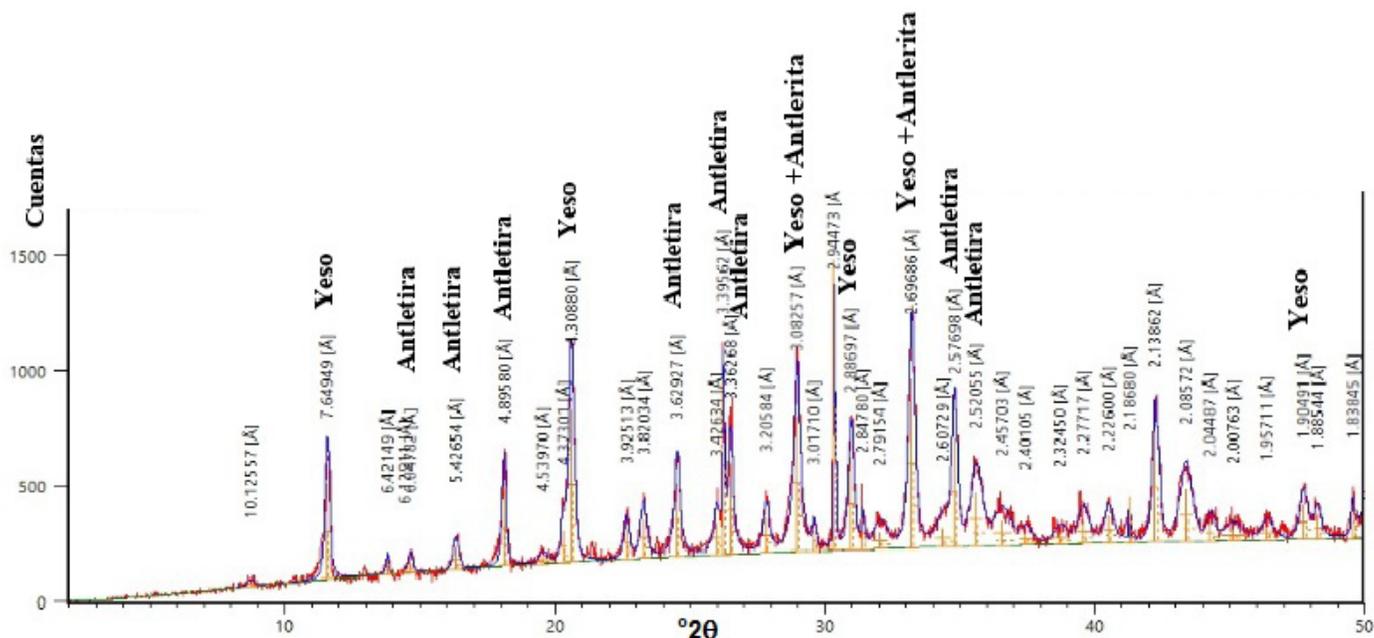


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos X de los minerales secundarios que cubren en forma parcial los montículos de material molido ubicados en el playón de acopio.

de oxidación de sulfuros. Cabe señalar que el difractograma indica la presencia de fases cristalinas subordinadas, que debido a lo complejo de la mezcla no se pudieron identificar.

DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos indican que los materiales finos que se encuentran en el playón de acopio de la antigua fundición de Muschaca constituyen un PAM, de acuerdo a la definición de Aramburo y Olaya (2012), dado que presentan concentraciones que exceden los valores máximos estipulados en la LRP del siguiente orden: ~300 a 70 veces para Cu, ~6 a 3 veces para Zn, ~200 a ~30 veces para As, 5 a 2 veces para Cd, 25 a 20 veces para Pb y ~56 a 10 veces para Sn (Fig. 4). El alto contenido de Cu en los materiales de acopio era esperable, dado que en Muschaca se producían lingotes de Cu. En cuanto a los altos contenidos de Pb y As, estarían vinculados con la presencia tanto de galena como de sulfuros portadores de As (tennantita, enargita, arsenopirita, etc.) en el material molido que se acopiaba para cargar los hornos de fundición, dado que son fases frecuentes en las zonas mineralizadas de Mina Capillitas (Márquez Zavalía 2002, Putz et al. 2009).

Dispersión lateral de los contaminantes

En el perfil ubicado a ~80 m de la pared de escoria el nivel superficial del suelo presenta concentraciones de Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb, Bi, Sn y W significativamente mayores que las

del suelo de referencia (Fig. 6). En este sitio el suelo presenta colores ocres amarillentos, semejantes a los de los montículos ubicados en el playón de acopio (Fig. 2d), indicando procesos de dispersión clásica. No obstante, también puede haber actuado procesos de movilización geoquímica, dado que la solubilidad de muchos metales y metaloides aumenta en medios acuosos ácidos, como los que se generan cuando los sulfatos formados a partir de la oxidación de los sulfuros metálicos entran en contacto con aguas superficiales oxigenadas, en lo que se conoce como drenaje ácido de mina (DAM) (Stumm y Morgan 1995, Nordstrom 2011). Si se comparan las concentraciones de los elementos determinados en el suelo superficial del sitio ubicado a ~80 m con los contenidos promedio en el material de acopio se observa que el elemento que presenta mayor movilidad es el As, seguido por Sn, Sb, Zn, Bi, Cd y Cu, en tanto que el Pb presenta una movilidad notoriamente menor. Esta tendencia es coherente con los índices globales de movilidad, calculados por Gaillardet et al. (2003) como el cociente entre su concentración disuelta en agua de ríos (C_w) normalizada por su concentración en la corteza superior (C_c). De acuerdo a estos autores As, Sb y Cd están entre los elementos traza altamente móviles, en tanto que el Pb forma parte del grupo de elementos no móviles (Gaillardet et al. 2003).

En el caso del perfil ubicado a ~100 m de la pared de escoria el nivel superficial del suelo presenta concentraciones de As y Bi que casi duplican los valores determinados en el suelo de referencia, indicando procesos de dispersión clásica, probablemente combinados con procesos de movilidad

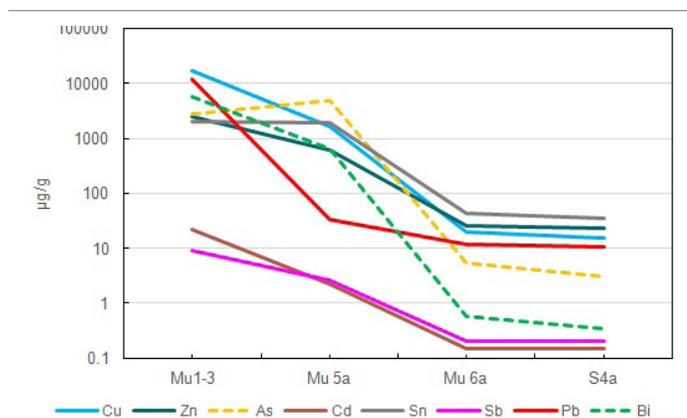


Figura 6. Variaciones en la concentración (µg/g) de metales y metaloides regulados en la norma LRP, más Bi, entre los distintos puntos de muestreo, incluyendo el suelo de referencia S4a (escala logarítmica). En el caso de las muestras correspondientes a los 3 montículos de material de acopio se indica el valor promedio.

geoquímica lateral para estos elementos (Fig. 6). Mientras que los contenidos de Cu, Zn, Pb y Sn son similares o levemente superiores a los del suelo no impactado; indicando una escala o nula dispersión lateral de estos elementos desde el sitio ubicado a ~80 m (Fig. 6).

Procesos de lixiviación en los perfiles de suelo

En el perfil ubicado a ~80 m de la pared de escoria el nivel sub superficial (Mu5b) presenta concentraciones de Cu, Zn, As, Sn y Bi menores a las determinadas en el nivel superficial, pero que aun así son notablemente mayores que las del suelo de referencia (Fig. 6). Además, en el caso de Cu, As y Sn las concentraciones determinadas en el nivel sub superficial son significativamente mayores que los valores guía fijados por las

normas LRP e ISQG, indicando que en este sitio la contaminación afecta tanto al suelo superficial como al nivel ubicado entre 20 y 40 cm (Fig. 4). Esto indica que se habrían producido procesos de lixiviación de estos elementos, probablemente favorecidos por aguas con pH bajo, generadas por la disolución de los sulfatos formados mediante la oxidación de los sulfuros metálicos presentes en el playón de acopio. La concentración de Pb en el nivel sub superficial de este perfil es similar a la del suelo de referencia, y a la vez es significativamente menor a la determinada en el nivel superficial. Esto indica una baja movilidad vertical del Pb, consistente con el carácter no móvil de este elemento en ambientes exógenos (Gaillardet et al. 2003).

Cabe señalar que para determinar el alcance de los procesos de lixiviación sería necesario realizar mayor número de perfiles, y analizar niveles más profundos.

Factores que controlan la dispersión de los contaminantes y estimación del área afectada

Considerando los valores guía de las normas LRP e ISQG, el nivel superficial del suelo del punto ubicado a ~80 metros de la pared de escoria presenta contaminación por Cu, Zn, As, Sn y Bi. En tanto que el nivel ubicado entre 20 y 40 cm de profundidad presenta concentraciones de Cu, As y Sb que se ubican por encima de los niveles guía de dichas normas (Cuadro 1).

Por otra parte, en el sitio ubicado a ~ 100 m las concentraciones de metales y metaloides en los dos niveles del suelo analizados se ubican por debajo de los niveles guía de las normas LRP e ISQG (Cuadro 1). Además, para la mayoría de los elementos las concentraciones en este punto resultaron

Cuadro 1. Concentración (µg/g) de metales y metaloides en las muestras analizadas por ICP-Masa.

| Sigla | Tipo de muestra | Mn | Cu | Zn | As | Se | Mo | Cd | Sb | Pb | Bi | Sn | W | |
|-------|--------------------------------|----------|--------|-------|-------|------|------|------|------|--------|-------|-------|------|------|
| | | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | µg/g | |
| Mu1 | Material de acopio | 58,6 | 7339* | 1804 | 871 | < LC | < LC | 13.9 | 6.1 | 12574* | 9325* | 2815 | < LC | |
| Mu2 | | 154 | 12127* | 3024 | 1287 | < LC | < LC | 25 | 13.3 | 9957* | 7268* | 2771 | < LC | |
| Mu3 | | 34,1 | 32852* | 2596* | 6264* | < LC | < LC | 26.6 | 7.91 | 12422* | 566 | 476 | 0.77 | |
| | | 244* | 1629* | 613* | 4936* | < LC | < LC | 2.17 | 2.63 | 32.8 | 654* | 1909* | 1.2 | |
| Mu 5a | Suelos cercanos a la fundición | 238* | 552* | 129* | 80.3* | < LC | < LC | 0.69 | < LC | 9.69 | 14.9 | 69.8 | < LC | |
| Mu5b | | 20-40 cm | 473* | 19.9 | 25 | 5.42 | < LC | < LC | < LC | < LC | 11.9 | 0.59 | 42.4 | < LC |
| Mu6a | | 0-20 cm | 474* | 22.4 | 27.8 | 7.24 | < LC | < LC | < LC | < LC | 11.8 | 1.2 | 39.8 | < LC |
| Mu6b | | 20-40 cm | | | | | | | | | | | | |
| S4a | Suelo de referencia | 371* | 15.6 | 23.7 | 2.99 | < LC | < LC | < LC | < LC | 10.6 | 0.35 | 35.5 | < LC | |
| LRP | Valores guía | | 100 | 500 | 30 | 3 | 10 | 5 | 20 | 500 | | 50 | | |
| ISQG | | | 63 | 200 | 12 | 1 | | 10 | 20 | 140 | | 50 | | |

A modo de referencia se incluyen los valores guía para suelos de uso residencial establecidos en la Ley de Residuos Peligrosos (LRP) y en la norma canadiense (ISQG, por sus siglas en inglés). LC: límite de cuantificación del laboratorio. * Indica concentraciones mínimas, porque superaron el rango de calibración del laboratorio.

semejantes a las del suelo no impactado que se tomó como referencia (Fig. 6). Sin embargo, el nivel superficial del suelo presenta concentraciones de As y Bi que casi duplican las del suelo de referencia, indicando que para estos elementos la dispersión a partir del PAM se extiende más allá de los ~ 80 m (Fig. 6).

Teniendo en cuenta los sitios en que se superan los valores guía de las normas LRP e ISQG se estima que el área afectada por la contaminación es cercana a 1.1 ha, en la cual el daño al ambiente también se evidencia por la escasa a nula vegetación. En el caso de Muschaca la dispersión de los metales y del As en el suelo superficial estaría limitada por las bajas precipitaciones que caracterizan a esta región, que limitan tanto el transporte clástico asociado con la escorrentía, como el transporte en solución de los contaminantes. La precipitación de sulfatos secundarios, en este caso antlerita, en forma de capas endurecidas o eflorescencias ha sido observada con mucha frecuencia en minas metalíferas abandonadas (Hammarstrom et al. 2005). Estos sulfatos suelen precipitar durante la estación seca, reteniendo parte de los metales potencialmente tóxicos, pero durante los períodos húmedos pueden solubilizarse, liberando nuevamente los contaminantes al ambiente (Harris et al. 2003). Sin embargo, en el caso de Muschaca las condiciones no serían muy favorables para los procesos estacionales de precipitación-solubilización, debido al bajo nivel de precipitaciones de la región (< 200 mm anuales), y a que la antlerita es un sulfato relativamente insoluble (Harris et al. 2003). Así todo, para determinar el impacto de este PAM habría que realizar estudios en la estación húmeda para determinar el nivel de movilización de metales y metaloides en solución en el río Muschaca.

Por otra parte, las concentraciones de Mn en los materiales de acopio del playón son significativamente menores a las que se observaron tanto en los suelos cercanos a la pared de escoria como en el suelo de referencia, lo cual indica que durante el ciclo del cobre (Delfino et al. 2014) la materia prima que se acopiaba para alimentar los hornos de fundición primaria de Muschaca no incluía a la rodocrosita, cuya extracción comenzó alrededor de 1930.

En el área de estudio la escorrentía tiene una dirección predominante norte-sur, por lo cual la migración de los contaminantes en solución por cursos de agua temporarios, principalmente el río Muschaca, sería hacia el Salar de Pipanaco, que es el nivel de base local para la sedimentación (Banchig et al. 2009). Dado que el valle del río Choya tiene dirección NNE y que Muschaca se ubica a ~4 km de al sudoeste del extremo sur del valle, la dispersión de los contaminantes en solución no debería afectar a la cuenca hidrográfica del río

Choya. En cambio, la dispersión de los materiales de acopio finos y suelos superficiales contaminados por acción del viento durante la estación seca podría tener un alcance mayor.

CONCLUSIONES

Se comprobó que el antiguo ingenio de Muschaca representa un PAM, cuyos contaminantes se han dispersado afectando el nivel superficial de los suelos ubicados a ~80 m de la pared de escoria, y en el caso de algunos elementos también a los niveles subsuperficiales. Por otra parte, el nivel superficial del suelo del sitio ubicado a ~100 m de la pared de escoria presenta contenidos de As y Bi que casi duplican los valores determinados en el suelo de referencia, que si bien no superan los máximos fijados por las normas LRP e ISQG indican que la dispersión de algunos contaminantes se extiende más allá del sitio ubicado a ~ 80 m. El daño al ambiente también se evidencia por la escasa a nula vegetación en la zona aledaña a la fundición, abarcando una superficie de alrededor de 1.1 ha. Desde un punto de vista jurídico, si existe daño ambiental el pasivo ambiental debe ser remediado, aun cuando no ha sido generado en violación al régimen de responsabilidad ambiental vigente (Morales Lamberti 2008).

Los niveles de contaminación encontrados indican que para poder utilizar el 'Parque histórico minero de Muschaca' como atractivo turístico y con fines de recreación se debería realizar previamente una remoción e inmovilización de los materiales finos del playón y de los suelos superficiales ubicados hacia el sureste.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto PDTs 244, financiado por CIN-CONICET. Se agradece al laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Geología de la Universidad de la Patagonia San Juan Bosco por el análisis de una muestra, y al Lic. Rodolfo Kusch por la colaboración en la edición de la cartografía digital. Se agradecen los comentarios y sugerencias de los dos revisores anónimos que fueron de gran utilidad para mejorar el trabajo.

REFERENCIAS

- Aramburo, M.A y Olaya, Y. 2012. Problemática de los pasivos ambientales. *Revista Gestión y Ambiente* 15: 25-133.
- Auditoría General de la Nación, Argentina. 2016. Auditoría coordinada de pasivos ambientales. Comisión técnica especial de medio ambiente. Organización Latinoamericana y del Caribe de entidades fiscalizadoras superiores. https://www.agn.gov.ar/files/informes/2016_193info.pdf

- Banchig, A.L., Moreiras, S.M. y Banchig, P.N. 2009. Eventos de avalanchas y represamientos reiterados de ocurrencia prehistórica en la cuenca del río Villavil, Sierra de Aconquija, Andalgalá, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 65: 805-814.
- Catalano, E. 1997. Código de Minería comentado. Editorial Zavallia, 475 p., Buenos Aires.
- Cruzate, G., Moscatelli, G. y Panigatti, J. 2011. Suelos y ambientes de Catamarca. Argentina. INTA. Versión gráfica.
- Delfino, D.D., Quesada, M.N. y Dupuy, S.J.P. 2014. El ciclo del cobre en Minas Capillitas (provincia de Catamarca, Argentina) en la segunda mitad del siglo XIX: tensiones entre lógicas productivas, escalas tecnológicas y unidades sociales. *Estudios Atacameños* 48: 119-140.
- Dulitzky, A., Nasr, D., Spangenberg, E., Vail, M., Willett, C. y Wooten, M. 2009. Abra Pampa: pueblo contaminado, pueblo olvidado. La lucha por los derechos a la salud y a un ambiente sano en Argentina. Informe de la Clínica de Derechos Humanos de la Facultad de Derecho de la Universidad de Texas, 55 p. <http://repositories.lib.utexas.edu/handle/2152/18848/browse?value=Dulitzky%2C+Ariel&type=author>
- EPA. 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. EPA/3051A (SW-846), Revision 1. Washington, DC.
- Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza, P., Medina, M.E., Llorens, J.F. y Sardi, F. 2001. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemistry and Health* 23: 65-78.
- Gaillardet, J., Viers, J. y Dupre, B. 2003. Trace Elements in River Waters. En: Drever, J.I., Holland, H.D. y Turekian, K.K. (eds.), *Treatise on Geochemistry* 5. Elsevier Science, 605 p., Amsterdam.
- Gutiérrez, M., Mickus, K. y Camacho, L.M. 2016. Abandoned Pb-Zn mining wastes and their mobility as proxy to toxicity: A review. *Science of the Total Environment* 565: 392-400.
- Hammarstrom, J.M., Seal, R.R. II, Meier, A.L. y Kornfeld, J.M. 2005. Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Geochemistry of Sulfate Minerals: A Tribute to Robert O. Rye*. 2. <http://digital-commons.unl.edu/usgsrye/2>.
- Harris, D. L., Lottermoser, B. G. y Duchesne, J. 2003. Ephemeral acid mine drainage at the Montalbion silver mine, north Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences* 50: 797-809.
- Kirschbaum, A., Murray, J., Arnosio, 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 (1): 248-264.
- Manz, M. y Castro, L.J. 1997. The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de La Paz Mining District in Mexico. *Environmental Pollution* 98: 7-13.
- Mariet, A.-L., de Vaufléury, A., Bégeot, C., Walter-Simonnet, A.-V., Gimbert, F. 2016. Palaeo-pollution from mining activities in the Vosges Mountains: 1000 years and still bioavailable. *Environmental Pollution* 214: 575-584.
- Marquez-Zavalía, M.F. 1990. Mineralogía y génesis del yacimiento Capillitas, Catamarca, República Argentina. 11° Congreso Geológico Argentino Actas, 1: 344-347, San Juan.
- Marquez-Zavalía, M.F. 2002. Minas Capillitas, un depósito epitermal del noroeste argentino. En: Trombotta, D.T. y Villalba, D. (eds.), *IANIGLA, 30 Años de investigación básica y aplicada en ciencias ambientales*. Instituto Argentino de Nivología, Glaciología y Ciencias Ambientales, 249-253, Mendoza.
- Morales Lamberti, A. 2008. Remediación de pasivos ambientales de la minería de uranio: Deuda ecológica y social. En: Morales Lamberti, A. (ed.), *Estudios de derecho ambiental*. Alveroni Ediciones, 312 p., Córdoba.
- Murray J., Kirschbaum A., Dold B., Mendes Guimaraes E. 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. 2011. Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry* 26: 1777-1791.
- Oblasser, A. y Chaparro Avila, E. 2008. Estudio comparativo de la gestión de los pasivos ambientales mineros en Bolivia, Chile, Perú y Estados Unidos. NU. CEPAL. División de Recursos Naturales e Infraestructura: Serie Recursos Naturales e Infraestructura No.13184, 84 p.
- Putz, H., Paar, W.H. y Topa, D. 2009. A contribution to the knowledge of the mineralization at Mina Capillitas, Catamarca. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64: 514-524.
- Rack, M.G., Nillni, A.M., Do Campo, M., Valenzuela, M.F. y Ferro, L.F. 2017. Presencia de metales pesados en un suelo aldeaño a una escombrera polimetálica en mina La Ferrocarrilera, Lago Fontana. Chubut, Argentina. *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, 131: 81-85.
- Regalado, O.T., Torres, F., Orellana, A. y Flores, M. 2009. Alternativas para la gestión ambiental de un antiguo escombrero. *Ciencia* 4: 43-55.
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J. y Elbaz-Poulichet, F. 2014. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment* 481: 509-521.
- Rudnick, R.L. y Gao, S. 2003. Composition of the Continental Crust En: Drever, J.I., Holland, H.D. y Turekian, K.K. (eds.), *Treatise on Geochemistry* 3.01. Elsevier Science, 1-64, Amsterdam.
- Soil Survey Staff 2010. Claves para la Taxonomía de Suelos, 11th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC.
- Stefanowicz, A.M., Wochb, M.W., y Kapusta, P. 2014. Inconspicuous waste heaps left by historical Zn-Pb mining are hot spots of soil contamination. *Geoderma* 235-236: 1-8.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley, 1040 p., Oxford.